



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00836

(22) Data de depozit: 15.09.2010

(41) Data publicării cererii:  
30.04.2012 BOPI nr. 4/2012

(71) Solicitant:  
• EMANDI ANA,  
STR. ALEXANDRU DEPĂRĂȚEANU NR.11,  
AP.5, PARTER, BL.B, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• PĂTRAȘCU MARIAN,  
STR. INDEPENDENȚEI NR.10, BL.11, SC.A,  
AP.14, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;  
• EMANDI IOAN,  
STR. ALEXANDRU DEPĂRĂȚEANU NR.11,  
AP.5, PARTER, BL.B, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• EMANDI ANA,  
STR. ALEXANDRU DEPĂRĂȚEANU NR.11,  
AP.5, PARTER, BL.B, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• PĂTRAȘCU MARIAN,  
STR. INDEPENDENȚEI NR.10, BL.11, SC.A,  
AP.14, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;  
• EMANDI IOAN,  
STR. ALEXANDRU DEPĂRĂȚEANU NR.11,  
AP.5, PARTER, BL.B, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO

(54) PRODUS DE VERNISARE A PICTURILOR DE PATRIMONIU  
PE LEMN ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTUIA

(57) Rezumat:

Prezenta invenție se referă la un produs de vernisare a picturilor de patrimoniu pe lemn, și la un procedeu pentru obținerea acestuia. Produsul conform invenției conține 72% alcool etilic absolut, 21% rășină vegetală purificată din arborele *Tetraclinis articulata*, neutralizată și îmbogățită în fracție polimerică, și 7% rășină benzoină, purificată și neutralizată. Procedeu conform

invenției constă din tratarea unor rășini naturale, în vederea purificării, neutralizării acidității, măririi conținutului de componente utile și a reducerii dimensiunilor asociațiilor moleculare dispersate în solvent, prin ultrasonare timp de 5 min la 24...27 Hz/250 W.

Revendicări: 9



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2010 00836
Data depozit	15-09-2010

## Continuarea caseta 13.2. Descriere

### Produs de vernisare a picturilor de patrimoniu pe lemn și procedeu de obținere a acestuia

Prezenta invenție se referă la un produs de vernisare a picturilor de patrimoniu pe lemn, în special icoane vechi, după restaurarea lor, și la un procedeu de obținere a acestuia.

În domeniul restaurării/conservării operelor de artă sau de patrimoniu, realizate din lemn pictat – tablouri, icoane, catapetesme, iconostase, instrumente muzicale, mobilier etc. – vernisarea este o operațiune importantă de care depinde valoarea, calitatea și durata de viață a obiectului respectiv. Vernisurile sunt amestecuri ce conțin rășini, ulei sicativ, sicativanți și solvenți volatili. Aceste lacuri, aplicate pe obiecte de artă sau de patrimoniu, formează, după evaporarea solventului și în urma unor procese de oxidare și polimerizare, filme dure și transparente care trebuie să protejeze suprafețele acoperite și să le confere totodată un aspect plăcut. Un vernis de calitate pentru picturi de patrimoniu trebuie să prezinte o viscozitate ajustabilă pentru a putea fi aplicat în strat subțire, iar filmul rezultat – să posede următoarele calități generale:

- să fie transparent și incolor;
- să protejeze pictura de impuritățile atmosferice;
- să-și mențină elasticitatea și coeziunea cu suportul la modificarea condițiilor de mediu;
- să mențină elasticitatea stratului policrom;
- să prezinte rezistență la fenomene de detașare și *crackl*-uri;
- să fie reversibil, adică ușor de îndepărtat.

Durata de viață a unui vernis aplicat este influențată de condițiile de mediu și de modul în care s-a realizat aplicarea și finisarea stratului de protecție (vernisarea). Astfel, condițiile de mediu au în vedere prezența oxigenului activ sau a ozonului, umiditatea, prezența unor contaminanți (cum ar fi sarea, ale cărei cristale intensifică acțiunea radiațiilor luminoase), prezența unor agenți chimici comuni (cum ar fi gazele de ardere, produsele petroliere, produse de impregnare a lemnului care pot ajunge prin difuzie la stratul de vernis) etc.

Metodele de obținere a vernisurilor se bazează pe amestecarea mai multor tipuri de componente sau ingrediente, în anumite proporții. Performanța unui vernis depinde atât de combinarea optimă a ingredientilor, cât și de timpul de uscare și viteza de întărire a filmului. Filmul se usucă imediat după ce solventul s-a evaporat și se întărește pe baza reacțiilor chimice dintre uleiuri și oxigenul din aer (auoxidare) precum și pe baza reacțiilor chimice dintre componentii vernisului. Viteza de uscare depinde de factori externi – temperatura și umiditatea aerului. Viteza de întărire depinde atât de tipul de ulei folosit cât și de raportul ulei/rășină. Timpul de uscare și viteza de întărire pot fi ajustate prin expunerea obiectului vernisat la o sursă de energie care să favorizeze desfășurarea ambelor procese (soare, împă UV + aer cald).

În funcție de natura componentilor, vernisurile se pot clasifica în naturale și sintetice. Vernisurile naturale conțin două sau trei tipuri de componente și anume: compuși sicativi (uleiuri), rășini și solvenți/diluanti. Vernisurile sintetice conțin de obicei cinci tipuri de componente; astfel, în plus față de cele trei menționate pentru vernisurile naturale și care în acest caz sunt, firește, sintetice, mai apar agenți de sicativare și aditivi diverși (antiUV, antiîmbătrânire, antifungici etc.). Uleiurile sunt substanțe organice filmogene care constau din amestecuri de gliceride (esteri ai glicerinei) și acizi grași liberi. În cazul vernisurilor

naturale se folosesc uleiuri sicative și semisicative din in, mac sau miez de nucă. Rășinile sunt cele care decid destinația unui vernis și, în ultimă instanță, calitatea sa. Ele nu sunt compuși unitari ci conțin amestecuri complexe de diferite substanțe chimice. Din punct de vedere chimic, produsele rășinoase aparțin următoarelor clase de compuși: rășini terpenice, rășini neterpenice și bitumuri și gudroane. Exemple de rășini terpenice naturale: *colofoniu*, *turpentină de Veneția (unt de nef)*, *sandarac*, *dammar*, *mastic*, *elemi*; exemple de rășini neterpenice naturale: *chihlimbar*, *benzoină*, *sandragon*. Solvenții constituie mediul de dispersie și de interacțiune între componenți și sunt utilizați în general ca agenți de ajustare a viscozității finale a vernisului. Ei pot fi solvenți terpenici (exemple: *terebentina*, *terpentina*), hidrocarburi (exemplu: *white spirit*), alcoolii monohidroxilici sau amestecuri ale acestora (exemple: alcool etilic, alcool metilic). Aditivii sunt în general substanțe stabilizatoare față de diverse influențe, fiecare având un rol bine definit în vernisurile sintetice.

Vernisurile naturale au fost primele vernisuri folosite de meșterii Evului Mediu și ai Renașterii și de aceea le vom numi în continuare **vernisiuri vechi (VV)**. Similar, vernisurile sintetice le vom numi în continuare **vernisiuri comerciale (VC)**. Vernisul conform invenției de față este un **vernisi natural** cu caracteristici îmbunătățite față de vernisurile vechi și în special față de vernisurile comerciale și pe care îl vom numi în continuare **vernisi conform invenției** sau **vernisi nou (VN)**.

În ultimii 5-10 ani s-au constatat distrugerii în profunzime ale unor opere de patrimoniu (icoane) ca urmare a unor intervenții restauratoare în cadrul cărora s-au utilizat produse comerciale pentru vernisajul final; de aceea s-au demarat cercetări pentru stabilirea cauzelor, activitate abordată și de autorii prezentei invenții. S-a constatat astfel că vernisurile comerciale, disponibile astăzi pe piață, au o serie de caracteristici nedorite care le exclud practic de la utilizarea la restaurarea/conservarea operelor de patrimoniu. În primul rând, cele mai multe lacuri disponibile pe piață necesită o perioadă lungă de timp pentru uscare. Apoi, în multe cazuri stratul de acoperire nu are suficientă duritate și rezistență la abraziune și este instabil la atacul radiațiilor UV. Vernisurile comerciale folosite la revernisarea obiectelor de artă restaurate și-au manifestat în timp incompatibilitatea cu materialele stratului pictural pe care au fost aplicate ca având rol protector. S-a constatat însă nu numai că nu au avut acest rol, dar au provocat începerea unei distrugerii în profunzime a stratului pictural prin intermediul aditivilor și al rășinilor sintetice din compoziția lor. Componentele sintetice din vernisurile comerciale au interacționat cu cationii metalici ai pigmentilor anorganici din stratul pictural și, sub influența condițiilor din mediul înconjurător, în special a radiațiilor luminoase și UV, s-au deprotonizat producând lent o serie de radicali liberi. Radicalii liberi acumulați au inițiat reacții de propagare ce au produs o îngălbenire a stratului de vernis și, mai grav, o măcinare (macerare) ireversibilă a stratului pictural și a stratului de preparație, uneori chiar și a suportului însuși. De aceea, în prezent, restauratorii preferă vernisurile naturale în locul celor comerciale.

Meșterii pictori din trecut își obțineau vernisurile vechi în mod empiric/artizanal. Calitatea vernisurilor obținute astfel depindea foarte mult de experiența meșterului acumulată în ani și ani de practică. Modul de obținere a vernisurilor vechi, era o problemă de secret profesional deoarece înmagazina experiența dobândită în timp de către meșterii unor școli de tradiție care au pus bazele unor tehnici verificate și recunoscute ca foarte bune și de către alți corifei ai breslei. În general, fiecare meșter cu experiență își elabora propriile rețete și proceduri de obținere în așa fel încât să răspundă cât mai bine situațiilor particulare întâlnite. Rețetele sunt nereproductibile deoarece înglobau mai multe variabile cum ar fi: compoziția rășinilor naturale în funcție de locul de proveniență (regiuni temperate, mediteraniene etc.), tipul de arbore sau arbust care le produce, impuritățile conținute de rășinile naturale, puritatea

solventului (se menționează „țuica întoarsă”, „spirtul de vin tare”, „țuica întoarsă de trei ori” etc.). Toate aceste variabile cumulate cu metodele empirice de extracție și dizolvare conduceau la un vernis nereproductibil compozițional și, prin urmare, imprevizibil în ceea ce privește comportamentul. Actualmente suntem în măsură atât de a identifica tipul de vernis vechi de pe o operă de patrimoniu, cât și de a constata care dintre compușii chimici au avut o rezistență mică în timp (și ne referim aici în special la rezistența chimică deoarece orice modificare a unei proprietăți fizice este un rezultat al unor transformări chimice).

În timpul Evului Mediu și al Renașterii, școlile de pictură din Europa de vest utilizau rășinile *sandarac* sau *mastic* în proporție de 1/3 cu ulei de in pentru obținerea unui vernis cu tenta mai închisă. Se mai utiliza amestecul *turpentină de Veneția*/ulei de in în proporții egale, deși în general *turpentina de Veneția* cunoscută și sub numele de *unt de turpentină* sau *unt de neft* (rășina) și *terpentina* (solventul) erau evitate deoarece se înnegreau și se fisurau în timp. Preferința vremii era însă pentru rășina *dammar* amestecată cu ulei de in și cu *terpentină*, deoarece *dammar*-ul nu se dizolvă în alcool etilic. Se utilizau 2 părți ulei de in „fier” la soare amestecate cu 1 parte *dammar* după care amestecul rezultat se dilua cu 6 părți *terpentină* sau un amestec de 3 părți ulei de in „fier” la soare cu 1 parte *dammar*, amestec diluat apoi cu *terpentină* până la consistența dorită. Ralph Mayer, în *Techniques of Past Masters*, recomandă o proporție de 1 parte *dammar*, 5 părți *terpentină* și 1 parte ulei de in „fier” la soare. *Terpentina* putea fi crescută până la 7 părți pentru fluidizarea vernisului.

Vernisurile vechi din sud-estul Europei conțineau atât uleiuri sicative cât și nesicative, dar și agenți de siccative (miniu de plumb, litargă, sulfat de zinc natural). În secolele XVI-XVIII, vernisurile din Țările Române erau orientate către suporturi din lemn (icoane și alte tipuri de pictură în tempera sau ulei, mobilier) și către suporturi metalice, acestea din urmă având mențiunea că „după ce se dă pe argint, acesta devine ca aurul”. În mod constant meșterii autohtoni utilizau rășinile de tip *sandarac* în diverse combinații cu alte rășini (*mastic*, *sacâz*, *trementină albă*, *benzoină*, *camfor*, *guma elemi*) și cu solvenți (*spirt de spițerie*, *țuică întoarsă* sau, pentru ajustarea viscozității, amestecuri ale acestora cu *turpentină de Veneția*).

Procedura standard prin care meșterii pictori din trecut obțineau vernisurile vechi este descrisă în așa-numitele *Erminii* – cărți cu rețete vechi, empirice aflate în colecția Academiei Române, lucrări consultate de către toți restauratorii profesioniști. O procedură generală consta în amestecarea în proporții prestabilite de ulei de in „fier” la soare (uleiul era pus în tăvi în luna iulie și lăsat la soare până se făcea de consistența mierii de albine) cu „țuică întoarsă” sau „spirt de vin tare” și cu rășini de conifere. Amestecul era „pritocit” de mai multe ori după care era pus în sticle închise ermetic. Sticlele erau apoi legate cu sârmă și încălzite pe „cărboni stinși” până când apăreau primele „mărgele” după care erau răcite puțin și apoi se relua încălzirea. Operațiile de încălzire-răcire se repetau până ce conținutul sticlelor ajungea la o anumită culoare indicată de experiența meșterului respectiv. Apoi, conținutul sticlelor se filtra. Iată și un exemplu concret de obținere a unui vernis vechi pentru icoane (Grecu, V., *Cărți de pictură bisericească bizantină*, Cernăuți, 1936, cap. *Compoziția unor vernisuri și lacuri cunoscute, preparate și folosite de iconarii români*): se pisează 12 de *drame* (1 *dram* = 3,23 g) de *gumă sandarac* (principalul component al tămâiei și smirnei utilizate în biserică) împreună cu 4 *drame* de *balsam* (adică *benzoină* sau *smirnă*), se cerne amestecul și apoi se pun în 44 de *drame* de *spirt de vin tare* (adică alcool etilic); amestecul rezultat este expus timp de 7 zile la soare, agitându-l periodic după care se strecoară și se păstrează într-un vas ermetic închis. Indiferent de rețetă, toate vernisurile vechi aveau o mare problemă: reproductibilitatea calitativă și compozițională redusă din cauză că se proceda empiric, decisivă fiind experiența meșterului respectiv.

Scopul prezentei invenții a fost acela de a obține un vernis natural nou (VN) pentru restaurarea/conservarea obiectelor de patrimoniu pictate pe lemn, în special pentru icoane pictate în ulei, prin modificarea/ajustarea/îmbunătățirea unuia dintre cele mai folosite vernisuri din Țările Române, în sec. XVI-XVIII, respectiv cel a cărui rețetă am prezentat-o mai sus și al cărui procedeu empiric-artizanal de obținere a fost transpus pe baze moderne, științifice, în termenii operațiilor unitare ale tehnologiei chimice (amestecare/agitare/dizolvare, filtrare, decantare, extracție, precipitare, refluxare). Problema pe care o rezolvă invenția de față este a ceea ce elimină riscul de degradare ulterioară a picturii originale și asigură o protecție de lungă durată a sa după restaurare/conservare. Prezenta invenție înlătură dezavantajele produselor comerciale actuale și, respectiv, pe cele ale vernisurilor vechi obținute artizanal/empiric, prin aceea că vernisul nou este natural și perfect compatibil cu stratul pictural și cu cel de preparație originale iar procedeu de obținere permite realizarea unei reproductibilități totale din punct de vedere compozițional și calitativ, datorită faptului că utilizează o rețetă originală, cu componenți purificați și operații chimice strict controlate.

Inițial am procedat la identificarea produselor de degradare a vernisurilor vechi și a componentelor din rețeta originală utilizând atât metode clasice (metode invazive) cât și metode moderne (metode neinvazive) de investigare. Dintre metodele invazive am utilizat analiza chimică elementală a unei probe de vernis vechi prelevată de pe un obiect de studiu și electroforeza; ambele metode au necesitat în jur de 100 μg de probă fiecare. Metodele neinvazive utilizate au fost: cromatografia cu gaz (GC), piroliza cuplată cu cromatografia cu gaz (Py-GC), cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC), HPLC cuplată cu spectroscopia de masă (HPLC-SM), cromatografia dimensională (SEC), spectroscopia FT-IR, spectroscopia de fluorescență UV, reometria și calorimetria de scanare diferențială (DSC). S-au executat analize de vernisuri vechi de pe 75 de icoane vechi realizate în anii 1600-1700. S-au determinat componentele vernisurilor vechi care au rezistat în timp și care s-au degradat. Cele mai multe vernisuri vechi conțineau rășinile *sandarac* și *benzoină*. Am constatat că aceste vernisuri conțineau aproape intacte fracția polimerică din *sandarac* reticulată cu esterii cinamici și benzoici din *benzoină* și produse de degradare care am dedus că provin în cea mai mare parte din acizii organici liberi conținuți de cele două rășini. Utilizând materiale naturale și rețete comunicate de restauratori am preparat mai multe eșantioane de vernisuri vechi pe bază de *sandarac*, *benzoină* și alcool etilic urmând exact procedura meșterilor din trecut (VV). Am „tradus” în termenii operațiilor chimice unitare de ce meșterii aceia executau anumite operații și am ajuns, pas cu pas, la concluzia că ceea ce deranja la aceste vernisuri era aciditatea dată de fracțiile acide din cele două rășini; prin urmare, tocmai aceste fracții trebuiau îndepărtate sau cel puțin reduse prin purificare, separare sau neutralizare. S-au obținut apoi mai multe eșantioane de vernis vechi modificat, ajungând în final la vernisul conform invenției, respectiv – vernisul nou (VN). Pentru comparație s-a folosit un vernis comercial (VC) utilizat actualmente de restauratori (*Paraloid B72*). Aceste 3 tipuri de vernisuri au fost procesate în paralel în alte 3 moduri și anume:

- prin aplicare în același mod pe obiecte noi, respectiv – pe icoane pictate exact ca în anii 1600-1700 (am procurat o **trusă Kramer** cu pigmenți naturali din toate timpurile și locurile iar restauratorul a pictat pe lemn în conformitate cu tehnicile din **Erminii**, adică suportul a fost prelucrat utilizând praf de cretă, fire de cânepă, etc.) care după uscarea și întărirea stratului de vernis au fost supuse îmbătrânilor controlate echivalente celor produse de trecerea normală a timpului;

- prin aplicare pe icoane pictate în aceleași condiții ca mai sus cu diferența că, după îmbătrânirea artificială, au fost restaurate și revernisate cu vernisul nou (VN), respectiv

verniseul conform invenției;

- prin aplicarea vernisurilor vechi (VV) și nou (VN) pe icoane pictate cu pigmenți comerciali, supuse apoi îmbătrânirii artificiale în vederea stabilirii gradului de compatibilitate al vernisului nou (VN) cu materialele noi de pictură.

Facem precizarea că în aceste teste nu s-au putut utiliza picturi (icoane) originale, dată fiind valoarea lor și existența riscului de ale deteriora în mod ireversibil.

Ca parametrii de calitate ai stratului de acoperire format de cele 3 tipuri de vernisuri s-au evaluat: transparența, permeabilitatea, coeziunea, duritatea, solubilitatea, umectabilitatea și puterea de acoperire. Pentru aceste evaluări am utilizat metode standardizate, fiind în posesia unui atestat ISO. Evaluările realizate după îmbătrânirile controlate ne-au condus la concluzia că ceea ce deranja la vernisurile vechi (VV) era aciditatea. Vernisurile comerciale (VC) au confirmat incompatibilitatea lor cu stratul pictural și cu cel de preparare – ambele naturale, ale obiectelor vechi, de patrimoniu. Comparând rezultatele obținute în condițiile precizate mai sus, am ajuns la rețeta produsului de vernisare nou (VN) și procedeul de obținere a acestuia care sunt descrise în continuare.

Produsele necesare aplicării prezentei invenții sunt: rășinile *sandarac* și *benzionă* brute și alcoolul etilic absolut. Rășina *sandarac* sau *guma sandarac* este o rășină vegetală care se extrage din arborele coniferic *Tetraclinis articulata* ce crește în Maroc și în alte zone din nord-estul Africii. Se prezintă sub formă de bulgări mici sau ace în urma solidificării rășinii care inițial este un lichid translucid, de culoare gălbuie și cu miros de tămâie, fiind propriu folosirii la obținerea vernisurilor care necesită claritate, luciu și duritate. Rășina *sandarac* este solubilă în solvenți organici polari (alcooli și derivați ai acestora, cetone, eteri). Este insolubilă în apă. Se înmoaie în intervalul de temperatură 100-130°C și se topește în intervalul 135-150°C, ceea ce o face proprie pentru a fi amestecată și cu alte rășini. Această rășină este compusă în proporție de 70% din compuși clasa labdanului aceștia reprezentând fracția polimerică ce conține acizii laurilfolinic, cistenolic, labdanolic și comunic precum și diterpenoide monomerice care conțin acidul sandaracopimaric și mici cantități de acid 12-acetoxisandaracopimaric și fenoli de tip totarol și feruginol. Rășina *benzionă*, cunoscută și sub numele trivial de *balsam* sau *smirnă*, este o oleo-rășină naturală, nonterpenică, fenolică în compoziția căreia intră acizii benzoic și cinamic liberi și sub formă de esteri cu alcoolii cinamilic, p-cumarilic și coniferilic, proporția acestora depinzând de zona de proveniență a plantelor secretoare. Ea mai conține și cantități mici de uleiuri volatile care sunt triterpene formate din acizii oleanoic și 3-epioleanolic și acid ambronovic. *Benzoina* este secretată de plantele din familiile *Styraceae* (*Styrax officinalis*) și *Hammamelidiaceae* (*Liquidambar orientalis*) și de către *Altingia*. Este solubilă în 5 părți de alcool etilic încălzit moderat și insolubilă în apă. Solventul – alcoolul etilic absolut, trebuie să fie total deshidratat (fără urme de apă).

În procedeul conform invenției rășinile *sandarac* și *benzionă* brute sunt prelucrate în vederea purificării, a neutralizării fracțiilor acide și a îmbogățirii lor în componentele utile. În urma prelucrării, rezultă o rășină *sandarac* cu aciditatea neutralizată și îmbogățită în fracția polimerică utilă scopului propus, aceasta crescând de la max. 70% la peste 85%, aceste procente raportându-se la rășina purificată, adică cea din care s-au separat impuritățile insolubile în alcool etilic absolut; în mod similar, rășina *benzionă* este purificată de impurități și apoi este adusă sub formă de esteri cinamici și benzoici care reprezintă în jur de 75% din rășina purificată, funcție de aciditatea inițială (în fapt – de proveniența rășinii) și de săruri de potasiu ale acizilor și alcoolilor liberi, acestea din urmă dovedindu-se a avea rol conservant și antioxidant.

Pentru purificarea rășinii *sandarac* brute am aplicat următoarea metodologie:

15-09-2010

9

- 50 g de rășină brută cu o aciditate de 24% (determinată din soluție în alcool etilic absolut prin titrare cu soluție alcoolică de NaOH 0,01n) s-au dizolvat sub nișă, cu agitare la rece, în 100 ml de alcool metilic p. a. iar după dizolvare soluția s-a filtrat sub nișă pe pânne cu hârtie de filtru obișnuită pentru îndepărtarea impurităților insolubile;

- soluția limpede obținută s-a neutralizat sub nișă cu o soluție metanolică de KOH 36%, adăugată cu picătura (s-au utilizat 30 ml în acest caz) la rece într-un balon cu fund rotund așezat pe o plită cu agitare magnetică și la care s-a montat un refrigerent ascendent legat la o trompă de vid;

- amestecul neutralizat s-a evaporat sub nișă sub atmosferă de azot (N<sub>2</sub>);

- fracția polimerică s-a separat de fracția acidă neutralizată prin HPLC pentru acizii organici ciclici și nesaturați folosind procedura descrisă în Dobson, G., *Lipid analysis in oils and fats*, Ed. Hamilton, R.J., London, 1998, p. 136.

- fracția polimerică rezultată s-a evaporat sub vid, obținându-se 30 g de produs solid sub formă sticloasă care prin mojarare a devenit o pudră.

Precizăm că, din rațiuni practice (am avut în vedere aplicarea industrială a procedurii), s-a experimentat și utilizarea alcoolului etilic (100 g de rășină brută la 150 g de alcool etilic absolut) în locul alcoolului metilic, destul de scump și greu de manipulat datorită toxicității sale ridicate, obținându-se aceleași rezultate. De asemenea, tot din rațiuni practice (HPLC este totuși o metodă de separare scumpă și pretențioasă pentru a fi utilizată la scară industrială) s-a experimentat separarea fracției polimerice și prin precipitarea cu nesolvent din soluția filtrată și neutralizată de *sandarac*, urmată de filtrarea și uscarea totală, sub vacuum a precipitatului obținut; în calitate de nesolvent s-a utilizat apa distilată adăugată în cantitate echivalentă, la rece (max. 10°C), rezultatele obținute fiind aceleași ca și în cazul utilizării HPLC.

Rășina *benzoină* brută a fost purificată astfel:

- 100 g de rășină s-au dizolvat în alcool etilic absolut sub agitare și refluxare pe baie de apă la 80-85°C (balon cu fund rotund de 500 ml, refrigerent ascendent), adăugându-se solvenții în porțiuni mici până la totala dizolvare a rășinii (în acest caz – 150 ml) iar soluția caldă rezultată a fost filtrată de impurități;

- soluția limpede obținută s-a răcit brusc, pe gheață – moment în care partea organică a precipitat cantitativ;

- s-a separat partea organică de soluția mămă prin filtrare rezultând cantitatea de 85 g rășină uscată;

- partea organică s-a dizolvat în 100 ml de alcool etilic absolut într-un flacon Erlenmeyer de 150 ml sub agitare pe baie de apă la 80-85°C;

- aciditatea soluției rezultate s-a neutralizat total față de fenolftaleină prin adăugarea cu biureta chiar pe baia de apă a unei soluții de KOH 1n cu F = 0, 9962;

- soluția neutralizată s-a evaporat într-o capsulă de porțelan pe baie de apă până la jumătate din volumul inițial, apoi s-a acoperit cu o folie de celofan perforată și s-a lăsat 36 h pentru a se răci lent, timp în care s-a depus un precipitat abundent care s-a separat prin filtrare la pânne Büchner după care s-a spălat la rece cu 150 ml de soluție alcool etilic/apă distilată = 1/1 (v/v), adăugată în porțiuni mici;

- precipitatul spălat s-a evaporat apoi sub vid rezultând 75 g de *benzoină* purificată și fără aciditate, conținând esterii cinamici și benzoici din rășina naturală alături de sărurile de potasiu ale acizilor și alcoolilor liberi din aceeași rășină, acestea din urmă dovedindu-se la rândul lor utile (au rol conservant și antioxidant);

Inițial s-a determinat compoziția benzoinei prin HPLC și tot prin această metodă s-a realizat și separarea componentelor utile, dar am constatat ulterior că nu este important acest

lucru (am precizat că HPLC este totuși o metodă scumpă), ci mai important este să îndepărtăm impuritățile insolubile și să neutralizăm aciditatea finală.

Fiecare dintre cele două rășini purificate și îmbogățite în componentele utile se dizolvă separat în alcool etilic absolut (fără urme de apă): *sandaracul* la rece, sub agitare puternică iar *benzoina* sub agitare în regim de reflux pe baie de apă la 80-85°C. Cele două soluții se ultrasonază timp de 3 minute fiecare la 24-27 Hz / 250 W. Noi am constatat că rolul ultrasonării este unul foarte important pentru scopul acestei invenții. Frecvențele ultrasonice nu afectează legăturile chimice puternice de tip covalent, ci numai pe cele de tip Van der Waals și pe cele de hidrogen. Astfel, ultrasonarea produce o dezagregare a asociațiilor moleculare din amestec prin ruperea legăturilor slabe și refacerea lor după încetarea ei, însă cu o dimensiune a noilor agregate mult mai mică decât înainte de ultrasonare (după ultrasonare noile agregate conțin un număr mult mai mic de structuri moleculare, acestea fiind practic dispersate nanometric, uniform în solvent).

Soluția de *benzoină* ultrasonată se amestecă cu soluția de *sandarac* ultrasonată prin adăugarea cu picătura, sub agitare, a primei soluții peste cea de-a doua. Soluția finală rezultată, se ultrasonază iarăși, de această dată – timp de 5 minute, în aceleași condiții. Rezultă un amestec perfect miscibil, care se păstrează ca soluție omogenă la temperatura camerei iar din punct de vedere al comportamentului la aplicare, cele mai bune rezultate se obțin cu amestecul ultrasonat conform invenției: interacțiune rapidă cu suprafața, putere mare de acoperire, timp de întărire relativ scurt (max. 1/2 oră), acoperire completă a porilor, consum redus pe unitatea de suprafață). Vernisul final, conform invenției, are următoarea compoziție: 72% - alcool etilic absolut, 21% - *sandarac* purificat și îmbogățit în fracția polimerică și 7% - *benzoină* purificată și cu aciditatea neutralizată, conținând esteri ai acizilor cinamic și benzoic și sărurile de potasiu ale acizilor și alcoolilor liberi din rășina naturală.

Dăm în continuare un exemplu de realizare a invenției:

- 42 g *sandarac* prelucrat ca mai sus, cu un conținut de 35,7 g fracție polimerică și 6,3 g compuși liberi, lipsiți de aciditate, s-au mojarat fin și s-au dizolvat sub agitare, la rece în 82 g de alcool etilic absolut (fără urme de apă) iar soluția obținută s-a ultrasonat apoi timp de 3 minute la 24-27 Hz / 250 W cu ajutorul unui sonotron de laborator de tip Hielscher;

- 14 g de *benzoină* prelucrată ca mai sus, conținând esteri cinamici și benzoici alături de sărurile de K ale fracției acide inițiale, s-au mojarat fin și s-au dizolvat în 62 g de alcool etilic absolut (fără urme de apă) sub agitare și refluxare pe baie de apă la 80-85°C, timp de 25 de minute iar soluția obținută s-a răcit la temperatura camerei și apoi s-a ultrasonat timp de 3 minute la 24-27 Hz / 250 W;

- cele două soluții sau amestecat prin adăugarea în picătură a soluției de *benzoină* peste cea de *sandarac*, sub agitare mecanică la rece, după care, soluția finală rezultată a fost supusă ultrasonării timp de 5 minute la 24-27 Hz / 250 W.

S-au obținut 200 g de vernis final care s-a prezentat sub forma unui lichid omogen, transparent, cu densitatea de 1,203 g/cm<sup>3</sup> (la 25°C, metoda picnometrului) și viscozitatea de 150 mPas (la 25°C, viscosimetru rotațional „L”), indice de refracție 1.652 (refractometru Abbe) și tensiunea superficială situată în intervalul de variație 0.05-0.06 N.m (RHEOMETER CS-10; ISO-6721).

Avantajele vernisului conform invenției sunt următoarele:

- produsul este natural și total compatibil cu stratul pictural și cu cel de preparare ale obiectelor de patrimoniu realizate în secolele XVI-XVIII din lemn pictat în ulei (și pentru altele, dar în special pentru acestea deoarece sunt cele mai pretențioase din punct de vedere al restaurării/conservării);

- produsul are o compoziție care permite aplicarea ușoară și cu un consum redus,



urmată de uscarea și întărirea stratului în timp scurt;

- produsul prezintă rezistență chimică și fizică ridicate și are fiabilitate pe termen lung, verificată prin îmbătrâniri artificiale;

În comparație cu procedeele folosite de meșterii pictori din vechime, care erau empirice și artisanale, procedeul conform invenției este fundamentat pe baze științifice, în termenii tehnologiei chimice moderne permițând astfel obținerea unui vernis de calitate superioară și cu o totală reproductibilitate calitativă și compozițională.

#### **Bibliografie:**

1. Ralph Mayer, **Artists' Handbook of Materials and Techniques** 5th Edition, EDITURA Penguin Group Ltd, LOCUL New York, ANUL 1991;
2. Ray Smith, **The Artists' Handbook** EDITURA Times Seventh Printing, LOCUL London ANUL2000;
3. Reed Kay, **The Painter's Guide to Studio Methods and Materials** EDITURA Prentice Hall, LOCUL London, ANUL 1983;
4. Robert L. Feller, **A Handbook of their History and Characteristics Vol. 1**, Ed. by Cambridge University Press in cooperation with the National Gallery of Art, Washington D.C. ANUL 1985;
5. W. Herbst and K. Hunger, **Industrial Organic Pigments: Production, Properties and Applications** EDITURA Wiley VCH, LOCUL Weinheim, ANUL 1993;
6. C. Săndulescu Verna (editor), **Erminia picturii bizantine**, după versiunea lui Dionisie din Furna, EDITURA Mitropolia Banatului, LOCUL Timisoara, ANUL 1979
7. Verona A. G. **Pictura**, EDITURA Mănăstirii Neamțu, 1943;
8. Dobson, G., **Lipid analysis in oils and fats**, Ed. Hamilton, R.J., London, 1998;
9. Brevet SUA C09D, 6.096.699/01.08.2000, Wesh and Katz Ltd;
10. Brevet SUA C09D, 3.704.531, 05.12.1972, Calvin L. Seals P.O.Box424, Daphne Ala.36526;
11. Brevet SUA C09D, 4.780.235 / 25.10.1988, E. I. Du Pont Nemours and Company

### Continuare descriere caseta 13.3

#### Revendicări

1. Produs de vernisare/revernizare natural, destinat restaurării/conservării obiectelor de artă și de patrimoniu realizate din lemn pictat în ulei, în special a icoanelor vechi, de patrimoniu, **caracterizat prin aceea că** vernisul conform invenției are următoarea compoziție gravimetrică: 72% - alcool etilic absolut, 21% - rășină *sandarac* purificată, neutralizată și îmbogățită în fracție polimerică (85% de la max. 70%) și 7% - rășină *benzoină* purificată și neutralizată, conținând exclusiv esterii cinamici și benzoici și sărurile de potasiu ale acizilor și alcoolilor liberi prezenți în rășina naturală.

2. Vernis conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** rășinile naturale, brute *sandarac* și *benzoină* sunt prelucrate în vederea purificării, a îmbogățirii lor în componente utile și a neutralizării acidității date de alcoolii și acizii organici liberi conținuți.

3. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** rășina naturală *sandarac* se purifică și se îmbogățește în fracția polimerică prin dizolvarea sa la rece în alcool etilic absolut, fără urme de apă, filtrarea soluției rezultate de impurități, neutralizarea acidității cu soluție metanolică de KOH 36%, adăugată în picătură sub agitare magnetică în regim de reflux sub vid (refrigerent ascendent legat la o trompă de vid) și separarea fracției polimerice din soluția neutralizată prin precipitare la rece cu nesolvent – apă distilată adăugată în cantitate echivalentă, filtrarea precipitatului și uscarea lui sub vid.

4. Procedeu de obținere a vernisului conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** rășina *sandarac* purificată și îmbogățită în fracția polimerică se dizolvă sub agitare la rece în 50-55% din cantitatea totală de alcool etilic absolut, după care, soluția obținută se ultrasonază timp de 3 minute la 24-27 Hz / 250 W.

5. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** rășina naturală *benzoină* se purifică prin dizolvarea sa în alcool etilic absolut sub agitare și refluxare pe baie de apă la 80-85°C, filtrarea soluției rezultate de impurități, răcirea bruscă a soluției filtrate cu precipitarea fracției organice și separarea acesteia prin filtrare.

6. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** precipitatul separat conform revendicării 5, se neutralizează cu soluție etanolică de KOH 1n, după care se evaporă într-o capsulă de porțelan pe baie de apă până la jumătate din volumul inițial al soluției, apoi se acoperă cu o folie de celofan perforată și se lasă 24-48 h pentru a se răci lent, timp în care se depune un precipitat abundent care se separă prin filtrare la pâlnie Büchner după care se spală cu o soluție alcool etilic/apă distilată = 1/1 (v/v) adăugată în porțiuni mici și utilizată în cantitate cel puțin echivalentă volumetric cu solventul utilizat la dizolvare iar, la final, precipitatul spălat se usucă prin evaporare sub vid.

7. Procedeu de obținere a vernisului conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** rășina *benzoină* purificată și cu aciditatea neutralizată, conținând esterii cinamici și benzoici precum și sărurile de potasiu ale acizilor și alcoolilor liberi din rășina inițială, se dizolvă în 45-50% din cantitatea totală de alcool etilic absolut, sub agitare și refluxare timp de 20-30 de minute pe baie de apă la temperatura de 80-85°C, după care soluția se răcește la temperatura camerei și apoi se ultrasonază timp de 3 minute la 24-27 Hz / 250 W.

8. Procedeu de obținere a vernisului conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** cele două soluții ultrasonate se amestecă prin turnarea sub agitare în picătură sau în fir subțire a soluției de *benzoină* peste soluția de *sandarac*.

9. Procedeu de obținere a vernisului conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** amestecul celor două soluții de rășini este supus ultrasonării timp de 5 minute la 24-27 Hz / 250 W.