



Cromatografia en Capa Prima (TLC). Una eina útil per al Conservador-Restaurador

En aquest article es presenta una tècnica analítica aplicable als objectes artístics, per proporcionar informació útil al conservador-restaurador per tal de fer propostes d'intervenció ben ajustades. Se situa quin ha estat i és l'ús de la cromatografia en capa prima o TLC (Thin-Layer Chromatography) dins el marc dels mètodes d'anàlisi cromatogràfics, tant a nivell general, com concretament en l'àmbit dels béns patrimonials. Es fa també una aproximació als mecanismes de funcionament de la tècnica, per detallar tot seguit com el conservador-restaurador pot fer, ell mateix, una anàlisi basada en TLC.

Núria Oriols Pladevall. *Llicenciada en Ciències Químiques per la Universitat Autònoma de Barcelona i Diplomada en Conservació i Restauració de Pintura per l'ESCRBCC.* nuriaop@gmail.com

INTRODUCCIÓ

Darrerament, ciència i restauració són mots que sovint apareixen junts, sobretot per evidenciar-los complementaris, dins del marc de la tant anomenada interdisciplinarietat. Diverses situacions amb connotacions diferents afloren de la connexió dels seus significats:

- Fer ciència, entesa com a investigació, dins de la conservació-restauració, fet del qual es va fer ressò el passat congrés del GEHC.¹
- Utilitzar la conservació-restauració per fer ciència, cosa que fan grans institucions d'investigació. Les universitats, per exemple, posen a punt mètodes tecnològics instrumentals, tant per a l'anàlisi dels materials constituents de les peces artístiques, com perquè participen en els processos propis d'una intervenció, com ara les neteges o les reintegracions.
- Posar la ciència al servei de la conservació-restauració. Aquí es podrien incloure els tres ordres que ha definit Benoît de Tapol:²
 1. Investigacions per conèixer el **passat** de l'objecte. Estudis d'identificació de materials i datacions.
 2. Estudis que revelin el **present** de l'objecte, que inclouen tant la caracterització de l'estat de conservació, com la identificació dels productes d'alteració o el control de qualitat dels processos curatius.

3. Anàlisis destinades a definir el **futur** de l'objecte, que passen per l'estudi de les compatibilitats dels materials o les interaccions de l'objecte amb l'ambient.

El mateix Benoît de Tapol diu que "els restauradors opinen sovint que la ciència aplicada en el camp de la conservació-restauració no aconsegueix les seves expectatives". I és que, malgrat la nombrosa literatura sobre el tema i les declaracions d'intencions, si bé es practica la interdisciplinarietat, a voltes, es fa de forma molt compartimentada –cada qual en el seu terreny– i sense el *feedback* necessari i enriquidor. No es tracta, ara, que el conservador-restaurador es converteixi de cop i volta en un especialista en química, però tampoc es tracta que els científics protegeixin les seves parcel·les de coneixement amb un excés de cura, que a vegades els porta a ser críptics.

La intenció del present article és presentar una tècnica d'anàlisi, que pot resultar útil al conservador-restaurador per obtenir informació sobre el passat de l'objecte, en relació a la naturalesa dels materials que hi són presents, per així poder interpretar millor els processos de degradació i, en conseqüència, realitzar un bon diagnòstic i una proposta d'intervenció futura ben acurada.

Es tracta de la Cromatografia en Capa Prima o TLC (*Thin-Layer Chromatography*). La cromatografia de gasos GC (*Gas Chromatography*) o la cromatografia líquida d'alta pressió HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) són mètodes força freqüentats pels conservadors-restauradors com a tècniques instrumentals útils i apropiades per a la identificació, ja sigui de lligants orgànics dels medis pictòrics, ja sigui de vernissos.

La diferència, i també l'avantatge de la TLC, és que, essent una tècnica basada en els mateixos principis que les anteriors, no requereix un instrumental tant complex i, per tant, la seva manipulació esdevé molt més senzilla.

L'institut de conservació nord-americà Getty³ va iniciar el 1989 un programa de desenvolupament de metodologies per a la identificació d'aglutinants dels medis pictòrics. Inicialment tots els esforços estaven centrats en la utilització d'instrumentació

¹ *II Congreso del Grupo español del IIC: Investigación en Conservación y Restauración*. Barcelona, 9, 10 i 11 de novembre del 2005.

² Vegeu la ponència: Benoît DE TAPOL, "¿Qué orientación dar a la ciencia de la restauración?", a *Actas del II Congreso del GEHC*. Barcelona: Museu Nacional d'Art de Catalunya, 2005, p. 469-479.

³ Vegeu el web de la institució:
<http://www.getty.edu/conservation/science/bindingmedia/>

avançada. No obstant, es va anar reconeixent la necessitat d'incorporar mètodes menys sofisticats, de baix cost i de fàcil aplicació. És per això que actualment s'investiguen tant metodologies similars a les del diagnòstic mèdic, com metodologies basades en TLC.

El fet concret que tota una institució de referència en el món de la conservació-restauració investigui i tingui publicacions basades en TLC, juntament amb la circumstància que molts programes de cursos de formació per a conservadors-restauradors incloguin l'explicació d'aquesta tècnica, són indicis que ens porten a pensar que, en el camp de les anàlisis d'objectes d'art, s'estigui donant una recuperació o una introducció d'aquest mètode d'identificació i separació de substàncies.

LA CROMATOGRAFIA I LA SEVA EVOLUCIÓ

En algunes circumstàncies domèstiques i anecdòtiques que tots hem viscut, estem observant, sense saber-ho, els efectes dels mateixos fenòmens que regeixen els processos cromatogràfics. Per exemple, haurem vist com en caure una mica de vi sobre unes estovalles, es dibuixa una taca d'anells concèntrics de diferents tonalitats. O potser, ens haurem fixat també, que quan volem eliminar una taca de tinta negra fregant amb un paper impregnat d'alcohol, aquesta s'acaba escampant, deixant taques d'altres colors diferents.

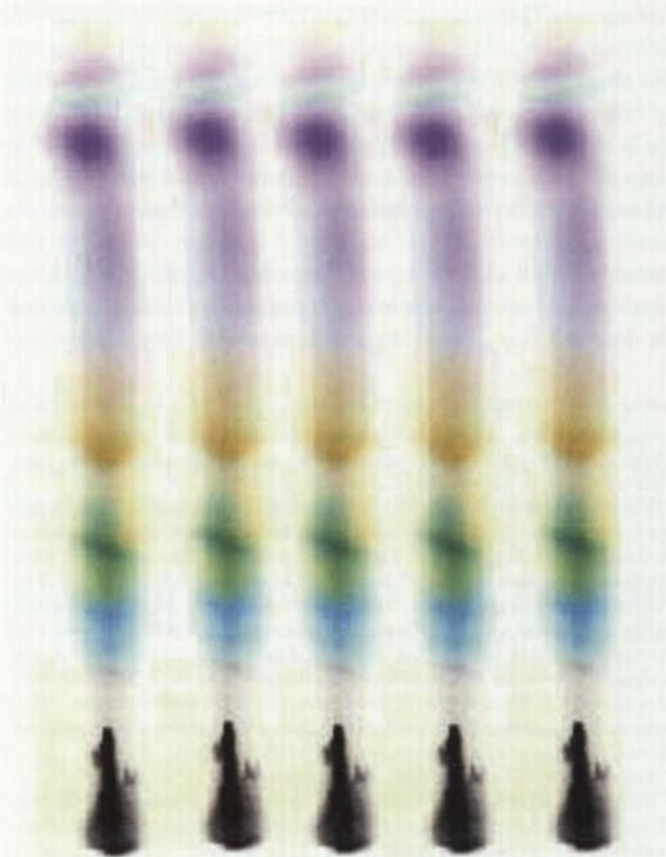
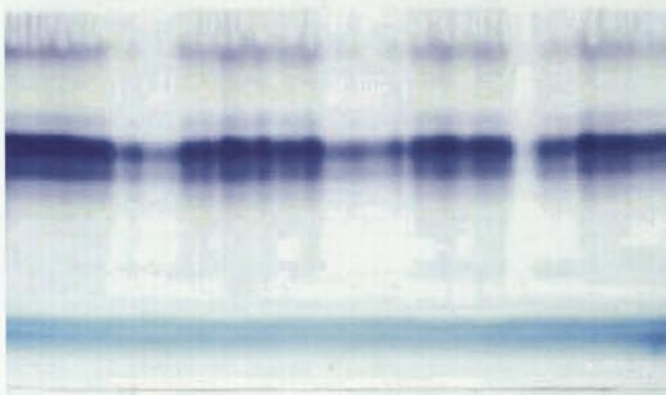
La introducció de la cromatografia, com a tècnica d'anàlisi científica, la devem als treballs del botànic Michael Tswett,⁴ que el 1906 aconseguí separar els diferents colorants d'una planta, entre ells la clorofil·la, fent passar una dilució de la mostra a través d'una columna de vidre farcida d'un material adsorbent.⁵ La solució anava baixant per gravetat i mullant aquest material de manera que, a mesura que avançava, es veia com anaven quedant anells de colors diversos a alçades diferents de la columna, cada un d'ells corresponent a un colorant concret.

D'aquí es va passar a utilitzar la cromatografia en paper, per la seva simplicitat d'ús. En aquesta, l'adsorbent és fix: sempre és cel·lulosa. Cap al final de la dècada dels anys 1930, es va veure l'avantatge que suposava ampliar la gamma d'adsorbents possibles, estenent-los en forma d'una fina capa sobre vidres de microscopi i utilitzant-los de forma similar al paper.

La cromatografia en capa prima, tal i com la coneixem ara, es va consolidar cap al 1950, sobretot gràcies als treballs del científic Stahl, encaminats a millorar la capacitat de separació i la reproductibilitat de la tècnica, així com a sistematitzar noves aplicacions. En aquell moment, gairebé totes les anàlisis cromatogràfiques eren precisament en capa prima.

Des d'aleshores, hi ha hagut una ràpida evolució cap a la instrumentalització de la tècnica, especialment a la dècada dels 60.

1. Cromatografia blava
(Fotografia: Núria Oriols).



2. Cromatografia de tinta negra
(Fotografia: Núria Oriols).

⁴ Vegeu C.F. POOLE, "Chap. 6: Thin Layer Chromatography", a *The essence of chromatography*, Elsevier, 2003, p. 501-567.

⁵ Adsorbent: sòlid porós de superfície específica elevada, capaç d'interaccionar químicament amb altres substàncies.

Sobretot s'han automatitzat les anàlisis basades en cromatografia en columna, donant lloc a la HPLC, que és la tècnica, amb diferència, més extensament utilitzada avui en dia.

Actualment, es veuen les tècniques TLC i HPLC com a complementàries o rivals, segons siguin les escoles científiques⁶ que les observen i comenten.

L'avantatge del mètode instrumental HPLC és que, al ser automatitzat, permet quantificar les mostres, a diferència de la TLC, que és manual i només qualitativa, o en alguns casos semi-quantitativa, si no s'utilitzen aparells complementaris com els densitòmetres.

Per altra banda, l'avantatge de la TLC –com ja s'ha esmentat– rau en ser una tècnica molt accessible a nivell de costos, precisament per no necessitar instrumental. Igualment és un avantatge la seva eficàcia. En tractar-se d'una tècnica molt sensible, precisa molt poca quantitat de mostra per fer una identificació correcta.

L'única objecció que es pot fer, és que cal actuar amb molta cura durant l'anàlisi per obtenir reproductibilitat en els resultats, ja que intervenen moltes variables, a vegades difícils d'acotar, en el transcurs de l'aplicació, com ara la temperatura ambiental, la saturació en dissolvents a l'interior de la cubeta, etc. Aquest pot ser un dels motius que hagi provocat un cert retrocés en el seu ús en les dècades compreses entre els 60 i els 80 i, sobretot, una manca de publicació de metodologies d'anàlisis basades en TLC.

No obstant, el 1988 va aparèixer la revista científica *The Journal of Planar Chromatography*, que posa de manifest un ressorgiment de la tècnica, afavorit possiblement per l'aparició en el mercat de nous tipus d'adsorbents i aparells complementaris que ajuden a la reproductibilitat i a la quantificació de les analítiques.

Actualment la TLC té especialment bona acollida per dur a terme anàlisis en els sectors mediambientals, forenses (sobretot de drogues) i dins la indústria d'alimentació i farmacèutica.

L'ÚS DE LA TLC EN EL CAMP DE LES ANÀLISIS D'OBJECTES D'ART

La majoria dels manuals de referència en l'àmbit de la conservació-restauració esmenten l'aplicació de la TLC per a l'anàlisi de mostres procedents de les obres d'art. No obstant, no se n'ha fet un ús gaire extens.

Els primers documents⁷ on s'esmenta la tècnica són del 1958. En general, i a la llum de la recerca bibliogràfica realitzada, es pot concloure que la seva acceptació i ús ha seguit una evolució totalment paral·lela als altres camps.

	Anàlisis generals	Anàlisis d'objectes d'art
Anys 50	Introducció i assentament de la tècnica	1958: Primers documents on se cita la tècnica cromatogràfica
Anys 60, 70, 80	Retrocés en l'ús de la metodologia a favor dels mètodes instrumentals	Alguns articles descriptius de casos puntuals i publicacions de recapitulació
A partir dels 90	Ressorgiment de la TLC	1996: Manual de TLC per a restauradors-conservadors de <i>The Getty Conservation Institute</i>

Diferents articles han anat apareixent puntualment, sobretot a *Studies in Conservation*,⁸ explicant principalment casos concrets d'identificació d'aglutinats dels medis pictòrics en diverses peces artístiques. La gran majoria, o bé són de la dècada dels 50 o dels 60 o, si són més recents, pertanyen a institucions d'àrees geogràfiques com l'Índia⁹ o la Xina, on l'accessibilitat d'instrumental complex és a vegades difícil.

Ara bé, hi ha hagut també publicacions en les quals, amb voluntat de síntesi i de compendi, s'explica de forma general i sistemàtica, quins són i com dur a terme aquest tipus d'anàlisis. Principalment es tracta de quatre documents:

- El primer, del 1958, és l'article de Margaret Hey¹⁰ en el qual ja feia una recopilació de quines eren, fins aleshores, les possibilitats d'analitzar els medis pictòrics basant-se en la cromatografia sobre paper. Esmenta el fet que, pel que fa a la pintura, la determinació dels aglutinants pictòrics és sempre més complicada que la identificació dels pigments ja que, per una banda, aquests estan sempre en menys proporció i, per l'altra, han estat sotmesos a processos d'envelliment. No obstant, proposa diferents tipus d'anàlisis. Per fer les identificacions, divideix els aglutinants pictòrics en tres grups: proteïnes, olis i resines naturals.
- Un excel·lent document, segons el criteri de Mary F. Striegel,¹¹ és el que va presentar Wilma Roelofs¹² a la sessió plenària del congrés de l'ICOM a Madrid l'any 1972. Sota el títol de *Thin Layer Chromatography: An aid for the analysis of Binding Materials and natural Dyestuffs for Works of Art*, descriu el procediment general d'aplicació de la tècnica, i presenta metodologies concretes per a l'anàlisi de resines naturals, ceres, gomes i coles.
- Una altra recopilació important és la que va fer L. Masschelein-Kleiner¹³ l'any 1986 dins la publicació *Analysis of Paint Media, Varnishes and Adhesives*. En l'apartat de cromatografia en capa

⁶ Vegeu J.C. ÀLVAREZ REY i N. ORIOLS, "Nueva era de la Cromatografía en Capa Fina", *Técnicas de Laboratorio*, 176 (1993) p. 684-689.

⁷ Es tracta de dos articles: R. FELLER, "Identification and analysis of resin and spirit varnishes", a *Application of Science in Examination of Works of Art*, Boston: Museum of Fine Arts, 1958, p. 51-76 i Margaret HEY, "The analysis of paint media by paper chromatography", *Studies in Conservation*, 3 (1958), p. 183-193.

⁸ Vegeu, per exemple, J. TOMEK i D. PECHOVÁ, "A note on the thin-layer chromatography of media in paintings", *Studies in Conservation*, 37 (1992), p. 39-41 i M. BROEKMAN-BOKSTIJN et al., "The Scientific Examination of the Polychromed Sculpture in the Herlin Altapierce", *Studies in Conservation*, 15 (1970), p. 370-400.

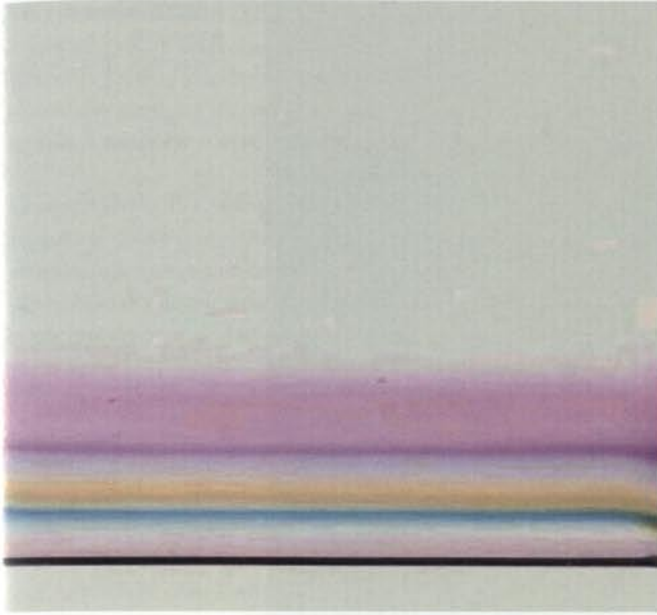
⁹ Per exemple: B.V. KHARBADE, N. SRIVASTAVA, G.P. JOSHI i O.P. AGRAWAL, "Thin layer chromatographic analysis of some Indian natural resins occurring in art objects", *Journal of Chromatography*, 439 (1988) p. 430-40.

¹⁰ Margaret HEY, "The analysis of paint media by paper..." p. 183-193.

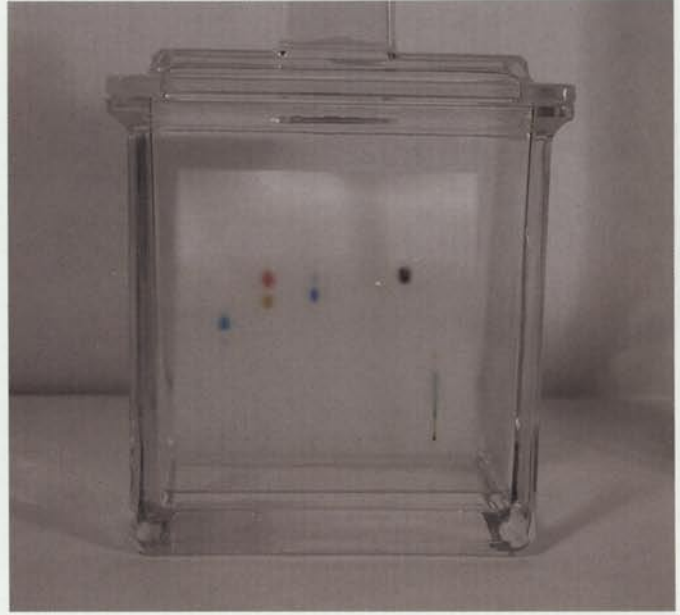
¹¹ Vegeu Mary F. STRIEGEL i Jo HILL, *Thin Layer Chromatography for binding Media Analysis. Scientific Tools for Conservation*, Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 1996, p. 81.

¹² Vegeu també W.G.T. ROELOFS, "Some experiments with high performance liquid chromatography in analysing binding media in objects of art", a *ICOM 4th Triennial Meeting*, Venècia, 1975.

¹³ Vegeu del mateix autor L. MASSCHELEIN-KLEINER, "Analysis of ancient binders, adhesives and varnishes", *Studies in Conservation*, 13-3 (1968), p. 105-21.



3. Línia horitzontal de tinta
(Fotografia: Núria Oriols).



4. Prova amb diferents tintes
(Fotografia: Núria Oriols).

prima adjunta una taula on descriu diferents sistemes per fer anàlisi de medis pictòrics, dividits també en aquest cas en quatre grups de substàncies: hidrats de carboni, proteïnes, ceres i resines naturals.

- La publicació més recent de recopilació de mètodes cromatogràfics per anàlisi d'aglutinants pictòrics, prové de *The Getty Conservation Institute*, com ja s'ha esmentat. És el llibre de Mary F. Striegel i Jo Hill,¹⁴ publicat el 1996, que recull els treballs de recerca en aquest camp realitzats pels propis investigadors de la institució.

Cap d'aquestes recopilacions parla extensament del grup d'olis. Cosa que crida l'atenció, ja que l'oli de llinosa és, amb diferència, un dels aglutinants més utilitzat en les tècniques artístiques. Es poden analitzar per TLC? Se n'han fet estudis?

El 1972 A. Bevenue,¹⁵ del *Laboratorio di Chromatografia* del CNR de Roma, publicà un document on es proposava un mètode d'identificació d'olis basat en l'anàlisi per TLC d'esterols, substàncies presents en la composició d'aquest grup d'aglutinants. Fins i tot, s'apuntava la possibilitat d'utilitzar la tècnica

com a mètode de datació d'objectes artístics, aprofitant que l'oli de llinosa presenta cromatogrames diferents, segons sigui el seu grau d'envelliment. Les mostres de medis pictòrics artístics li eren proporcionades per Paolo Mora. No obstant, la proposta no va reeixir. Just al cap d'un any John Mills¹⁶ i Raymond White, de la *National Gallery* de Londres, publicaven a *Studies in Conservation* un article expressant opinions no massa favorables al respecte.

Anglesos contra italians o ciència rigorosa? Segons els ulls amb els que es miri, es poden extreure conclusions ben diferents. És ben cert, però, que en el llibre de la Mary F. Striegel (americana) s'apunta que es continua investigant en la línia de trobar una bona metodologia d'anàlisi per olis basada en TLC, malgrat que no se'n presenta cap de concreta.

I finalment, cal fer notar que, malgrat que tampoc són gaire citats en les recopilacions esmentades, hi ha un bon grapat d'articles¹⁷ a la bibliografia científica on es troba descrit com analitzar colorants naturals i pigments orgànics sintètics presents en les pintures dels béns culturals.

En resum, la TLC aplicada al camp dels objectes artístics, s'utilitza tant per analitzar pigments i colorants, com per a l'anàlisi d'aglutinants del medi pictòric, dividits aquests darrers, en 4 grups:

- Separació i identificació d'aminoàcids, presents en els aglutinants proteics com ara ou, caseïna i coles animals.
- Separació i identificació d'hidrats de carboni, que permeten identificar coles orgàniques com la goma aràbiga o goma de tragacant, o additius com el midó i la mel.
- Separació i identificació de ceres.
- Separació i identificació de resines naturals (dammar, colofònia, màstic, goma laca, etc.) aplicades com a vernissos.

¹⁴ Vegeu Mary F. STRIEGEL i Jo HILL, *Thin Layer Chromatography for binding...* p. 81.
¹⁵ A. BEVENUE, "Thin-Layer chromatographic examination of various seed oils", *Journal of Chromatography*, 95-2 (1974), p. 235-237.

¹⁶ John S. MILLS i Raymond WHITE, "The identification of paint media from the analysis of their sterol composition. A critical review", *Studies in Conservation*, 20-4 (1975).

¹⁷ Vegeu, entre d'altres, Helmut SCHWEPPE, "Detection of natural organic artist pigments", *Mikrochimica acta*, 2 (5-6) (1977), p. 583-96; Joyce H. TOWNSEND, "The materials of J.M.W. Turner: Pigments", *Studies in Conservation*, 38-4 (1993), p. 231-54; E. FORGACS i T. CSERHATI, "Thin Layer Chromatography of natural pigments: new advances", *Journal of liquid chromatography & Related Technologies*, 25 (10-11) (2002), p. 1521-1541.



5. Sembrat de mostres amb micropipeta
(Fotografia: Lúdia Balust).

QUÈ ÉS LA CROMATOGRAFIA?

Imaginem un grup de quatre persones assegudes al sofà de casa un divendres a la nit després d'un dur dia de feina. De cop, reben una trucada que els convida, posem per cas, a anar al cinema.

Cada una de les quatre persones del grup (anomenem-les components A, B, C i D d'una mostra) se sentirà més o menys atreta per la invitació, segons sigui l'interès que li susciti la pel·lícula en concret, en competència directa amb les ganes que tingui de quedar-se "retingut" al sofà en funció del grau de cansament.

El resultat de tot plegat podria esdevenir-se de la següent manera:

El component A (el més cansant de tots) tan sols s'ha aixecat i no ha arribat a sortir per la porta de casa. Contràriament, el component D, fan incondicional del director de la pel·lícula, ha arribat fins al cinema. El component B, indecís, just ha anat fins al final del carrer de casa, on ha decidit no arribar al destí proposat. I el component C tenia ganes de sortir, però el títol suggerit no era del seu gust, i per tant s'ha quedat a uns 5 minuts del cinema.

Doncs bé, en un procés cromatogràfic tenen lloc fenòmens paral·lels.

En comptes de "sofà", "casa" i "carrer", parlem de **fase estacionària**, constituïda per un material adsorbent contingut en una columna o estès damunt d'una superfície plana (paper o placa). I no hi ha trucades de telèfon, sinó una **fase mòbil** que es desplaça respecte la primera. Aquesta pot estar formada per una mescla de diferents dissolvents, que reben el nom de **sistema eluent**. En aquest cas, l'anomenem fase mòbil líquida. D'altra banda, parlem de fase mòbil gasosa, quan és un

gas inert el que es desplaça per sobre la fase estacionària transportant els components de la mostra.



L'essència de la cromatografia és sempre la mateixa, idèntica per a qualsevol tècnica d'aplicació (HPLC, GC o TLC).

Es tracta de separar i identificar els diferents components d'una mostra, basant-se en la competència d'interaccions que aquests presenten entre les dues fases: mòbil i estacionària.

Cada substància es "repartirà" entre elles, segons sigui la seva afinitat respectiva, depenent de fenòmens com la solubilitat, les interaccions químiques, la pressió de vapor, etc.

La classificació de les diferents tècniques cromatogràfiques es fa en funció de la relació d'aquestes dues fases: mòbil i estacionària, segons sigui sòlid/líquid, sòlid/gas, líquid/líquid o líquid/gas:

	Segons la fase mòbil	Segons el suport de la fase estacionària	NOM
Cromatografia Sòlid / líquid	líquida	columna	Cromatografia en columna HPLC
		superfície plana	Cromatografia en paper TLC o CCP
	gas	columna	Cromatografia de gas (GC)

LA CROMATOGRAFIA EN CAPA PRIMA

En un procés de cromatografia líquida entren en joc, doncs, tres elements principals: l'adsorbent i la seva forma física de suport, el sistema eluent i la seva composició concreta, i finalment la mostra a analitzar i la seva naturalesa química.

El suport de la TLC són plaques de màxim 20 x 20 cm de vidre, alumini o plàstic, recobertes per una cara d'una prima capa de material adsorbent, que tradicionalment ha estat cel·lulosa, gel de sílice, òxid d'alumini o poliamida, i que darrerament s'ha ampliat la gamma de possibilitats a sílices químicament modificades.

El nombre de sistemes eluents són quasi infinits. Majoritàriament són combinacions de dissolvents de diferents polaritats, amb presència ocasional d'àcids o bases. L'únic requisit que s'exigeix a aquests reactius químics, és que continguin poques impureses, i per tant, és redundant dir que el seu grau de riquesa sigui elevat. Són aconsellables els productes de qualitat PA (per a anàlisi), com a mínim.

Pel que fa a les mostres, la majoria dels materials utilitzats en els procediments artístics són substàncies complexes. Un vernís com el dammar, per exemple, no és una substància química pura, sinó que està format per molts components, els triterpens, entre d'altres.

Quan es "sembla" una gota d'una dissolució d'aquesta resina prop de l'extrem d'una placa cromatogràfica, i tot seguit, se submergeix en un determinat sistema eluent contingut en un recipient especialment pensat per aquest ús, aquest comença a ascendir per capil·laritat per sobre la placa (fase estacionària) arrossegant la mostra del vernís.

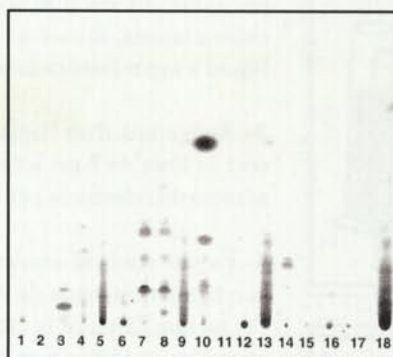
El que succeirà, transcorreguts uns minuts, és que cada component diferent del dammar, es quedarà a una distància concreta de l'origen, segons presenti més o menys afinitat pels dissolvents de la fase mòbil, "dibuixant" un *spot* o taca. El conjunt de totes aquestes taques i la seva distribució relativa, es converteix en una mena d'empremta digital de la resina, que la permet identificar.

La pregunta que sorgeix ara, és com el conservador-restaurador sap que aquest conjunt de "taques" corresponen precisament al dammar i no a cap altre vernís. La resposta és en els patrons. Dues resines diferents com el dammar, el màstic, la colofònia, la sandàraca o també la goma laca, mai presentaran la mateixa composició química, i per tant, sempre es pot trobar un sistema eluent i unes condicions cromatogràfiques concretes que ens permetin obtenir distribucions de taques pròpies i perfectament distingibles per cada un dels vernissos.

La forma d'actuar, doncs, és cromatografiar juntament amb la mostra-problema que volem analitzar, tots aquells patrons de resines conegudes que sospitem que poden constituir el vernís de la nostra peça.

Un cop desenvolupada la cromatografia, per comparació amb

6. Placa introduïda en el recipient amb l'eluent (Fotografia: Núria Oriols).



7. Placa revelada de mostres de vernissos (Fotografia: Núria Oriols).

les "empremtes digitals" obtingudes, podrem identificar, sens dubte, la naturalesa del vernís present a l'objecte artístic.

És absolutament recomanable, per obtenir bones identificacions, sembrar sempre patrons al costat de la mostra que es vol analitzar, perquè es desenvolupin exactament amb les mateixes condicions i no utilitzar resultats d'antigues cromatografies. Variables com la temperatura o el grau de saturació de la cubeta influeixen en el procés, provocant petites variacions en la distribució de les diferents alçades de les "taques".

És ben cert, tal com diuen Mauro Matteini i Arcangelo Moles,¹⁸ que la cromatografia en capa prima o TLC presenta l'inconvenient de requerir un treball prolongat de posta a punt de les condicions operatives: trobar quina composició ha de tenir el sistema eluent, determinar el tipus d'adsorbent a utilitzar i concretar altres condicions cromatogràfiques que veurem més endavant, tot per a la resolució d'un problema analític molt concret. Ara bé, un cop han estat establertes les condicions òptimes, la cromatografia de capa prima es converteix en un dels mètodes amb més avantatges de la química analítica.

Així doncs, en el cas de la TLC, una possible col·laboració entre ciència i restauració podria anar pel següent camí: primer, el científic investiga i troba les condicions operatives òptimes (posa a punt una metodologia) per resoldre un determinat problema, per exemple, la identificació de vernissos. Un cop trobada, la presenta al conservador-restaurador traduïda a un senzill protocol d'anàlisi, que aquest pot seguir, ell mateix, cada cop que es trobi en la necessitat de resoldre analíticament una identificació similar.

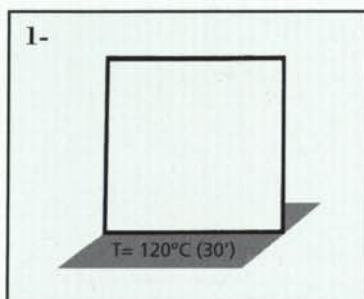
¹⁸ M. MATTEINI i A. MOLES, *Ciencia y Restauración*, Sevilla: Nerea, 2001, p. 93.

COM ES FA UNA CROMATOGRAFIA EN CAPA PRIMA?

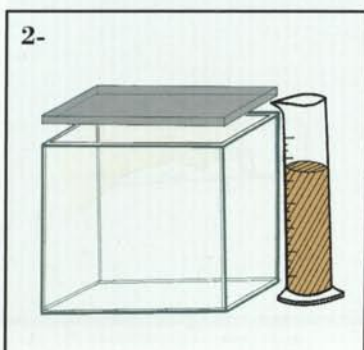
Protocol estàndard de desenvolupament cromatogràfic TLC

1- Segons les condicions operatives de cada metodologia, es pot necessitar un tractament previ de la placa, o no. Pot tractar-se de:

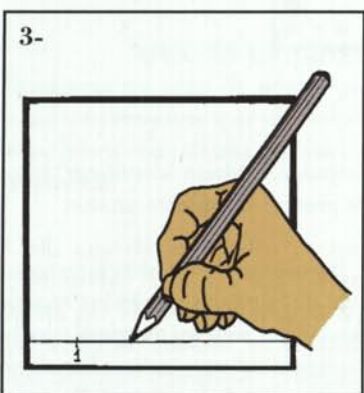
- Activació dins l'estufa a 120° C durant 30 minuts per eliminar tota l'aigua adsorbida.
- Neteja prèvia per eliminar impureses, fent ascendir per la placa el mateix sistema eluent que s'utilitzarà en la cromatografia, però sense haver sembrat les mostres.



2- Preparació del sistema eluent en les proporcions indicades. Acostumen a ser suficients entre 25 i 50 ml en total. S'introdueix a la cubeta, de manera que el nivell del líquid no quedi per sobre d'1 cm d'alçada. Si cal, s'aboca una quantitat controlada de l'eluent dins de la cubeta tapada, durant un temps determinat, perquè tingui lloc l'equilibri entre les fases del líquid i vapor (saturació de la cubeta).

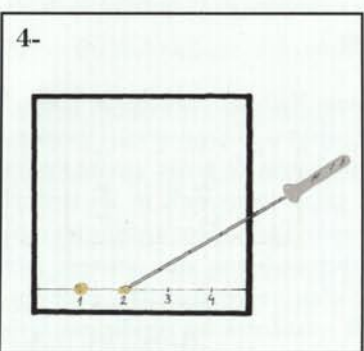


3- Amb ajuda d'un llapis es fa una línia a uns 2 cm d'un dels costats de la placa. Aquesta serà la línia de base sobre la qual se sembraran totes les preparacions. Es marca també un número de referència per a cada mostra i per a cada patró.



4- Es procedeix al sembrat de mostres. Amb l'ajuda d'una micropipeta capil·lar es diposita la quantitat estimada de cada mostra i patró. Normalment s'utilitzen entre 1 i 10 microlitres. Per tal que l'àrea de la taca no sigui massa gran, és preferible fer deposicions successives d'1 microlitre, més que 5 microlitres de cop, per exemple.

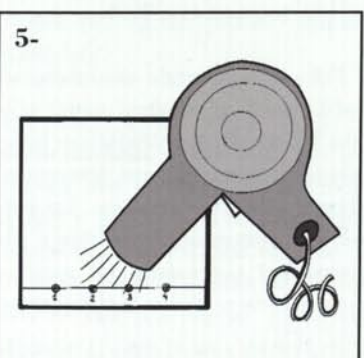
5- Per afavorir una millor resolució del procés cromatogràfic, cal que el dissolvent amb el que hem preparat mostres i patrons, s'evapori totalment abans d'iniciar la cromatografia. Podem forçar aquesta evaporació amb un assecador d'aire. Cal anar en compte, però, i no transmetre massa calor a les mostres.



6- S'introdueix la placa, dins la cubeta, tenint en compte no tenir-la destapada més temps de l'estrictament necessari. Es deixa que l'eluent ascendeixi per la placa fins a una alçada tal que faltin 1 o 2 cm per arribar a l'extrem superior. O si ja es té el temps controlat, es deixa transcórrer el temps que indica el protocol.

7- Un cop transcorregut el temps necessari, es treu la placa de la cubeta i, abans que els dissolvents s'evaporin, es marca la línia on ha arribat el front del sistema eluent. Es deixa acabar d'evaporar a temperatura ambiental, fins que la placa és ben seca.

8- Si els compostos no són visibles ni amb llum natural ni amb llum UV, cal fer un procés de revelat químic, ruixant sobre la placa un producte revelador. El revelador és una substància capaç de reaccionar químicament amb els compostos cromatografiats, donant productes de reacció que adsorbeixen en la zona visible, i per tant presenten color, o en la zona UV, essent llavors observables amb làmpades de Wood. Aquest pas és aconsellable fer-lo en cabines d'extracció de gasos i amb elements de protecció personal.

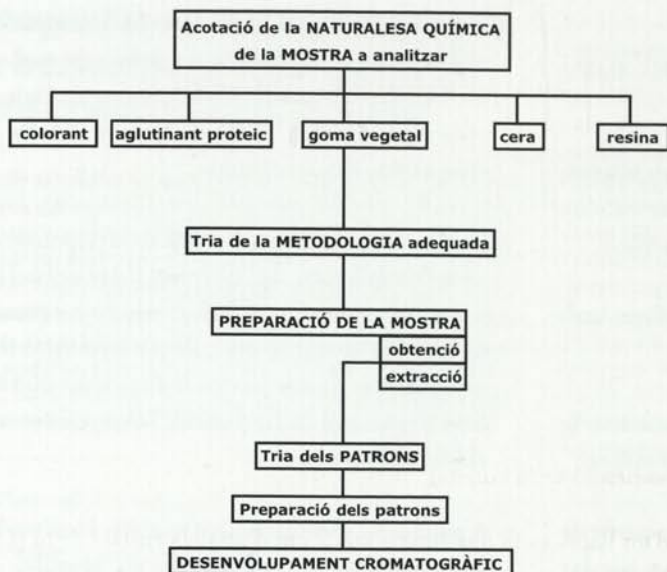


9- Es visualitzen els resultats obtinguts, a ull nu o amb llum UV. Es documenta fotogràficament el cromatograma, o gràficament, resseguint els spots obtinguts amb llapis, en cas de substàncies làbils o no visibles. També es pot fer una documentació numèrica, calculant els valors Rf de cada taca obtinguda, o el que és el mateix, de cada component cromatografiat.

El valor Rf per a una taca determinada es defineix així:

$$R_f = \frac{\text{distància recorreguda per cada taca "i"}}{\text{distància recorreguda pel front de l'eluent}}$$

Tot seguit es presenta el diagrama de flux a seguir, per resoldre un problema analític d'identificació que se li pugui presentar al conservador-restaurador.



ALGUNES NOTES FINALS

Sobre les metodologies

Per a un grup concret de substàncies hi ha molts procediments possibles basats en TLC. Sovint, la diferència entre ells són petites variacions pel que fa a les proporcions dels dissolvents del sistema eluent. Altres cops, però, divergeixen, fins i tot, en la naturalesa de l'adsorbent escollit. Tot seguit es resumeixen algunes de les metodologies que semblen tenir més acceptació, segons la bibliografia consultada.¹⁹

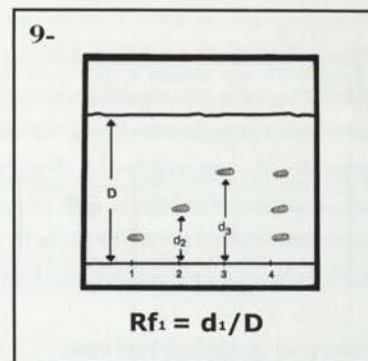
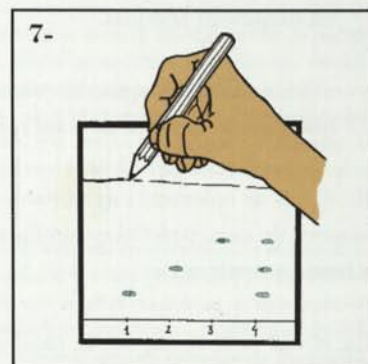
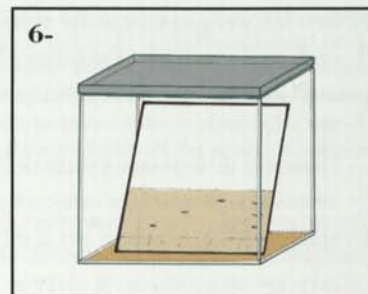
Per a anàlisi de resines naturals aplicades en forma de vernís
Placa: Merck HPLTC plate Sílicagel 60 F254 10x10 cm
Sistema eluent: benzè-metanol (95:5)
Revelador: Triclorur d'antimoni dissolt en cloroform

Per a anàlisi i identificació d'aglutinants proteics (ou, caseïna i coles animals)
Placa: Macherey-Nagel Cellulose MN 300 20x20 cm
Sistema eluent: acetonitril-aigua (85:15)
Revelador: àcid aminohiàpic

Per a anàlisi d'hidrats de carboni que permeten identificar coles orgàniques com la goma aràbiga, la goma tragacant, o additius com el midó i la mel.
Placa: Merck HPLTC plate Sílicagel 60 F254 10x10 cm
Sistema eluent: n-butanol-àcid acètic glacial-aigua (80:20:20)
Revelador: Solució etanòlica de ninhidrina

Per a anàlisi de ceres
Placa: Merck HPLTC plate Sílicagel 60 F254 10x10 cm
Sistema eluent: èter de petroli-èter dietílic-àcid acètic (90:10:1)
Revelador: anisaldehyd-àcid sulfúric

Per a anàlisi de pigments orgànics
Placa: Merck HPLTC plate Sílicagel 60 F254 10x10 cm
Sistema eluent 1: Benzè-ciclohexà-cloroform-àcid acètic 50 % (60:20:10:10)
Sistema eluent 2: Etanolamina-dimetil sulfòxid-benzè (15:30:55)
Revelador: no necessari



¹⁹ Pel que fa als aglutinants, es reproduïxen les condicions cromatogràfiques esmentades a Mary F. STRIEGEL i Jo HILL, *Thin Layer Chromatography for binding...* Pel que fa a pigments, les condicions es troben descrites a G.A. MILOVANOVIC, T.J. RISTIC-SOLAJIC i M. JANJIC, "Separation and identification of synthetic organic pigments in artists' paints by thin-layer chromatography", *Journal of Chromatography*, 249 (1982), p. 149-154.

Sobre les preparacions de mostres

A mode de pinzellada d'aproximació, cal esmentar que la preparació de mostres implica tres passos:

- L'obtenció de la mostra a partir de l'objecte artístic, que comporta respectar els mateixos criteris i procedir amb la mateixa cura que es té habitualment per a altres aplicacions d'anàlisi,
- L'extracció del producte que ens interessa identificar, amb un dissolvent adequat,
- i ocasionalment, quan es tracta d'aglutinants proteics, la modificació química amb un reactiu especialment indicat.

En el cas de colorants i aglutinants, l'extracció es fa a partir de mostres de característiques similars a les que s'obtenen per dur a terme estratigrafies.

En el cas dels vernissos, la mostra s'obté per fregament d'un cotonet impregnat amb el dissolvent idoni, tal i com es procedeix en una neteja de capa pictòrica.

Sobre els patrons

Preparar un patró, normalment, no és més que preparar una dissolució de concentració coneguda.

En el cas, però, de les anàlisis aplicades a objectes d'art, pot ser molt recomanable sotmetre aquests patrons a processos d'envelliment, perquè presentin una màxima similitud a nivell de característiques químiques, amb els productes presents a la peça original, sovint datades de centúries anteriors.

Parem atenció als vernissos, dels que és conegut que l'envelliment els porta cap a una modificació química, enriquint-se cada cop més amb components polars. Es troba descrit en la literatura²⁰ com, un cop preparades les dissolucions de les diferents resines, aquestes s'apliquen amb pinzell sobre vidres de preparacions microscòpiques. Les plaques així "envernissades", següentment, es poden envellir amb llum, temperatura i/o humitat.

Sobre el material i el cost

- Per dur a terme una anàlisi TLC, bàsicament, a part dels dissolvents i productes químics, calen les plaques cromato-

gràfiques. Existeixen moltíssimes referències de plaques²¹ en el mercat, segons les mides, naturalesa del suport (vidre, plàstic o alumini), tipus i característiques de l'adsorbent, marca comercial, etc. Cada mètode sempre detalla la referència concreta de placa utilitzada.

- Un altre element imprescindible és la cubeta de desenvolupament cromatogràfic. Ha de complir dos requisits mínims: que sigui d'un material inert (sovint vidre) i que permeti ser tancada hermèticament. Hi ha cubetes especialment dissenyades per aquest ús, que es poden trobar en els distribuïdors habituals de material de laboratori.²² També existeixen sofisticades cubetes automatitzades.
- A part, hi ha tot d'accessoris que ens faciliten l'aplicació de les metodologies. Van des de les senzilles micropipetes capil·lars, fins a cabines d'aspiració portàtils,²³ molt aconsellables si s'ha de fer un procés de revelat químic i no es disposa d'un laboratori preparat, com és el cas de la majoria de tallers de restauració.
- Quan s'han de fer visualitzacions de plaques amb llum UV, a 254 nm o 366 nm, es pot utilitzar una làmpada de Wood o cabines de visualització²⁴ per plaques TLC.

CONCLUSIONS

Essencialment hi ha dues característiques de la cromatografia en capa prima que la fan interessant per ser aplicada com a tècnica analítica auxiliar en el camp de la conservació-restauració.

Una és que presenta una elevada sensibilitat, el que significa que petites quantitats de mostra són suficients per a l'obtenció de resultats.

I l'altra és que no requereix un instrumental complex, la qual cosa implica que no precisi una manipulació excessivament especialitzada, i també que el cost d'una anàlisi per TLC resulti relativament baix.

Ja des de la introducció d'aquesta tècnica en l'àmbit de la química analítica, puntualment s'ha anat utilitzant per fer identificacions de substàncies procedents dels béns culturals. La seva bondat per a la identificació qualitativa no és qüestionada, si bé no és la tècnica més adequada per obtenir resultats quantitius.

Ara bé, tenint en compte que el conservador-restaurador sovint vol conèixer només la naturalesa dels materials que hi ha presents en l'objecte artístic, aquesta metodologia ja li resulta suficient. Amb l'avantatge afegit que podria arribar a desenvolupar ell mateix l'anàlisi en el seu propi taller.

²⁰ Vegeu B.V. KHARBADE i G.P. JOSHI, "Thin Layer Chromatographic and hydrolysis methods for the identification of plants gums in Art Objects", *Studies in Conservation*, 40 (1995), p. 93-102.

²¹ El cost de les plaques és variable, però es troba entre 90 i 200 € per una caixa de 25 unitats.

²² Les cubetes tenen un cost que oscil·la segons les dimensions entre 80 i 150 €.

²³ El cost de les cabines d'aspiració està entre 620 i 700 €.

²⁴ El cost de les cabines de visualització està al voltant dels 600 €. Tots els preus són del tercer trimestre del 2006.