FORUM / 2023 / ROČ. XIII / Č. 2

PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY
FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2023 / Vol. XIII / No. 2
Peer-reviewed open access journal
https://www.doi.org/10.61574/fkr.2023.2.091

Chief editor: Ing. Alena Selucká
Editors: Mgr. Pavla Stöhrová, Mgr. Jana Fricová

Editorial Board:
Ing. Ivo Štěpánek (Head of Editorial Board)
doc. Dr. Ing. Michal Ďurovič
akad. mal. Igor Fogaš
Ing. Pavel Jirásek
Ing. Jan Josef
doc. akad. soch. Petr Kuthan
prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.
Ing. Radka Šefců
Mgr. Pavla Stöhrová (Secretary)

Open acces since 2019 available for free
on https://mck.technicalmuseum.cz/casopis-fkr/
The journal is indexed and abstracted in EBSCO.

Published by:
Technické muzeum v Brně
Purkyňova 105, 612 00 Brno, Czech Republic

Contact for communication:
fricova@tmbrno.cz / stohrova@tmbrno.cz / selucka@tmbrno.cz

© Technické muzeum v Brně, 2023
ISSN (Online) 2571-4384
ISSN (Print) 1805-0050

TECHNICKÉ MUZEUM V BRNĚ

METODICKÉ CENTRUM KONZERVACE

RIZIKA ČIŠTĚNÍ OLEJOMALEB POMOCÍ CHELATAČNÍCH ČINIDEL

Ondřej Limpouch • Michal Novák

Ústav chemické technologie restaurování památek, VŠCHT Praha

Ing. Ondřej Limpouch je absolvent magisterského programu Technologie konzervování-restaurování na VŠCHT Praha, student doktorského studijního programu Makromolekulární chemie na VŠCHT Praha. (limpouco@vscht.cz)

Od 90. let 20. století se mezi restaurátory olejomaleb rozšířil trend využívání amonných solí kyseliny citronové (diamonné a triamonné soli) díky jejím čisticím účinkům dobře známých z restaurátorské praxe u jiných materiálů. Amonné soli kyseliny citronové jsou stejně jako samotná kyselina citronová známy svými schopnostmi tvořit s ionty kovů ve vodě rozpustné komplexní sloučeniny. Této vlastnosti se v restaurátorské praxi využívá velmi hojně při odstraňování korozních produktů železa, mědi, olova nebo nežádoucích skvrn uhličitanu vápenatého. Již v minulosti se objevily studie zabývající se parametry roztoků amonných solí kyseliny citronové pro užití na umělecká díla provedená olejovými barvami. Bohužel i přes tyto studie se nepodařilo vyvrátit pochybnosti související s použitím chelatačních činidel na barevnou vrstvu obsahující pigmenty, kterým dává jejich barevnost právě kovový iont. V rámci tohoto výzkumu byla proto zkoumána reaktivita jedenácti pigmentů vybraných na základě rozdílného původu (anorganické/organické), obsaženého kationtu (Pb^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+}) se čtrnácti nejčastěji využívanými chelatačními činidly. Produkty jednotlivých reakcí byly identifikovány pomocí XRD analýzy. Dále byl zkoumán vliv roztoků chelatačních činidel na olejové barevné vrstvy při aplikaci ve formě obkladů nebo pomocí vatových tamponů. Výsledky byly vyhodnoceny na základě spektrofotometrické analýzy.
Klíčová slova: komplexotvorné látky, pigmenty, olejová barva, barevná vrstva, čištění změna barevnosti

RISKS OF TREATING OIL PAINTINGS WITH COMPLEXING AGENTS Using of ammonium salts of citric acid (diammonium and triammonium salts) has been widely spread among oil paintings conservators since 1990s because of its cleaning abilities well known from the restoration of other kinds of materials. Amonium salts of citric acid as well as pure citric acid itself are known for their ability to make water soluble complex compounds with metal cations. In restoration practice, those complexing abilities are often used for removing corrosion products of iron, copper, lead and undesirable layers of calcium carbonate. Some research has already been done on the use of citrates in the restoration of oil paintings. Unfortunately, the results of that research did not dispel doubts about the use of complexing agents on the oil colour layer in which pigments coloured by metal cations are present. In this study, we used eleven pigments selected according to their origin (organic/inorganic) and the cation contained (Pb^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+}). For cleaning tests, we chose fourteen solutions of complexing agents. The products of chemical reactions between pigments and solutions were identified by XRD analysis. In addition, the influence of complexing agents solutions on oil colour layer was also studied. The solution was applied in the form poultices or withcotton swabs; the results were evaluated by spectrophotometric analysis.
Keywords: complexing agents, pigments, oil paint, paint layer, trating, chromaticity change

Na konci 80. let 20. století připravovala londýnská Tate Gallery výstavu věnovanou dílům Williama Turnera. Některé z Turnerových olejomaleb se dostaly do péče restaurátorky L. Carlyle, aby byly před výstavou zrestaurovány. Během restaurátorských prací L. Carlyle narazila na problém s odstraněním šedohnědého zákalu na povrchu malby, který se jí nedařilo žádnou do té doby běžně užívanou metodou odstranit. V rámci zásahu proti skvrnám od rzi byl použit 2,5% roztok citrátu diamonného, který nejen že odstranil skvrnu od rzi, ale také onen šedohnědý zákal [Carlyle – Townsend – Hackney, 1990]. Na základě tohoto poznatku začali restaurátoři mimo tradičních metod využívat i citráty amonné. Roku 1995 byl ve sborníku mezinárodního symposia v Lindenu publikován článek J. Townsend o hojném využívání olovnatého cukru v olejovém mediu Turnerových obrazů. Olovnatý cukr neboli octan olovnatý, $Pb(CH_3COO)_2$ byl běžně využívaným sikativem malířů 19. století [Townsend, 1995]. Roku 1997 byl poprvé popsán mechanismus tvorby kovových mýdel v olejomalbě během restaurování Rembrandtovy *Anatomie doktora Tulpa*. V historických olejomalbách vznikají kovová mýdla nejčastěji reakcí Pb^{2+}, Zn^{2+} nebo Cu^{2+} iontů obsažených v pigmentech nebo aditivech přidávaných do pojiva s volnými aminokyselinami běžně se vyskytujícími ve lněném oleji. Při dostatečně velké koncentraci kovových mýdel může docházet ke vzniku jejich krystalků, které mohou být pozorovatelné pouhým okem [Centeno – Mahon, 2009]. Lze se tedy domnívat, že malba W. Turnera byla znečištěna na povrchu olovnatými mýdly, které se podařilo pomocí citrátu diamonného odstranit. Nicméně kovová mýdla nejsou jedinou příčinou změny vzhledu zaviněnou kovovými ionty. K tvorbě nežádoucích kovových sloučenin na povrchu olejomaleb může též vést interakce s plynnými látkami z atmosféry, během těchto reakcí nejčastěji vznikají šťavelany, sírany, karboxyláty uhličitany apod. [Van Loom, 2008]. Na základě poznatků a úspěchů dosažených s citráty amonnými profesor R. Wolbers a restaurátor Ch. Stavroudis v roce 2003 vydali pod záštitou Getty Institutu aplikaci „Modular Cleaning Program", která je dodnes dostupná a má pomáhat při přípravě a testování vhodných čisticích roztoků. Ve zkratce se jedná o pětisložkové roztoky o objemu 5 ml skládající se vždy z 1 ml vody, koncentrovaných roztoků detergentu, gelační látky, pufru a chelatačního činidla. Každá ze složek může být s ohledem na zamýšlené použití nahrazena destilovanou vodou [Stavroudis – Doherty – Wolbers, 2005]. I přes velké rozšíření metody stále existovaly pochybnosti ohledně vlivu citrátů amonných na barevnou vrstvu olejomaleb. Z tohoto důvodu vyšla v roce 2005 pilotní studie zabývající se vlivem citrátu triamonného na povrch olejomalby, ze které vyplývá, že používání roztoků obsahujících do 2,5 % citrátu triamonného s sebou nese relativně malé riziko poškození povrchu, které není okem viditelné [Burnstock – Van Den Berg, 2005]. Na tuto studii navázal výzkum, který vyústil v článek zabývající se účinky roztoků citrátů na povrch olejomalby v závislosti na koncentraci a pH. Výzkumný tým zde dospěl k závěru, že testované 0,04M (≈ 1 %) a 0,08M (≈ 2 %) roztoky

citrátů efektivně odstraňovaly jak mastné nečistoty, tak i kovová mýdla z povrchu malby. Dále bylo uvedeno, že je olejové pojivo náchylné na poškození při použití roztoků s vysokým pH, proto je nevhodné tyto roztoky používat na pastózní olejomalby s výraznou členitostí povrchu [Morrison – Bagley-Young – Burnstock – Van Den Berg Van Keulen, 2013]. I přes všechny tyto výzkumy a poznatky z nich plynoucí, stále existují pochybnosti o využívání solí kyseliny citronové k čištění povrchu nelakovaných olejomaleb. Dále se nepodařilo dohledat výzkumy zabývající se používáním citrátů v kyselé oblasti pH stejně tak jako možnosti nahrazení citrátu jiným chelatačním činidlem. Cílem této práce je prozkoumat rizika spojená s použitím chelatačních činidel při čištění nelakovaných olejomaleb se zaměřením na jejich vliv na vybrané pigmenty obsažené v olejových barvách a na ovlivnění původní barevnosti.

KYSELINA CITRONOVÁ A DALŠÍ VYBRANÉ CHELATAČNÍ LÁTKY

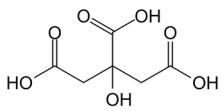
Chelatační látky jsou obecně sloučeniny se dvěma a více funkčními elektron-donorními skupinami schopnými vytvářet vazby s ionty kovů, anebo je přímo vázat za vzniku chelátu. Jedná se tedy o zvláštní druh komplexotvorných látek (= ligandů). Od ostatních komplexotvorných látek se liší využitím několika vazeb k chelataci jednoho iontu kovu v rámci jedné molekuly, zatímco komplexotvorné látky se navazují jednotlivě na iont kovu, nebo tvoří můstky mezi kovovými ionty. Takto vzniklé komplexy mají odlišné vlastnosti oproti výchozím látkám, pro nás je nejdůležitější jejich rozpustnost ve vodě (převedení kovových iontů do roztoku) [online 1]. Chelatační činidla jsou využívána zejména při protikorozní ochraně, zpracování rud, změkčování vody, konzervaci potravin a rozpouštění chemicky odolných látek [Wolbers, 2003].

Kyselina citronová (obr. 1) je trojsytná karboxylová kyselina, která je tedy schopná tvořit tři řady solí v závislosti na počtu disociovaných karboxylových skupin. Kyselina citronová se dnes získává jako metabolický produkt životního cyklu plísní rodu *Aspergillus*. V konzervátorsko-restaurátorské praxi se využívají její chelatační schopnosti zejména při odstraňování korozních produktů železa, mědi nebo vápníku [Reena – Sindhu – Athiyaman Balakumaran – Pandey – Awasthl – Binod, 2022]. Ze solí kyseliny citronové jsou nejčastěji v restaurování využívány citráty amonné a sodné. Nejvyšších koncentrací jednotlivých solí dosáhneme přidáváním alkálie (amoniaku nebo hydroxidu sodného) do dosažení hodnoty pH odpovídající polovině intervalu vytyčeného disociačními konstantami. Pro jednotlivé soli kyseliny citronové jsou to hodnoty pH 4; 5,5 a ≥ 7, jak je patrné z disociačního diagramu. V restaurátorské praxi se již tradičně kyselina citronová, stejně jako její soli, využívá na odstraňování nežádoucích vápenných výkvětů/krust na zdivu a na odstraňování korozních produktů železa a mědi z kovů, kamene [Cushman – Wolbers 2007; Gervais – Grissom – Little – Wachowiak, 2013], textilu [Adler – Eaton, 1995], papíru [Crann, 2010] a dalších materiálů.

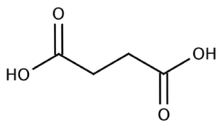
Kyselina jantarová (obr. 2) je vodorozpustná dvojsytná karboxylová kyselina. Chelatační vlastnosti kyseliny jantarové a jejích solí jsou slabší než u kyseliny citronové, což je důsledkem menší stability vznikajících komplexů.

NTA (chelaton 1) neboli kyselina nitrilotrioctová (obr. 3) je trojsytná aminokarboxylová kyselina téměř nerozpustná ve vodě. Z tohoto důvodů jsou využívány zejména sodné soli NTA, jejichž rozpustnost s počtem disociovaných karboxylových skupin roste. NTA se využívá mimo jiné v analytické chemii díky své schopnosti tvořit komplexní sloučeniny s ionty Ca^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+} atd. [on-line 2].

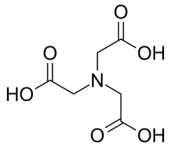
EDTA (chelaton 2) neboli kyselina ethylendiamintetrao ctová (obr 4.) je čtyřsytná diaminkarboxylová kyselina, která je ve vodě téměř nerozpustná. S počtem disociovaných karboxylových skupin rozpustnost EDTA roste, nejběžnějšími solemi (edetáty) je disodná sůl Na_2EDTA (chelaton 3) a tetrasodná sůl Na_4EDTA. V chemickém průmyslu i v restaurátorské praxi se používá zejména ke komplexování iontů železa a vápníku. Obecně se jedná o velmi silné chelatační činidlo, mnohem silnější, než je kyselina citronová [on-line 3].



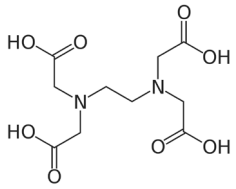
Obr. 1 *Kyselina citronová*
citric acid



Obr. 2 *Kyselina jantarová*
succinic acid



Obr. 3 *Kyselina nitrilotrioctová (NTA)*
nitrilotriacetic acid



Obr. 4 *Kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA)*
ethylenediaminetetraacetic acid

EXPERIMENT

Celý experiment byl rozdělen do dvou hlavních fází:

- testy reaktivity pigmentu s koncentrovanými roztoky vybraných chelatačních činidel,
- vliv 0,01M vodných roztoků chelatačních činidel na film olejové barvy na inertní podložce.

V počáteční fázi experimentu bylo vybráno celkem jedenáct pigmentů reprezentující různá historická období, chemickou podstatu a barevnou paletu. Obecně můžeme vybrané pigmenty rozdělit do tří skupin dle chemického složení.

První skupinou jsou olovnaté pigmenty, mezi které byla vybrána olovnatá běloba – $PbCO_3$ (Kremer Pigmente – Cremnitz White, #46000) jako náhrada historicky nejpoužívanější a dnes velmi obtížně dostupné Kremžské běloby ($(PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2)$). Kremžská běloba byla využívána od antiky do objevení méně toxické zinkové běloby v 19. století. Ze stejného období pochází též červené minium – Pb_3O_4 (Kremer Pigmente, Red Lead, Minium, #42500) používané do 19. století. Poslední ze skupiny olovnatých pigmentů je chromová žluť – $PbCrO_4$ (Horna Pigments, Horna Chromgelb Pulver GMX-25/SQ), která byla umělci využívána v 19. a 20. století.

Druhou skupinu reprezentují bezolovnaté pigmenty obsahující iont jiného přechodného kovu. Nejstarším zástupcem této skupiny je již od prehistorických jeskynních maleb užívaný žlutý okr (Bayferrox 3920, standard 88) – FeO(OH) (Lanxess). Jako další historicky využívaný pigment byla vybrána měděnka $Cu(CH_3COO)_2$ (Kremer Pigmente, Verdigris, synthetic, #44450), která je v přírodě tvořena směsí minerálů, z nichž je nejvýznamnější brochantit ($CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$) a chemicky se liší od dnes dostupného uměleckého pigmentu. Od 19. století do současnosti je umělci běžně používána viridiánová zeleň – $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$ (Kremer Pigmente, Viridian Green, #44250), stejně jako Coelinova modř – $CoSnO_3$ (Kremer Pigmente, Cobalt Cerulean Blue, #45730).

Poslední zkoumanou skupinou pigmentů jsou organické pigmenty. Jako zástupce nejstarších pigmentů bylo zvoleno modré indigo – $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (Kremer Pigmente, Indigo, genuine, #36000), získané z indigovníku pravého, a červený kraplak rose – směs alizarinu $C_{14}H_8O_4$ a purpurinu $C_{14}H_8O_5$, které byly používány od antiky po současnost.

Posledním testovaným pigmentem je pigment red 112 – $C_{24}H_{16}Cl_3N_3O_2$ (Kremer Pigmente, Alizarine Crimson Light, #23600), který je moderní náhražkou přírodního alizarinu.

Od každého pigmentu bylo odváženo množství odpovídající 0,01 molu. K pigmentům byla přilita voda a vodné roztoky komplexotvorných sloučenin tak, aby stechiometrický poměr mezi pigmentem a komplexotvorným čidlem byl 1 : 5. Zde je uveden seznam použitých roztoků:

1. 50 ml destilované vody (H_2O),
2. 50 ml 1M kyseliny citronové ($C_6H_7O_7$), pH = 1,96,
3. 50 ml 1M citrátu monoamonného $NH_4C_6H_6O_7$, pH = 4,02,
4. 50 ml 1M citrátu diamonného $(NH_4)_2C_6H_5O_7$, pH = 5,50,
5. 50 ml 1M citrátu triamonného $(NH_4)_3C_6H_4O_7$, pH = 7,12,
6. 50 ml 1M citrátu sodného $NaC_6H_6O_7$, pH = 3,58,
7. 50 ml 1M kyseliny jantarové $C_4H_6O_4$, pH = 2,42,
8. 50 ml 1M sukcinátu monoamonného $NH_4C_4H_5O_4$, pH = 4,90,
9. 50 ml 1M sukcinátu diamonného $(NH_4)_2C_4H_4O_4$, pH = 6,62,
10. 100 ml 0,5M nitrilotriacetátu diamonného $(NH_4)_2NTA$, pH = 6,18,
11. 100 ml 0,5M nitrilotriacetátu triamonného $(NH_4)_3NTA$, pH = 10,00,
12. 100 ml 0,5M edetátu disodného Na_2EDTA, pH = 4,41,
13. 100 ml 0,5M edetátu diamonného $(NH_4)_2EDTA$, pH = 4,62,
14. 100 ml 0,5M edetátu triamonného $(NH_4)_3EDTA$, pH = 8,2,
15. 50 ml 1M amoniaku NH_3, pH = 10,99.

Pigmenty byly exponovány chelatačním roztokem za stálého míchání po dobu 2 hodin a poté byly za sníženého tlaku zfiltrovány. Získaný pevný podíl i filtrát byly vysušeny při 40 °C do konstantní hmotnosti a následně odebrány a podrobeny XRD analýze v Centrálních laboratořích VŠCHT[1] kvůli identifikaci produktů případných reakcí.

V druhé fázi experimentu byly připraveny filmy olejových barev na skleněné podložce. Olejové barvy byly připraveny třením pigmentu s lněným olejem, aby bylo zamezeno vlivu dalších příměsí běžně přidávaných do olejových barev.[2] Pro přípravu olejových barev byla krom výše zmíněných pigmentů použita též neapolská žluť (Kremer pigmente, Naples Yellow, dark, #43125). Následně byly připravené filmy stárnuty po dobu 50 dnů v temnu při 20 °C, 40 °C, 60 °C a při laboratorní teplotě v temné komoře vybavené UV žárovkou.[3] U filmů byla v průběhu stárnutí sledována změna hmotnosti v čase a tím nepřímo i míra síťování olejového pojiva. Lze předpokládat, že v první fázi „vysychání" dochází vlivem síťovacích reakcí k zvyšování hmotnosti filmů. V druhé fázi dojde ke zpomalení růstu hmotnosti, až nakonec začne hmotnost klesat, v tomto okamžiku začínají v systému převládat rozkladné reakce, které uvolňují nízkomolekulární těkavé látky. V poslední fázi dochází k relativnímu ustálení, kdy se hmotnost filmu mění pouze velice pozvolna. V takovémto stavu považujeme film za zesíťovaný.

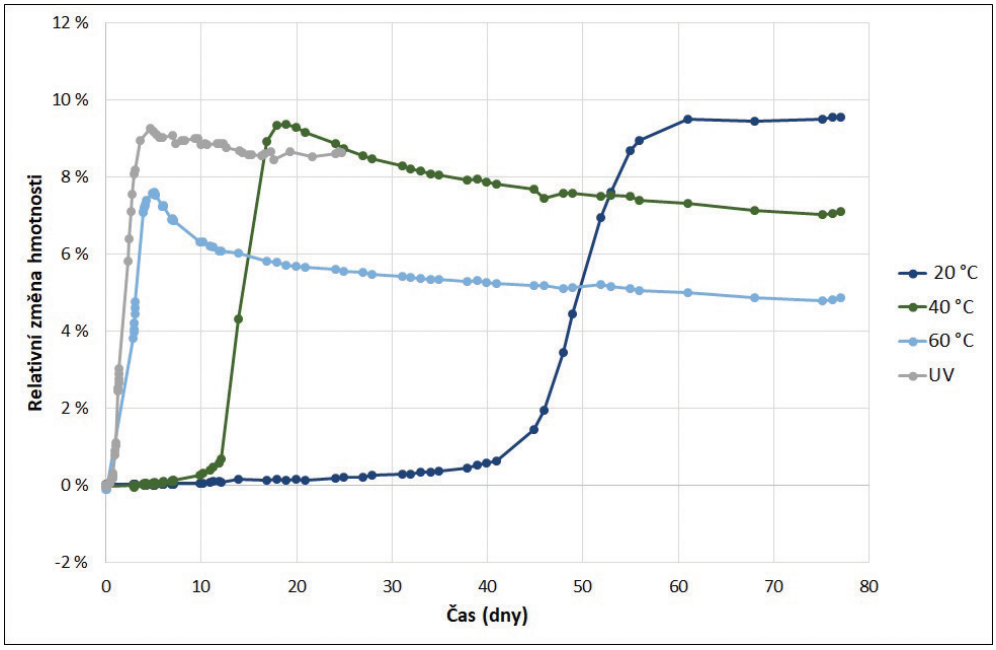
Po uplynutí 40 dnů byly vytvořené filmy stárnuté při 20 °C využity na zkoušky čištění pomocí vatových tamponů napuštěných 0,1M roztoky chelatačních činidel po dobu 1 minuty. Filmy stárnuté při 40 °C byly využity na zkoušky čištění pomocí obkladů tvořených 1 g Arbocelu BC 200 a 6 ml 0,1M roztoků po dobu 10 minut. Filmy stárnuté při 60 °C a UV byly uschovány pro budoucí exprimenty. Vliv chelatačních roztoků byl sledován spektrofotometricky[4] na základě vypočtené změny celkové barevnosti ΔE^* v barevném prostoru CIELab.

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

ΔL^* – relativní posun na ose od černé k bílé
Δa^* – relativní posun na ose od zelené k červené
Δb^* – relativní posun na ose od žluté k modré

VÝSLEDKY

Rentgenová difrakční analýza (XRD) produktů interakce pigmentů s 0,1M a 0,05M roztoky chelatačních látek ukázala, že žádný z pigmentů neinteraguje s destilovanou vodou s výjimkou měděnky, která se ve vodě ve značné míře rozpouští. Kyselina citronová prokazatelně reaguje s kremžskou bělobou za vzniku citrátu olovnatého. Dále prokazatelně reaguje s měděnkou a žlutým okrem; u nich se produkty nicméně nepodařilo identifikovat na základě dostupných knihoven difraktogramů. Citrát sodný prokazatelně reaguje pouze s olovnatou bělobou za vzniku citrátu olovnatého a s měděnkou, u níž se opět nepodařilo produkt identifikovat. Citrát monoamonný (pH = 4,02) reaguje se všemi anorganickými pigmenty; u olovnatých pigmentů lze očekávat citráty olovnaté, u ostatních pigmentů se opět nepodařilo produkt reakce identifikovat. Citráty diamonný (pH = 5,5) a triamonný (pH = 7,12) reagují s miniem, měděnkou a žlutým okrem; u minia lze očekávat vznik citrátů olovnatých, u měděnky byl v obou případech identifikován bis(citrato)tetraaminměďnatý komplex. Kyselina jantarová stejně jako sukcinát monoamonný (pH = 4,9) prokazatelně reaguje s olovnatou bělobou a miniem za vzniku sukcinátu olovnatého, produkt reakce s neapolskou žlutí se nepodařilo identifikovat. Produktem reakce kyseliny jantarové s měděnkou byl identifikován v obou případech sukcinát měďnatý. Sukcinát diamonný reagoval pouze s miniem a měděnkou za vzniku sukcinátu olovnatého a měďnatého. Diamonná i triamonná sůl NTA (pH = 6,18 a pH = 10) reagují se všemi pigmenty obsahujícími kovový iont, bohužel ani v jednom případě se reakční produkt nepodařilo identifikovat. Disodná sůl EDTA (pH = 4,41) reaguje se všemi olovnatými pigmenty s výjimkou chromové žluti a s měděnkou;

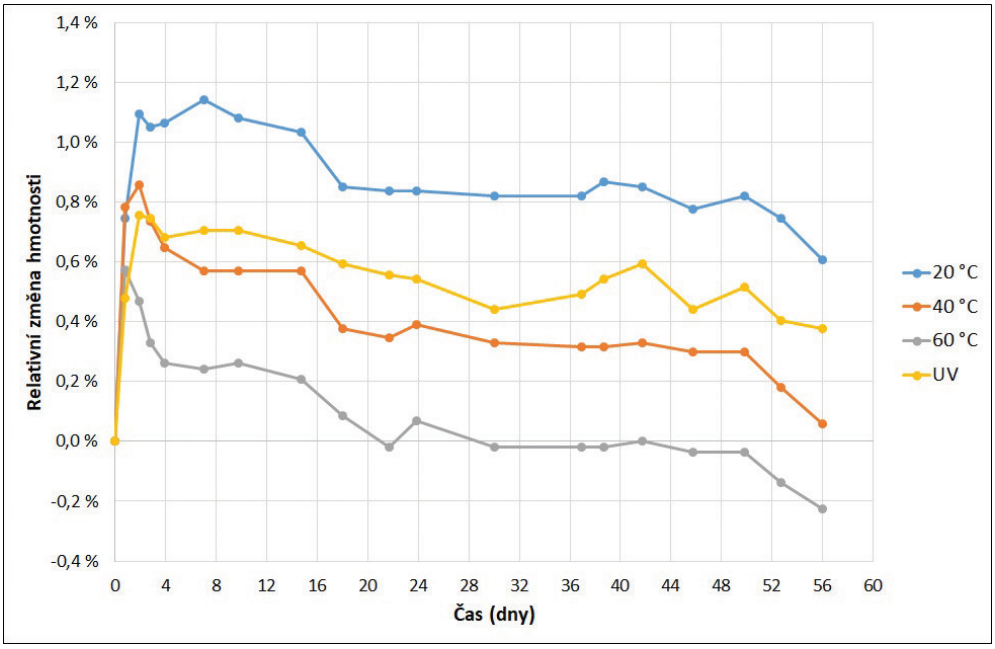


Graf 1 Chronogravimetrické křivky lněného oleje při různých podmínkách stárnutí (20 °C, 40 °C, 60 °C, UV)
Chronogravimetric curves of linseed oil in different aging conditions (20 °C, 40 °C, 60 °C, UV)

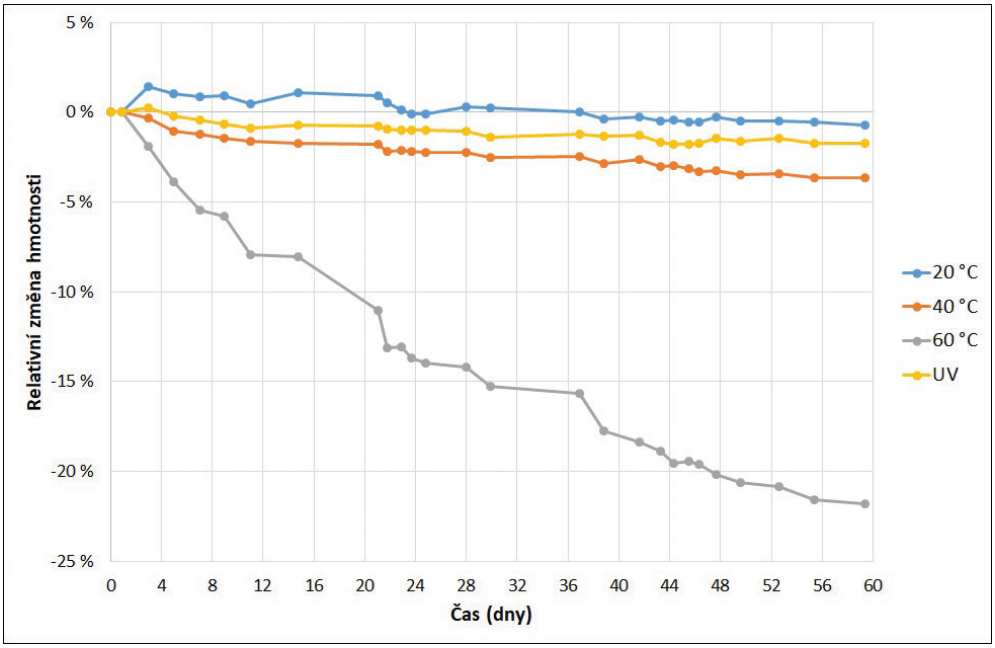
v případě olovnaté běloby a neapolské žluti byla identifikována olovnatá sůl EDTA. Diamonná a triamonná sůl EDTA (pH = 4,62 a pH = 8,2) reagují se všemi pigmenty obsahujícími kovový iont, nicméně se podařilo identifikovat pouze produkty reakcí s olovnatou bělobou, miniem a chromovou žlutí jako olovnaté soli EDTA. Roztok amoniaku reagoval pouze s měděnkou za vzniku hydratovaného alkalického octanu měďnatého. Pigment red 112 (současná náhražka alizarinu) ani kraplak nereagovaly dle předpokladů s žádným z chelatačních činidel. U indiga nelze objektivně posoudit vliv chelatačních roztoků, jelikož pigment obsahoval v destilované vodě rozpustnou složku, kterou se nepodařilo identifikovat a která se objevila ve všech analýzách.

Před samotným měřením chronogravimetrických křivek olejových barev byla měřena chronogravimetrická křivka samotného lněného oleje při různých podmínkách stárnutí (graf 1). Z výsledků měření je patrné, že lněný olej nejrychleji síťuje při vyšší teplotě nebo při expozici UV záření. Zde je patrné, že při použití UV záření dochází k vyššímu nárůstu hmotnosti, což nasvědčuje většímu množství síťovacích reakcí a zároveň je pokles po dosažení maxima minimální, takže zde rychle nastává rovnováha mezi síťovacími a degradačními reakcemi. Celkově nejvyššího přírůstku relativní hmotnosti dosáhl lněný olej stárnutý při 20 °C, u kterého síťování započalo až po 40 dnech, ale po dosažení maxima nedošlo téměř žádnému poklesu hmotnosti. Z tohoto důvodu se jeví jako nejlepší varianta stárnutí vzorků olejové barvy na bázi lněného oleje při pokojové teplotě, případně síťováním pod UV lampou, kdy dochází k minimálnímu tepelnému namáhání a akceleraci degradačních reakcí.

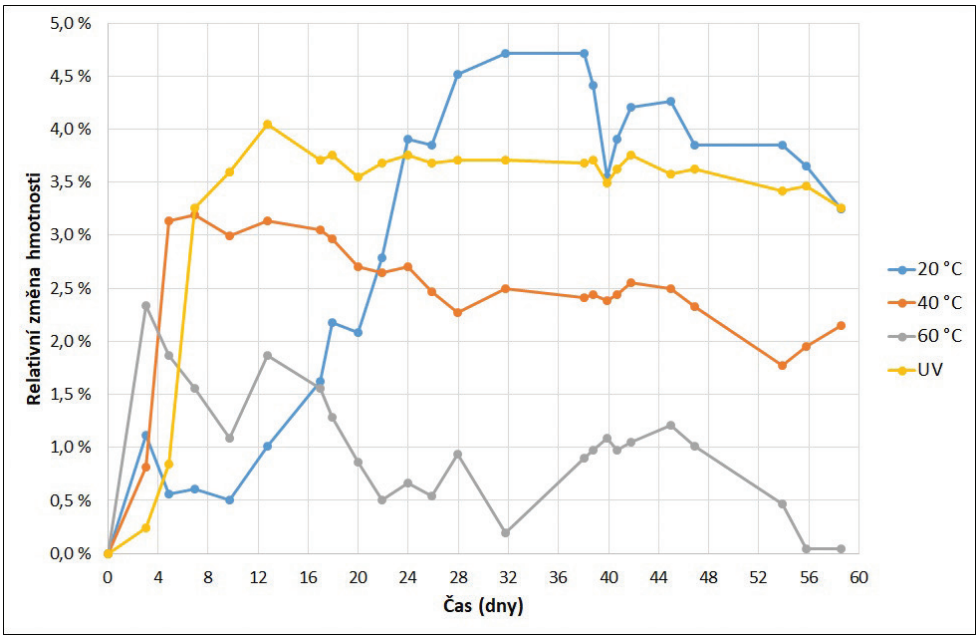
Stejným způsobem byly měřeny též chronogravimetrické křivky všech filmů olejových barev. U téměř všech olovnatých pigmentů, žlutého okru a viridiánové zeleně a Coelinovy modři došlo během prvních 48 hodin při všech podmínkách k dosažení maximální relativní hmotnosti, což odpovídá tomu, že olovnaté pigmenty a olovnaté sloučeniny byly obecně využívány jako tzv. sikativa, tedy urychlovače tuhnutí. Stejně jako u samotného lněného oleje i zde došlo při stárnutí při 20 °C k největšímu přírůstku relativní hmotnosti, a dokonce ve stejném čase jako při použití UV světla. Přítomnost olovnatých sloučenin zde též urychluje degradační reakce.



Graf 2 *Chronogravimetrické křivky neapolské žluti při různých podmínkách stárnutí (20 °C, 40 °C, 60 °C, UV)*
Chronogravimetric curves of Naples yellow in different aging conditions (20 °C, 40 °C, 60 °C, UV)



Graf 3 *Chronogravimetrické křivky měděnky / Chronogravimetric curves of copper pigment*



Graf 4 *Chronogravimetrické křivky pigmentu red 112 při různých podmínkách stárnutí (20 °C, 40 °C, 60 °C, UV)*
Chronogravimetric curves of red 112 pigment in different aging conditions (20 °C, 40 °C, 60 °C, UV)

Tab. 1 *Změna celkové barevnosti ΔE* filmů olejové barvy po zkoušce čištění vatovými tampony / Change in overall color ΔE* of oil paint films after cleaning test with cotton swabs*

	olovnatá běloba	minium	chromová žluť	měděnka	Coelinova modř	viridánová zeleň	žlutý okr	krapplak	pigment red 112	indigo
destilovaná voda	2,19	0,82	0,16	0,79	1,62	1,12	0,1	1,56	0,29	1,2
kyselina citronová pH = 1,96	2,29	1,7	1,83	1,33	0,62	1,47	0,86	0,99	0,57	0,14
citrát sodný pH = 3,58	2,26	2,77	2,32	1,1	0,46	1,52	1,07	0,68	1,18	0,25
citrát monoamonný pH = 4,02	2,26	4,11	2,22	1,03	0,81	1,68	1	1,09	0,93	0,25
citrát diamonný pH = 5,5	2,15	1,51	2,26	0,86	0,86	0,98	0,86	0,4	0,93	0,13
citrát triamonný pH = 7,12	2,67	2,37	1,21	0,81	1,44	1,56	1,23	0,44	2,18	0,25
kyselina jantarová pH = 2,42	2,19	1,52	1,27	1,6	0,94	1,45	1,24	0,74	1,46	0,14
sukcinát monoamonný pH = 4,9	1,96	1,43	1,25	0,91	0,95	1,23	1,07	0,96	0,71	0,17
sukcinát diamonný pH = 6,62	1,82	3,06	1,09	0,78	1,22	1,31	0,83	0,34	0,89	0,18
nitrilotriacetát diamonný pH = 6,18	2,32	1,5	0,97	1,4	1,08	1,03	1,08	0,35	0,16	0,18
nitrilotriacetát triamonný pH = 10	10,75	14,71	2,01	0,74	9,34	1,77	0,7	1,25	0,38	0,16
edetát disodný pH = 4,41	2,37	1,57	1,02	1,32	0,92	0,91	0,91	1,11	1,36	0,11
edetát diamonný pH = 4,62	3,05	1,47	1,65	0,57	1,14	0,8	1,29	1,27	1,24	0,27
edetát triamonný pH = 8,2	2,25	0,77	1,22	0,89	0,71	0,92	1,29	0,74	2,1	0,3
amoniak pH = 10,99	4,08	3,11	2,39	0,98	3,35	1,11	0,85	0,65	1,55	0,28

U měděnky (graf 3) začala hmotnost prudce klesat po umístění do sušárny předehřáté na 60 °C, na základě průběhu poklesu hmotnosti lze předpokládat rozklad pigmentu samotného. Ze zbylých chronogravimetrických křivek u měděnky je patrné, že tento pigment urychluje degradaci olejového pojiva, anebo pojivo samo pomáhá rozkladu pigmentu.
Chronogravimetrické křivky organických pigmentů (pigment red 112, Kraplak a Indigo) jsou svým průběhem nejvíce podobné průběhu stárnutí samotného olejového pojiva, oproti kterému zvyšování relativní hmotnosti začíná dříve, nejspíš kvůli menšímu množství lněného oleje aplikovaného v tenčí vrstvě. Nejlepším příkladem jsou chronogravimetrické křivky pigmentu red 112 (graf 4), proto není nutné křivky ostatních organických pigmentů uvádět.
Protože nelze jednoznačně určit, která změna barevnosti je významná, a která nikoliv, byly zvoleny tři intervaly ΔE^*:

- $\Delta E^* \leq 2$ – změna okem nepostřehnutelná,
- $2 < \Delta E^* \leq 5$ – zřejmá změna barevnosti,
- $\Delta E^* \geq 5$ – jiná barva.

Při vyhodnocování změn barevnosti je nutné si uvědomit, že tato analýza žádným způsobem nepostihuje případné rozpouštění pigmentů v roztocích, a tedy reakce, při kterých vznikají ve vodě rozpustné produkty. I v případě, že nedochází ke změně barevnosti, tak může docházet k významnému poškození barevné vrstvy.
Z výsledků zkoušek čištění filmů olejové barvy (tab. 1) je patrné, že změna barevnosti olovnaté běloby téměř ve všech případech přesahuje hodnotu $\Delta E^* = 2$. K extrémní změně barevnosti olovnaté běloby došlo pouze po použití roztoku $(NH_4)_3NTA$, kde změna barevnosti dosáhla hodnoty vyšší než 10. Velkou změnu barevnosti nelze přikládat pouze alkalickému prostředí, a tedy degradaci olejového pojiva, ale zejména chelatačnímu činidlu, což dokazuje i výsledek změny barevnosti po použití amoniaku. U barevné vrstvy s obsahem minia došlo ve většině případů pouze k nepostřehnutelné změně barevnosti. Největších změn barevnosti bylo dosaženo po použití citrátu monoamonného a stejně jako v případě olovnaté běloby $(NH_4)_3NTA$, kde byla změna barevnosti $\Delta E^* = 14{,}71$. Změna barevnosti u chromové žluti v žádném z případů nepřesáhla hodnotu $\Delta E^* = 2{,}5$.

Největší změny barevnosti u tohoto pigmentu byly zaznamenány u kyselých solí kyseliny citronové a potom u silně alkalických roztoků. U měděnky byly naměřeny okem nezaznamenatelné změny barevnosti. Coelinova modř ve všech případech jevila pouze minimální změny barevnosti kromě roztoku $(NH_4)_3NTA$, kde byla změna $\Delta E^* > 9$. Pigmenty viridiánová zeleň, žlutý okr i indigo svou barevnost téměř nezměnily v žádném z případů. Při provádění zkoušek čištění pomocí obkladů v některých případech docházelo k ulpívání Arbocelu® na povrchu filmů olejových barev, proto mohlo dojít k mírnému ovlivnění výsledků měření barevnosti. Stejně jako v případě vatových tamponů i po použití obkladů (tab. 2) byla olovnatá běloba téměř nejvíce náchylná k podstatným změnám barevnosti s výjimkou citrátů di- a triamonného, kyseliny jantarové a amonných solí NTA. Zde oproti použití vatových tamponů došlo k velmi výrazné změně barevnosti po použití edetátu disodného (chelaton 3). Pravděpodobně tento rozdíl bude způsobený délkou expozice chelatačního roztoku. V případě minia došlo k pouze minimální změně barevnosti ΔE^* v případě kyselých citrátů. Ke změně barevnosti došlo při použití kyseliny jantarové, její monoamonné soli a k největší změně došlo po použití $(NH_4)_3NTA$. Chromová žluť po použití téměř všech roztoků významně změnila barevnost, po použití $(NH_4)_3NTA$ opět došlo u tohoto pigmentu k největší změně barevnosti. Měděnka při testu čištění vatovými tampony změnila barevnost nepatrně po použití destilované vody, monosubstituovaných citrátů, sukcinátu diamonného a edetátu triamonného. K největším barevným změnám došlo při použití citrátů monoamonného, diamonného a amoniaku, a to s hodnotami celkové změny barevnosti $\Delta E^* > 5{,}5$. Vůbec největší změna barevnosti byla zaznamenána po expozici obkladu napuštěného $(NH_4)_3NTA$, tedy nitrilotriacetátem triamonným (pH 10). Největší změny celkové barevnosti byly zjištěny u Coelinovy modři, kdy se hodnota ΔE^* pohybovala vždy nad hodnotou 9,5 i v případě expozice v destilované vodě. Lze tedy předpokládat, že vypočtené změny celkové barevnosti byly způsobeny nejspíš adsorpcí vody v důsledku dlouhé expozice. Filmy obsahující viridianovou zeleň svou barevnost téměř nezměnily, kromě filmů vystavených působení roztoků $(NH_4)_3NTA$ a amoniaku. Žlutý okr významněji změnil svou barevnost po expozici roztoku citrátu triamonného, kyseliny jantarové, sukcinátu diamonného, $(NH_4)_3NTA$, edetátu diamonného a amoniaku. U kraplaku došlo k nejvyšším změnám celkové barevnosti přesahující hodnotu $\Delta E^* = 4$ pouze po expozici roztoku $(NH_4)_3NTA$, edetátu triamonnému. Pigment red 112 pouze mírně změnil barevnost po použití destilované vody, změnu lze přikládat navázání molekul vody na molekuly pigmentu. Indigo, stejně jako v případě testů čištění vatovými tampony, vykazovalo pouze zanedbatelné změny celkové barevnosti.

ZÁVĚR

V první fázi výzkumu byla zkoumána vzájemná reaktivita vybraných chelatačních činidel a pigmentů obsažených v olejových barvách. Ze získaných výsledků XRD analýzy je patrné, že přibližně polovina z provedených reakcí chelatačních roztoků s pigmenty obsahujícími kovový iont probíhá za současného vzniku rozpustného produktu, přestože se ve všech případech nepodařilo produkt reakce identifikovat (kvůli jeho amorfní struktuře po vysušení, příp. kvůli absenci příslušného difraktogramu v dostupných databázích). Čistě organické pigmenty dle očekávání nebyly nijak ovlivněny přítomností chelatačního činidla, protože v těchto sloučeninách není žádný iont, který by mohl být převeden do komplexu. Chronogravimetrická měření ukázala na markantní vliv pigmentů na síťování lněného oleje za různých podmínek; potvrdil se vliv olovnatých pigmentů na rychlost síťování. V druhé fázi experimentu byla chelatační činidla aplikována pomocí dvou vybraných metod čištění. Z výsledků měření celkové barevné diference po aplikaci pomocí vatových tamponů je patrné, že použití vybraných chelatačních roztoků v dostatečně malé koncentraci není pro olejomalby s kompaktním povrchem škodlivé. Obdobné výsledky získané pro sadu čištěnou pomocí obkladů ukazují na větší změny celkové barevnosti, a to zejména kvůli delšímu aplikačnímu času, který by proto bylo vhodné dále významně zkrátit. Další výzkum by se měl zaměřit na možnosti odstraňování nečistot, které můžeme najít na povrchu historických maleb pomocí chelatačních činidel. Dále by mělo být ověřeno, zda roztoky chelatačních činidel a jejich rezidua v krakelách po nedokonalém odstranění nemohou dlouhodoběji negativně působit na barevnou vrstvu a tím umělecká díla vážně poškodit.

POZNÁMKY

1 Na XRD analýzu byl použit difraktometr PANanalytical X'Pert PRO.

2 Poměry pigment : olej : olovnatá běloba 3 : 1, minium 3 : 1, měděnka 3 : 1, Coelinová modř 3 : 1, okr žlutý 3 : 1, kraplak 3 : 1, neapolská žluť 2 : 1, indigo 2 : 1, viridiánová zeleň 2 : 1, chromová žluť 2 : 1, pigment red 112 1 : 1.

3 UV žárovka BeamZ UV, 25 W, 320–400 nm.

4 Barevnost byla měřena pomocí přenosného spektrofotometru Minolta CM-700d s aperturou o průměru 8 mm.

Tab. 2 Změna celkové barevnosti ΔE filmů olejové barvy po zkoušce čištění obklady / Change in total color ΔE* of oil paint films after cleaning test with poultices*

	olovnatá běloba	minium	chromová žluť	měděnka	Coelinova modř	viridánová zeleň	žlutý okr	krapplak	pigment red 112	indigo
destilovaná voda	2,02	2,16	0,16	2,16	10,90	0,88	0,49	2,24	2,48	1,04
kyselina citronová pH = 1,96	2,03	3,78	2,11	1,97	11,37	0,92	0,95	1,26	0,99	0,55
citrát sodný pH = 3,58	2,03	1,06	2,46	1,15	11,25	1,2	0,96	1,57	0,68	0,54
citrát monoamonný pH = 4,02	2,01	1,18	2,85	6,01	11,01	1,14	1,9	1,48	1,09	0,57
citrát diamonný pH = 5,5	1,68	0,79	2,9	5,55	11,17	0,84	0,77	1,66	0,4	0,63
citrát triamonný pH = 7,12	1,88	4,15	3,02	2,58	11,41	1,28	2,48	2,99	0,44	0,3
kyselina jantarová pH = 2,42	2,16	8,24	1,8	2,33	10,79	0,84	3,85	2,02	0,74	0,27
sukcinát monoamonný pH = 4,9	2,02	5,57	1,55	0,71	9,84	0,94	1,22	1,81	0,96	0,72
sukcinát diamonný pH = 6,62	1,93	2,76	2,92	2,42	10,47	1,11	2,64	1,92	0,34	0,48
nitrilotriacetát diamonný pH = 6,18	1,74	0,79	2,41	3,27	11,25	0,8	1,84	2,42	0,35	1,55
nitrilotriacetát triamonný pH = 10	6,18	10,61	7,88	18,12	11,15	7,26	2,6	4,05	1,25	0,49
edetát disodný pH = 4,41	2,15	2,78	4,85	2,01	10,35	0,88	1,17	2,74	1,11	0,3
edetát diamonný pH = 4,62	4,88	2,96	2	1,82	10,54	1,79	4,16	3,82	1,27	0,08
edetát triamonný pH = 8,2	2,21	2,79	2,61	1,12	9,70	0,86	1,06	4,01	0,74	0,3
amoniak pH = 10,99	3,61	2,44	2,99	5,36	11,14	3,61	2,99	1,99	0,65	0,19

LITERATURA

- ADLER, S. – EATON, L. Chelating agents in wet cleaning. *Textile Group Postprints*. American institute for conservation, 1995, **5**, 69–78.
- BURNSTOCK, A. – VAN DEN BERG, K. A Pilot Study for the Effects of Tri-ammonium Citrate solutions Used for Surface Cleaning Paintings. In: *Postprints of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works: Paintings Speciality Group*. Washington DC: American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 2005, s. 56–64. ISSN 1548-7814. Dostupné také z: https://www.culturalheritage.org/docs/default-source/periodicals/paintings--specialty-group-postprints-vol-17-2004.pdf?sfvrsn=10
- CARLYLE, L. – TOWNSEND, Y. H. – HACKNEY, S. Triammonium citrate: an investigation into its application for surface cleaning. *Dirt and pictures separated: papers given at a conference held jointly by UKIC and the Tate Gallery*. Tate, 1990, 44–48.
- CENTENO, S. A. – MAHON, D. The Chemistry of Aging in Oil Paintings: Metal Soaps and Visual Changes. *The Metropolitan Museum of Art Bulletin* [online]. 2009, **67**(1), 12–19 [cit. 14. 1. 2020]. Dostupné z: www.jstor.org/stable/40588562
- CRANN, J. The conservation treatment of a contemporary collaged sculpture by Jiří Kolář (1914–2002). *CeROArt* [online]. 2010, (1) [cit. 28. 3. 2023]. ISSN 1784-5092. Dostupné z: doi:10.4000/ceroart.1576
- CUSHMAN, M. – WOLBERS, R. A New Approach to Cleaning: Iron--Stained Marble Surfaces. *WAAC Newsletter*. 2007, **29**(2), 23–28.
- [on-line 1] Difference Between Complexing Agent and Chelating Agent. Difference Between.com [online]. c2010-2018, 15. 6. 2017 [cit. 29. 6. 2023]. Dostupné z: https://www.differencebetween.com/difference-between-complexing-agent-and-vs-chelating-agent/
- [on-line 3] Ethylenediaminetetraacetic acid. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 29. 3. 2023]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylenediaminetetraacetic_acid
- GERVAIS, C. – GRISSOM, C. A. – LITTLE, N. – WACHOWIAK, M. J. Cleaning Marble with Ammonium Citrate. *Studies in Conservation* [online]. 2013, **55**(3), 164–176 [cit. 28. 3. 2023]. ISSN 0039-3630. Dostupné z: doi:10.1179/sic.2010.55.3.164
- MORRISON, Rachel – BAGLEY-YOUNG, A. – BURNSTOCK, A. – VAN DEN BERG, K. J. – VAN KEULEN, H. An Investigation of Parameters for the Use of Citrate Solutions for Surface Cleaning Unvarnished Paintings. *Studies in Conservation* [online]. 2013, **52**(4), 255–270 [cit. 24. 3. 2023]. ISSN 0039-3630. Dostupné z: doi:10.1179/sic.2007.52.4.255
- [on-line 2] Nitrilotriacetic acid. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 29. 3. 2023]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrilotriacetic_acid
- REENA, R. – SINDHU, R. – ATHIYAMAN BALAKUMARAN, P. – PANDEY, A. – AWASTHI, M. K. – BINOD, P. Insight into citric acid: A versatile organic acid. *Fuel* [online]. 2022, **327** [cit. 24. 3. 2023]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2022.125181
- STAVROUDIS, CH. – DOHERTY, T. – WOLBERS, R. A New Approach to Cleaning I: Using Mixtures of Concentrated Stock Solutions and a Database to Arrive at an Optimal Aqueous Cleaning System. *WAAC Newsletter*. 2005, **27**(2), 17–28.
- TOWNSEND, J. H. Painting Techniques and Materials of Turner and Other British Artists 1775-1875. In: *Historical Painting Techniques, Materials, and Studio Practice: University of Linden, the Netherlands, 26– 29 June 1995*. United States of America: Getty Conservation Institute, 1995, s. 176–185. ISBN 0-89236-322-3.
- VAN LOOM, A. Color changes and chemical reactivity in seventeenth-century oil paintings. Amsterdam, 2008. Thesis. University of Amsterdam.
- WOLBERS, R. *Cleaning paited surfaces: Aqueous Methods*. 1. London: Archetype Publication, 2003. ISBN 1-873132-36-0.