

Průvodní zpráva k metodice „Metodika elektrolytických metod čištění kovů s využitím elektrolytu na bázi modifikovaných gelů“

(aktualizace dle upravené verze metodiky na základě připomínek oponentů)

Metodika vznikla na základě institucionální podpory dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Technického muzea v Brně, 2019 – 2023, pro oblast č. 2 „Konzervace“, dílčí cíl ad. 1) „Vyvinout a ověřit šetrné postupy čištění a stabilizace vybraných materiálů dominantně zastoupených ve smíšených muzejních sbírkách tj. kovů a jejich slitin s různou povrchovou úpravou a též předmětů z plastů, které představují zásadní fenomén sbírek z 20. století, kontrolovatelný cíl „Modifikovat chemické postupy čištění na bázi gelů s elektrochemickými metodami (aplikace elektrolytů ve formě gelů) na reprezentativním příkladu kovových povrchů ze sbírky TMB“.

Autorský kolektiv: Mgr. Karel Rapouch, Bc. Kateřina Hájková, Ing. Alena Selucká

I. Cíl metodiky

Cílem metodiky bylo vyvinout postup čištění kovových povrchů za využití různě modifikovaných gelů využitelných zejména pro konzervátorské aplikace in –situ a modifikovat chemické postupy čištění na bázi gelů s elektrochemickými metodami (aplikace elektrolytů ve formě gelů) na reprezentativním příkladu kovových povrchů.

Metodika předkládá výzkum gelů, z nichž lze připravit elektrolyt pro elektrolytické čištění kovových povrchů z hlediska jejich fyzikálně chemických vlastností a jejich kompatibility s chemikáliemi. Dále je v metodice zkoumána možnost použití gelových elektrolytů pro studium korozních produktů metodou polarizačních měření. Pro experimenty byly použity uměle patinované vzorky a vybrané reálné předměty.

Metodika má za cíl poskytnout jednoduchý návod pro konzervátory-restaurátory, jak nastavit vhodné podmínky pro lokální a šetrné očištění korozních produktů stříbra a mědi. A to tak, aby nedošlo k mechanickému poškození povrchu a ovlivnění okolních (zejména organických) materiálů u multimateriálových předmětů kulturní povahy. Skrze výzkum provedený v rámci metodiky jsou konzervátoři-restaurátoři seznámeni s možnostmi a limity použití jednotlivých gelů. Dále metodika předkládá konkrétní rady a doporučení pro tento způsob čištění.

II. Vlastní popis metodiky zahrnující souhrn doporučených praktik a postupů pro uživatele metodiky tak, aby tito uživatelé měli jistotu, že při jejím dodržení budou získané výsledky průkazné, opakovatelné a že se jich lze dovolat.

Metodika poskytuje návody a doporučení pro práci s gelovými elektrolyty a jejich využití při čištění povrchu kovových artefaktů.

Prezentovány jsou výsledky elektrolytického čištění pomocí gelového elektrolytu pro běžně se vyskytující korozní vrstvy na stříbře a mědi. Detailní popis aparatury a různých variant gelů a

parametrů pracovních podmínek slouží jako návod pro lokální a plošnou redukci korozních produktů. Dílčí kroky procesu čištění kovového povrchu jsou doplněny objasňujícími fotografiemi z aplikace aparatury a schématem čistící cely. Uvedeny jsou přehledové tabulky shrnující charakteristiky stříbrného a měděného materiálu včetně typu jejich nejběžnějších korozních produktů, v návaznosti na doporučené pracovní podmínky pro elektrolytickou redukci - výběr vhodného elektrolytu, nastavení elektrodového potenciálu a dobu čištění včetně s tím spojených rizik. Součástí metodiky jsou přílohy dokládající její experimentální ověření - výsledky průzkumu fyzikálních a chemických vlastností (sorpční vlastnosti, texturimetrie, pH) vybraných gelů (agarosa, agar, fytagel, želatina), postup přípravy a charakteristika uměle vytvořených korozních vrstev na stříbře a na mědi včetně měření polarizačních křivek a výběr vhodného elektrodového potenciálu pro redukci uvedených korozních produktů.

Doporučení v této metodice jsou zpracována tak, aby byla srozumitelná a pochopitelná pro všechny konzervátory-restaurátory předmětů kulturní povahy. Doporučení a návody předložené v metodice vychází z dlouhodobého vědeckého výzkumu s reprezentativním počtem vzorků, u kterých se jednalo jak o historické tak uměle připravené vzorky. I přes tuto skutečnost se stále jedná o doporučení, která musí být pro použití přizpůsobena konkrétnímu materiálu a potřebám ošetřovaného předmětu.

Vlastní text metodiky je součástí samostatné přílohy. Text je zpracován formou předtiskové úpravy s tím, že finální úprava a zalomení textu bude provedeno po zapracování připomínek vzešlých z procesu certifikace.

III. Srovnání „novosti“ postupů oproti původní metodice, případně jejich zdůvodnění, pokud se bude jednat o novou, neznámou metodiku a jejich srovnání s postupy v zahraničí

V rámci dostupných metodických pokynů a standardů neexistuje v českém ani anglickém jazyce ucelená certifikovaná metodika, která by se věnovala čištění kovů pomocí gelových elektrolytů. V rámci konzervování-restaurování je využití gelů jako prostředku pro čištění povrchů předmětů kulturní povahy stále poměrně inovativním přístupem. Jejich využití se již uplatnilo u maleb, předmětů z kamene či keramiky. Využití pro čištění kovů nebylo zatím příliš rozsáhle studováno a literatura věnující se tomuto tématu je velmi omezená. V případě elektrolytického čištění kovů pomocí gelových elektrolytů se jedná pouze o několik publikovaných zahraničních studií.

Předkládaná metodika implementuje, po kritické analýze, poznatky z uvedených dostupných zdrojů a rovněž zohledňuje věcné připomínky oponentů. Kombinace různých gelů a elektrolytů přináší zcela nové postupy čištění povrchů z mědi, stříbra a jejich slitin. Jednoznačný popis postupu elektrolytické metody čištění kovových artefaktů nebyl doposud publikován jak v zahraničí, tak i domácích zdrojích.

IV. Podrobný popis uplatnění metodiky v praxi

Metodika může sloužit jako nástroj při výběru vhodného způsobu čištění korozních produktů předmětů kulturní povahy vyrobených z mědi či stříbra. Poskytuje návody a doporučení pro práci s gelovými elektrolyty a jejich využití k čištění povrchových vrstev.

Metodika bude uplatněna formou jejího zveřejnění a zpřístupnění na webových stránkách Technického muzea v Brně, Metodického centra konzervace. V rámci této instituce budou též pokyny a doporučení uváděné v metodice implementovány v rámci péče o spravované předměty kulturní povahy a též

prezentovány formou školících a vzdělávacích aktivit pro vlastní zaměstnance i zájemce z řad dalších paměťových institucí. V této souvislosti je připraven workshop k elektrochemickým metodám v konzervátorské praxi pro specialisty sdružené v rámci Komise konzervátorů-restaurátorů Asociace muzeí a galerií ČR, který proběhne na podzim r. 2023 v Metodickém centru konzervace Technického muzea v Brně. Zároveň i toto pracoviště úzce spolupracuje při výuce studentů chemie konzervování-restaurování Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity v Brně, v rámci které jsou tyto pokročilé elektrochemické metody prezentovány.

V. Výčet konkrétních subjektů/skupin uživatelů, pro které je metodika určena

Metodika je určena zejména pro konzervátory-restaurátory, kteří postupy mohou uplatnit v rámci své praxe - tedy v rámci šetrných konzervátorsko-restaurátorských zásahů na předmětech kulturní povahy, které jsou založeny na vědeckých metodách. Metodika bude uplatněna nejenom při zkvalitnění postupů ošetření sbírkových předmětů (muzea, galerie a další sbírkotvorné instituce včetně památkové péče), ale i v oblasti zpracovávání archeologických nálezů (archeologické ústavy dalších výzkumných organizací např. AV ČR, NPÚ apod.). Dále nalezne metodika uplatnění při výuce studentů oborů technologie konzervování-restaurování a dalších příbuzných oborů péče o kulturní dědictví.

VI. Seznam použité související literatury

Metodika vychází kromě vlastního výzkumu z důkladné rešerše relevantní odborné literatury a dílčích studií. Jednotlivé normativní odkazy na tyto zdroje jsou uvedeny v samostatné části v závěru metodiky (viz Zdroje). Níže se nachází kompletní seznam všech použitých a citovaných zdrojů.

PARISI, E. I.; BONELLI, N.; CARETTI, E.; GIORGI, R.; INGO, G. M.; BAGLIONI, P. Film forming PVA-based cleaning systems for the removal of corrosion products from historical bronzes. In: Pure and Applied Chemistry [online]. De Gruyter, Vol. 90, no. 3, 2017, s. 507-522. Dostupné z: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/pac-2017-0204/html>

CARETTI, E.; BONINI, M.; DEI, L.; BERRIE, B. H.; ANGELOVA, L. V.; BAGLIONI, P.; WEISS, R. G. New Frontiers in Materials Science for Art Conservation: Responsive Gels and Beyond. In: Accounts of Chemical Research [online]. ACS, Vol. 43, No. 6, 2010, s. 751-760 [cit. 2022-11-07]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ar900282h>

CARETTI, E.; DEI, L.; WEISS, R. G.; BAGLIONI, P. A new class of gels for the conservation of painted surfaces. In: Journal of Cultural Heritage [online]. Vol. 9 (4), s. 386-393, 2008 [cit. 2022-11-08]. ISSN 1296-2074. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1296207408001209>

SCOTT, C. L. The use of agar as a solvent gel in objects conservation. In: Objects Specialty Group Postprints [online]. Washington: The American Institute for Conservation of Historic & Artistic Works, Vol. 19, s. 71-83, 2012 [cit. 2022-11-08]. Dostupné z: <http://resources.culturalheritage.org/wp-content/uploads/sites/8/2014/12/osg019-04.pdf>

SANSONETTI, A.; CASATI, M.; STRIOVÁ, J.; CANEVALI, C.; ANZANI, M.; RABBOLINI, A. A Cleaning Method Based on the Use of Agar Gels: New tests and perspectives. In: Materials Science [online], 2012 [cit. 2022-11-06]. Dostupné z: <https://www.semanticscholar.org/paper/A-CLEANING-METHOD-BASED-ON-THE-USE-OF-AGAR-GELS%3A-Sansonetti-Casati/59fa72f0ac889f75504612959bfe3e27e25700e1>

BARTOVSKÁ, L.; ŠIŠKOVÁ, M. Co je co v povrchové a koloidní chemii. In: e-learning.vscht.cz [online]. VŠCHT, 2005 [cit. 2023-02-14]. Dostupné z: https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/gel.html

RIEDO, Ch.; ROLLO, G.; CHIANTORE, O.; SCALARONE, D. Detection and Identification of Possible Gel Residues on the Surface of Paintings after Cleaning Treatments. In: *Heritage*, Vol. 4, s. 304-315, 2021.

STULIK, D.; MILLER, D.; KHANJIAN, H.; KHANDEKAR, N.; WOLBERS, R.; CARLSON, J.; PETERSEN, W. CH. Solvent Gels for the Cleaning of Works of Art: The Residue Question [online]. Los Angeles: Getty Publications, 2004 [cit. 2022-11-06]. ISBN 0-89236-759-8. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=G7vmQleOOzWC&printsec=frontcover&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false

BERTASA, M.; CANEVALI, C.; SANSONETTI, A.; LAZZARI, M.; MALADRINO, M.; SIMONUTTI, R.; SCALARONE, D. An in-depth study on the agar gel effectiveness for built heritage cleaning. In: *Journal of Cultural Heritage*. Vol. 47., 2020.

DUNCAN, T.T.; BERRIE, B. H.; WEISS, R.G. A Comparison between Gel and Swab Cleaning: Physical Changes to Delicate Surfaces. In ANGELOVA, L. V.; ORMSBY, B.; TOWNSEND, J. H.; WOLBERS, R., Eds. *Gels in the Conservation of Art*. Archetype Publications: London, s. 250–256, 2017.

GIRAUD, T.; GOMEZ, A.; LEMOINE, S.; CHARLENE, P.; RAIMON, A.; GUILMINOT, E. Use of gels for the cleaning of archaeological metals. Case study of silver-plated copper alloy coins. In: *Journal of Cultural Heritage*. Vol. 52, s. 78-83, 2021.

DUPKE, A.; RAIMON, A.; GUILMINOT, E. Nouvelles utilisations des gels à base d'agar pour nettoyage des métaux. In: CRBC – Cahier technique [online]. ARAAFU CRBC, N°26, 2020, s. 71-79 [cit. 2023-02-16]. Dostupné z: <http://araafu.com/wp-content/uploads/2020/05/1478.pdf>

WOLBERS, R. *Le nettoyage des surfaces peintes: Méthodes aqueuses*. Paris: Eyrolles, 2013.

FONTAINE, C.; LEMOINE, S.; PÉLE-MEZIANI CH.; GUILMINOT, E. The use of gels in localised dechlorination treatments of metallic cultural heritage objects. In: *Heritage Science* [online]. Vol 10 (117), 2022 [cit. 2022-11-04]. Dostupné z: <https://heritagesciencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/s40494-022-00752-z#Sec3>

LÉTRANGE, A.; HOURDET, D.; GUERRIER, J.; PONS, E. Comparison of three hydrogels for cleaning tarnished silver threads using electrochemical treatment. In ; ANGELOVA, L. V.; ORMSBY, B.; TOWNSEND, J.H.; WOLBERS, R., Eds. *Gels in the Conservation of Art*. Archetype Publications: London, s. 369-371, 2017.

GUERRIER, J. Étude et conservation-restauration de chaussures des 17e et 18e siècles, musée international de la chaussure, Romans : le nettoyage des filés d'argent ternis brodés sur soie : comparaison du gel d'agarose et de l'éponge PVA comme support poreux en vue d'une électrolyse locale sans immersion. Aubervilliers: Institut National du Patrimoine (INP) 2014.

HINDBORG, K.; HACKE, M.; CANOSA, E.; GOLFOMITSOU, S. Electrolytic cleaning of silver threads – Effects of electrolytes on the condition of silk. In *Transcending Boundaries: Integrated Approaches to Conservation*. ICOM-CC 19th Triennial Conference Preprints, Beijing, 17–21 May 2021, ed. J. Bridgland [online]. Paris: International Council of Museums [cit. 2022-11-03]. Dostupné z: https://www.academia.edu/48895970/Electrolytic_Cleaning_of_silver_threads_Effects_of_Electrolytes_on_the_condition_of_silk

DEGRIGNY, C.; JEANNERET, R.; WISCHARD, D.; BAUDIN, C.; BUSSY, G.; CARREL, H. A new electrolytic pencil for the local cleaning of silver tarnish. In: *Studies in Conservation* 61(3), s. 162–73, 2016.

CHELAZZI, D.; FRANTINI, E.; GIORGI, R.; MASTRANGELO, R. Gels for the Cleaning of Works of Art. In: *Gels and Other Soft Amorphous Solids* [online]. ACS Symposium Series, 2018, s. 291-314 [cit. 2023-02-06]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/326756234_Gels_for_the_Cleaning_of_Works_of_Art

PARISI, E. I.; BONELLI, N.; GIORGI, R.; INGO, G. M.; BAGLIONI, P. Development of an innovative film-forming cleaning system for the removal of corrosion products from copper alloy artifacts. In: *ICOM-CC 18th Triennial Conference Preprints, Copenhagen, 4–8 September 2017*, ed. J. Bridgland [online]. Paris: International Council of Museums, 2017 [cit. 2022-11-03]. Dostupné z: https://flore.unifi.it/retrieve/handle/2158/1107112/284700/0803_373_PARISI_ICOM-CC_2017.pdf

GUARAGNONE, T.; CASINI, A.; CHELAZZI, D.; GIORGI, R. PVA-based peelable films loaded with tetraethylenepentamine for the removal of corrosion products from bronze, In: *Applied Materials Today* [online]. 2020, Vol. 19, 100549 [cit. 2022-08-28]. ISSN 2352-9407. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352940719306699>

SMITH, S. S. Layer by layer: The removal of complex soiling on a collection of modern art bronzes using buffered pH-adjusted aqueous gels. In: *ANGELOVA, L. V.; ORMSBY, B.; TOWNSEND, J. H.; WOLBERS, R., Eds. Gels in the Conservation of Art*. Archetype Publications: London, s. 349–355, 2017.

PASSARETTI, A.; CUVILLIER, L.; SCIUTTO, G.; GUILMINOT, E.; JOSEPH, E. Biologically Derived Gels for the Cleaning of Historical and Artistic Metal Heritage. In: *Applied Sciences* [online]. Vol. 11., s. 3405, 2021 [cit. 2022-11-13]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/350813634_Biologically_Derived_Gels_for_the_Cleaning_of_Historical_and_Artistic_Metal_Heritage

DOMÉNECH-CARBÓ, A.; DOMÉNECH-CARBÓ, M. T.; CAPELO, S.; PASÍES, T.; MARTINÉZ-LÁZARO, I. Dating Archeological Copper/Bronze Artifacts by Using the Voltammetry of Microparticles. In: *Angewandte Chemie International Edition* 53, s. 9262-9266, 2014.

Canadian conservation institute, Application notes 9: Preventing and Treating the Dezincification of Brass – Canadian Conservation Institute, [online]. Dostupné z: <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/dezincification-brass.html>

VII. Seznam publikací, které přímo předcházely metodice a byly publikovány (pokud existují), případně výstupy z originální práce

SELUCKÁ, A.; FORET, L.; PELÍŠKOVÁ, R. Lokální čištění bronzových nálezů pomocí gelu. In: ŠTEFFL, J.; HENTŠCHOVÁ, R. (eds.): *Rašovice – hromadný nález z doby bronzové*. Most: Ústav archeologické památkové péče severovýchodních Čech, 2022, s. 39-43.

RAPOUCH, K.; SELUCKÁ, A.; LUKAS, J. Rekonzervace souboru denárů Boleslava II. In: *Fórum pro konzervátory-restaurátory 2020*, Technické muzeum v Brně, 2020, s. 3–5. ISBN 978-80-87896-81-5.

RAPOUCH, K.; BAŠTA, J.; SELUCKÁ, A.; MAZÍK, M.; MRÁZEK, M. Průzkum a konzervace vrtule z letadla Focke-Wulf 190 metodou elektrolytické redukce. In: *Fórum pro konzervátory-restaurátory 2017*. Technické muzeum v Brně, 2017, s. 100–104. ISBN 978-80-87896-44-0.

SELUCKÁ, A.; HOUSKA, I.; RAPOUCH, K.; MAZÍK, M.; PELÍŠKOVÁ, R. Elektrolytické čištění galvanických povlaků od korozních produktů. In: Čištění kovů. Technické muzeum v Brně, 2016, s. 85-95. ISBN 978-80-87896-37-2.

Za autorský kolektiv metodiky zpracovali:

*Mgr. Karel Rapouch
Bc. Kateřina Hájková
Ing. Alena Selucká*

V Brně, 23. 10. 2023