

Paweł Jakubowski

Fizyko-chemiczne metody oczyszczania malowideł ściennych

Ochrona Zabytków 50/3, 250-255

1997

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

FIZYKO-CHEMICZNE METODY OCZYSZCZANIA MALOWIDEŁ ŚCIENNYCH¹

Jedną z pierwszych czynności konserwatorskich przy obiekcie jest usunięcie substancji obcych, które go przysłaniają, czyli różnorodnych nawarstwień i naleciałości, zanieczyszczeń o charakterze organicznym oraz wykwitów soli.

Przystępując do oczyszczania malowidła ściennego konserwator spotyka się z różnymi problemami, które wynikają m.in. ze stanu zachowania malowidła, charakteru nawarstwień i ich adhezji do powierzchni oryginału oraz adhezji warstwy malarskiej do podłoża, itp. Istotny jest więc wybór najlepszej metody oczyszczania, tak aby usunąć substancję obcą, nie ingerując w strukturę malowidła.

Konserwator ma do wyboru wiele metod, które generalnie można podzielić na mechaniczne i fizyko-

chemiczne (przy użyciu cieczy). Oczyszczanie mechaniczne polega na stosowaniu sił, które rozrywają kontakt pomiędzy powierzchnią warstwy malarskiej a substancją przeznaczoną do usunięcia. Do metod tych zaliczamy odkurzanie, odłamywanie, ścieranie, złuszczenie i inne.

W odróżnieniu od działania mechanicznego, metody oczyszczania przy użyciu cieczy polegają na usuwaniu substancji obcej przez jej rozpuszczenie, czyli przejście ze stanu stałego do roztworu (działanie fizyczne) lub przez wywołanie z nią reakcji chemicznej. Oczyszczanie przy użyciu cieczy stosuje się jako metodę samodzielną lub częściej jako metodę wspomagającą działanie mechaniczne albo przy doczyszczaniu końcowym. Należy jednak pamiętać, że używanie cieczy, zwłaszcza wobec malowideł na tynku, stwarza niebezpieczeństwo wniknięcia rozpuszczonej substancji obcej w głąb struktury oryginału.

W konserwacji malowideł ściennych do oczyszczania przy użyciu cieczy stosuje się rozpuszczalniki organiczne, wodę i różnorodne roztwory wodne.

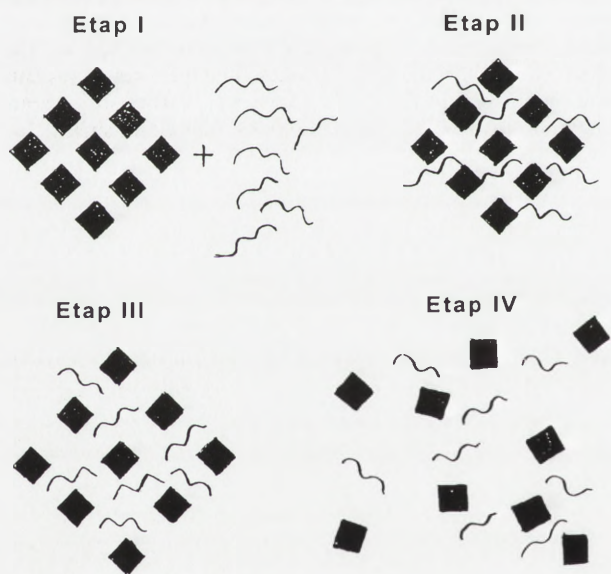
Rozpuszczalniki organiczne

Rozpuszczalniki organiczne posiadają zdolność do rozpuszczania pewnych ciał stałych tworząc mieszaniny chemiczne zwane roztworami. Samo rozpuszczanie jest zjawiskiem fizycznym, nie powodującym reakcji chemicznej między rozpuszczalnikiem a substancją rozpuszczaną. Po odparowaniu rozpuszczalnika substancja rozpuszczona wraca do swej pierwotnej postaci ciała stałego.

Kiedy na ciało stałe działamy rozpuszczalnikiem, energia kinetyczna cząsteczek powoduje, że cząsteczki cieczy wnikają pomiędzy cząsteczki ciała stałego, rozsuwają je osłabiając ich wzajemne oddziaływania i tworzą nowe oddziaływania pomiędzy cząsteczkami ciała stałego i cieczy (il. 1).

To zjawisko jest możliwe wówczas, gdy w ciele stałym i cieczy występuje ten sam typ oddziaływań międzycząsteczkowych (zgodnie z zasadą, że podobne rozpuszcza podobne). Ciała stałe o dużych cząsteczkach będą z trudnością przechodzić do roztworu, pozostając raczej w postaci napęczniałej masy żelu².

Znajomość oddziaływań międzycząsteczkowych (zwanymi również wiązaniami drugorzędowymi) jest



1. Proces powstawania roztworu (wg A. Moncrieff, G. Weaver)
 Etap I — cząsteczki ciała stałego + cząsteczki cieczy
 Etap II — cząsteczki cieczy wnikają między cząsteczki ciała stałego
 Etap III — cząsteczki cieczy powodują pęcznienie ciała stałego
 Etap IV — nieuporządkowane rozproszenie cząsteczek ciała stałego i cieczy — roztwór

1. The origin of the solution (acc. to: A. Moncrieff, G. Weaver)
 Stage one — molecules of solid + molecules of liquid
 Stage two — molecules of liquid penetrate in between molecules of solid
 Stage three — molecules of liquid cause the expansion of the solid
 Stage four — chaotic scattering of the molecules of solid and liquid — solution

1. Temat oczyszczania malowideł ściennych został szerzej opisany przez autora w pracy kwalifikacyjnej I stopnia w Katedrze Konserwacji i Restauracji oraz Techniki i Technologii Malarstwa Ściennego na Wydziale Konserwacji i Restauracji Dział Sztuki ASP w Warsza-

wie w roku 1996. Niniejszy artykuł opracowano na podstawie jednego z rozdziałów tej pracy.

2. L. Mora, P. Mora, P. Philippot, *Cleaning and Disinfection (w:) Conservation of Wall Paintings*, London 1984, s. 288.

pomocna w zrozumieniu mechanizmu rozpuszczania. Występują trzy rodzaje takich oddziaływań³.

Siły dipolowe występują między cząsteczkami o wiązaniach atomowych zawierających tlen. Cząsteczki te mają elektrony rozmieszczone w taki sposób, że atom tlenu jest słabo ujemny. Posiadają więc nierównomierne rozmieszczone ładunki elektryczne: dodatni na jednym końcu, ujemny na drugim i noszą nazwę dipoli elektrycznych. Cząsteczki dipolowe zachowują się podobnie do magnesów — przyciągają się przeciwnymi biegunami tworząc określony szyk. Substancje składające się z cząsteczek dipolowych nazywamy polarnymi, a te, które takich nie posiadają — niepolarnymi.

Specyficznym rodzajem wiązania dipolowego, wyróżnionym ze względu na znaczną siłę oddziaływania międzycząsteczkowego, jest tzw. **wiązanie wodorowe**, występujące w związkach posiadających zarówno tlen jak i wodór, w których atomem, z którego tlen odciąga elektron jest atom wodoru. Klasycznym przykładem jest tu woda. Taki układ, w którym występuje dipol tlen — wodór (tlen stanowi biegun ujemny) powoduje przyciąganie innych dipoli tego samego typu. Tworzy się regularny szyk, w którym atomy wodoru stanowią „pomosty” między atomami tlenu. Substancje zawierające w swojej strukturze wiązania wodorowe wykazują silną polarność i łatwo łączą się z wodą.

Trzecim rodzajem oddziaływań międzycząsteczkowych są **siły Van der Waalsa**. Są one najłabsze spośród omawianych i występują tylko między atomami i cząsteczkami znajdującymi się blisko siebie. Są to jedyne oddziaływania funkcjonujące pomiędzy cząsteczkami niepolarnymi, składającymi się tylko z atomów węgla i wodoru.

Poniżej przedstawiono przegląd najważniejszych grup związków organicznych, które w temperaturze pokojowej są cieczami i używane są jako rozpuszczalniki do celów konserwatorskich (do czyszczenia i usuwania starych powłok).

Węglowodory

Węglowodory znajdują zastosowanie w konserwacji jako rozpuszczalniki olejów, tłuszczów, wosków i niektórych żywic. Ich podstawową wadą jest łatwopalność.

Z punktu widzenia struktury chemicznej węglowodory dzielą się na alifatyczne, alicykliczne (cykliczne) i aromatyczne.

Chlorowęglowodory (chloropochodne węglowodórów)

Chlorowęglowodory są to związki powstałe w wyniku zastąpienia w cząsteczce węglowodoru atomu(ów)

wodoru atomem(ami) chloru. Siły przyciągania między cząsteczkami chlorowęglowodórów są bardzo słabe, a więc są one znacznie bardziej lotne niż węglowodory o podobnych ciężarach cząsteczkowych.

Chlorowęglowodory są dobrymi rozpuszczalnikami tłuszczów i mają tę ważną zaletę w porównaniu z węglowodarami o podobnej lotności (np. benzyna), że są niepalne, a przez to (z tego punktu widzenia) bezpieczniejsze. Niestety są to w większości związki toksyczne.

Alkohole

Grupą charakterystyczną dla alkoholi o ogólnym wzorze R-OH jest grupa wodorotlenowa OH, a obecność tlenu i wodoru w cząsteczce powoduje występowanie wiązań wodorowych. W związku z tym alkohole są substancjami polarnymi i mieszają się z wodą. Polarność alkoholu zależy od długości cząsteczki. W przypadku cząsteczek o długich łańcuchach węglowodorowych (część niepolarna) mieszalność z wodą jest ograniczona. Alkohole wyższe, o dłuższych i ciężkich cząsteczkach, z tendencją do zapętlania się, są bardziej lepkie i mniej lotne⁴.

Alkohole stosuje się głównie do rozpuszczania żywic naturalnych, rzadziej olejów, tłuszczów i wosków.

Ketony

Grupą charakterystyczną dla ketonów, o ogólnym schemacie strukturalnym R-CO-R (R — grupy węglowodorowe takie same lub różne), jest grupa karbonylowa C=O, dzięki której ketony są polarne. Ich polarność może być wyższa lub niższa w zależności od tego, jakie grupy węglowodorowe dołączone są do węgla grupy karbonylowej. Ponieważ w cząsteczkach ketonów atomy wodoru nie są bezpośrednio powiązane z atomami tlenu, nie występują między nimi wiązania wodorowe. Jednakże ujemnie naładowane atomy tlenu stanowią idealne miejsce do tworzenia się wiązań wodorowych z innymi typami cząsteczek⁵.

Podobnie jak w przypadku alkoholi, ketony mieszają się z wodą, najlepiej najprostszy z nich — aceton⁶. Aceton jest bardzo lotnym rozpuszczalnikiem i w przypadku oczyszczania cecha ta może być niepożądana. Należy wówczas użyć innego ketonu o wyższym ciężarze cząsteczkowym i wobec tego wolniejszym tempie parowania⁷.

Ketony są stosowane głównie do rozpuszczania utlenionych żywic naturalnych.

3. Tamże.

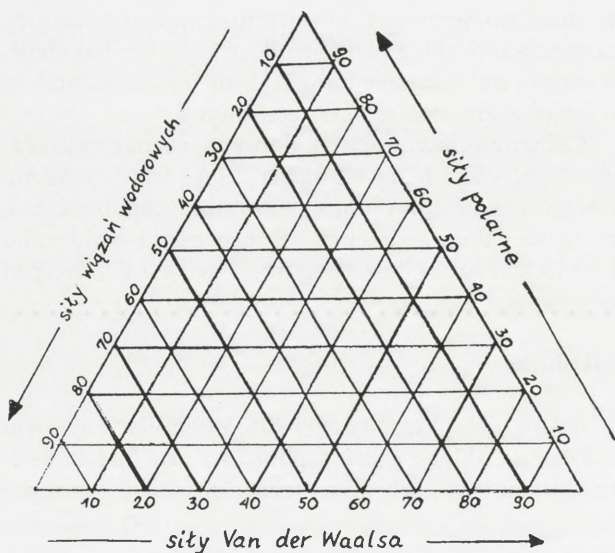
4. A. Moncrieff, G. Weaver, *Science for Conservators. Cleaning. Conservation Science Teaching Series*, vol. 2, Museums & Galleries Commission, London 1992, s. 68.

5. Tamże, s. 69.

6. Ponieważ aceton miesza się dobrze z wodą i odparowuje bardzo

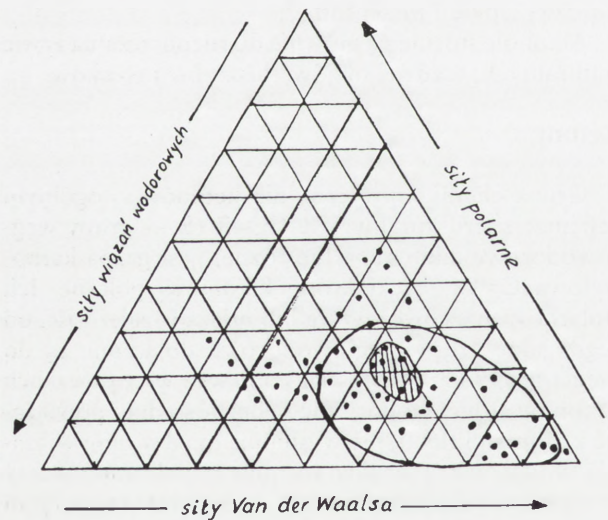
szybko, może być używany do przyspieszania odsuszania wody z wilgotnych obiektów — wg A. Moncrieff, G. Weaver, op. cit., s. 69.

7. Na przykład bardziej pożądanym rozpuszczalnikiem byłby alkohol diacetonowy, który odparowuje powoli i może tworzyć wiązania wodorowe przez swoją grupę -OH. Kombinacja grup alkoholo-



2. Trójkątny diagram rozpuszczalności (wg L. Mora, P. Mora, P. Philippot)

2. Triangular solubility diagram (acc. to : L. Mora, P. Mora, P. Philippot)



3. Przykład diagramu rozpuszczalności dla oleju lnianego (wg L. Mora, P. Mora, P. Philippot)

3. Example of the solubility diagram for linseed oil (acc. to : L. Mora, P. Mora, P. Philippot)

Etery

Etery są to związki o ogólnym schemacie R—O—R (R — tak jak w przypadku ketonów grupy węglowodorowe, jednakowe lub różne). Atom tlenu ładuje się ujemnie, lecz równomiernie rozłożone ładunki dodatnie powodują, że polarność cząsteczek jest bardzo słab-

ba. Z tego powodu etery są lotne i źle mieszają się z wodą, chociaż będą się w niej rozpuszczać w obecności niewielkiej ilości alkoholu.

Etery choć są dobrymi rozpuszczalnikami, z powodu szybkiego parowania nie nadają się do usuwania werniksów. Stosowane są czasem do szybkiego oczyszczania powierzchni wrażliwej na rozpuszczalniki, kiedy szybkie parowanie zapobiega ich penetracji. Zawsze muszą być używane z ostrożnością, ponieważ są łatwopalne. Mają właściwości anestetyczne. Powinny być stosowane pod wyciągiem⁸.

Estry

Ogólną formułą estrów jest wzór R—CO—OR. Estry nie tworzą wiązań wodorowych pomiędzy własnymi cząsteczkami, tworzą je natomiast z wodą. Są polarne i dobrze mieszają się z wodą. Ich lotność zależy od długości grup węglowodorowych — R⁹

Estry rozpuszczają utlenione żywice naturalne i niektóre żywice syntetyczne.

Oprócz wymienionych wyżej grup rozpuszczalników używa się wybiórczo rozpuszczalników z grup amin, amidów, alkoholi wielowodorotlenowych i związków heterocyklicznych.

Przy oczyszczaniu często stosuje się mieszaniny, co ma wiele zalet w porównaniu z użyciem poszczególnych rozpuszczalników. Odpowiednie dobranie składników mieszaniny wypośredkowuje i poszerza zakres ich działania. Pomaga również uzyskać większą kontrolę nad szybkością parowania, stopniem penetracji i toksycznością oraz palnością.

Trójkątny diagram rozpuszczalności J. P. Teasa¹⁰

W dobraniu odpowiedniego rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników do danej substancji pomocny jest trójkątny diagram rozpuszczalności (il. 2), gdzie względną siłę rozpuszczalności danej cieczy określa się za pomocą tzw. parametrów rozpuszczalności. Parametry te są związane z budową cząsteczek cieczy, a tym samym określają oddziaływanie jej na ciało stałe za pomocą sił Van der Waalsa, sił polarnych, sił wiązań wodorowych. Każdej cieczy odpowiada punkt na diagramie wyznaczony przez te trzy parametry sił (parametry podawane są w tabelach).

Dla każdej substancji, którą zamierzamy rozpuścić, można na diagramie (mając dane dotyczące znanych rozpuszczalników) zakreślić linią obszar, wewnątrz którego znajdują się punkty odpowiadające właściwym rozpuszczalnikom. Na zewnątrz zaś tego obszaru pozostaną punkty przypisane cieczom, które nie mają właściwości rozpuszczających dla danej substancji (il. 3).

lowej i ketonowej czyni ten związek dobrym rozpuszczalnikiem dla szerokiego wachlarza żywic — wg: A. Moncrieff, G. Weaver, op. cit., s. 70.

8. Tamże.

9. Tamże.

10. L. Mora, P. Mora, P. Philippot, *Triangular diagrams of solubility parameters* (w:) *Conservation of Wall Paintings*, London 1984, s. 339–341.

Woda

Woda jest ważnym środkiem w oczyszczaniu malarstwa ściennego. Może być stosowana w postaci czystej lub w roztworach jako rozpuszczalnik.

Polarność cząsteczek wody i jej zdolność do tworzenia wiązań wodorowych, pozwala wodzie rozpuszczać, zmiękczać lub powodować pęcznienie substancji organicznych, których cząsteczki zawierają grupy polarne (często $-OH$), np. polialkohol winylu, skrobia i wiele innych materiałów o strukturze organicznej. Silna polarność wody jest jednym z powodów, dla których może ona rozpuszczać sole, których nie tknie większość rozpuszczalników organicznych. Sole jako związki jonowe posiadają strukturę krystaliczną. Jest to układ regularnego sztyku jonów, w którym jony o jednym znaku otoczone są jonami o znaku przeciwnym. Działanie wody na sól (rozpuszczanie soli) polega na wnikaniu spolaryzowanych cząsteczek wody w jej strukturę krystaliczną, rozrywaniu wiązań międzycząsteczkowych wewnątrz kryształu i tworzeniu z uwolnionymi jonami, zarówno dodatnimi jak i ujemnymi, jonów uwodnionych¹¹.

Silne oddziaływanie międzycząsteczkowe wody przejawia się w jej właściwościach fizykochemicznych. Woda jest cieczą mało lotną, posiada wysokie napięcie powierzchniowe, jest lepka w porównaniu z eterem, acetonem i heksanem.

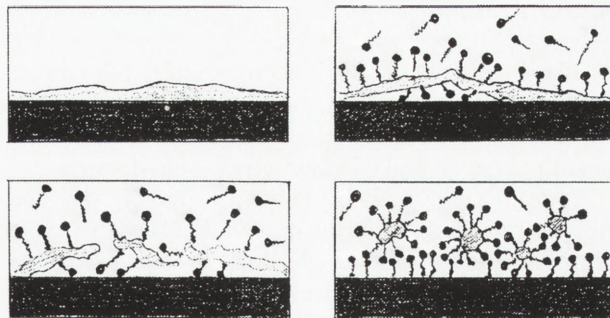
Ogólnie dostępna woda nigdy nie jest chemicznie czysta. Zawiera w mniejszym lub większym stopniu rozpuszczone związki mineralne ze skał, przez które przepływa. Woda pochodząca z obszarów wapiennych będzie miała znaczną zawartość rozpuszczonych w niej jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- . Taką wodę nazywamy twardą.

Do celów konserwatorskich oczyszcza się wodę przez destylację lub dejonizację.

Środki powierzchniowo czynne

Zalety wody jako rozpuszczalnika nie obejmują zdolności do rozpuszczania tłuszczów. Mydła i detergenty są dodatkami, które umożliwiają stosowanie wody jako rozpuszczalnika.

Środki powierzchniowo czynne są węglowodorami o długich łańcuchach, do których przyłączone są grupy polarne. Polarny koniec cząsteczki umożliwia im rozpuszczanie się w wodzie, a niepolarny (długi łańcuch węglowodorowy) rozpuszczanie tłuszczu. Cząsteczki tłuszczu łączą się z łańcuchem węglowodorowym siłami Van der Waalsa i są przenoszone do roz-



4. Kolejne fazy procesu, w którym środek powierzchniowo czynny zawarty w roztworze wodnym działa na zanieczyszczenie (wg A. Moncrieff, G. Weaver)

4. Successive stages of the process in which the surface active agent contained in the water solution acts upon the impurity (acc. to: A. Moncrieff, G. Weaver)

tworu. Takie działanie mydeł i detergentów na styku pomiędzy wodą a natłuszczoną powierzchnią tłumaczy nazwę środków powierzchniowo czynnych (il. 4).

Środki powierzchniowo czynne dzielą się na trzy klasy, zgodnie z charakterem ich grup polarnych¹². Są to detergenty anionowe, które niestety mogą reagować z materiałami wapiennymi tworząc rozpuszczalne mydła wapniowe lub wapniowo-magnezowe. Drugi rodzaj — detergenty kationowe — także nie mogą być stosowane, ponieważ są absorbowane przez materiały organiczne stosowane w malarstwie ściennym. Detergenty niejonowe posiadają polarny koniec cząsteczki, który nie jest całkowicie jonowy, niemniej jednak jest wystarczająco polarny, aby powodować rozpuszczanie w wodzie. Taki detergent może być stosowany przy usuwaniu brudu z powierzchni malowideł.

Detergenty dodaje się do wody tylko do określonego, bardzo niskiego stężenia (0,00001 — 0,03 mola/l). Powyżej tego stężenia, zwanego punktem CMC, właściwości detergencyjne roztworu już nie rosną¹³.

Po zabiegu oczyszczania wszelkie pozostałości detergentu należy dokładnie zmyć czystą wodą, gdyż trudno przewidzieć jak mogą one dalej, w przyszłości, reagować z warstwą malarską. Również dlatego, że brud związany z detergentem wniknie głębiej w warstwę malarską i może być potem trudniejszy do usunięcia niż był brud początkowy. Nie splukane dokładnie pozostałości detergentów mogą wzmoczyć tempo ponownego zabrudzenia obiektu. Aby zapobiec powtórnemu odkładaniu się brudu można dodawać do roztworów wodnych z detergentem karboksymetylocelulozę sodową¹⁴, która ma zdolność zawieszania brudu.

11. A. Moncrieff, G. Weaver, op. cit., s. 77.

12. L. Mora, P. Mora, P. Philippot, *Cleaning and Disinfection*, op. cit., s. 292.

13. R. Rogal, *Usuwanie pobiał z temperowych malowideł ściennych o pudrującej lub odpajającej się od podłoża warstwie malarskiej*,

„Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo” 1994, t. XXII, s. 104.

14. J. Ciabach, *Właściwości żywic sztucznych stosowanych w konserwacji zabytków*, Skrypty i teksty pomocnicze. UMK, Toruń 1992.

W odróżnieniu od działania rozpuszczalnika na ciało stałe, gdzie mamy do czynienia z działaniem fizycznym, stosowanie wodnych roztworów kwasów lub zasad polega na reakcji chemicznej — hydrolizie.

Podczas takiej reakcji powstają nowe związki chemiczne, trwałe po odparowaniu wody. Obecność wody jest tu konieczna, aby mogło dojść do hydrolizy. Przy oczyszczaniu malowideł wykorzystuje się wodne roztwory kwasów, które hydrolizują proteiny obecne w klejach i jajku, oraz wodne roztwory zasad, które hydrolizują substancje tłuszczowe (skuteczne do usuwania starych nawarstwień farb olejnych)¹⁵.

Jednakże stosowanie w konserwacji tych roztworów jest dość problematyczne, ponieważ oprócz substancji obcej, przeznaczonej do usunięcia, atakują one również materię oryginału. Niedopuszczalne jest używanie silnych kwasów, takich jak solny, azotowy, siarkowy itp., które powodują destrukcję malowidła, działając silnie na pigmenty, spoiwo, tynk wapienny. Na przykład kwas solny (HCl) reaguje z węglanem wapnia (CaCO_3) przekształcając go w łatwo rozpuszczalny, higroskopijny chlorek wapnia (CaCl_2). Niebezpieczne jest również stosowanie słabych, lotnych kwasów takich jak octowy, mrówkowy, węglowy¹⁶, choć nie aż tak jak kwasów mocnych. Na przykład kwas octowy CH_3COOH też reaguje z węglanem wapnia tworząc rozpuszczalny octan wapnia $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$.

Roztworów wodnych słabych kwasów używa się w wyjątkowych wypadkach i należy wówczas pamiętać o dokładnym splukaniu wodą. Niestety, w praktyce skuteczność takiego zabiegu jest zwykle nieduża. Trzeba pamiętać również, że o ile sam kwas czasem może być nieszkodliwy, to pozostałości produktów reakcji w strukturze malowidła mogą mieć działanie niszczące.

Raczej nie powinno się używać silnych zasad, takich jak wodorotlenek sodu (soda kaustyczna) czy wodorotlenek potasu, gdyż tworzą one sole, które wykrystalizowują w strukturze malowidła (nawet po dokładnym splukaniu). Można natomiast stosować słabszą, lotną zasadę amonową (w handlu 20–25% woda amoniakalna) oraz zachowujące się jak zasady organiczne pochodne amoniaku, takie jak: metyloamina, dwumetyloformamid (DMF), morfolina, pirydyna. Jednakże z uwagi na ich bardzo wysoką toksyczność należy stosować je bardzo ostrożnie.

Środki biologiczne działają na zasadzie katalizatorów, można więc je nazwać biokatalizatorami. Jak wiadomo katalizatory, także te naturalne, są substancjami, które umożliwiają przebieg lub przyspieszają tempo reakcji, same nie wchodząc w reakcje i nie zużywając się. Do grupy katalizatorów naturalnych należą enzymy. Są to substancje (pod względem chemicznym — białka proste lub złożone), których funkcją biologiczną jest katalizowanie reakcji chemicznych zachodzących w procesach życiowych — trawieniu pokarmów. Dla celów konserwatorskich przydatne mogą być enzymy biorące udział w trawieniu (rozkładzie) białek, takich jak kazeina i albumina, jako że te białka są odporne na działanie innych rozpuszczalników.

Działanie enzymu na białko polega na przyłączeniu na moment części białka, która to część odpada następnie od enzymu, a enzym w niezmienionej postaci chemicznej może działać dalej¹⁷.

Potoczne nazwy enzymów tworzone są przez dodanie końcówki *-aza* do nazwy substratu, które one wyłącznie rozkładają¹⁸. I tak np. enzymy działające na białka (plamy krwi, skazy pozostawione przez pleśnie, kazeina itp.) nazywają się proteinazami (peptydazami).

Praktyczne zastosowanie enzymów w konserwacji jest jeszcze mało zbadane. Obecnie prowadzone są badania nad wykorzystaniem kompozycji enzymatycznej — pankreatyny, w której skład wchodzi trypsyna, amylaza i lipaza¹⁹.

Trudności z wykorzystaniem enzymów do oczyszczania mogą pojawiać się wtedy, gdy w obiekcie oczyszczanym użyto materiałów organicznych, które mogą również zostać rozłożone przez enzymy, tym bardziej że dostępne w sprzedaży enzymy bywają mieszaninami, których poszczególne składniki mogą strawić więcej niż potrzeba²⁰.

Zastosowanie absorbentów

Oczyszczanie malowidła za pomocą wymienionych wyżej cieczy wiąże się z działaniem mechanicznym. Samo rozpuszczenie substancji obcej poprzez jej przejście do roztworu nie wystarczy do usunięcia jej z powierzchni malowidła. Następuje to dopiero podczas pocierania wacikiem, który zbiera rozpuszczoną substancję. Podczas tej czynności występuje zjawisko tarcia, mogące powodować ścieranie także warstwy oryginalnej. Aby tego uniknąć, zamiast pocierania wacikiem można stosować absorbenty. Wówczas rozpuszczone zanieczyszczenia zostaną pochłonięte przez absorbent i w ten sposób usunięte z powierzchni.

15. L. Mora, P. Mora, P. Philippot, *Cleaning and Disinfection*, op. cit., s. 291.

16. W wyniku działania kwasu węglowego na węglan wapnia (zawarty w tynku) powstaje łatwo rozpuszczalny w wodzie kwaśny węglan wapnia.

17. A. Moncrieff, G. Weaver, op. cit., s. 126.

18. *Słownik chemiczny*, praca zbiorowa pod red. J. Chodkowskiego, Warszawa 1982, s. 175.

19. R. Rogal, op. cit., s. 92.

20. A. Moncrieff, G. Weaver, op. cit., s. 126.

Absorbenty znajdują zastosowanie również przy odświeżeniu obiektów i ekstrakowaniu substancji znajdujących się głębiej w strukturze obiektu (np. wosk). Absorbentami mogą być materiały silnie kapilarne, takie jak: lignina, wata, papier, bibułka japońska, papiernicza masa celulozowa, a także chłonne żele organiczne otrzymane z metylocelulozy i gliny absorbujące — kaolin, sepiolit czy attapulgit²¹.

Zastosowanie nośników rozpuszczalników

Nośniki rozpuszczalników (zagęszczacze) stosuje się w przypadkach, gdy chcemy uniknąć spływania rozpuszczalnika w dół po ścianie lub jego penetracji w głąb warstwy malarskiej, albo gdy zależy nam na ograniczeniu lotności rozpuszczalnika lub precyzyjnym działaniu w miejscach wydzielonych.

Zagęszczacze te mają najczęściej konsystencję pasty. Otrzymuje się je z wosku pszczelego, parafiny i wosków mikrokryształicznych, które rozpuszczane są przez rozpuszczalniki organiczne do pożądanej konsystencji.

Obojętna chemicznie i bardzo delikatnie działająca jest emulsja wosku bielonego z wodą z dodatkiem emulgatora — stearynianu amonu²². Zaletą tej emulsji jest zdolność dyspergowania równocześnie wielu roz-

puszczalników, nawet takich, które nie mieszają się ze sobą, np. toluenu i amoniaku, działających niezależnie, usuwających równocześnie substancje białkowe i tłuszczowe. Należy wystrzegać się jednak dodawania zbyt dużej ilości rozpuszczalników do emulsji, gdyż spowoduje to rozdzielenie się jej i utratę pożądanej konsystencji, a tym samym pozbawienie cech zagęszczacza.

Inną emulsją stosowaną do usuwania nawarstwień olejnych jest wosk pszczeli z wodą amoniakalną zmieszane w temperaturze topnienia wosku. Ma ona odczyn alkaliczny, który można jeszcze wzmoczyć przez dodanie rozpuszczalnika alkalicznego.

Stosowanie wosków należy ograniczyć tylko do oczyszczania malowideł wykonanych w technice olejnej i tempery tłustej o gładkiej fakturze powierzchni, tam gdzie istnieje możliwość całkowitego usunięcia ich po zabiegu.

Przedstawione wyżej metody oczyszczania są w większości znane i stosowane przez konserwatorów. Natomiast często niedoceniana w praktyce konserwatorskiej jest wiedza o zjawiskach zachodzących w trakcie usuwania różnorodnych substancji obcych, która jest pomocna, aby świadomie wybierać najskuteczniejszą, a zarazem najbezpieczniejszą dla obiektu metodę oczyszczania.

21. L. Mora, P. Mora, P. Philippot, *Cleaning and Disinfection*, op. cit., s. 290, 291.

22. R. Bellucci, E. Buzegolli, M. Matteini, A. Moles, *Zastosowanie emulsji jako nośnika rozpuszczalników w zabiegu oczyszczania obrazów*, „Ochrona Zabytków” 1988, nr 4, s. 261–262.

Physico-chemical Methods of Cleaning Murals

The author presents methods of cleaning murals, and introduces a division into mechanical and liquid varieties. He explains the nature of the methods in question and concentrates on physico-chemical types. The article discusses the impact of organic solvents and characteristic groups of the latter as well as their application. The author advises how to choose suitable solvents and their mixtures by resorting

to the J. P. Teas triangular diagram. He subsequently examines the effect of water and water solutions such as detergents, acids, enzymes and alkalines upon the substance to be removed. Finally, he proposes the use of absorbents and solvent carriers as substances assisting in the process of cleaning.