



Sveučilište u Zagrebu
Akademija likovnih
umjetnosti

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AKADEMIJA LIKOVNIH UMJETNOSTI
ODSJEK ZA KONZERVIRANJE I RESTAURIRANJE UMJETNINA

ČIŠĆENJE
ŠTAFELAJNIH SLIKA
1. DIO

DOC. ART. BARBARA HORVAT KAVAZOVIĆ

NASTAVNI TEKST ZA PREDMETE

Konzerviranje i restauriranje štafelajnih slika 1 i

Konzerviranje i restauriranje štafelajnih slika 2

Zagreb, 2023.

Tekst pod nazivom *Čišćenje štafelajnih slika* pozitivno je ocijenjen (Klasa _____, urudžbeni broj _____) kao nastavni materijal za kolegije Konzerviranje i restauriranje štafelajnih slika 1 i Konzerviranje i restauriranje štafelajnih slika 2 na Integriranom sveučilišnom preddiplomskom i diplomskom studiju Konzerviranje i restauriranje umjetnina, smjer slikarstvo od strane povjerenstva u sastavu prof. mr. art. Tamara Ukrainčik, prof. mr. art. Suzana Damiani, doc. dr. sc. Domagoj Šatović, te se objavljuje na mrežnim stranicama Akademije likovnih umjetnosti Sveučilišta u Zagrebu za potrebe nastave.

PREDGOVOR

Nastavni materijal *Čišćenje štafelajnih slika 1. dio* namijenjen je studentima integriranog prijediplomskog i diplomskog sveučilišnog studija *Konzerviranje i restauriranje umjetnina* na Odsjeku za konzerviranje i restauriranje umjetnina (u nastavku OKIRU) na Akademiji likovnih umjetnosti u Zagrebu (u nastavku ALU). Materijal je vezan uz predmete *Konzerviranje i restauriranje štafelajnih slika 1* i *Konzerviranje i restauriranje štafelajnih slika 2*, te proizlazi iz silabusa, sadržaja i tema predmeta. Odnosi se na trenutno važeći i usvojeni silabus predmeta, doprinosi ciljevima predmeta i ishodima učenja na razini studijskog programa.

Prvi dio donosi sažeti presjek recentne stručne literature i izvora s temom čišćenja, te se pobliže bavi čišćenjem površinske nečistoće na hrvatskom jeziku. Pruža pregled povijesnih pristupa i suvremene prakse te sredstava i metoda korištenih pri postupku čišćenja. Uz teorijsku podlogu, prikazane su studije slučaja iz nastave i diplomskih radova na OKIRU, radi ilustriranja problematike čišćenja u realnim situacijama.

Silabus kolegija *Konzerviranje i restauriranje štafelajnih slika 1*

Bodovna vrijednost (ECTS) 10 (5+5)

Status predmeta: obvezni

Godina studija: 3. | Semestar: 5. i 6.

Sati mentorstva: 90 | Sati predavanja: 40 | Sati vježbi: 40 | Sati seminara: 10

Silabus kolegija *Konzerviranje i restauriranje štafelajnih slika 2*

Bodovna vrijednost (ECTS) 10 (5+5)

Status predmeta: obvezni

Godina studija: 4. | Semestar: 7. i 8.

Sati mentorstva: 180 | Sati predavanja: 20 | Sati vježbi: 30 | Sati seminara: 10

Nastavni materijal temelji se na i dopunjuje sljedeće sadržajne cjeline predmeta *Konzerviranje i restauriranje štafelajnih slika 1* i *Konzerviranje i restauriranje štafelajnih slika 2*:

Predavanja:

- Slikani sloj; vrste i uzroci oštećenja i njihova zaštita kroz povijest,
- Otapala u konzervatorsko-restauratorskoj struci,
- Čišćenje slika – moderni sustavi čišćenja slika - primjena gelova,
- Krakelire,
- Prikaz do sada provedenih programa/projekata konzervatorsko-restauratorskih radova na štafelajnim slikama u nastavi i diplomskim radovima na Odsjeku.

Vježbe:

- Probe topljivosti – reverzibilnost modernih i tradicionalnih ljepila/adheziva,
- Provođenje programa konzervatorsko-restauratorskih zahvata na slici, uz dokumentiranje procesa (foto, grafička i pisana) na objektu.

Tekst doprinosi postizanju ciljeva predmeta *Konzerviranje i restauriranje štafelajnih slika 1* i *Konzerviranje i restauriranje štafelajnih slika 2*, u kontekstu procesa čišćenja. Studenti će:

- nabrojati, definirati, objasniti i protumačiti etičke principe struke, te ih primijeniti i kritički prosuđivati prilikom donošenja odluka u konzervatorsko-restauratorskom postupku,
- primijeniti, definirati i objasniti pojmove te s razumijevanjem koristiti stručnu terminologiju,
- usvojiti znanja o različitim materijalima korištenima u konzervatorsko-restauratorsko postupku,
- usvojiti način dokumentiranja konzervatorsko-restauratorskog procesa na slici,
- ispitati i procijeniti stanje štafelajne slike te zaključiti o uzrocima promjena u svim slojevima slike,
- primijeniti pravila o osobnoj zaštiti te ispravno koristiti i rukovati materijalima korištenim prilikom restauriranja štafelajnih slika,
- klasificirati materijale korištene prilikom restauriranja štafelajnih slika, objasniti njihova svojstva, uspoređivati, odabrati i upotrebiti odgovarajući materijal za rješavanje problema,
- procijeniti stanje i zaključiti o uzrocima promjena i propadanja na štafelajnoj slici,
- planirati, dokumentirati i provoditi konzervatorsko-restauratorske postupke na štafelajnoj slici.

Ovaj nastavni tekst doprinosi stjecanju ishoda učenja, te specifičnih i općenitih kompetencija tijekom studija. Studenti će biti sposobni:

- prepoznati, imenovati i objasniti povijesne i suvremene konzervatorsko-restauratorske materijale i tehnike na štafelajnim slikama,
- definirati opća načela konzervatorsko-restauratorske etike,
- klasificirati i opisati suvremene restauratorske tehnike na štafelajnim slikama,
- objasniti, procijeniti, odabrati i upotrebiti povijesne i suvremene konzervatorsko-restauratorske materijale i tehnike na štafelajnim slikama,
- objasniti procese degradacije pojedinog stratigrafskog sloja štafelajne slike,
- formulirati plan konzervatorsko-restauratorskih postupaka,
- predložiti, izabrati i primijeniti optimalne metode u skladu s načelima konzervatorsko-restauratorske etike.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. ŠTO JE ČIŠĆENJE?	2
1.2. KRATKA POVIJEST ČIŠĆENJA SLIKA – PITANJE PATINE	2
1.1. PROCJENA STANJA SLIKE I DONOŠENJE ODLUKA	8
2. ZAŠTITA PRI RADU	10
2.1. OSOBNA ZAŠTITNA OPREMA	11
2.2. INSTRUMENTI I POMAGALA	13
2.3. HIGIJENA PROSTORA	15
3. VRSTE ČIŠĆENJA	16
3.1. MEHANIČKO ČIŠĆENJE	16
3.1.1. PRIBOR ZA MEHANIČKO ČIŠĆENJE	17
3.1.2. MATERIJALI ZA MEHANIČKO ČIŠĆENJE	19
3.2. KEMIJSKO ČIŠĆENJE	22
3.2.1. UKRATKO O DJELOVANJU OTAPALA NA ULJENU BOJU	23
3.2.2. UKRATKO O DJELOVANJU OTAPALA NA AKRILNU BOJU	24
3.3. MOKRO ČIŠĆENJE	24
3.4. SUHO ČIŠĆENJE	25
3.5. BESKONTAKTNO ČIŠĆENJE	26
3.5.1. VISOKOTLAČNO ČIŠĆENJE	26
3.5.2. SUHI LED I SUHI SNIJEG	27
3.5.3. LASER	28
4. REDOSLIJED ČIŠĆENJA	31
4.1. PROBE / TESTOVI ČIŠĆENJA	32
4.1.1. NA ŠTO PAZITI TIJEKOM ČIŠĆENJA?	35
5. ČIŠĆENJE POVRŠINSKE PRLJAVŠTINE	38
5.1. VODA I VODENI SUSTAVI	39
5.1.1. ČISTOĆA VODE	40
5.1.2. IONSKA KONCENTRACIJA	41
5.1.3. PH VODE	42
5.1.4. MJERENJE PH I PROVODLJIVOST POVRŠINE	43
5.2. PUFERI	46
5.3. TENZIDI	48
5.3.1. SAPUNI, SMOLNI SAPUNI I SAPUNI OD ŽUČI	52
5.4. EMULZIJE	55
5.5. MIKROEMULZIJE	56

5.6.	NANOMATERIJALI I NANOEMULZIJE	57
5.7.	KELACIJA, KELACIJSKI AGENSI, KELATORI	58
5.8.	ENZIMI	63
6.	ČIŠĆENJE POLEĐINE ŠTAFELAJNE SLIKE	65
6.1.	ČIŠĆENJE TKANOG NOSIOCA	65
6.2.	UKRATKO O ČIŠĆENJU ČVRSTIH NOSILACA	68
6.3.	PREVENTIVNA ZAŠTITA LICA I POLEĐINE	70
7.	STUDIJE SLUČAJA / CASE STUDIES	72
7.1.	MARKO ANTONINI, <i>PORTRET MONS. DR. GUSTAVA BARONA</i>, DIJECEZANSKI MUZEJ ZAGREB	72
7.2.	STANISLAV DOBRINA, <i>INTERIJER</i>, FUNDUS ALU ZAGREB	73
7.3.	NEPOZNATI AUTOR, <i>CJELIVAJUĆE IKONE</i>, CRKVA SV. OCA NIKOLAJA, MIKLUŠEVCI	74
7.4.	GABRIJEL JURKIĆ, <i>PEJZAŽ</i>, PRIVATNO VLASNIŠTVO, ZAGREB	76
8.	ZAKLJUČAK	79
9.	PRILOZI	81
10.	POPIS SLIKA	83
11.	IZVORI	86

1. UVOD

Od trenutka nastanka na površini i u strukturi slike započinju promjene koje su rezultat složenog međudjelovanja raznih čimbenika. Potrebno je uzeti u obzir da se pri izradi slike kao materijalnog objekta u blisku vezu dovodi mnogo nekompatibilnog materijala – proteinskih veziva, metalnih pigmentata, mineralnih i amorfnih punila, organskih smola, ulja i aditiva. Ti materijali razrjeđuju se otapalima, a njihovim hlapljenjem vežu se jedni za druge te za neki nosilac (često organskog podrijetla) koji je sklon promjenama pod djelovanjem okolinskih uvjeta i intrinzičnih sila. Fizičko-kemijski procesi (reakcije s plinovima iz zraka, oksidacija, relativna vlažnost, temperatura, svjetlost, biološko propadanje) potpomognuti povoljnim ili nepovoljnim smještajem u okolini ili promjenom okoline dovode do strukturalnih, materijalnih i optičkih promjena u sloju osnove, boje i laka, ali i na površini predmeta.

Uz ove produkte starenja i propadanja izvornog materijala na površini se još tijekom vremena talože (ili su nanoseni) prašina, prljavština, masnoća, čestice tla, naslage, nakupine, mrlje, čađa, soli, vlakna i pelud. Plijesni, spore i gljive, koje su u biti biološki materijal, također možemo smatrati prljavštinom, a na nakupljenoj prljavštini mogu pronaći uvjete za daljnji rast. Tijekom vremena prljavština će se akumulirati i promijeniti izgled slike zamućujući boje i zatupljujući sjaj laka. Tijekom duljeg vremena i kroz razne procese prljavština može stvoriti čvrste veze s podlogom što može otežati njeno uklanjanje, pogotovo ako slika nije lakirana. Kada uzmemo u obzir i naknadne čovjekove intervencije u svrhu poboljšavanja ili uklanjanja nekih od ovih promjena kroz nadoknade, preslike, retuš, opetovana lakiranja te druge vrste materijala poput ljepila, na slici možemo zateći više kategorija tvari, tj. slojeva koji udaljavaju promatrača od autorove umjetničke namjere i mogu snažno utjecati na estetski doživljaj umjetnine.



Slika 1.1. Sloj prašine i prljavštine na površini slike čini prikaz potpuno nečitkim

1.1. Što je čišćenje?

Čišćenje je zahvat koji se nekada izvodio isključivo iz estetskih razloga. Kako bi se postigao željeni dojam, donosio se subjektivan sud o razini i obujmu čišćenja bez razumijevanja onoga što se želi ukloniti, a još manje što se ne bi trebalo ili moglo ukloniti. I premda su se polemike na temu čišćenja vodile tijekom većeg dijela poznate povijesti, one su mahom bile ograničene na površinski, vizualni dojam slike, a i bile su vođene ukusima svoga doba. S današnjeg gledišta to je nepotpun i neispravan pristup.

U kontekstu konzervatorsko-restauratorskih postupaka čišćenje često nije nužan dio procesa očuvanja. Dok su mnogi zahvati koje izvodimo na slikama reverzibilni, odnosno mogu se sigurno i u visokom postotku ukloniti, čišćenje je ireverzibilan postupak. Dovodi do gubitka slojeva koji su dio povijesti predmeta, dokaz povijesnog trajanja objekta i ničime ih ne možemo nadomjestiti.

Danas se čišćenje definira kao uklanjanje onog što očigledno nije dio izvornika, tj. naknadnih slojeva koji predstavljaju prijetnju stabilnosti objekta, odvlače pozornost i navode na pogrešne zaključke o slici. Istovremeno poštujemo naknadne materijale koji ne pridonose propadanju, nastojimo očuvati slojeve koji nose neku vrijednost, a ne narušavaju cjelovitost objekta. To je smjer razmišljanja bliskiji današnjim principima i praksi. Postupak čišćenja povećava vjerodostojnost i mogućnosti interpretacije, a time i valorizacije umjetnine.

U povijesti restauriranja slika mnogo je primjera koji pokazuju kako je nepovratno uklonjen sloj koji je nosio određenu povijesnu vrijednost. Takvi su zahvati opravdavani imperativom vraćanja istinske prirode i izvornosti slike koja je bila skrivena ispod tamnih povijesnih slojeva – patine, ali su redovito popraćeni oštećivanjem izvornika. Suprotstavljanje takvim rutinskim postupcima čišćenja i inzistiranje na intrinzičnim vrijednostima patine kao sastavnog dijela slike obilježilo je stoljeća tijekom kojih su se formirali stavovi i principi koji su danas temelj konzervatorsko-restauratorske struke.

1.2. Kratka povijest čišćenja slika – pitanje patine

Dobra slika, kao i dobra violina – mora biti smeđa!

(Sir George Beaumont, 19. st.)

Patina, definirana kao promjena karakteristika površine predmeta (boje, teksture) do koje dolazi tijekom vremena starenjem predmeta, termin je koji se najčešće veže uz metal i metalne predmete. Rezultat je korozije metala zbog oksidacije i drugih kemijskih reakcija do kojih dolazi prirodno u okolini ili umjetno kako bi se metalni predmet zaštitio od utjecaja atmosferilija i iz

estetskih razloga.¹ Termin se koristi i kod drugih djela kulturne baštine: uporabnih predmeta, npr. namještaja, knjiga i etnografskih predmeta te umjetničkih djela, slika i skulptura. Patina na slikama prvenstveno se odnosi na tamnjenje i blagu diskoloraciju boje te starosne promjene u sloju laka (žućenje, oksidacijski procesi) premda ju mnogi izvori i autori različito interpretiraju. U daljnjem tekstu govorit će se o patini samo u kontekstu štafelajnih slika.

Procese starenja veziva boje i laka nećemo ovdje opširno obrađivati, no dovoljno je spomenuti kako život laka dijelimo u tri faze pri čemu već nakon pedeset godina od nastanka slike i njenog lakiranja može doći do optičkih promjena - žućenja, tamnjenja i drugih kemijskih procesa (Ukrainčik 2020: 29 - 30). Nije stoga neobično vidjeti da se prvi zahvati izvode unutar stotinu godina od nastanka slike što te slike čini relativno mladima i osjetljivima te je lako pretpostaviti da su prva oštećenja nastala upravo nakon tih ranih zahvata čišćenja.

Rasprave o čišćenju slika započinju još u antici. Plinije Stariji (1. st. n. e.) govori o slici grčkog slikara Aristida², u njegovo doba staroj oko tristo godina, koja je „uništena zbog neznanja slikara [kojem je povjerena na čišćenje]“ (Keck 1984). Ovo je jedan od ranijih zapisa koji svjedoči da je slikar unajmljen za čišćenje slike i jedan od prvih u kojem je isti okrivljen (moguće preuveličano) za „uništenje“ slike što je početak običaja koji se nastavljao tijekom stoljeća.

Jedan od prvih spomena patine u kontekstu slike datira iz 17. stoljeća. Filippo Baldinucci u svom pojmovniku umjetnosti *Vocabulario toscano dell'arte del Disegno* iz 1681. navodi sljedeće: „Izraz koji se primjenjuje za slike, nekad nazivan kožom, jest opće potamnjenje čiju pojavnost na slici uzrokuje vrijeme, što je ponekad oplemenjuje.“ (Kurz 1962; u Gritt 2013). Tamna je patina značila sklad, davala ujednačen ton, tj. optičku ravnotežu odnosima boja na slici te se smatrala pozitivnom karakteristikom slika starih majstora i činila ih vrjednijima nego kad su bile napravljene. Smatralo se da je sklad dobiven tamnjenjem laka dio autorove namjere. Njeno uklanjanje i pokazivanje izvorne svježine boja razbilo bi iluziju vremenosti. U takav stav uklapa se i predrasuda onog vremena da je najviša razina umjetnosti dosegnuta u renesansi i baroku te da novo vrijeme ne može ponuditi ništa bolje.

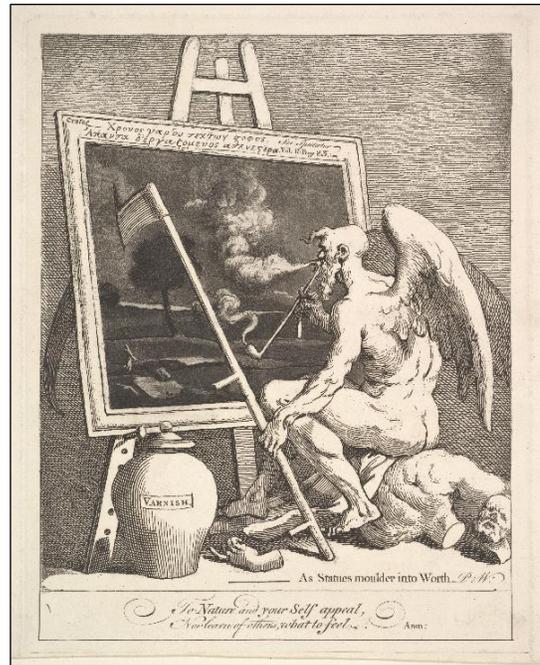
U 18. se stoljeću takav stav širi i ukorjenjuje u krugovima poznavalaca umjetnosti zbog razvoja tržišta umjetnina u Europi i zrele starosti slika starih majstora, stoga dolazi do još oštrije kritike čišćenja slika. Francesco Algarotti u pismu iz 1744. kritizira „moderan ukus“ zbog kojeg je „pod izlikom oživljavanja starih slika platnima Tintoretta i Tiziana učestalo uklonjeno njihovo jedinstvo i toliko dragocjena patina koja tako umješno ujedinjuje boje i čini ih toplima i profinjenima, koja sama po sebi može slici dati sklad i dostojanstvo starosti“ (Gritt 2013). Ovakav je stav rezultat sve većeg broja slučajeva oštećivanja slika uslijed čišćenja budući da su slikari odabrani za taj zadatak

¹https://www.alu.unizg.hr/alu/cms/upload/okiru/strucni_tekstovi/Domagoj_Satovic_Metalni_materijali_u_kipars_tvu.pdf, str. 20.

² Aristid (grčki Ἀριστείδης, Aristeídēs), grčki slikar(i) iz 4. st. p. n.e., podrijetlom iz Tebe.
<https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=3815>

bili suviše revni i imali premalo iskustva. Isti bi nerijetko na slikama ostavili svoj doprinos u vidu preslika i retuša. Slike su često „poboljšavane”, ispravljane, doslikavane i preslikavane u skladu s ukusom tog vremena. Spretniji i iskusniji umjetnici i umjetnički šegrti upošljavaju se kao stalne osobe zadužene za održavanje zbirki, a pojavljuju se i „patinatori”, majstori koji bi slike u zbirkama periodički osvježavali premazima različitih receptura na bazi bitumena, asfalta, kave ili duhanskog soka s ciljem postizanja instant-stoljetne patine, tzv. galerijskog tona (Hill Stoner 2005).

Smatra se da se u 18. stoljeću prvi put pojavljuje osoba koja je u potpunosti posvećena brizi, čišćenju i popravljaju starih slika - restaurator (Keck 1984). Osnivaju se i otvaraju za širu javnost prvi nacionalni muzeji i galerije. Intelektualci, umjetnici i ljubitelji umjetnosti sve se više uključuju u rasprave o brizi za značajna djela nacionalne i svjetske umjetnosti i očuvanju njihove stoljetne patine. U to se vrijeme u javnosti ukorjenjuje ideja da *Vrijeme* poboljšava i ublažava sirovost boja, slike starenjem dobivaju mekoću i sazrijevaju (Keck 1984) što se uklapa u *Zeitgeist* romantizma i širi Europom. Umjetnici poput Williama Hogartha zastupaju suprotan stav, stav o propadanju koje donosi vrijeme i aktivnijoj ulozi u brizi za slike starih majstora. Preuzimajući alegoriju Vremena kao starca, u svojoj grafici (slika 1.2.) prikazuje ga posjednutog na slomljenu skulpturu dok srpom probija platno i dimom lule potamnjuje sliku.



Slika 1.2. William Hogarth, *Time smoking a picture*, 1761., preuzeto s www.metmuseum.org

Nakon Francuske revolucije i otvaranja muzeja Louvre za javnost prve godine njegova rada obilježili su kontroverzni zahvati čišćenja slika i brojne javne rasprave pa se u sklopu muzeja osniva Vijeće za konzerviranje djela umjetnosti i znanosti što je početak takve prakse diljem Europe.

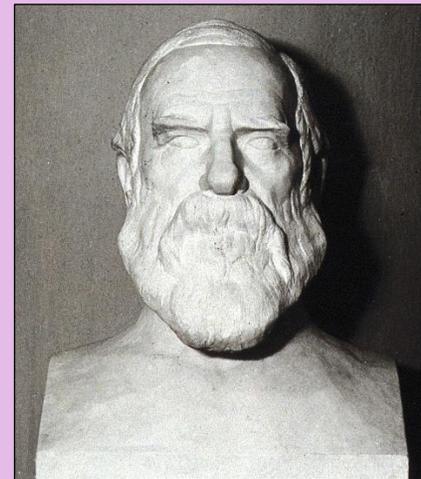
Rasprave ne jenjavaju ni u 19. stoljeću. Upravitelji i kustosi muzeja (često umjetnici, učenjaci i poznavatelji slikarske tehnologije) mijenjaju politiku lakiranja slika, te počinju uklanjati galerijski lak sa slika, na opću sablazan javnosti. To dovodi do simultanih kontroverzi u Nacionalnoj galeriji u Londonu, u pariškom Louvreu i u minhenskoj Pinakoteci sredinom 19. stoljeća.

Vrijedi spomenuti upravitelja Nacionalne galerije u Londonu Charlesa Eastlakea i restauratora Johna Seguiera, kustosa i restauratora u Louvreu Frederica Villota i njegovog restauratora Godefroyja koji su se našli na udaru nasilnih kritika i protesta javnosti, novinara i značajnih umjetnika. Kad se čitaju izvješća u kojima se navedene osobe očituju o optužbama, uočava se

visok stupanj razumijevanja materije i brige za izvornost i iznimne odgovornosti prema umjetničkom djelu i autoru (Keck 1984).

Devetnaesto je stoljeće doba napretka na svim razinama ljudske djelatnosti, a znanstvenici su sve skloniji fokus svog istraživanja okrenuti prema umjetničkim djelima. Michael Faraday od 1850. do 1853. provodi analitičke studije i studije propadanja u Nacionalnoj galeriji u Londonu, istražuje lakove, metode čišćenja i utjecaj londonske magle, dima ugljena i plinskog osvjetljenja na promjenu boje površinskih premaza. Tijekom svoje službe u École des Beaux-Arts u Parizu Louis Pasteur istražuje žućenje lakova (1863. - 1867.). Godine 1896. Wilhelm Röntgen otkriva x-zrake i prvi ih put koristi za snimanje slika. To je vrijeme razvoja znanosti i tehnologije te pomaka na području povijesnog i znanstvenog razumijevanja slikarskih tehnika i materijala i mehanizama propadanja i sve je jasniji stav da je suvremeno stanje slike potpuno različito od umjetnikove namjere te da patina, odnosno stoljetna prljavština, potamnjeni lak i preslike više skrivaju i zamagljuje nego doprinose.

Zanimljivo poglavlje u povijesti čišćenja štafelajnih slika je i primjena Pettenkoferove metode, osmišljene u Bavarskoj, tijekom javnih rasprava oko općeg stanja slika u nacionalnim muzejima. Metoda je hvaljena kao rješenje svih problema čišćenja, a institucije su morale osigurati pravo na korištenje patenta. Postupak uključuje izlaganje površine slike parama etanola i vode u posebno konstruiranoj komori, s ciljem regeneracije laka i veziva – etanolske pare želirale bi lak, a prisutne krakelire i zamagljenost ili bjelasanje ne bi više bili vidljivi. Nakon toga sliku bi se tretiralo kopaiva balzomom, čiji je negativan utjecaj na vezivo već tada bio poznat (Hill Stoner 2005). Do kraja 19. st. metoda se proširila Europom te privremeno zaustavila žučne rasprave o stanju slika u muzejima. Brojne slike u Njemačkoj, Engleskoj, Francuskoj i Italiji tretirane su ovom metodom, a početkom 20. stoljeća primjenjuje ju i na našim prostorima kemičar i restaurator Ferdo Goglia čiji su postupci naišli na kritiku hrvatskih intelektualaca i umjetnika. Postupak se u mnogim slučajevima morao ponavljati i modificirati, a negativne posljedice predugog izlaganja parama i slabe kontrole uočene su i opisane već u prvim desetljećima primjene. Tijekom 20. st. objavljene su studije koje su ukazale na mnogo veće promjene – deformacije laka i slikanog sloja uzrokovane bubrenjem organskih komponenti, migracija spojeva i umrežavanje, tj. stapanje granica između laka i veziva boje što danas izrazito otežava raslojavanje laka, lazura i slikanog sloja prilikom čišćenja.



Slika 1.3. Hans Theo Richter, *Max von Pettenkofer*, preuzeto s www.wellcomecollection.org

Max Joseph Von Pettenkofer (1818. – 1901.), njemački kemičar i higijeničar. Metodu koja nosi njegovo ime patentirao je 1863. godine kada je pozvan dati mišljenje o stanju slika Kraljevske zbirke u dvorcu Schleissheim kraj Münchena.

Zahvaljujući valu restauracija koje tijekom čitavog 19. st. nemilosrdno brišu povijesnu slojevitost spomenika i predmeta kulturne baštine, javlja se snažna struja konzervativnijeg pristupa temeljena na stavovima Johna Ruskina i Williama Morrisa. Na našem području austrijski povjesničar umjetnosti i filozof Alois Riegl u svom djelu *Moderni kult spomenika – njegova bit i nastanak* iz 1903. iznosi teoriju o tipovima spomenika i njihovim vrijednostima koje treba sagledati pri očuvanju. Naglašava da je ključna starosna vrijednost vidljiva u vremesnom izgledu spomenika, u znakovima propadanja i trajnih promjena koje vode do njegove polagane smrti.

Dok naš društveno i kulturno uvjetovan pogled na spomenik žudi za cjelovitim i novim te neminovno kvari našu percepciju povijesnosti, starosna vrijednost prihvaća propadanje i prirodne degradacijske procese pa vrednuje patinu kao nužnu karakteristiku protoka vremena. Time se Riegl suprotstavlja prevladavajućem estetizirajućem pristupu i stilskom jedinstvu pri zahvatima na spomenicima. Njegove postavke, premda osmišljene u kontekstu očuvanja arhitektonske baštine, utjecale su na opće stavove na području zaštite svih predmeta kulturne baštine te su postavile temelje Atenskoj povelji 1931. i Venecijanskoj povelji 1964. (Ahmer 2020).

Dvadeseto stoljeće nije bilo lišeno rasprava o čišćenju, a sporadični slučajevi upitnog čišćenja i kritike zahvata pojavljuju se diljem Europe. Zahvaljujući razvoju kemijske industrije, proizvodnji tenzida i pojavi komercijalnih sredstava za čišćenje, sapuni i deterdženti namijenjeni kućanstvima i industriji postupno se uvode u struku. Učinkovitost tih novih sredstava za čišćenje procjenjuje se u raznim studijama koje postavljaju temelj budućem znanstveno-istraživačkom radu u konzerviranju i restauriranju (Stavroudis et al. 2005).

U prvoj polovici 20. stoljeća u Europi i Sjevernoj Americi započinju s radom prvi muzejski laboratoriji i istraživački centri posvećeni proučavanju muzejskih zbirki i saniranju lošeg stanja muzejskih zbirki, prvenstveno slika. To je vrijeme formiranja pravnih i etičkih okvira struke, utemeljenja ključnih strukovnih udruženja i organizacija te održavanja međunarodnih skupova poput Međunarodne konferencije za proučavanje znanstvenih metoda ispitivanja i očuvanja umjetničkih djela koja je održana 1930. godine u Rimu. Ta je konferencija postavila temelje organizacijama poput IIC-a³ 1950. god., ICOMOS-a 1965. god. i ICOM-CC-a⁴ 1967. god. Utemeljuju se mnogi programi obuke i usvajaju se standardi prakse vezani za preventivnu zaštitu, dokumentaciju i etiku. Godine 1931. donesena je i „Atenska povelja za restauriranje povijesnih spomenika“. Na temelju zaključaka s rimskog simpozija pripremljen je i 1939. objavljen „Priručnik za konzerviranje slika“. Do sredine stoljeća osnivaju se mnogi studijski programi konzerviranja-restauriranja umjetničkih djela te instituti posvećeni proučavanju i zaštiti kulturne baštine, a istovremeno se razvijaju i standardi struke temeljeni na znanstvenim spoznajama. Unatoč ovim

³ Eng. *International Institute for Conservation of Historic and Artistic Heritage*, Međunarodni institut za konzerviranje-restauriranje povijesnih i umjetničkih djela

⁴ Eng. *International Council of Museums – Committee for Conservation*, Međunarodno vijeće muzeja – Komitet za konzerviranje

pomacima u ustroju struke Nacionalna galerija u Londonu sredinom je stoljeća ponovno u centru kontroverzi. Stoga je godine 1947. postavljena iznimna *Izložba očišćenih slika* na kojoj je predstavljeno 75 slika očišćenih tijekom prethodnog desetljeća. Uz slike izložena je iscrpna dokumentacija: zapisi, fotografije, grafički listovi u boji i dijagrami te slike znanstvenih uređaja korištenih u istraživanju i analizama. S obzirom na ondašnje mogućnosti i činjenicu da su prošle svega dvije godine od završetka Drugog svjetskog rata, ova je znamenita izložba bila prekretnica u percepciji konzervatorsko-restauratorske struke u široj javnosti. Doprinijela je pomicanju žarišta rasprave tamo gdje joj je mjesto – unutar krugova konzervatorsko-restauratorske struke koja se tijekom prethodnih desetljeća formirala i kodificirala konvencijama i poveljama vođena etičkim i profesionalnim standardima.

U nove se rasprave o patini šezdesetih godina 20. stoljeća uključuju najpoznatiji teoretičari restauratorske struke zauzimajući oprečna mišljenja – Cesare Brandi zastupa umjeren pristup i patinu naziva materijalnom akumulacijom povijesti na površini umjetničkog djela, a protagoniste minulih diskusija naziva „pobornicima radikalnog čišćenja“ dok Helmut Ruhemann patinu smatra smetnjom koju potamnjeni lak stvara na slici.

„Patina može dati šarm zgradi ili osrednjoj slici, no samo umanjuje kvalitetu one dobre. Ekvivalent slici prekrivenoj patinom ili žutim lakom, ma kako neznatni bili, nije skulptura s patinom, nego skulptura prekrivena s dovoljno blata da prikrije svoj pravi oblik.“ (Ruhemann 1963: 202).

Paul Philippot patinu prihvaća kao normalnu pojavu kod koje je tamni lak samo jedan dio njene kompleksne strukture te kaže:

„... patina i lak nam mogu poslužiti kao alati za postizanje ravnoteže najvjernije estetskom jedinstvu izvorne slike“.

Laura i Paolo Mora pružaju nov pogled na patinu kao zaseban fizički sloj uočljiv na uzorku (zidne) slike koja zahtijeva prilagođen pristup pri konzerviranju-restauriranju.

Konzervator i znanstvenik George Hedley krajem osamdesetih godina 20. stoljeća definira tri principa čišćenja iznesena tijekom povijesnih rasprava – potpuno, djelomično i selektivno čišćenje. Imena govore sama za sebe i odražavaju stav koji zastupa i Philippot – čišćenje slika treba biti prilagođeno individualnom slučaju, a prije donošenja odluke o obujmu čišćenja treba uzeti u obzir sve dostupne informacije.

Potpuno čišćenje pristup je pri kojem se potpuno uklanja sav lak sa slike i dolazi se do izvorne boje. Djelomično čišćenje temelji se na istanjivanju laka, tj. ujednačenom čišćenju dok na površini ne ostane tanak sloj žutog laka čime se poštuje tonski sklad među bojama i patina na slici. Selektivno čišćenje podrazumijeva različito čišćenje raznih dijelova slike. Negdje se lak uklanja u većoj mjeri, negdje se u većoj mjeri ostavlja, a cilj je postizanje ravnoteže pojedinih odnosa boja na slici.

U potpuno konzervativnom smislu postoji i četvrti princip – nikakvo čišćenje! Ono je opravdano u slučajevima kada čišćenje ne doprinosi očuvanju, valorizaciji i interpretaciji umjetničkog djela.

Potrebno je dodati da odluku o rasponu čišćenja rijetko donosi isključivo sam restaurator što je restaurator George L. Stout dobro ilustrirao metaforom o „stolcu s tri noge“. Odluka o svim zahvatima na slici, uključujući i čišćenje, rezultat je dogovora konzervatora-restauratora, znanstvenika i povjesničara umjetnosti (Hill Stoner 2005).

Krajem 20. st. pojam patine više nije kritičan ni ključan unutar stručnih rasprava jer dublje razumijevanje i preciznije definiranje materijala i procesa degradacije sve više istiskuje površne i nejasne definicije patine. Premda ne treba zanemariti važnost, ulogu i informacije koje nam povijesni slojevi mogu dati, suvremeni interdisciplinarni pristup konzerviranju-restauriranju slika koji uključuje dokumentaciju, prirodnoznanstvene analize i interpretiranje rezultata omogućuje nam razradu plana zahvata iskrojenog prema specifičnostima pojedine slike.

1.1. Procjena stanja slike i donošenje odluka

Zahvaljujući boljem razumijevanju mehanizama propadanja i učinaka našeg djelovanja, konzervatorima-restauratorima danas su dostupni brojni materijali kojima se čišćenje može izvoditi sigurno, selektivno, učinkovito i prilagoditi se od slučaja do slučaja. Čišćenje je složen proces koji nipošto ne treba podcjenjivati. Mora biti rezultat dogovora svih uključenih stručnjaka, ali sam restaurator često mora donositi odluke kako će postupiti tijekom rada.

Jedan od većih problema kod čišćenja je razlikovanje slojeva. Razlikujemo sljedeće slojeve koji sadrže važne informacije o povijesti umjetnine:

- **prljavština** (*soil, soiling*) – razlikujemo kasniju, akumuliranu tijekom pohrane i raniju, akumuliranu tijekom korištenja
- **sloj produkata propadanja** – sloj materijala koji je rezultat reakcije donjih slojeva s okolinom
- **sekundarni materijal** – svi materijali dodani tijekom životnog vijeka objekta
- **primarni materijal** – izvorni slojevi.

Odluka do koje razine čistimo mora biti rezultat razmatranja i prosudbe temeljene na svim dostupnim informacijama (svaki objekt slučaj je za sebe i tako ga treba tretirati). Kao što je ranije spomenuto, tu odluku ne donosi konzervator-restaurator na svoju ruku. Nužno je definirati razinu do koje se odlučujemo čistiti, pritom dobro odvagati razloge zašto čistimo, a moramo i biti svjesni koje povijesne dokaze uklanjamo ciljanim slojevima te da nikad ne možemo potpuno vratiti izvornost predmeta. Ukoliko se odlučimo za čišćenje, moramo postići ravnotežu između gubitka informacija koje pružaju uklanjani slojevi i poboljšanja stabilnosti predmeta i mogućnosti

istraživanja prikazane forme. Kad se odlučuje o cjelovitosti i načinu prezentacije umjetnine, najviše iskustva donosi konzervator-restaurator. (Caple 2000).

„Važno je da se priroda 'prljavštine' i način na koji su površina i unutrašnjost objekta izmijenjene tijekom vremena razumiju prije svakog pokušaja 'čišćenja' objekta.“ (Turner-Walker, 2012).

2. ZAŠTITA PRI RADU

Kako postupak čišćenja često uključuje primjenu organskih otapala i toksičnih tvari, sigurnost je ključna ne samo za sliku, već i za konzervatora-restauratora, radni prostor koji dijeli s drugim osobama te okoliš. Potrebno je držati se osnovnih principa zaštite pri radu s opasnim tvarima i otapalima, potrebno je poznavati piktograme opasnosti i toksikoloških mjera, no u ovom tekstu nećemo ulaziti dublje u ovo područje. Spomenut ćemo dva načina prevencije i zaštite tvari:

- pasivni (pridržavanje protokola pri primjeni toksičnih otapala i rukovanju njima te korištenje osobne i opće zaštitne opreme)
- aktivni (primjena alternativnih metoda i otapala kroz poduke).

Preporučuje se primjenjivati oba (Coladonato, 2018). Prilikom čišćenja konzervator-restaurator poslužit će se svim raspoloživim alatima kako bi postupak čišćenja prilagodio umjetnini te ga proveo sigurno i učinkovito. To uključuje organizaciju radnog prostora u kojem se radi s otapalima - nabavu i smještaj tehnički ispravnih instrumenata i uređaja, uvođenje i provođenje sigurnosnih postupaka u slučaju nezgode te vremensku organizaciju rada s opasnim tvarima. U prostoru gdje se koriste otapala važna je ispravna ventilacija, ispravno skladištenje otapala u ventiliranim, protupožarnim ormarima te priprema otapala u digestorima (slika 2.1.).



Slika 2.1. a, b i c Pasivni oblici zaštite prilikom rada s otapalima – ventilacija prostora (a), primjena osobne zaštitne opreme (b) i skladištenje otapala u kemijskim ormarima (c)

Pri samoj primjeni otapala, potrebno je definirati protokol radnji za svaku određenu tvar, prema njenim karakteristikama i mogućim rizicima za ljudsko zdravlje te ilustrirati sve piktogramima opasnosti.⁵ Odgovorno korištenje otapala uključuje ispravno pohranjivanje i odlaganje korištene ambalaže kako bi se smanjili rizici povezani s akutnim i kroničnim učincima izlaganja. Iskorišteni

⁵ Trenutno važeći piktogrami opasnosti neće u ovom tekstu biti opširnije obrađeni. Više informacija može se naći na stranicama Europske agencije za kemikalije (ECHA) <https://echa.europa.eu/hr/regulations/clp/clp-pictograms>

materijal i ambalažu potrebno je pohraniti u toksični otpad (klasifikacijom opasnih tvari određeno je čak 16 različitih vrsta spremnika u koje se pohranjuje toksičan otpad) u skladu s važećim odredbama Europske unije.⁶

Navedene smjernice mogu se svrstati pod opću zaštitnu opremu. Važno je da svaka osoba drži do higijene prostora u kojem radi, vodi računa o ventilaciji prostora i sigurnom odlaganju materijala (bacanju tampona vate nakon upotrebe u odgovarajuće spremnike). Prostor u kojem koristimo otapala ne bi se smio koristiti kao društvena prostorija, prostorija za konzumaciju pića i hrane niti se u njemu smije koristiti otvoreni plamen, npr. kuhati ili pušiti.

Većina organskih otapala zapaljiva su, toksična i korozivna te predstavljaju velik problem pri odlaganju i recikliranju. Treba napomenuti da se na razini Europske unije posljednjih godina nastoji pronaći alternative i zamjene toksičnim otapalima s ciljem njihovog potpunog isključivanja iz konzervatorsko-restauratorskog procesa, a u skladu s trendovima zelene kemije i održivih tehnologija. Dugoročni cilj u struci možda najbolje ilustrira sljedeći citat:

„Prema načelima zelene kemije odabir prikladne zamjene za organska otapala temelji se na sigurnosti radnika (toksičnost, kancerogenost, mutagenost, apsorpcija putem kože i respiratornog sustava), sigurnosti procesa (zapaljivost, eksplozivnost, hlapljivost, potencijal stvaranja peroksida), sigurnosti okoliša (ekotoksičnost, postojanost, kontaminacija podzemnih voda, uništavanje ozonskog omotača) i održivosti procesa (sposobnost recikliranja i mogućnost višekratne uporabe). Stoga prema smjernicama zelene kemije idealno otapalo treba biti kemijski i fizički stabilno, nezapaljivo, male hlapljivosti, s povoljnim ekološkim otiskom, jednostavno za uporabu te jednostavno za recikliranje s mogućnošću ponovne uporabe.“ (Radojčić Redovniković 2020).

2.1. Osobna zaštitna oprema

Na kraju se dolazi do pojedinca i njegove osobne odgovornosti prilikom usvajanja obrazaca ponašanja u skladu sa sigurnosnim smjernicama. Za dugu i plodnu restauratorsku karijeru potrebno je voditi brigu o vlastitom zdravlju koristeći osobnu zaštitnu opremu. Sva osobna zaštitna oprema regulirana je europskom regulativom (EU) 2016/425. Premda se konzervatorsko-restauratorska struka ne ubraja u zanimanja visokog rizika, potrebno je poznavati osnove zaštite vlastitog zdravlja.

⁶ Trenutno je na snazi Okvirna direktiva o otpadu (*Waste Framework Directive – WFD*) ili Direktiva 2008/98/EZ o otpadu koja „postavlja osnovne pojmove i definicije vezane uz gospodarenje otpadom, uključujući definicije otpada, recikliranja i uporabe“, a izmjene i dopune direktive donose se svakih nekoliko godina s ciljem zaštite okoliša i ljudskog zdravlja. Posljednja izmjena donesena je 2018. godine (Direktiva (EU) 2018/851). Izvori: https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/waste-framework-directive_en <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/HTML/?uri=CELEX:32018L0851&qid=1695076093037>.

Osobna zaštitna oprema uključuje zaštitnu odjeću, kutu ili zaštitno odijelo, masku s odgovarajućim filtrima i odgovarajuće rukavice kad se koriste otapala (zbog kapilarnog kretanja otapala kroz štapić prema prstima). Kod mehaničkog čišćenja skalpelima, staklenim vlaknima te kod primjene lasera preporučuje se korištenje zaštitnih naočala ili vizira i respiratornih maski s filtrima za čestice. Osnovno je pravilo da treba naučiti sve o sigurnoj primjeni pojedinog sustava čišćenja.

Na tržištu su dostupne različite vrste rukavica koje je potrebno izabrati prema tipu otapala od kojeg štite (slika 2.2.):

- nitril: izopropanol, etanol, ugljikovodici, itd.
- butil: aceton, DMSO, etanol, metil etil keton, itd.
- lateks: amonijev karbonat, kalcijev hidroksid, itd.
- neopren: amonijeve otopine
- PVC (polivinilacetat): koncentrirani vodikov peroksid, amonijeve otopine, itd.
- PVA (polivinilalkohol): klorirana otapala, aromatska, itd.
- PE (polietilen): nude ekonomičnu zaštitu od blagih kemikalija, ulja, masti i ogrebotina



Slika 2.2. Prikaz tipova zaštitnih rukavica⁷

⁷ Fotografije preuzete s: <https://www.youngspecialties.com/product/100-ct-care-blue-nitrile-exam-powder-free-glove/>; <https://5.imimg.com/data5/IZ/CG/UH/SELLER-11195877/butyl-hand-gloves-500x500.jpg>; <https://presidentdental.co.za/product/powder-free-latex-gloves/>; <https://www.indiamart.com/proddetail/ansell-neotop-neoprene-gloves-9-13416514791.html>; <https://www.aliexpress.com/item/1005002954996372.html>; <https://pcgsafety.com/polyvinyl-alcohol-gloves-size-10-red/>; <https://www.indiamart.com/proddetail/poly-gloves-20080023655.html>

Zaštitne maske raznih proizvođača dolaze u nekoliko veličina i s adekvatnim filtrima koje je potrebno promijeniti ovisno o česticama ili otapalu s kojim radimo (slika 2.3. i 2.4.). Određuju ih tipovi i klase. Tipovi filtara govore o vrsti tvari od kojih filtri štite dok klase filtre svrstavaju prema kapacitetu i učinkovitosti. Tipovi filtara označeni su standardiziranim bojama radi lakšeg prepoznavanja i korištenja. U nastavku su najčešće korišteni filtri u našoj struci:

smeđa (A) – organski plinovi

siva (B) – anorganski i halogeni plinovi

žuta (E) – sumporni plinovi i kisele pare

zelena (K) – amonijak i amonijevi derivati

bijela (P) – dim, čađa i čestice.

Tipovi filtara A, B, E i K mogu se i kombinirati pa postoje AB, AP, BP, univerzalni i ABEK filtri za dim i aerosole. Važno je uzeti u obzir da je učinkovitost slabija, a vrijeme sigurnog korištenja za pojedinu vrstu otapala kraće što je više tipova filtara kombinirano. Uz ove postoje i drugi tipovi i klase filtara prikazani u tablici 1. u poglavlju 11. **Prilozi.**



Slika 2.3. Primjena osobne zaštitne opreme prilikom čišćenja – maske s filtrom za otapala i rukavica



Slika 2.4. Primjena maske za zaštitu od čestica prilikom mehaničkog čišćenja

2.2. Instrumenti i pomagala

Ovisno o vrsti čišćenja za koju se odlučuje konzervator-restaurator primijenit će dodatni alat i pribor. Najosnovniji i najčešći alat su štapići i vata za izradu tampona različitih veličina (ovisno o namjeni) te posuda za pohranu iskorištene vate. Uz to koriste se razni instrumenti: precizni metalni instrumenti (zubarski), skalpeli, pincete i hvataljke, kistovi raznih veličina i vrsta dlake.

Od velike su važnosti optička pomagala – optivizori, stereomikroskopi i lupe koji olakšavaju raspoznavanje slojeva i stratigrafije slike (slika 2.5.).

Prije početka i tijekom čišćenja konzervator-restaurator služit će se rezultatima dobivenim laboratorijskim istraživanjima (FT-IR, XRF) kao i istražnim fotografskim metodama (UV, IR, RTG).

Pri uklanjanju starog laka ili preslika nužna je provjera slike pod UV rasvjetom (slika 2.6.) te izrada i učestalo konzultiranje RTG snimaka jer pomažu pri razlikovanju i definiranju slojeva. Korištenje programa za računalnu obradu digitalnih snimaka može otkriti dodatne informacije o predmetu koje su ljudskom oku nevidljive.

Tehnička i laboratorijska oprema nužna za pripremu sredstava za čišćenje uključuje mjerne uređaje poput pH metra, metra provodljivosti te standardni laboratorijski pribor i preciznu vagu (slika 2.7.).

Na što još trebamo paziti prilikom rada osim na primjenu opće i osobne zaštitne opreme? Pri dugotrajnom radu s optičkim pomagalima moguće su pojave smetnji vida te se preporučuje periodički odmor. Pri radu pod UV rasvjetom bez adekvatnih zaštitnih naočala moguće je trajno oštećenje vida. Potrebno je koristiti naočale s odgovarajućim filtrima.

Primjena otapala traži poznavanje karakteristika otapala, sigurnosnih mjera i postupaka u slučaju nezgoda, a sve je dostupno u sigurnosno-tehničkim listovima (STL) koji bi trebali biti dostupni svim osobama koje rade s opasnim materijalima.

Kad se radi s oštrim i šiljastim predmetima (skalpeli i metalni pribor), postoji opasnost od ozljeda i povreda. Važno je i pravilno odlaganje iskorištenih ili slomljenih oštrica skalpela. Preporučuje se sačuvati aluminijsku ambalažu u kojoj su oštrice bile, vratiti ih u nju te ih tako baciti u metalni otpad.

Jako je opasno udisanje staklenih vlakana! Potrebno je adekvatno zaštititi sebe i prostor, položiti foliju oko mjesta rada te usisavati odlomljena vlakana i baciti vrećicu koja se koristila kako vlakna ne bi u naknadnom usisavanju bila raspršena prostorom.



Slika 2.5. Primjena stereomikroskopa pri čišćenju



Slika 2.6. Čišćenje pod UV rasvjetom olakšava razlučivanje fluorescirajućeg laka od izvorne boje



Slika 2.7. Mjerenje pH vrijednosti otopine za čišćenje

Izuzetno je važno provoditi stalnu edukaciju kako bi se pratilo trendove, usvajalo nove metode, upoznavalo nove materijale i dostupna otapala i zamijenilo toksična otapala zelenim i održivo proizvedenim otapalima.

2.3. Higijena prostora

Ukoliko otapala i sredstva za čišćenje prebacujemo iz izvornih spremnika u manje posude, odabrane posude moraju imati ispravno, jasno i čitko označen sadržaj i omjer tvari te datum izrade, a ako radimo u većoj radionici s više kolega, preporučljivo je navesti i ime restauratora. Preporučuje se korištenje vodootpornog flomastera za označavanje sadržaja, odnosno pisaljke koju je lako i jasno pročitati. Naljepnicu na spremniku možemo osigurati ljepljivom trakom ukoliko posudu koristimo u vodenoj kupelji. Posude s otapalima moraju biti sigurne za držanje otapala. Najbolje su laboratorijske boce s plastičnim čepom s navojem i reagens boce sa staklenim čepovima. Potrebno je provjeriti deklaraciju proizvoda ili kontaktirati proizvođača ili distributera kako bismo bili sigurni da otapala odlažemo u sigurne spremnike koji dobro „dihtaju“ (slika 2.8.). Većina organskih otapala ne bi se trebala pohranjivati u nespecifične posude (staklene i plastične) s plastičnim ili metalnim čepovima jer takve posude omogućavaju hlapljenje otapala što nije sigurno za zdravlje restauratora. Takve staklenke dobre su za držanje sredstava na bazi vode, otopina vode i sapuna, kelatora, enzima i sl.

Prijavu i iskorištenu vatu trebamo odlagati u posude s dobrim čepom kako otapala ne bi hlapila u prostor (slika 2.9.). Redovito ih praznimo, po mogućnosti u odgovarajuće spremnike. Štapiće bacamo kada su oslabjeli ili zamrljani, a tampone radimo sami. Preporučljivo je napraviti samo onoliko tampona koliko će biti potrebno tog dana kako ne bi navukli vlagu i kako bi ostali čisti. Čistu vatu držimo u zasebnim čistim posudama s poklopcem zbog vlage i prašine iz zraka.



Slika 2.8. Laboratorijske boce za otapala



Slika 2.9. Posude za odlaganje iskorištene vate

3. VRSTE ČIŠĆENJA

U povijesti čišćenja slika (a i kada općenito govorimo o ljudskom iskustvu uklanjanja prljavštine s raznih površina) koristile su se stvari iz svakodnevnog života koje su ljudi iskustveno naučili primjenjivati. Korišten je kruh, bjelanjak, sokovi raznog povrća (češnjak, luk, krumpir), pokvareno vino, pivo, slina, krv i urin – te su stvari davale željeni učinak, no nije bilo istinskog razumijevanja zašto do njega dolazi i kakve mogu biti posljedice. Zahvaljujući razvoju kemijske industrije i proizvodnji kemijski čistih organskih otapala, s novim se žarom počelo čistiti slike prema principu „slično se topi u sličnom“ zbog čega je bilo moguće ukloniti stare lakove na bazi smola i balzama, preslike s organskim vezivima, ali i oštetiti izvorne slojeve uljane boje.

Ukoliko pokušamo kategorizirati razne tehnike, sredstva i metode čišćenja slika, možemo napraviti okvirnu podjelu na mehaničko i kemijsko te suho, mokro i beskontaktno čišćenje. Čistiti možemo različitim materijalima: otapalima (organska otapala, voda i vodeni sustavi, sintetski anorganski polimeri), abrazivima i suhim kemijskim tvarima. Možemo primjenjivati razne alate, samostalno ili kao potporu djelovanju sredstava za čišćenje (npr. sloj preslika nabubren primjenom otapala možemo dodatno ukloniti mehanički skalpelom).

Možemo prilagoditi metodu primjene za neke materijale, npr. organska otapala i vodu možemo nanositi na površinu kao slobodne tekućine ili ih ugustiti u gelove, abrazive za mehaničko čišćenje možemo nanositi na površinu te čistiti pritiskom vlastite ruke ili kistom ili ih primijeniti pomoću stroja za pjeskarenje u obliku suspendiranih čestica. Metode nanošenja/primjene i korišteni materijali često se kombiniraju pa se ove podjele nekad preklapaju, npr. djelovanje otapala na površinu slike nikada nema samo kemijsku komponentu – primjenom vate na štapiću vršimo pritisak na površinu, topljenjem laka i trljanjem guramo odvojene komponente po površini tako da nužno uključujemo mehaničko djelovanje na mikroskopskoj i molekularnoj razini. Prije početka čišćenja (bez obzira na vrstu čišćenja) na slici je potrebno provesti tretmane koji će ju stabilizirati kako bi postupak čišćenja bio proveden sigurno (podljepljivanje i stabilizacija trusnih dijelova, lokalni *facing*, polaganje slike na čvrstu podlogu, privremeno napinjanje na pomoćni podokvir i sl.).

3.1. Mehaničko čišćenje

Mehaničko čišćenje uključuje sve materijale i instrumente kojima vršimo određenu silu na površini kako bismo uklonili ciljani sloj. Njima možemo uklanjati preslike, debele slojeve laka, naslage vezane prljavštine i materijale ranijih intervencija (slika 3.1.). Pri mehaničkom čišćenju važna je stabilnost slojeva koje želimo sačuvati. Mehaničko se čišćenje uglavnom obavlja ručno korištenjem finog alata bez pokretnih dijelova ili uređaja pri čišćenju specifičnim tehnikama i metodama.

Prilikom mehaničkog čišćenja na površinu prenosimo određenu energiju, stvaramo pritisak zbog kojeg može doći do deformacija površine – ravnjanja izvornih izbočenja, poliranja i abrazije, ali i nehotičnih ogrebotina, odlamanja i mrvljenja donjih slojeva. Stoga treba pažljivo odlučiti kojim alatom želimo djelovati.

Gordon Turner-Walker (2012) predlaže kategoriziranje uobičajenih alata i tehnika mehaničkog čišćenja djela kulturne baštine prema rastućoj energiji koju prenosimo na sloj. Razlikuje čišćenje kretanjem zraka (gumenom pumpicom, usisavačem, kompresiranim zrakom), četkanje (kistovima raznih vrsta dlake), guljenje/ljuštenje (ljepljivim trakama), trljanje/poliranje (vatom na štapiću, spužvama, gumicama), grebanje/struganje i rezanje (skalpelom, finim metalnim instrumentima), abraziju/brušenje (brusnim papirom), toplinski šok (laser) i udar (pjeskarenje suhim ledom).

Pri mehaničkom čišćenju koristimo pomagala kao što su lupe, optivizori i stereomikroskopi kako bismo bolje razlučili slojeve te rukavice, zaštitnu masku i naočale.

3.1.1. Pribor za mehaničko čišćenje

Za mehaničko čišćenje upotrebljavamo razne alate, pribor i materijal kojim uklanjamo slabije vezanu površinsku prljavštinu. Možemo ih koristiti same, bez dodatnih sredstava, a nekad i uz primjenu slobodnih otapala (mokro). U alat ubrajamo skalpele, pincete, kistove sa staklenim vlaknima, metalne kukice i druge precizne instrumente za mehaničko uklanjanje, struganje i odvajanje slojeva.

Skalpelima vršimo silu na ciljani sloj zbog čega on puca, lomi se i odvaja od podloge. Takav način čišćenja ima svoje prednosti i mane pa nije prikladan za svaku situaciju. Fiksne skalpele možemo brusiti prema potrebi i prilagoditi im oblik dok skalpeli s mobilnom oštricom omogućuju veću širinu primjene jer je moguće mijenjati oštrice različitih oblika i veličina (slika 3.2.).



Slika 3.1. Mehaničko čišćenje voska skalpelom



Slika 3.2. a i b Razne vrste skalpela (a) i oblici izmjenjivih nastavaka (b)

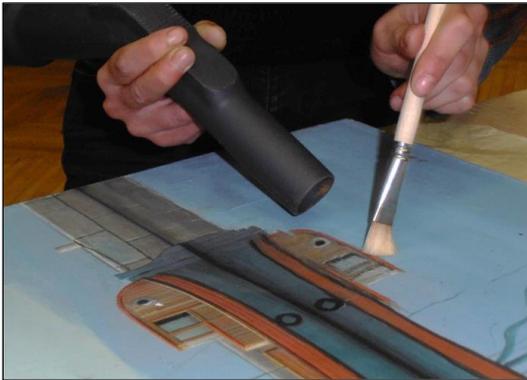
Fini instrumenti poput pinceta, kukica i grebalica također omogućuju veću preciznost pri uklanjanju ciljanih materijala. Koristimo ih kada slika to dozvoljava, kada je podloga dovoljno čvrsta i ne postoji opasnost od štete za donje slojeve, a to je najčešće pri uklanjanju debljih preslika, kitova, ljepila i sl. Staklena vlakna (olovku/kist sa staklenim vlaknima) primjenjujemo za snažan, ali fin i relativno precizan rad (slika 3.3.). Koriste se za postupno uklanjanje debljih i tvrdih slojeva struganjem i četkanjem i pogodna su za, npr. preslike na polikromiji i slikama na drvu, tj. u slučajevima gdje su donji slojevi stabilni i čvrsti. Mogu se koristiti za uklanjanje starih kitova ili debljih naslaga laka, čak i tvrdokorne prljavštine. Potreban je velik oprez prilikom čišćenja i primjena osobne zaštitne opreme jer postoji opasnost od udisanja odlomljenih staklenih vlakana. Slomljena vlakna treba odmah usisati, a usisavač isprazniti i ne koristiti ga za drugu namjenu ili vlakna pažljivo skupiti u čvrstu vrećicu i odgovorno odložiti u otpad.



Slika 3.3. a i b Set za čišćenje staklenim vlaknima – olovke/kistovi s ulošcima raznih debljina (a); olovka/kist s ulošcima od staklenih niti (b)

Primjenjujemo za čišćenje i pribor poput kistova, usisavača, materijal kao što su vata, staničevina, spužve raznog sastava, tkanine od mikrovlakana te potrošni materijal, tj. abrazivna sredstva

poput brisala/gumica, celuloznih vlakana, pšeničnog škroba (rijetko staklena vlakna, a tu ubrajamo i materijal za pjeskarenje) te suhe kemijske tvari (CO₂-snijeg, suhi led, superkritični CO₂). S obzirom da je prašina višegodišnja akumulacija prljavštine i nečistoća iz okoline, nužno je primijeniti rukavice, masku za čestice i zaštitne naočale. Lagano otprašivanje mekim kistom, četkom i usisavačem (slika 3.4.) pogodno je za stabilne slike bez odignutih krakelira, područja ljuskanja slojeva i pukotina u svim slojevima, s deponiranim slojem prašine na površini koji se lako odiže i uklanja.

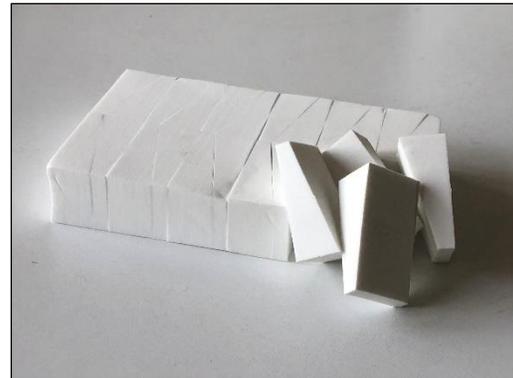


Slika 3.4. a i b Čišćenje prašine mekim kistom i usisavačem s nastavcima za precizniji rad

Za čišćenje prašine primjenjuju se i kozmetičke spužvice na bazi poliuretana te krpe od mikrovlakana (uobičajen sastav mikrovlakana je 80 % poliester i 20 % poliamida), mogu se koristiti i namočene u vodi (slika 3.5. i 3.6.). Potrebno je paziti da vlakna krpe, vate ili dlake kista ne zapnu i otkinu slikani sloj ukoliko postoje fine krakelire ili je adhezija slojeva upitna.



Slika 3.5. Krpe od mikro vlakana



Slika 3.6. Kozmetičke spužvice

3.1.2. Materijali za mehaničko čišćenje

Za slojeve priljubljenih i s površinom povezanih čestica prljavštine koriste se i različite vrste guma i gumenih prašaka posebno razvijenih za našu struku, a od tradicionalnih materijala za određene situacije može se koristiti i posebno pripremljen kruh. Obične gumice/brisala za grafitne olovke i

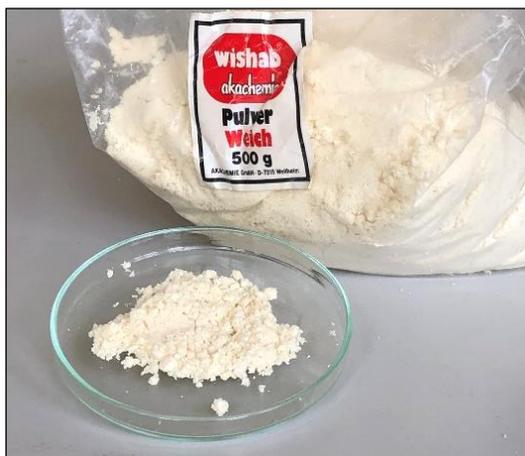
amorfne plastične gumice za ugljen sadrže primjese koje mogu biti tvrde i ogrepsti površinu, a kod njih se primjenjuje i veći pritisak što nije pogodno za svaku situaciju.

Za uklanjanje zaostalog materijala od čišćenja kao i materijala koji smo uklonili sa slike može se koristiti usisavač postavljen na manju usisnu snagu. Postoje i muzejski usisavači dovoljne usisne snage da odignu nevezanu prljavštinu s površine, s odgovarajućim nastavcima za pristup teško dostupnim mjestima. Bez obzira koji usisavač koristimo, nikad ne polažemo usisnu cijev direktno na sliku niti ga koristimo okomito na ravninu slike zbog mogućih oštećenja površinskih slojeva. Abrazivi i suhe kemijske tvari koriste se s posebnim uređajima (poput strojeva za pjeskarenje), no primjena ovisi o stabilnosti slike i problemu čišćenja.

Za našu su struku posebno razvijene Akapad spužve (njemački proizvođač *Aka Chemie* DOG D, Hamburg). Razvijene su 1977. pod nazivom Wishab spužva, termin koji je ostao u upotrebi do danas (slika 3.7. a). Izrađene su od aktivne svijetložute spužvaste mase, meke površinske teksture poput brušene kože, formirane na čvrstoj plavoj dršci. Glavne su komponente specifičan sintetički, pH neutralni lateks i faktis⁸ (dobiven umrežavanjem prirodnog ricinusovog ulja ili ulja uljene repice), blago vulkanizirani pod određenim uvjetima.



Koristi se kao uobičajeno brisalo, laganim pritiskom i trljanjem odiže se prljavština s površine, veže se za mrvice spužve koje se odvajaju i otpadaju, a time se spužva kontinuirano „sama čisti“. Uspješno uklanja čađu od oltarnih svijeća i prljavštinu sa zidnih slika (fresaka), papira i tkanja, a tvrdoća ovisi o podlozi koja se čisti. Dolazi u četiri razine čvrstoće - meka, tvrda, vrlo tvrda i ultratvrda. Bijele Akapad spužve posebno su razvijene za čišćenje papira. Rad s Akapad spužvom ne ostavlja poteze, tragove i magljenje. Isti proizvođač stavio je na tržište i Akawipe prašak (slika 3.7. b) koji se oprezno i nježno utrljava rukom ili mekim kistom. Prašak čine posebno umrežena prirodna ulja s aditivima koja mogu biti pH neutralna i blago lužnata.



Slika 3.7. a i b Akapad spužva i Akawipe prah za suho čišćenje

⁸ Faktis - čvrsta tvar koja olakšava rukovanje neumreženim kaučukovim smjesama, omogućuje dobro dispergiranje punila i ostalih dodataka, poboljšava apsorptivnost, snižava viskoznost i poboljšava preradljivost te čvrstoću kaučukove smjese. <http://struna.ihij.hr/naziv/faktis/6613/>

Akablasi prah i mrvice za pjeskarenje, tj. nježno čišćenje pomoću kompresora od vulkanizirane je lateks pjene s poliuretanskim plavim ljuskicama. Ima više tvrdoća. Sličan ovom prahu je i *No smear drafting powder*, prah za skiciranje bez razmazivanja (slika 3.8.). Sastoji se od vlakana biljnog ulja smljevenih u fine granule i pH neutralnih. Koristi se prvenstveno za čišćenje papira i kože, a pogodan je i za slike jer nije toksičan ni abrazivan. Može doći u većem pakiranju ili u jastučićima koji nježnim masiranjem na površini ili kada ih protresemo, ispuštaju fini prah kojim možemo postupno i nježno čistiti površinu.



Slika 3.8. *No smear drafting powder* – prah za skiciranje

Smoke sponge (spužva za dim) napravljena je od vulkanizirane lateks gume i izoprenske gume, a pogodna je za čišćenje slika i tkanog nosioca. Ne ostavlja mrvice koje bi mogle negativno utjecati na materijal, no u sastavu su pronađeni kristali oštrih ~~bridova~~ **bridova** koji mogu dovesti do ogrebotina na osjetljivim površinama. Rezanjem možemo dobiti oblik i fini vrh za precizno čišćenje.

Uspješnost čišćenja kod suhog i mehaničkog čišćenja nekad ovisi o sili koju stvaramo vlastitom rukom. Najviše se pritiska generira primjenom uobičajenih gumica za olovke (Pelikan GE 20, Staedtler Mars Plastic i Staedtler Rasoplast, slika 3.9.). Ove se gumice sastoje od poli(vinilacetata), krede i 30 % omekšivača na bazi ftalata i ne preporučuju se za primjenu na licu slike zbog udjela krede čiji kristali imaju oštre ~~bridove~~ **bridove** i mogu ogrepsiti površinu boje. Ipak se u nekim slučajevima mogu primjenjivati na poleđini slike, na stabilnim i čvrstim tkanim nosiocima te drvenim podokvirima ili daskama kod kojih ne postoji opasnost od zadržavanja mrvica u sitnim udubinama i rupicama od npr. crvotočine.



Slika 3.9. Staedtler Mars Plastic i Staedtler Rasoplast gumice za brisanje



Slika 3.10. Suho čišćenje električnom gumicom

Za sloj boje ne preporučuju se ni kemijske spužve, već treba koristiti mekane spužve na bazi lateksa koje se raspadaju već pri vrlo blagom pritisku na površinu i koje je potrebno ukloniti usisavačem, npr. *Groom/stick* fleksibilna neabrazivna guma, *Absorene* kompresirana spužva i sl. (Eipper 2017).

Meke kozmetičke spužve na bazi poliuretana ne ostavljaju čestice za sobom pa se smatraju boljima čak i od Akapad spužvi. Blitz-Fix spužve materijal su na bazi polivinil alkohola i koriste se kod brisanja slikanih površina (slika 3.11.). Ove spužve



Slika 3.11. Blitz-Fix spužva

tvrdne su kad su suhe i moraju biti natopljene vodom da omekšaju pri čemu se višak vode istisne prije upotrebe. Mogu se koristiti više puta, ali će se na kraju početi raspadati. Dok su nove, ne ostavljaju tragove na površini.

Odluka o odabiru suhih metoda čišćenja ovisi o stabilnosti slike. Slika koju čistimo suhim materijalima mora biti konsolidirana, tj. donji slojevi moraju biti povezani i čvrsti. Kao i kod svake druge metode i kod ove postoje slučajevi kada je njena primjena prihvatljiva i kada je potrebno pronaći drugo rješenje

3.2. Kemijsko čišćenje

Kemijsko čišćenje u stručnoj literaturi podrazumijeva djelovanje nekog tekućeg otapala na podlogu. Često se pritom misli na djelovanje vode i vodenih sustava na ciljani sloj, ali kemijsko čišćenje uključuje i organska otapala.

Premda djelovanje otapala nećemo u ovom tekstu opširno obrađivati, potrebno je spomenuti neke parametre važne prilikom procesa otapanja. Otapala djeluju fizičkim, fizičko-kemijskim ili kemijskim mehanizmom otapanja kidajući međumolekularne, intramolekularne ili obje vrste veza tvari koju želimo otopiti i prevode ih u otopinu. Otopljenu tvar uočavamo na vati kojom smo otapalo doveli u kontakt s površinom. Različita organska otapala djeluju različitim mehanizmima, a voda djeluje kemijsko-fizičkim mehanizmom (Cremonesi 2005).

Pod djelovanjem otapala na površini slike (eng. *solvent action*) podrazumijevamo sljedeće procese: otapanje npr. laka, bubrenje boje, difuzija otapala, isparavanje otapala, ispiranje/ispijanje (*leaching*) slobodnih tvari i kemijske reakcije unutar boje. Moramo biti svjesni da naše djelovanje kod čišćenja slobodnim otapalima nikad nije ograničeno na površinu, već otapala difuzijom prodiru u donje slojeve i zadržavaju se u mikropukotinama i međumolekularnom prostoru gdje mogu dulje vrijeme ulaziti u kemijske reakcije (Baji 2020).

Od anorganskih otapala u čišćenju se koriste amonijak i voda. Voda kao univerzalno otapalo ima veliku sposobnost topljenja mnogih tvari, no većina ostarjelih organskih veziva otporna je na djelovanje vode. Sustavi za čišćenje na bazi vode intenzivno se razvijaju posljednjih desetljeća jer prilagodbom pH vode i dodatkom iona, tenzida i kelacijskih agenasa možemo uspješno djelovati, topiti i uklanjati tvari koje sama voda ne bi mogla sigurno ukloniti. Prilikom primjene tih sredstava treba paziti na njihovu retenciju, tj. zadržavanje u strukturi slike i potrebno ih je isprati odgovarajućim sredstvima i otapalima sigurnim za sliku.

Posljednjih se desetljeća fokus odmiče od organskih otapala k ekološki prihvatljivijem otapalu – vodi. Voda u svom čistom obliku ne može ukloniti stari lak ili uljeni preslik, no dodavajući razne aditive, možemo pospješiti djelovanje vode u uklanjanju organskih tvari. Međudjelovanje vode i određenih aktivnih tvari poput alkohola, sapuna, kiselina, lužina, kelacijskih agenasa i enzima dovelo je ljude do primjene tradicionalnih sredstava za čišćenje dok danas uz vodu primjenjujemo slične, kemijski čiste tvari poznatog sastava kako bismo postigli mnogo selektivniji, sigurniji i pojedinom objektu prilagođeniji učinak.



Slika 3.12. Čišćenje laka



Slika 3.13. Čišćenje preslika

3.2.1. Ukratko o djelovanju otapala na uljenu boju

Moderna znanstvena ispitivanja djelovanja otapala na film boje, konkretno uljane počinju sredinom 20. st. Djelovanje otapala inducira ili pojačava fizičko-kemijske procese na površini i unutar strukture uljane boje. Važno je voditi računa o tome da se svi procesi odvijaju simultano zbog čega je čitav proces iznimno kompleksan te slabo protumačen unatoč brojnim studijama. Organska otapala zbog načela „slično se otapa sličnim“ snažnije djeluju na organska polimerizirana veziva i oksidirane produkte starenja u slojevima laka nego voda i vodeni sustavi koji se posljednjih desetljeća nameću kao superiornija sredstva za čišćenje od organskih sredstava.

3.2.2. Ukratko o djelovanju otapala na akrilnu boju

Uz proučavanje utjecaja na slike slikane uljanim bojama (tradicionalnim i modernim) posebna se pažnja posvećuje akrilnim bojama kao novom materijalu čije dugoročne karakteristike uslijed starenja još nisu poznate. Akril ulazi u uporabu pedesetih godina 20. stoljeća i brzo postaje najšire korišten medij i u 21. st. Moderne slike slikane akrilom pokazuju drugačije ponašanje u odnosu na tradicionalne tehnike. Akril ima dobra mehanička svojstva i otpornost na starenje, no kvaliteta filma ovisi o više faktora – tvrdoći boje, debljini, poroznosti, vrsti pigmenta te uklonjivim materijalima prisutnima u boji (supstrati, sikativi, produljivači itd.).

Glavni je problem akrilnih boja mekan film te izrazita osjetljivost na mokro čišćenje organskim otapalima i vodom koji uzrokuju snažno bubrenje i otapanje filma i ispiranje izvornih komponenti. Izrazito su osjetljive na optičke promjene tijekom čišćenja, npr. uočene su pojave lokalnog ravnjanja pritiskom vate, nejednakog sjaja i rubnih linija djelovanja/razlijevanja otapala (Wolbers 2010). Konzervator-restaurator zbog svega se navedenog treba oboružati znanjima u primjeni dostupnih materijala, otapala i sredstava za čišćenje i primjenjivati ih vješto te ih prilagoditi svakoj situaciji kako bi ishod čišćenja bio optimalan.

3.3. Mokro čišćenje

Mokro čišćenje ili čišćenje slobodnim otapalima podrazumijeva djelovanje neke tekuće tvari na površinu slike i uključuje organska i anorganska otapala. Mokro se čišćenje primjenjuje kod uklanjanja površinske prljavštine i prašine, starih lakova, restauratorskih boja – retuša i preslika te ljepila i adheziva (slika 3.14.).

Osnovni su momenti mokrog čišćenja:

- nanošenje otapala dovoljno natopljenom vatom na površinu
- kratkoročno djelovanje tijekom kojeg otapalo moči površinu i otapa ciljani sloj pomoću jednog od mehanizama otapanja
- tekućina s otopljenim komponentama kapilarno se povlači u vatu
- reakciju zaostalog otapala na površini prekidamo ispiranjem nekim blažim otapalom.



Slika 3.14. Čišćenje laka otapalom

Mokro čišćenje uključuje i mehanički moment – trljanje vatom po površini slike pri čemu bi pritisak trebao biti minimalan i prilagođen situaciji jer čak i vlakna vate mogu ogrepsti i oštetiti osjetljivu i meku površinu boje. To češće možemo vidjeti kod „mlađih“ slika slikanih uljem kod kojih vezivo još nije do kraja polimerizirano i umreženo i slika slikanih akrilom. Potrebno je

poznavati karakteristike pojedinog otapala dostupne u sigurnosno-tehničkim listovima, npr. točku vrelišta, brzinu isparavanja, Hansenove parametre topivosti, kauri-butanol vrijednost i anilinsku točku...

Kod nekih djela kulturne baštine korištenje vode i vodenih sustava s tenzidima, deterdžentima i drugim aditivima svrstava se u mokro čišćenje (eng. *wet cleaning*) te se termini poput močenja odnose samo na vodu kao otapalo. S druge strane, primjena organskih otapala ubraja se u suho čišćenje, npr. kod uklanjanja masnih mrlja s bojanih etnografskih tkanja ne primjenjuje se močenje vodom, već se koriste organska otapala koja neće razliti vodotopivu boju. Sličan tip organskih otapala koristi se i u komercijalnom kemijskom čišćenju (eng. *dry cleaning*) pa u literaturi treba pripaziti što se pod određenim pojmom podrazumijeva.

Većina obrađene literature ne bavi se strogim podjelama tehnika čišćenja, a čišćenje bilo organskim otapalima, bilo vodom često se naziva mokrim čišćenjem ili čišćenjem slobodnim otapalima. Većina konzervatora-restauratora intuitivno neće primjenu organskih otapala na slici nazvati niti smatrati suhim čišćenjem jer iskustvo pokazuje da organska otapala jednako „moče“ upojnu organsku podlogu, odižu mrlje laka, ljepila i masnoća kao što to primjećujemo kod vode na nekom vodotopivom sloju. Stoga prvenstveno trebamo istražiti i jasno odrediti sastav ciljanog sloja i njemu prilagoditi otapalo. U ovom ćemo tekstu mokrim čišćenjem smatrati sve postupke koji uključuju tekuće tvari, odnosno otapala.

Općenito govoreći, ako se odlučujemo za mokro čišćenje, za površinsku prljavštinu i naslage nečistoće primijenit ćemo vodu i vodene sustave, a za čišćenje lakova, preslika, ljepila i sličnih tvari primijenit ćemo organska otapala. U novije vrijeme sve je veći fokus na zamjeni organskih, pogotovo toksičnih otapala vodenim sustavima. Uz prilagodbu svojstava vodeni sustavi mogu uspješno i sigurno uklanjati teško topive tvari, preslike i stare, polimerizirane lakove.

Organska otapala uobičajeno primjenjujemo nastojeći smanjiti primjenu toksičnih otapala radi sigurnosti konzervatora-restauratora, ali i radi okoliša. Učinkovitost nekad korištenih toksičnih otapala danas se nastoji postići alternativama, manje toksičnim otapalima i precizno izrađenim mješavinama istih, korištenjem računalnih programa poput *TriSolv* aplikacije. Pri primjeni organskih otapala nužne su rukavice, zaštitna maska s odgovarajućim filtrima te dobra ventilacija prostora.

3.4. Suho čišćenje

Suho čišćenje (kao i mokro) ima nešto drugačije značenje u našoj struci u usporedbi s primjenom u drugim poljima. U ovom tekstu termin suho čišćenje koristit ćemo kod upotrebe alata i materijala koji nisu tekućeg agregatnog stanja. Ovim načinom uklanja se pretežno površinska

prljavština i prašina te druge čestice koje se deponiraju na površinu slike iz zraka i okoline i nemaju snažnu vezu s podlogom (slika 3.15.).

Suho čišćenje uglavnom podrazumijeva trljanje materijala na površini slike pritiskom vlastite ruke zbog čega se često naziva i mehaničkim čišćenjem premda nisu sve vrste suhog čišćenja mehaničke (npr. čišćenje suhim ledom). Primjena sile alatom ili odabranim materijalom nije za sve slučajeve – pritisak na površini i trenje može dovesti do površinskih deformacija, ravnjanja izvornih undulacija, poliranja i abrazije/trošenja izvornog materijala. To može



Slika 3.15. Čišćenje prašine i površinske prljavštine

optički izmijeniti sliku, ali i dovesti do smanjene kohezije i adhezije, narušiti stabilnost slike i rezultirati pucanjem i odvajanjem. Stoga je potrebno iskustvo i poznavanje karakteristika tretirane površine pri donošenju odluke o odgovarajućoj vrsti suhog čišćenja.

3.5. Beskontaktno čišćenje

Beskontaktno čišćenje podrazumijeva daljinsko čišćenje pri kojem ljudska ruka ne dolazi u kontakt s predmetom. Ova kategorija podrazumijeva korištenje uređaja koji se mogu kalibrirati i podesiti za točno određeni problem i površinu te primjenu odgovarajućeg medija za čišćenje. Strogo gledano, neke od ovih metoda mogu se svesti pod suho čišćenje te na molekularnoj i makroskopskoj razini uključuju i mehaničku i kemijsku komponentu čišćenja. U ovu posebnu kategoriju ubrajamo:

- visokotlačno čišćenje – suspendirane meke čestice i suhe kemijske tvari
- lasersko čišćenje.

Za primjenu ovih metoda potrebna je odgovarajuća zaštitna oprema i veliko iskustvo konzervatora-restauratora ili specijaliziranih tvrtki koje se time bave te dobro poznavanje karakteristika površine na kojoj se planiraju primijeniti.

3.5.1. Visokotlačno čišćenje

Pod ovim pojmom podrazumijevamo sve vrste čišćenja kod kojeg se pomoću visokotlačnog čistača pod velikim pritiskom primjenjuju razna sredstva za uklanjanje labave boje, plijesni, prljavštine, prašine i blata s površina i predmeta. Tlak u čistaču može se podesiti prilagodbom izlaznog ventila.

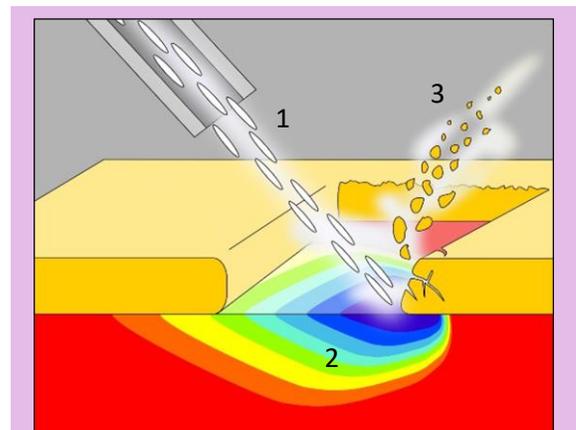
U industriji se takvi čistači/uređaji za pjeskarenje često koriste sa staklenim zrcima, zrcima raznih metala i legura, pijeskom, vodom i sl., no za osjetljive predmete poput slika ona su preagresivna te nespretna zbog odlaganja otpada nakon čišćenja – pijesak i druge sitne čestice teško se uklanjaju, a voda se dugo zadržava i može ugroziti osjetljive površine. Alternativna sredstva koja su našla svoju primjenu u čišćenju objekata kulturne baštine (najčešće skulptura na otvorenom): „pjeskarenje“ mekim česticama poput smrvljenih orahovih ljuski, pšeničnog škroba, celuloznih vlakana te čišćenje ugljik(IV)-oksidom u koje ubrajamo suhi led, suhi ili CO₂-snijeg i superkritični CO₂ (SCCO₂), a razvija se i ispituje primjena atomskog kisika.

3.5.2. Suhi led i suhi snijeg

Suhi led je kruto agregatno stanje ugljikovog (IV)-oksida (CO₂), a dobiva se pri temperaturi od -79 °C iz tekućeg CO₂ ili iz plinovitog stanja depozicijom (desublimacijom) kada prelazi direktno u kruto agregatno stanje. Koristi se u obliku peleta, kuglica veličine riže koje je do primjene potrebno održavati u pogodnim uvjetima. Pri čišćenju dolazi do termomehaničkog udarnog šoka i otpadanja čestica nečistoće (slika 3.16.). Ovi su peleti prilično mekani i nemaju gustoću uobičajenih medija za pjeskarenje poput pijeska, staklenih kuglica ili orahovih ljuski te su pogodni za primjenu na osjetljivim površinama. Važno je da podloga može podnijeti energiju udara.

Suhi snijeg obično nastaje unutar čistača, dobiva se od tekućeg CO₂ i manje je gustoće od suhog leda. Izlazni tok obično je mješavina krutog i plinovitog CO₂ velike brzine, a mehanizam čišćenja je sličan čišćenju suhim ledom, tj. kombinacija udarne energije peleta i otapajućeg djelovanja tekućeg CO₂. Može ukloniti čestice svih veličina, od vidljivih do nanočestica veličine 3 - 5 nm. Kada slabe van der Waalsove sile i odvaja većinu ugljikovodičnih supstanci s površine dok će tvrdokorna prljavština vezana ionskim, kovalentnim i metalnim vezama ostati na površini.

Čišćenje suhim ledom i suhim snijegom omogućuje proces sličan pjeskarenju, ali gotovo bez abrazije. Moguće je ukloniti mrlje od dima, masti, crnog katrana, ulja te prljavštinu, plijesan,



Slika 3.16. Čišćenje nečistoće česticama suhog leda

Čišćenje pomoću CO₂ uključuje tri primarna čimbenika: kinetičku energiju (1), mikrotoplinski šok (2) i kinetičko-toplinski učinak (3). Pelete suhog leda se pomoću komprimiranog zraka u mlaznom uređaju potiskuju na površinu brzinom od ≈ 300 m/s. Pri sudaru s površinom pri tako velikoj brzini peleti apsorbiraju ogromnu količinu topline iz sloja. Dolazi do toplinskog šoka pri čemu se sloj u milisekundi ohladi, a opetovanim udarcima temperatura površine nastavi padati. Razlika u temperaturi podloge i ciljanog sloja dovodi do nejednolikog skupljanja pri naglom hlađenju i dolazi do pukotina u sloju. Energija udara i momentalni prijenos topline uzrokuju sublimaciju peleta u plinoviti CO₂, plin se širi do gotovo 800 puta većeg volumena od kuglice što djeluje na dezintegrirani sloj kao eksplozija pa se komadići sloja odvajaju i otpadaju.

otiske prstiju, mrlje od vode i otapala. Nema problema s odlaganjem otpada nakon čišćenja, ne primjenjuju se tekuća i štetna sredstva, ekološki je neškodljiv, vrlo blag za izvornu boju, no problem je selektivnost među slojevima i tvrdoća boje na koju ne želimo utjecati.⁹ Postupak treba provoditi u dovoljno velikoj i ventiliranoj prostoriji ili na otvorenom jer postoji opasnost od hiperkapnije¹⁰. Potrebno je višegodišnje iskustvo da bi primjena bila sigurna za pojedinca i važna je prilagodba individualnoj problematici¹¹.



Slika 3.17. Čišćenje premaza i prljavštine s poleđine platna suhim ledom, autorica: Liza Lampič, sliku ustupio arhiv ZVKDS Restavratorski center, 2020.

Ova metoda iznimno je nova i literatura o primjeni na štafelajnim slikama zasad je gotovo nepostojeća. Navodi se pri uklanjanju prljavštine, premaza i grafita s kamena i metala, čišćenju keramičkih predmeta i skulptura na otvorenom, a kod štafelajnih slika metoda je razmatrana za nelakirane slike Eduarda Muncha u auli Sveučilišta u Oslu (Stoveland et al. 2021) i zasad je pronašla primjenu pri uklanjanju tvrdokornih premaza na poleđini tkanog nosioca (slika 3.17., (Lampič 2021)), uz moguću primjenu na licu pri uklanjanju preslika.

3.5.3. Laser

Primjena lasera na predmetima kulturne baštine (kamenim skulpturama, zidnim slikama) počinje 1981. godine, no prva studija na štafelajnim slikama spominje se 1992. i otada zagovornici ove tehnike nastavljaju razvijati i prilagođavati tehnologiju kako bi njena primjena zaživjela (Bordalo et al. 2006). Trebalo je dugo vremena da se prednosti lasera prepoznaju i usvoje unutar struke.

⁹ <https://mckaylodge.com/art-conservation-dry-ice-blasting/>

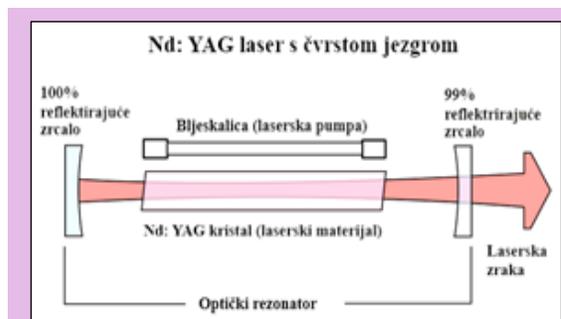
¹⁰ Hiperkapnija – stanje povećane razine ugljikova(IV) oksida u tkivu, <http://struna.ihj.hr/naziv/hiperkapnija/41603/>

¹¹ https://hr.wikipedia.org/wiki/Suhi_led

Danas su laseri sve pristupačniji, precizniji i sigurniji te se smatraju najefikasnijom i najsigurnijom metodom u čišćenju kulturne baštine. Primjenjuju se kod uklanjanja svih vrsta onečišćenja na anorganskim podlogama poput fasada i arhitektonskih detalja, gipsanih i kamenih skulptura i plastike, na čeličnim i aluminijskim konstrukcijama, keramici, betonu te organskim podlogama – plastici, polikromiranoj i drvenoj skulpturi, tekstilu, papiru i štafelajnim slikama.

Uklanjanje ciljanih slojeva s krute podloge postiže se ablacijom¹², a koristi se u raznim industrijama za čišćenje metala, osjetljivih materijala sklonih prljanju i drugih proizvoda. To je proces pri kojem se sloj uklanja iradijacijom laserske zrake, a koristi tisuće laserskih impulsa u sekundi. Ozračeni materijal (lak, preslika, prljavština) apsorbira energiju lasera što dovodi do kidanja kemijskih veza. Čestice tvari raspršuju se i sublimiraju u okolinu ostavljajući površinu (slikani sloj, osnovu, nosilac) čistom. Velika je prednost lasera što nema fizičkog kontakta prilikom obrade površine pa su pogodni za čišćenje nekonsolidiranih površina. Mogu biti vrlo selektivni, sigurni i učinkoviti, uz veliku mogućnost kontrole i ponovljivosti.

Laserska zraka može uzrokovati i nepoželjne promjene na osjetljivoj podlozi, tj. slikanom sloju ukoliko se prethodno dobro ne upoznamo s mogućnostima lasera i karakteristikama slojeva koje želimo i koje ne želimo ukloniti. Uz učinak ablacije višak se energije apsorbira u podlogu i može doći do povećanja temperature na mjestu i u okolini ozračenosti površine ako materijal nije imao priliku toplinski se relaksirati između pulseva. Ukoliko se intenzitet lasera pomno ne kontrolira, lokalizirani razvoj visoke temperature može biti velik problem i dovesti do promjena u materijalu. Neki od opisanih mogućih rizika su fotokemijska, fotomehanička i toplinska oštećenja koja mogu biti vidljiva odmah ili neko vrijeme nakon tretmana, npr. diskoloracija i oksidacija pigmenata ili radikala zaostalih nakon ablacije laka (Bordalo et al. 2006). Čak i kod uklanjanja slojeva na poledini tkanog nosioca postoji mogućnost transfera topline do površine lica slike (Cushman et al. 2012). Stoga se preporučuje istanjivanje umjesto potpunog uklanjanja laka. Mogući štetni utjecaj lasera na pojedine pigmente dobro je istražen dok je utjecaj na tradicionalna i suvremena veziva i lakove



Slika 3.18. Građa lasera, slika preuzeta s https://hr.wikipedia.org/wiki/Optičko_pumpanje

Laseri (skraćena od engl. *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) su uređaji za stvaranje i pojačavanje elektromagnetskog zračenja vidljivog kao uski snop najčešće monokromatske svjetlosti. Unutar lasera, u tzv. laserskom ili aktivnom mediju pobuđuju se atomi i molekule te ih se stimulira dodatnim izvorom energije, laserskom pumpom. Ti višestruko pobuđeni atomi i molekule emitiraju lasersku zraku, odnosno uski snop elektromagnetskih valova međusobno koherentnih (u istoj fazi i istog smjera) elektromagnetskih valova te iste valne duljine zbog čega je svjetlost lasera monokromatična.

¹² Ablacija (lat. *ablatio*: odnošenje) je uklanjanje ili uništenje neke tvari isparavanjem, sublimacijom, lomljenjem, erozivnim procesima ili sl. <https://en.wikipedia.org/wiki/Ablation>

mного manje proučen. Većina studija provedena je na testnim primjercima, a slučajevi primjene na stvarnim objektima još su malobrojni, stoga je prije početka čišćenja važno poznavati interakciju lasera sa svim pigmentima, vezivima i lakovima prisutnima na slici.

Postoji mnogo tipova lasera, a prema literaturi tri se koriste u čišćenju štafelajnih slika:

- Nd: YAG laser¹³ ubraja se u skupinu lasera s čvrstom jezgrom od kristala ili amorfne tvari u obliku štapića koji čini laserski medij. Za pobuđivanje atoma (lasersku pumpu) u takvom materijalu često se koriste ksenonske bljeskalice, a u novije vrijeme LED diode ili poluvodički laseri. Premda Nd: YAG laseri uobičajeno emitiraju zrake u infracrvenom području ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), postoje i novije generacije koje čiste u prijelaznom UV području niskih valnih duljina. Prvenstveno se koriste za čišćenje kamena, no mogu se koristiti i za čišćenje bojanih umjetnina.
- Er: YAG laseri¹⁴ s čvrstom jezgrom pokazali su najbolje rezultate u postupku čišćenja štafelajnih slika. Proizvode laserske zrake od $\lambda = 2940 \text{ nm}$, u infracrvenom spektru. OH skupine snažno apsorbiraju takvo zračenje čime se ablacija ograničava na površinu. S obzirom da učinkovitost ovisi o količini hidroksilnih skupina na površini slike, OH veze mogu se postići korištenjem hidroksiliranih tekućina na tretiranoj površini.
- Ekscimerski laseri¹⁵ pripadaju skupini kemijskih lasera koji koriste kemijsku reakciju za pobuđivanje atoma. Ekscimerski laseri koriste smjesu plemenitih plinova i halida¹⁶ za laserski medij te pokrivaju ultraljubičasti raspon elektromagnetskog zračenja. Posebno su korisni KrF ekscimerski laseri koji emitiraju valne duljine od 248 nm pogodne za uklanjanje lakova i preslika na štafelajnim slikama (Bordalo et al. 2006).



Slika 3.19. Beskontaktno čišćenje površinske prljavštine laserom s pozlaćene i polikromirane površine, sliku ustupili Narran s.r.o. – Czechia

Nedostatak lasera i danas su visoki ulazni troškovi – skupa oprema, održavanje i edukacija te specifična primjena ovisno o dobivenom laserskom zračenju, tj. isti laser ne može se uvijek primijeniti na široku paletu površina i vrsta umjetničkih djela

¹³ Nd: YAG je skraćenica za dopirani neodimij (Nd), a sastoji od štapića itrij-alumijevog granata (YAG).

¹⁴ Er: YAG je skraćenica za dopirani erbij (Er) i štapić itrij-aluminijevog granata (YAG).

¹⁵ Ekscimeri (skraćenica od pobuđeni dimer, eng. *excited dimer*) je molekula koja je stabilna samo u pobuđenom stanju, što je energetski povoljnije za rad lasera.

¹⁶ Halidi su binarni kemijski spojevi halogenoga elementa u oksidacijskom stanju (-1) i nekoga drugoga elementa (s različitom elektronegativnošću). <https://hr.wikipedia.org/wiki/Halidi>

4. REDOSLIJED ČIŠĆENJA

Postupku čišćenja prethode uobičajeni konzervatorsko-restauratorski postupci dokumentiranja i istraživanja slike, a čišćenje je često prvi ili jedan od prvih postupaka kojim doista počinjemo zadirati u strukturu slike. Idealan redoslijed postupaka uključuje nedestruktivne prirodnoznanstvene analize kojima se dobiva uvid u sastav ciljanog sloja, analizu veziva i općenito stratigrafiju slike. Slijede fotografska istraživanja pod standardnom rasvjetom, kosim svjetlom te UV osvjetljenjem uz IC i RTG snimke za proučavanje oku skrivenih slojeva. Ukoliko ovim metodama ne dobijemo dovoljno informacija, mogu se uzeti mikrouzorci za promatranje stratigrafije slike pomoću mikroskopa nakon čega se donosi odluka o obujmu i sredstvima čišćenja na osnovi svih dostupnih rezultata. Dodatne informacije mogu nam pružiti i arhivski izvori, ranije dokumentacije zahvata, razgovori s korisnicima, konzervatorima-restauratorima i kustosima. Čišćenje se mora provoditi postupno, sloj po sloj zbog veće kontrole i pregleda stvarnog stanja očuvanosti.

Površinsko čišćenje slika podrazumijeva uklanjanje površinske nečisti, prašine, paučine i naslaga drugih nečistoća akumuliranih tijekom vremena deponiranjem iz okoline, iz zraka, ljudskim rukovanjem i intervencijama. U ovom tekstu nećemo dublje ulaziti u promjene na površini predmeta te mehanizme deponiranja i vezanja čestica i materije na površinu slike, već ćemo se usredotočiti na sredstva za njihovo uklanjanje. Kod stabilnih je slika nakon uklanjanja ukrasnog okvira moguće primijeniti suhe i mehaničke metode čišćenja lica i poledine od slabo vezane prljavštine (slika 4.1.). Naknadni postupci mogu uključiti i mokre metode primjenom vode, vodenih sustava s aditivima te nekih organskih otapala, pogotovo kada se radi o čvrsto vezanoj prljavštini, debljim slojevima ili neujednačenoj pojavnosti prljavštine na površini slike.

Ukoliko je slika lakirana, potrebno ju je prvo potpuno očistiti od površinske nečisti kako bismo imali bolji uvid u stanje laka i kako kod testova topivosti laka, ako ga odlučimo ukloniti, ne bi bilo dvojbi oko toga što je na tamponu. Testovi čišćenja laka i preslika izvode se na temelju prirodnoznanstvenih analiza slojeva,



Slika 4.1. Suho, mehaničko čišćenje površinske prljavštine kistom i usisavačem



Slika 4.2. Mokro, kemijsko čišćenje laka otapalima

a u praksi se najčešće temelje na testovima topivosti (slika 4.2.). Rezultate testova obavezno treba prekontrolirati pod UV svjetlom.

Naši postupci trebali bi slijediti ove korake:

1. čišćenje površinske prljavštine/prasine – vodeni sustavi s puferima, tenzidima, kelatorima, enzimima
2. čišćenje lakova, preslika, retuša organskim otapalima ili vodenim sustavima i mješavinama – čišćenje slobodnim organskim otapalima ili gelovima – kelatorski i *solvent* gelovi, vodeni gelovi; enzimski gelovi, smolni sapuni.

4.1. Probe / testovi čišćenja

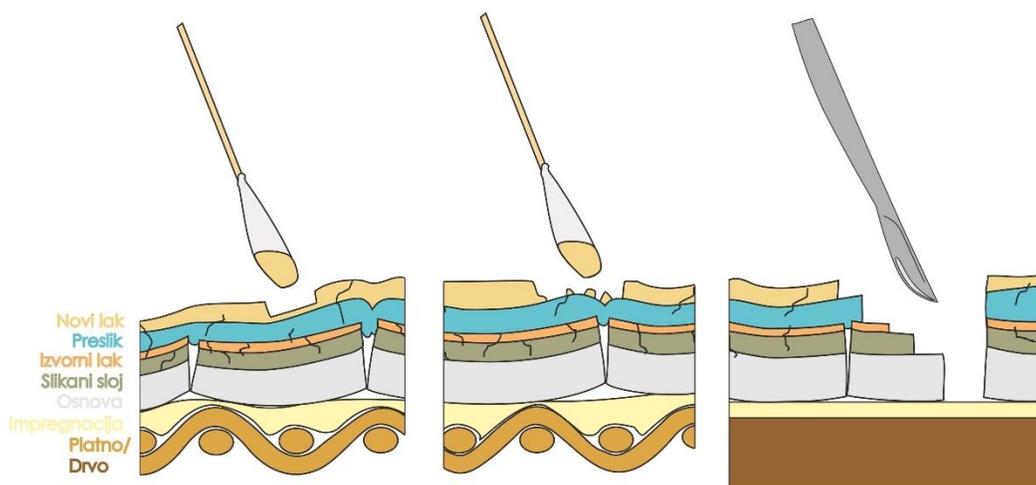
Pri odabiru sustava za čišćenje konzervator-restaurator ne smije se usredotočiti samo na onaj sloj koji pokušava ukloniti, već i na druge slojeve s kojima je taj sloj fizički i kemijski povezan. Pri tom se ne smije zaboraviti na cjelovitu stratigrafsku strukturu slike. U idealnoj situaciji svim zahvatima na slici prethode prirodnoznanstvene, laboratorijske analize stratigrafije objekta te sastava sloja koji želimo ukloniti i prema tome određujemo sredstvo kojim ćemo ga čistiti. Ipak, najčešće ćemo prvo pristupiti probama čišćenja. Time ćemo eliminirati i suziti područje moguće vrste tvari prema rezultatima topivosti te dalje prilagođavati odabranu metodu.

Probe ili testove čišćenja treba razmatrati s više gledišta: kako sredstvo koje testiramo djeluje na ciljani sloj, kako djeluje na povezane slojeve (sloj neposredno ispod ciljanog i naknadni slojevi) te kako modificirati sustav kako bismo postigli optimalan i siguran učinak čišćenja. García (2014) navodi tri skupine testova: testove topljivosti, testove razgraničenja i stratigrafske sonde (slika 4.4.). Prvi je test jednostavan jer njime želimo odrediti topljivost (polarnost) ciljanog sloja i utvrditi učinkovito sredstvo bez potrebe za potpunim uklanjanjem. Drugi je kompleksniji i treba razmatrati više parametara: djeluje li sustav čišćenja na donje slojeve, može li se provesti homogeno čišćenje ciljanog sloja ili je potrebno „dočistiti“, odnosno ponavljati čišćenje nakon nekog vremena i možda prilagoditi ili potpuno promijeniti sredstvo za uklanjanje zaostataka, koliko bi vremena trebalo za zadovoljavajuće uklanjanje sloja (García



Slika 4.3. Probe čišćenja laka i površinske nečistoće

2014). Literatura u probe čišćenja ubraja i stratigrafske sonde, no one se najčešće ne izvode toliko zbog određivanja optimalnog sustava za čišćenje, koliko zbog prezentacije izvornih slojeva skrivenih ispod naknadnih preslika.



Slika 4.4. Shematizirani prikaz testa topivosti, testa razgraničenja i stratigrafske sonde



Slika 4.5. a, b i c Testovi topivosti (a); test razgraničenja (b); stratigrafska sonda (c)

Probe ili testovi čišćenja u srži su testovi topivosti slojeva koje želimo ukloniti, ali i provjera stabilnosti i otpornosti slojeva koje želimo sačuvati. Definiramo ih kao najmanju površinu nekog sloja koja se može ukloniti na takav način da daje značajne informacije. Izvodeći probe čišćenja, želimo dobiti učinak minimalnog čišćenja, dakle pozitivan rezultat koji nam može ukazati da smo na pravom putu. No i negativan rezultat je valjan rezultat i daje nam neke informacije. Probe čišćenja izvodimo suhim materijalima i slobodnim otapalima ili sustavima s time da uvijek krećemo od što jednostavnijeg sustava i dodajemo po potrebi aditive i aktivne tvari, a kada radimo sa slobodnim otapalima, probe počinjemo od „najblažeg“, nepolarnog otapala i krećemo se prema „jačim“, polarnim. Izvodimo ih na konsolidiranim, stabilnim dijelovima slike, nenametljivim no opet reprezentativnim za čitavu paletu boja i tonova na slici (slika 4.6.). Rubni dijelovi su čest odabir za početne probe, no rijetko su sve boje zastupljene na tim dijelovima pa

ih je dobro ponoviti na više mjesta. Nipošto ih ne izvodimo na dijelu slike koji privlači pogled, npr. na licu portretirane osobe.

Oblik i veličina proba ovisi o vrsti informacija koju konzervator-restaurator želi dobiti. Kada tek počinjemo s probama čišćenja, one mogu biti veličine oko 1 cm² ili manje, kružnih, nedefiniranih oblika. Dovoljno je postići rezultat topivosti za taj materijal što nas usmjerava prema određenoj skupini sredstava koje kasnije možemo prilagoditi (proba topivosti). Kada smo definirali sredstvo za čišćenje i želimo ispitati njegovu učinkovitost za efikasno, sigurno i potpuno uklanjanje sa što manje ponavljanja (proba razgraničenja), probe mogu biti veće, mogu se voditi kvadratnim oblikom (poklapaju se s istaknutom orijentacijom niti na površini), pratiti slikanu formu ili područja iste boje.

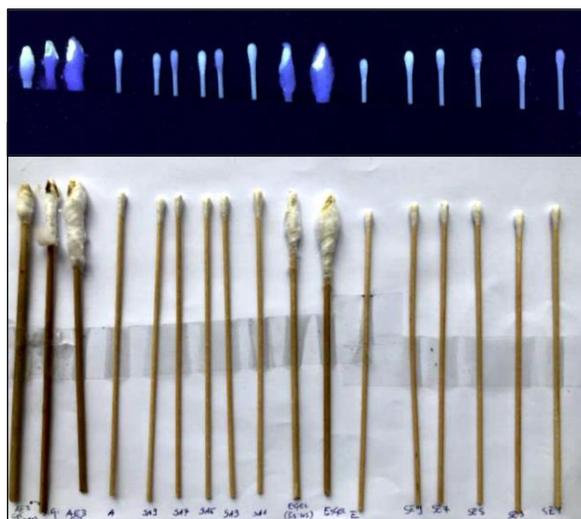
Kada probe čišćenja izvodimo na potencijalno osjetljivim bojama, lazurama i tamnim tonovima, potreban je velik oprez. Preporučljivo je ponoviti probe topivosti, prilagoditi pristup i sredstvo te vrijeme djelovanja i princip čišćenja, npr. odlučiti se za djelomično istanjivanje laka umjesto potpunog istanjivanja.

Kad spominjemo vrijeme djelovanja, pogotovo kod prvih proba topivosti, želimo djelovati što kraće, otprilike 5 - 10 okretaja vatom na istom mjestu. Kada probama topivosti odredimo sredstvo, probe razgraničenja omogućuju nam da ispitamo koliko učinkovito i sigurno možemo čistiti određeno područje. Ukoliko uočimo da je određeno sredstvo preteško kontrolirati, možemo promijeniti metodu ili prilagoditi omjere tvari te napraviti novu probu.

Preporučljivo je dobro dokumentirati rezultate proba čišćenja prije donošenja odluke. Uz fotografiranje detalja područja izabranog za probe čišćenja prije i nakon proba potrebno je pregledati područje pod UV rasvjetom. Iskorištene vate svakog pojedinog sredstva čuvaju se i označe kako bismo bili sigurni čime smo postigli određeni učinak čišćenja. Poželjno je i vate pregledati pod UV svjetlom (slika 4.7.).



Slika 4.6. Test topivosti izveden uz rub slike



Slika 4.7. Promatranje vata za testove topivosti pod standardnim i UV svjetlom

Ukoliko je razlika nakon čišćenja manje zamjetna, moguće je na površini slike pomoću krede, pastele ili papirnate trake lagano označiti mjesta izrađenih proba. Pri tome treba paziti na stabilnost i poroznost sloja, te reverzibilnost takvih oznaka (slika 4.8.).



Slika 4.8. Mjesta proba čišćenja označena bijelom bojom

Odluka o obujmu čišćenja rezultat je dogovora više stručnjaka. no najčešće je upravo na konzervatoru-restauratoru najveća odgovornost i on sam mora donijeti educiranu i informiranu odluku. Mjesta proba čišćenja mogu se označiti radi bolje prezentacije ili radi provjere pod različitim osvjetljenjem.

4.1.1. Na što paziti tijekom čišćenja?

Svaki korak tijekom pripreme i prilikom čišćenja potrebno je dobro razmotriti jer ne postoji univerzalan recept za čišćenje slika. Poželjno je dobro promisliti o svojim koracima i što više ih prilagoditi individualnoj situaciji s kojom se susrećemo. Uz spomenute rizike koje primjena određenih sredstava ima za zdravlje pojedinca i njegove okoline, treba spomenuti neke momente prilikom čišćenja koji neiskusnom konzervatoru-restauratoru mogu promaknuti.

Prilikom mokrog i suhog čišćenja lica sliku najčešće postavljamo na ravnu plohu radnog stola (premda neki odlučuju izvoditi čišćenje dok je slika uspravna). Slike na elastičnim, tkanim nosiocima, napetim na podokvir potrebno je podložiti nekim sigurnim materijalom koji neće dovesti do ulegnuća pod pritiskom vatenim štapićem ili instrumentom, tj. koji će odgovarati debljini podokvira. To mogu biti jedna ili više daščica odgovarajuće debljine, staklene pločice za optežavanje, knjige mekog uveza i sl. Kao posljednji sloj može poslužiti čvrsta bugačica ili beskiselinski karton u jednom ili više slojeva kako bi se podloga dovela do odgovarajuće razine i kako bi zaštitila platno od utiskivanja uglova daščica/stakla/knjige u platno. Između podloge i platna možemo umetnuti i sloj Melinex folije kako bismo spriječili prodor otapala kroz sliku do upojne podloge (slika 4.9.).

Često se na snimkama zahvata može vidjeti da se slike čiste uspravljene na štafelaju. Takav pristup ima više prednosti – ukoliko se čišćenje izvodi otapalima, pare otapala dižu se prema gore, a ne prema licu konzervatora-restauratora. Instrumentima i štapićem ne pritišće se jednako na površinu jer sila djeluje paralelno uz površinu, a ne okomito. Bolje kontroliramo količinu otapala jer bi u suprotnom otapalo curilo niz sliku. O pritisku pri mehaničkom čišćenju i količini otapala pri kemijskom čišćenju treba voditi računa i kada je slika horizontalno položena na čvrstu podlogu.



Slika 4.9. Podupiranje slike s poledine prilikom čišćenja



Slika 4.10. Mjesta čišćenja u obliku kvadrata vidljiva pod upadnim svjetlom

Želja da se pri dokumentiranju čišćenja načini što reprezentativnija fotografija detalja „prije-poslije“ s jasnim i oštrim granicama slojeva može biti primamljiva. No pretjerano inzistiranje na kvadratnom obliku ili oštrim granicama danas se ne preporučuje jer može doći do prečišćavanja na rubnim mjestima gdje otapalo predugo djeluje ili do nedovoljnog uklanjanja ciljanog sloja (slika 4.10.). Tragovi takvog čišćenja nekad budu vidljivi i pod UV rasvjetom (slika 4.11.). Stoga je bolje pratiti linije forme ili područja istih tonova kako bismo još selektivnije čistili (slika 4.12.).

Tamni tonovi i sjene, lazurno slikane forme s mnogo veziva područja su na kojima postoji najveća opasnost od štete, najmanja mogućnost kontrole i slaba razlučivost slojeva laka, prljavštine i izvornih slojeva boje (slika 4.13.). Čišćenje treba provoditi iznimno oprezno ili čak donijeti odluku o ostavljanju tankog sloja laka, tj. samo istanjiti postojeći lak.

Prilikom čišćenja vatom potrebno je pripaziti na razvlačenje vlakana vate i njihovo zaostajanje na površini slike. Nekada su nevidljiva golom oku, ali ako se površina pregleda pod lupom, mogu se lako vidjeti vlakna priljepljena za ostatke laka, preslika ili adheziva (slika 4.14.). Potrebno je temeljito ukloniti sav materijal koji dovodimo u kontakt sa slikom.



Slika 4.11. Detalj pod UV svjetlom, mjesta preklapanja prilikom čišćenja površinske prljavštine dovela su do istanjivanja laka



Slika 4.12. Preporuča se pratiti forme na slici, te čistiti postupno, dijelove slikane istim tonom boje



Slika 4.13. Detalj, sjene slikane s mnogo veziva i vidljivom toniranom osnovom

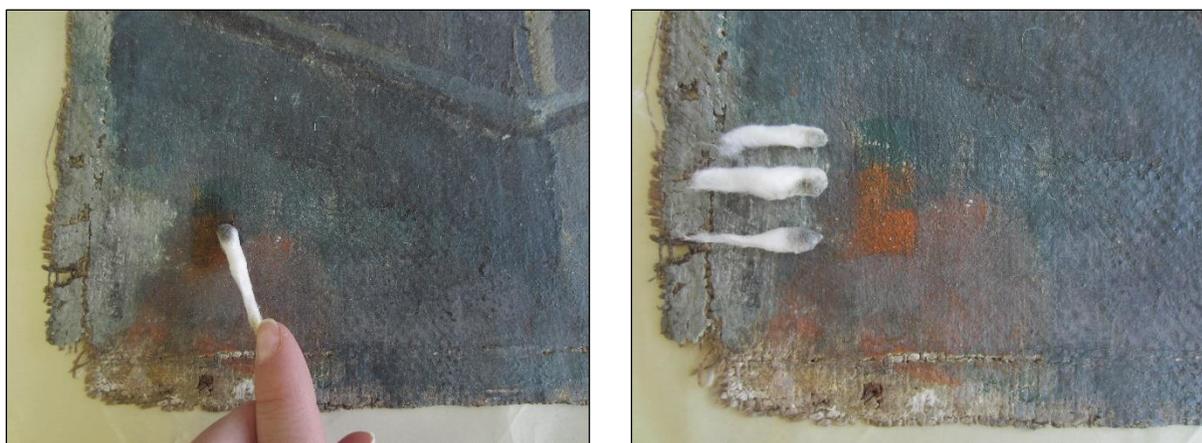


Slika 4.14. Detalj, vata prilijepljena uz ostatke laka – ostatke vate treba temeljito ukloniti s površine slike

5. ČIŠĆENJE POVRŠINSKE PRLJAVŠTINE

U daljnjim poglavljima usredotočit ćemo se na mokre metode čišćenja, prvo na primjenu vode i vodenih sustava za uklanjanje prljavštine. Prije primjene vodenih metoda potrebno je voditi računa o karakteru i sastavu ciljanog sloja kao i slojeva koje ne želimo ukloniti, tj. o njihovoj osjetljivosti na vodu. Trebamo razmišljati i o ciljevima uklanjanja površinske prljavštine – što želimo postići, koliki učinak čišćenja želimo i možemo li ga ostvariti na čitavoj površini ili je prljavština lokalizirana? Prije promjene vodenih sustava moramo istražiti karakteristike površine i prilagoditi im vodene otopine kojima mislimo čistiti (npr. pH i konduktivnost). Vodimo računa kojim sve oblicima vodenih otopina raspolažemo i koje su prikladne, a koje nisu, npr. jesu li adekvatnije „slobodne“ otopine ili ugušćene, tj. gelovi? Možemo li koristiti emulzije i koje su prikladne za danu situaciju (ulje u vodi ili voda u ulju)? Poželjno je i da prije svih proba istražimo vrstu prljavštine koju treba ukloniti.

Kod starih slika slikanih tradicionalnom slikarskom tehnologijom i potom lakiranih moguće je primijeniti suhe i mehaničke metode čišćenja u slučaju slabo povezane prljavštine te nastaviti s mokrim metodama, tj. vodenim sustavima za uklanjanje naslaga prljavštine. Pri tom treba paziti na osjetljivost laka ukoliko ga želimo ostaviti na slici jer stari lak može ispucati, a primjena vodenih sustava može dovesti do magljenja, bjelasanja i difuzije vode u niže slojeve. Čak i kad planiramo ukloniti lak, uvijek se preporučuje čišćenje provoditi selektivno i postupno, sloj po sloj i ograničiti utjecaj metode čišćenja samo na ciljani sloj.



Slika 5.1. a i b Probe čišćenja prljavštine

Kod modernih slika slikanih akrilom ili modernim uljanim bojama treba itekako paziti pri primjeni sile na površini (pri suhom i mehaničkom čišćenju) jer takve slike imaju premekan film boje kod kojeg postoji opasnost udubljenja, ogrebotina, poliranja i ravnanja površinske teksture. Stoga te metode najčešće nisu prihvatljive. Moderne slike nerijetko su ostavljene nelakirane, mat površine, bez sloja zaštite od izravnog djelovanja mikroklimatskih promjena u okolini koji pruža lak. Izloženost promjenama te karakteristike modernih medija – niski T_g , migracija ljepljivih

komponenta poput tenzida na površinu, dugotrajni procesi oksidacije i polimerizacije - doprinose priljepljivanju čestica iz zraka i vezivanju uz boju. Prilikom čišćenja vodenim sustavima moderne boje pokazuju povećanu osjetljivost na vodu i na uklanjanje izvornih komponenti iz sastava boje, npr. tenzida i sličnih aditiva iz akrilnih boja i vodotopivih aditiva iz uljanih boja (van den Burg et al. 2022).

U obrazloženje procesa otapanja nećemo u ovom tekstu opširnije ulaziti, no spomenut ćemo mehanizme otapanja (Matteini et al. 2016): fizički, fizičko-kemijski i kemijski mehanizam. Dok neutralna organska otapala djeluju fizičkim mehanizmom otapanja, čime kidaju privlačne veze između molekula ne utječući na strukturu materije koju čistimo, voda djeluje fizičko-kemijskim mehanizmom otapanja, tj. tvari koje voda dobro čisti imaju veliku sposobnost ionizacije i disocijacije.

Ona uspješno uklanja jako polarne tvari (npr. soli) koje prvo ioniziraju pa onda disociraju i u vodu prelaze kao slobodni, hidratizirani ioni. Za neke jako hidrofilne materijale (organske soli, organske materijale kao što su bjelančevine i polisaharidi) voda je jedino moguće otapalo. Od 1990. stremi se korištenju vodenih metoda za uklanjanje prljavštine, ali ne samo nje. Ako se dodaju odgovarajući aditivi, vodu je moguće učiniti otapalom za stare lakove i preslike.

5.1. Voda i vodeni sustavi

Voda je jako polarno, protično otapalo. S drugim molekulama povezuju je dipolne sile i vodikove veze koje joj omogućuju jaku koheziju i veliku površinsku napetost. Što se tiče uobičajenih parametara za otapala, poznato nam je da je točka vrelišta vode oko 100 °C, točnije prema IUPAC-u¹⁷ pri standardnom tlaku od 100 kPa (1 bar) je 99,61 °C. Također znamo da relativno sporo isparava što je kvantitativno vrlo teško odrediti jer ovisi o više parametara.¹⁸ Čista voda nije toksična ni zapaljiva. Pri 25 °C pH vode iznosi 7, no u praksi je približno 6,3 zbog rapidnog otapanja CO₂ iz zraka koji vodu čini kiselijom (Stoner et al. 2012). Jedan od važnih parametara je električna konduktivnost ili provodljivost vode o kojoj će više biti riječi kasnije u tekstu. Pitka voda ima provodljivost 0.005 - 0.05 S/m, a ultra čista voda 5×10^{-6} S/m.¹⁹ Voda za konzumaciju treba

¹⁷ *The International Union of Pure and Applied Chemistry* – Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju

¹⁸ Za vodu se navodi brzina isparavanja (nBuAc = 1) 0.36. Relativna brzina isparavanja (*Relative evaporation rate* (R.E.R.)), kratica u STL-ima još je i nBuAc/dietil-eter) omjer je vremena potrebnog da neko otapalo ispari u usporedbi s n-butilacetatom/dietileterom. Kada se koristi n-butilacetat = 1.0, brzo isparavanje imaju otapala s vrijednošću iznad 3.0, srednje brzo 0.8 - 3.0, a sporo manje od 0.8. Kada se koristi eter = 1.0, brzo isparavanje je manje od 3.0, srednje brzo 3.0 - 9.0, a sporo više od 9.0. Precizniji je način uspoređivanja hlapljivosti od točke vrelišta, ali ima nedostataka jer su odnosi vrlo široki.

¹⁹ <https://www.intechopen.com/chapters/69568>

sadržavati određene otopljene minerale, ali za primjenu u konzervatorsko-restauratorskoj struci važno je koristiti destiliranu, demineraliziranu pa čak i deioniziranu vodu.

Voda se smatra univerzalnim otapalom jer može otopiti najveći broj tvari koje uobičajeno nalazimo u svojoj okolini. Zahvaljujući svojoj maloj i pokretnoj molekuli koja brzo i lako okružuje polarne molekule, topljivost u vodi odvija se kemijsko-fizičkim mehanizmom kroz reakcije disocijacije. Na slikama njena moć otapanja nije uvijek uočljiva zbog razlike u polarnosti s (nepolarnom) podlogom i drugih svojstava vode (poput visokih sila kohezije unutar tekućine) zbog čega je moćenje podloge ograničeno, stoga se sve do nedavno nije široko koristila. Od devedesetih godina 20. stoljeća voda se pomnije razmatra kao sredstvo kojim bismo mogli zamijeniti brojne tradicionalne metode i otapala jer se vodene sustave uz dodatak danas dostupnih aditiva može uspješno prilagoditi za čišćenje slika. Vodeni sustavi mogu se koristiti za uklanjanje tvrdokorne prljavštine, oksidiranih lakova, preslika, retuša, ljepila i drugih slojeva. Oni su netoksični, nezapaljivi, učinkovitiji, selektivniji, a time i sigurniji u svom djelovanju od organskih otapala.

Važni čimbenici o kojima treba voditi računa kod korištenja vode:

- čistoća vode
- pH
- ionska koncentracija
- dodatne tvari – puferi, tenzidi, enzimi, konzervansi itd.
- tvari za kontrolu viskoznosti – ugušćivači, emulgatori
- razna otapala – formiranje emulzija „voda u ulju“, „ulje u vodi“ i mikroemulzije.

5.1.1. Čistoća vode

Obična voda sadrži razne topive tvari koje mogu negativno djelovati u sredstvu za čišćenje jer će aditivi prije reagirati s otopljenim tvarima nego s površinom slike koju želimo čistiti. Stoga se preporučuje korištenje, kao osnove za sva sredstva za čišćenje, destilirane i deionizirane, kemijski čiste vode kojoj dodajemo aditive poput pufera, tenzida i sl. te prilagođavamo svojstva otopine kao što su koncentracija iona i pH.

Destilirana je voda pročišćena i ne sadrži bakterije, ali još uvijek nije kemijski čista jer može sadržavati neznatne količine otopljenih soli. Dobiva se jednokratnom ili višekratnom destilacijom, tj. isparavanjem vode čime se oslobađaju otopljene ili suspendirane čvrste tvari (najčešće razni minerali) i ukaplivanjem (kondenzacijom) čiste vodene pare. Karbonatna tvrdoća može joj biti dodatno umanjena korištenjem ionskih izmjenjivača. Danas ju sve više zamjenjuje kemijski čista, deionizirana voda ili demineralizirana voda koja ne sadrži otopljene mineralne tvari. Čistoću vode kvantitativno se može izraziti mjerenjem konduktivnosti/provodljivosti.

5.1.2. Ionska koncentracija

Poznato nam je da je obična voda dobar vodič električne struje što omogućuju pozitivno i negativno nabijeni ioni koji se nalaze u vodi. Oni su pokretljivi nosioci električnog naboja. Mjerenjem konduktivnosti, tj. provodljivosti može se odrediti kolika je koncentracija iona u nekoj otopini.

Specifična električna provodljivost mjera je sposobnosti materijala da provodi električnu struju. Dobra je indikacija broja iona u vodi i služi kao mjera čistoće vode jer što je više iona u otopini, to više iona može nositi naboj od jedne elektrode do druge. Lako se mjeri konduktometrom i izražava se u S/m ili u mS/m ili $\mu\text{S}/\text{m}^{20}$. Demineralizirana voda ima provodljivost 0 - 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dok obična voda iz slavine ima provodljivost 300 - 500 $\mu\text{S}/\text{m}$ i zato se ne koristi pri izradi vodenih sustava. Demineralizirana, čista voda ima samo H^+ i OH^- ione, a dodatkom kiselina i lužina koje u vodi disociraju na ione, ionska koncentracija raste. Provedemo li kontrolu konduktometrom, možemo namjestiti ionsku koncentraciju otopine da odgovara našim potrebama i možemo stvoriti hipotonične, hipertonične ili izotonične otopine. Ove otopine razlikuju se po koncentraciji otopljenih tvari u vodenoj otopini u usporedbi s nekom drugom otopinom ili, u našem slučaju, s podlogom koju želimo čistiti. Hipertonična otopina sadrži više otopljenih tvari od podloge, hipotonična manje, a izotonična ima jednaku koncentraciju tvari. One mogu imati različit učinak na površinu slike. Kad se na površinu nanese hipertonična otopina, višak iona ima tendenciju migriranja prema unutrašnjosti, iz područja veće koncentracije k području manje koncentracije (osmozom) što će prouzročiti bubrenje sloja boje. Ioni iz otopine posljedično će zapeti u strukturi i neće se moći isprati, a otopina neće ukloniti soli sa slike. Suprotno se događa kad na površinu slike nanese hipotoničnu otopinu koja sadrži manju koncentraciju iona nego podloga. Na površini slike i u njoj strukturi postoje nevezani produkti starenja i soli koji će migrirati iz



Slika 5.2. Paolo Cremonesi, voditelj Radionice čišćenja, izvedene u sklopu drugostupanjskog magistarskog programa *Konserviranje in restavriranje umjetnin* na Akademiji za likovno umetnost in oblikovanje, Univerza u Ljubljani ALUO, 2019, arhiv: Oddelek za restavriranje

Paolo Cremonesi, konzervator znanstvenik i konzervator-restaurator specijaliziran za područje polikromije, magisterij iz restauracije slika stekao je u Palazzo Spinelli, u Firenci. Doktorat iz kemije ostvario je na Sveučilištu u Milanu, a iz biomedicinske kemije u Medicinskom centru Sveučilišta u Nebraski. Surađuje s brojnim institucijama, muzejima, sveučilištima i centrima za obuku. Već 25 godina održava tečajeve o selektivnom čišćenju štafelajnih slika i polikromirane skulpture diljem Europe.

²⁰ Simens po metru (S/m), milisimens po metru (mS/m) ili mikrosimens po metru ($\mu\text{S}/\text{m}$), a moguće je iskazati ih i simensima po centimetru. (op.a.)

unutrašnjosti prema površini, ponovno od područja više koncentracije k manje koncentriranoj otopini do uspostavljanja ravnoteže. Pritom dolazi do velikog pritiska na površinu (visoki osmotski tlak). Ako je razlika u koncentraciji iona prevelika i tlak previsok, postoji opasnost od razgradnje površine. To su, uz uklanjanje izvornih tvari iz podloge, glavni razlozi kontroliranja iona u otopini.

Već je i deionizirana voda hipotonična otopina u odnosu na površinu slike te će imati efekt ispiranja izvornih tvari, posebno kod novih slika slikanih modernim uljanim bojama ili akrilom. Zbog svega navedenog ni hipertonične ni hipotonične otopine ne koriste se u čišćenju slika.

Izotonične otopine općenito uzrokuju najmanje bubrenje i najmanju štetu za sloj boje. Vrijednosti provodljivosti izotoničnih otopina su obično 50 - 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ za uobičajene uljane slike. Pojavom akrilnih disperzijskih boja vrijednosti postaju puno više - od 300 do 6000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Najveći je uzrok povećanja vrijednosti kompleksan sastav akrilnih boja s brojnim aditivima, tenzidima, sikativima, produljivačima, ugušćivačima itd.

Preporučuje se da vrijednost koncentracije iona za otopine za čišćenje ne bude veća od **5 mS/cm** (Paolo Cremonesi), a neki izvori preporučaju od **4 do 8 mS/cm** (Richard Wolbers)²¹.

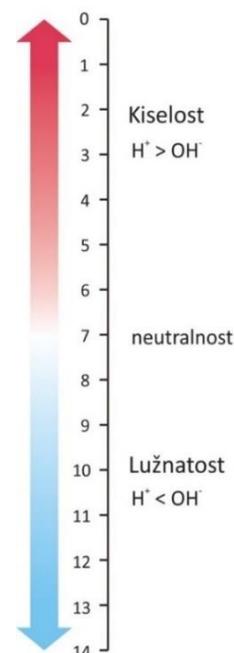
5.1.3. pH vode

pH je ujedinjena mjera kiselosti/lužnatosti i predstavlja snagu kisele ili lužnate otopine. Određuje koliko H^+ i OH^- iona ima u otopini i može se mjeriti jedino u vodenoj otopini. pH vrijednosti kreću se na skali od 0 do 14 na kojoj niži brojevi ukazuju na kiselost, tj. veću koncentraciju H^+ iona, a više vrijednosti na lužnatost, tj. na veću koncentraciju OH^- iona (slika 5.3.). Sredina skale - pH 7 - određuje ravnotežu iona pa takve tvari nisu ni kisele ni lužnate već neutralne. Voda se često navodi kao neutralna, no u praksi obično pokazuje blagu kiselost. Za mjerenje pH mogu se koristiti pH indikatorske trakice, indikatorski papir ili pH-metar.

U nastavku je navedena lista raznih tvari na bazi vode koje su se povijesno i tradicionalno znale koristiti pri čišćenju slika s prikazom vrijednosti pH:

- limunska kiselina 2.2
- vino 3.5
- pivo 4.5
- kruh 5 - 5.2

Slika 5.3. Skala pH



²¹ Richard C. Wolbers, konzervator-restaurator (MA) i biokemičar (BSc), nekadašnji profesor na programu konzerviranja umjetnosti Muzeja Winterthur i Sveučilišta u Delawareu. Poznat je po svojim doprinosima u očuvanju slika, autor je brojnih publikacija te inovator na području čišćenja slika i voditelj brojnih radionica s temom izrade gelova s otapalima, smolastih sapuna, enzima, emulzija. Tijekom radnog vijeka bio je zagovornik novih metoda, tj. pristupa rješavanju problema konzerviranja slika.

- krumpir 5.4 - 5.9
- urin 6.0 (4.5 - 8.0)
- mlijeko 6.3
- čista voda 7 (6.3)
- krv 7.3
- deterdženti 10.4
- NaOH 14.

Premda su neke od navedenih tvari iznimno kisele i lužnate, danas znamo da su takve krajnje vrijednosti štetne na štafelajnim slikama i nipošto ne bi trebalo koristiti materijale s vrlo niskim i vrlo visokim pH.²²

Interval pH za siguran rad na slici je 6 - 8. Ukoliko vrijednost padne ispod pH 6, postoji rizik od hidrolize organskih veziva, a previsok pH može dovesti do saponifikacije uljane boje (Polkownik 2016). S obzirom da pH vodene otopine lako može biti promijenjen dodavanjem topivih tvari s podloge, iz zraka i okoline, potrebno je koristiti tvari za kontrolu pH kako ne bismo izmijenili svojstva sredstva kojim čistimo i napravili štetu. Za kontrolu pH koriste se puferi (više u poglavlju 5.2.).

Spomenimo nekoliko vrijednosti pH kojima se možemo voditi kod starih, uljem slikanih slika. Stari, oksidirani i polimerizirani lakovi najčešće su blago kiseli pa ako želimo utjecati samo na površinsku prljavštinu bez bubrenja laka, možemo koristiti otopine od pH 5 i 6. Ako želimo utjecati na lak, potrebno je prilagoditi pH tih otopina dodatkom lužine kako bismo ga podigli s 5 ili 6 na 7. Tada dolazi do bubrenja i ionizacije damarenolične kiseline i počinje bubrenje laka. Ukoliko želimo djelovati na uljno vezivo, u slučaju npr. preslika, pH otopine treba podići do cca 8.5, no treba paziti na donje slojeve ako je izvornik također slikan uljem. Ukoliko slika nije lakirana, kod uljnog veziva nema bubrenja na pH 5, 6, i 7 pa ako se pridržavamo ovih vrijednosti, neće doći do otapanja veziva i boje (Cremonesi 2005). Sve su ove vrijednosti okvirne, a kako svakoj slici trebamo pristupiti individualno, preporučuje se prije čišćenja izmjeriti vrijednost pH površine slike i tome prilagoditi otopinu za čišćenje.

5.1.4. Mjerenje pH i provodljivost površine

Prljavština kao i pigmenti, veziva i drugi slojevi boje te minerali osnove i preparacije doprinose ukupnoj ionskoj snazi površine. Mjerenjem pH i provodljivosti (slika 5.4.) površine slike možemo dobiti važne informacije pa tome možemo prilagoditi sredstvo za čišćenje. Gubitak materijala iz boje možemo jako smanjiti prilagodbom pH i provodljivosti otopine za čišćenje.

²² Treba naglasiti da se limunska kiselina i NaOH i danas u struci koriste za čišćenje, ali u vrlo niskim koncentracijama, često kao pomoćna sredstva za stabilizaciju vodenog sustava, kao puferi i kelatori. (op.a.)



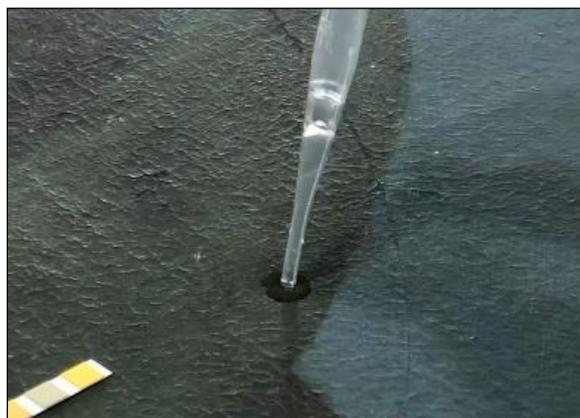
Slika 5.4. a i b Konduktometar – mjerenje provodljivosti površine (a); pH metar – mjerenje pH površine mokrom bugaćicom (b)

Vodene otopine koje sadrže kiseline, lužine, soli i druge spojeve koji su kelatori i ionski tenzidi mogu kroz disocijaciju stvarati formacije s električnim nabojem - ione.

Kako pH možemo mjeriti samo u vodenoj otopini, potrebno je na površinu slike koju namjeravamo čistiti donijeti manju količinu vode u koju će difuzijom prijeći topive komponente s površine. Zatim se voda prenosi na mjerni instrument ili indikatorski papir. Kao mjerni instrument najprecizniji je pH metar, no zbog cijene često se koriste indikatorske trakice (slika 5.5.). Vodu ostavljamo u kontaktu s površinom toliko dugo koliko bismo uobičajeno djelovali sredstvom za čišćenje (najviše 1 min) i zatim prenosimo u mjerni instrument (slika 5.6.). Sredstvo donošenja vode može biti agar-agar gel, bugaćica natopljena u destiliranoj vodi ili kap destilirane vode. Gel i bugaćicu (koja se više ne preporučuje jer može sadržavati kiseline u papiru) možemo rezati na odgovarajuću veličinu i prenijeti pincetom (slika 5.7.), a destiliranu vodu možemo prenijeti pipetom. Rezultatima mjerenja prilagođavamo vodeni sustav za čišćenje.



Slika 5.5. a, b i c Konduktometar, kombinirani uređaj za mjerenje pH i provodljivosti i pH metar (a); pH indikatorski papiri mijenjaju boju u kontaktu s otopinom (b) i uspoređuju se prema skali na pakiranju (c)



Slika 5.6. a, b, c i d Mjerenje pH površine slike kapljicom vode: kap vode ostavljena na površini slike 1 minutu (a); prijenos kapi vode pipetom (b) na pH indikatorsku trakicu (c) i očitavanje rezultata na skali (d)



Slika 5.7. Mjerenje provodljivosti površine – komadić agar-agar gela za mjerenje provodljivosti površine



Slika 5.8. Priprema za mjerenje pH i provodljivosti površine

5.2. Pufferi

Pufferi (eng. *buffers*) ili tampon otopine omogućavaju nam da pH otopine kojom čistimo održimo stalnim. To znači da prilikom primjene otopine na površini slike niti otopljene tvari s površine niti topive molekule iz zraka neće utjecati na pH otopine, već će djelovanje pufera stalno „korigirati“ pH i držati ga oko određene vrijednosti. Vodenu se otopinu puferira dodatkom slabih kiselina ili lužina, a zatim se dodatkom jakih lužina (NaOH) ili jakih kiselina (HCl) postigne željeni pH. Kad se u otopini broj molekula neutralnog i ioniziranog oblika izjednači, ona se ponaša kao tampon/puferska otopina. Uvođenjem stranih tvari (npr. otapanjem ciljanog sloja) neutralne će molekule stupiti u reakciju s tom tvari i disocirati ili će ionizirane molekule stupiti u reakciju i postati neutralne. Kako bismo znali odrediti pH puferske otopine, moramo izmjeriti pH površine slike i prema njemu prilagoditi pH otopine. Područje djelovanja pufera je od pH 5 do 9. Kod pH 5 i 6 nema bubrenja laka pa možemo biti sigurni da čistimo površinsku prljavštinu ako otopinama prilagodimo pH na tu vrijednost. Kod ulja nema bubrenja na pH 5, 6, i 7 pa površinu nelakirane slike možemo sigurno čistiti takvim puferima.

Koriste se sljedeće puferske supstance: Bis-Tris²³, Tris²⁴, TEA²⁵, MES²⁶ i Bicine²⁷ te sve manje korišteni DEA²⁸ i MEA²⁹ (Cremonesi 2005).

Recepti za puferske otopine (van den Burg et al. 2022)

Bis-Tris pH 6.5

- 5.23 g Bis-Trisa

²³ Bis-Tris je skraćena trivijalna naziva (Bis(2-hidroksietil)-amino-tris(hidroksimetil)-metan) za 2-[Bis(2-hidroksietil)amino]-2-(hidroksimetil)-1,3-propandiol. Uglavnom se koristi za puferiranje u biokemiji i tercijarni je organski amin. Bis-Tris ima pKa 6.46 pri 25 °C. Učinkovit je pufer od pH 5.8 do 7.3.

²⁴ Tris (tris(hidroksimetil)aminometan ili THAM) je organski spoj formule (HOCH₂)₃CNH₂. Tris se koristi u pripremi puferskih otopina. Sadrži primarne amine i stoga ulazi u reakcije tipične za amine. Tris ima pKa od 8.07 pri 25 °C i stoga raspon pH od 7.07 do 9.07.

²⁵ TEA je skraćena od trietanolamin, jaka lužina, jako polaran, jako topljiv u vodi i polarnim organskim otapalima, nije hlapljiv, toksičnost mu je niska. Trietanolamin se prvenstveno koristi kao emulgator i tenzid. Trietanolamin neutralizira masne kiseline, prilagođava i puferira pH, pospješuje topljivost ulja i sličnih supstanci u vodi. Trietanolamin se može naći u deterdžentima za pranje, sredstvima za čišćenje i drugim uobičajenim proizvodima. Kiselost (pKa) je 7.74, pH raspon je od 7.3 do 8.3.

²⁶ MES je skraćena za 4-morfolinetansulfonsku kiselinu.

²⁷ Bicine je trivijalni naziv za (N,N-Bis(2-hidroksietil)glicin).

²⁸ DEA je skraćena od bis[2-hidroksietil]amin; 2,2'-aminodietanol; 2,2'-dihidroksidietilamin], sastojak dietanolamin-hidrokloričnog kiselinskog pufera (pH 7.80 - 9.90, optimalan pri pH 9). Vodena otopina od 0.1 M ima pH 11.1.

²⁹ MEA ili etanolamin, također i 2-aminoetanol ili monoetanolamin (skraćeno ETA ili MEA), organski spoj, istovremeno primarni amin i primarni alkohol. Poput drugih amina monoetanolamin djeluje kao slaba lužina. Etanolamin je toksična, zapaljiva, korodivna, bezbojna, viskozna tekućina, mirisa sličnog amonijaku.

- 10.3 ml 10 %-tne klorovodične kiseline (HCl) (vol/vol) (2.87 M) u otopini
- 100 ml destilirane vode

Izvagati 5.23 g Bis-Trisa i dodati u 79.5 ml destilirane vode. Postupno dodavati 10.3 ml otopine klorovodične kiseline uz kontinuirano miješanje i mjerenje pH. Konačni volumen otopine podići na 100 ml. Prije primjene otopinu još jednom razrijediti vodom – u omjeru 1 : 5.

Tris pH 7.5

- 3.03 g Trisa
- 16.55 ml 10 %-tne klorovodične kiseline (HCl) (vol/vol) (2.87 M) u otopini
- 100 ml destilirane vode

Izvagati 3.03 g Trisa i dodati u 74.5 ml destilirane vode. Postupno dodavati 16.55 ml otopine klorovodične kiseline uz kontinuirano miješanje i mjerenje pH. Konačni volumen otopine podići na 100 ml. Prije primjene otopinu još jednom razrijediti vodom – u omjeru 1:5.

MES pH 5.5

- 5.33 g MES-a
- 1.31 ml natrijeva hidroksida (NaOH) 10% m/v (0.25 M) u otopini
- 100 ml destilirane vode

Izvagati 5.33 g MES-a i dodati u 88.4 ml destilirane vode. Postupno dodavati 1.31 ml otopine natrijeva hidroksida uz kontinuirano miješanje i mjerenje pH. Konačni volumen otopine podići na 100 ml. Prije primjene otopinu još jednom razrijediti vodom – u omjeru 1 : 5.

Bicin pH 8.5

- 4.08 g Bicina
- 5.35 ml natrijeva hidroksida (NaOH) 10% m/v (0.25 M) u otopini
- 100 ml destilirane vode

Izvagati 4.08 g Bicina i dodati u 85.6 ml destilirane vode. Postupno dodavati 5.35 ml otopine natrijeva hidroksida uz kontinuirano miješanje i mjerenje pH. Konačni volumen otopine podići na 100 ml. Prije primjene otopinu još jednom razrijediti vodom – u omjeru 1 : 5.

Puferske otopine potrebno je isprati brzo hlapivim puferom, npr. puferskom otopinom octene kiseline ili čak nepolarnim organskim otapalom (van den Burg et al. 2022).

5.3. Tenzidi

Tenzidi (eng. *surfactants*, skraćena od *SURFace ACTIVE ageNTS*) su površinski aktivne tvari koje dodane vodi spuštaju površinsku napetost mijenjajući neke od svojstava tekućine u kontaktu s određenom tvari. Sve molekule tenzida sastoje se od hidrofilnog i hidrofobnog dijela – polarne, ionske, hidrofilne „glave“ u čijem sastavu možemo naći atome N, S, O, Na i K i nepolarnog, lipofilnog „repa“ ugljikovodika s najmanje 12 C atoma, a mogu biti raspoređeni linearno, razgranati ili ciklički.

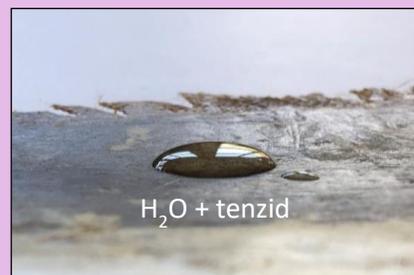
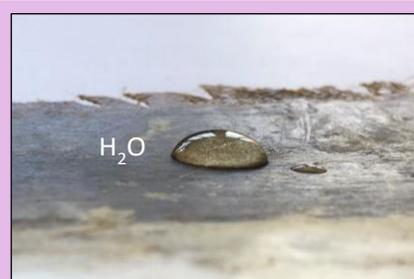
U maloj količini tenzidi u vodi djeluju na granici krute tvari i tekućine ili na granicama dviju tekućina, tj. spuštaju površinsku napetost vode. Dovoljno je tek 0.1 % koncentracije tenzida da se smanji napetost. Otopina s tenzidima pokazuje drugačije karakteristike površine: raste moć kvašenja, a vertikalna difuzija i kapilarno prodiranje padaju.

Ako daljnjim dodavanjem tenzida dostignemo specifičnu količinu, molekule tenzida spajaju se u uređene strukture – micelle (lat. *micella*, od lat. *mica*: mrvica, zrno). To su kuglaste formacije tenzida kod kojih se hidrofilne glave orijentiraju prema vodi koja ih okružuje dok se nepolarni, hidrofobni repovi orijentiraju prema unutrašnjosti. Te se strukture formiraju, raspadaju i opet formiraju gibajući se otopinom. Ovisno o tenzidu i otapalu možemo imati i obrnutu situaciju u kojoj se unutar nepolarnog otapala molekule tenzida orijentiraju hidrofobnim, lipofilnim repovima prema van, a hidrofilnim glavama prema središtu sfere. Takve otopine s formiranim micelama počinju se ponašati kao deterdženti (Stavrudis 2009).

Dva su važna parametra kod primjene tenzida:

CMC (*Critical micelle concentration*) je kritična micelarna koncentracija tenzida u vodi pri kojoj se stvaraju micelle.

Dodavanjem tenzida svojstva otopine dramatično se mijenjaju, no potrebno je voditi se ovim parametrom jer ispod te vrijednosti neće doći do stvaranja dovoljno stabilnih micela koje bi dale



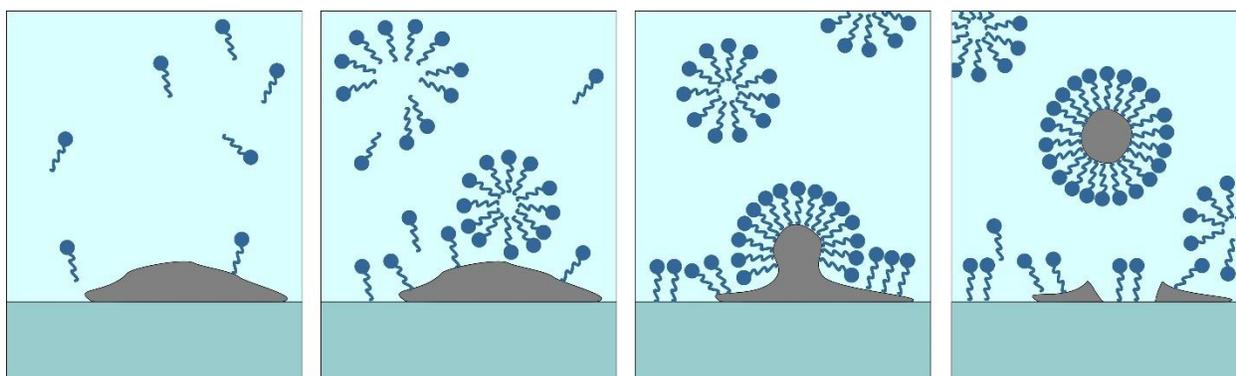
Slika 5.9. a, b i c Kap vode na površini platna (a) dodavanjem tenzida (goveđe žuči) (b) ima uočljivo drugačija površinska svojstva (c)

Površinska napetost je fizikalna veličina koja opisuje svojstvo površine tekućine koje joj omogućuje da se odupre vanjskim silama zbog kohezivne prirode svojih molekula. Površinska napetost utječe na neka svojstva tekućine, tzv. površinske karakteristike, što je način na koji „moći“ površinu i kako „prodire“ u porozno tijelo. Dodaju li se tenzidi, kap ima manju vertikalnu difuziju i manju sposobnost kapilarnog prodora, ali joj raste moć kvašenja podloge.

ciljani učinak čišćenja. Iznad te vrijednosti neće doći do značajnih promjena, ali micelle neće biti učinkovite, a zbog zasićenja otopine može doći do taloženja i zaostajanja tenzida na slici. CMC nam služi za računanje količine tenzida koju trebamo dodati otapalu. Također nas može uputiti kakvim otapalom treba isprati tenzid s površine slike. Tenzidi s niskom vrijednošću CMC-a lipofilni su i treba ih isprati nepolarnim otapalima (npr. Brij 35 ima CMC 0.065 mM). Tenzidi s visokim vrijednostima CMC-a polarni su i treba ih isprati vodom (npr. natrijev laurilsulfat ima CMC 8.27 mM).

HLB (*Hydrophilic Lipophilic Balance*) označava ravnotežu hidrofilno-lipofilno, tj. karakter i topivost tenzida u vodi ili nepolarnom otapalu. To je skala od 0 do 40 na kojoj viši HLB označava hidrofilnost tenzida, a manji HLB lipofilnost. Neionski tenzidi, kakve preferiramo u struci, imaju vrijednosti do cca 20 dok ionski tenzidi imaju visoke vrijednosti - do 40. HLB kao parametar najviše govori o sposobnosti tenzida da stabiliziraju emulzije „voda u ulju“ i „ulje u vodi“, a za stabilne emulzije vode u ulju koriste se tenzidi s visokim HLB-om. Vrijednost od cca 12 do 15 dovoljna je za uklanjanje prljavštine s površine slike, a za novije slike preporučljivo je koristiti one s vrijednošću ispod 12.

Rad tenzida prilikom čišćenja slika možemo ilustrirati slikom 5.10. Kad dodamo tenzide u vodu, molekule se gibaju i raspoređuju unutar otopine usmjeravajući se na granicu vode i zraka, vode i neke druge tekućine te vode i krutih tvari s kojima dođu u kontakt (a). Kako raste koncentracija tenzida i doseže se CMC, molekule počinju formirati micelle, energetske najpovoljnije strukture s obzirom na prirodu tekućine u kojoj se nalaze. Micelle se kontinuirano stvaraju i raspadaju (b), a ukoliko dođu u kontakt s lipidnom tvari, tj. prljavštinom i ukoliko dođe do dovoljnog prijenosa energije mehaničkim radom (trljanjem vate po površini), dolazi do detergencije – micelle se rastvaraju dovoljno da se lipofilni repovi orijentiraju prema prljavštini (c). Zbog privlačnih sila između lipofilnih repova i lipidne tvari prljavština se počinje odizati s podloge. Molekule tenzida sve ju više okružuju ponovno formirajući strukturu micelle. Otkidaju prljavštinu i zatvaraju je unutar formacije te odizaju s podloge u otopinu. Prljavština će, krećući se kroz tekućinu, završiti u vati kojom čistimo, a nove micelle nastavit će proces čišćenja dok god na površini ima lipidnih tvari.



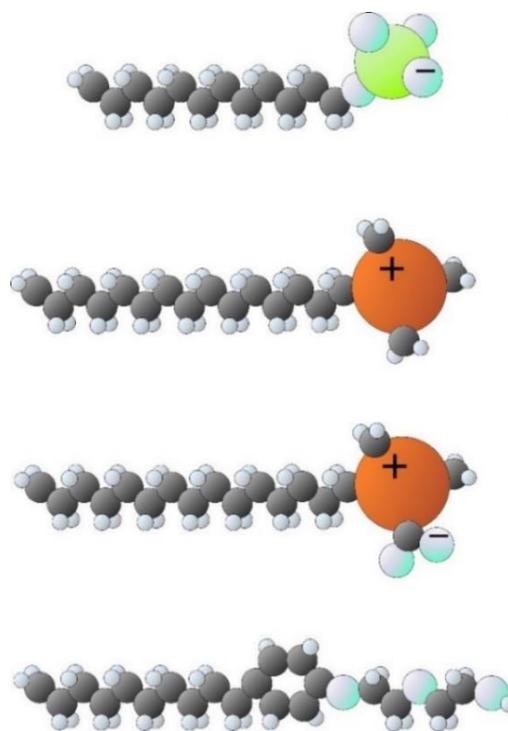
Slika 5.10. Djelovanje tenzida i formiranje micela

Tenzide razlikujemo po funkcionalnom dijelu molekule, tj. glavi. Mogu biti anionski (negativno nabijeni), kationski (pozitivno nabijeni), amfoterni (imaju i pozitivan i negativan naboj na glavi pa se ponašaju i kao kiseline i kao lužine) i neionski (bez naboja). Svi su vidljivi na slici 5.11. U struci preferiram neionske tenzide jer neće reagirati na druge ionske komponente vodenih sustava (Stoner 2012).

Anionski tenzidi koje koristimo poznatiji su pod nazivom smolni sapuni. Uglavnom se koriste za uklanjanje ostarjelih lakova, preslika i drugih slojeva u čijem sastavu možemo naći tvari smolnog i bjelančevinastog porijekla, a ne za prljavštinu.

Koristimo sljedeće tenzide:

- anionski tenzidi: žučni i smolni sapuni, npr. goveđa žuč,³⁰ natrijev lauril sulfat³¹
- neionski tenzidi: *Tween 20*,³² *Brij 35* i *Brij 1000*,³³ *Ecosurf EH-3*, *Ecosurf EH-6* i *Ecosurf EH-9*,³⁴ *Surfonic JL-80X*,³⁵ *Triton X*³⁶
- kationski: *Ethomeen C-12*, *Ethomeen C-25*³⁷ (Cremonesi 2005).



Slika 5.11. Vrste tenzida – anionski, kationski, amfoterni i neionski tenzid

³⁰ Goveđa žuč je tradicionalan, kruti, vodotopivi tenzid od žuči goveda. Koristi se za čišćenje površinske prljavštine, a zbog komponenti sličnih damaru može djelomično otopiti lak. Učinkovit je i u čišćenju uljne pozlate.

³¹ Natrijev lauril-sulfat (SLS) jaki je anionski tenzid s pH 6, 7 i 8.5, poznat i kao natrijev dodecil sulfat (SDS). Nalazimo ga u mnogim proizvodima za čišćenje i osobnu njegu. Sličan je natrijevom lauret-sulfat (SLES) koji je blaži i slabiji te iritantniji od SLS-a. Oba su sintetski organski spojevi proizvedeni od ulja palmiranih koštica ili kokosovog ulja.

³² Tween 20 je polioksietilen sorbitan monolaurat, neionski, vodotopivi, tekući tenzid.

³³ Brij 35 je polioksietilen lauril eter, neionski, vodotopivi tenzid, a Brij S100 je polioksietilen (100) stearil eter, neionski, kruti tenzid koji je potrebno zagrijati prilikom otapanja. Dobri su emulgatori za sustave „ulja u vodi“, otapaju masti i ulja, ali nisu prikladni za mlade uljane boje.

³⁴ Ecosurf EH-3, Ecosurf EH-6 i Ecosurf EH-9 su neionski tenzidi, po sastavu viši alkoholi što ih čini dobro topivima u vodi i u nepolarnim otapalima. Zbog toga su pogodni za formiranje emulzija ulje u vodi i voda u ulju. Dobro vežu vodu, slabo se pjene, slabog su mirisa, biorazgradivi i stabilni u prisutnosti razrijeđenih kiselina, lužina i soli. Emulzije vode u ulju s Ecosurfom dobro su rješenje za čišćenje mladih slika slikanih uljem i akrilom.

³⁵ Surfonic JL-80X je alkoksilirani linearni alkohol, neionski, vodotopiv i biorazgradiv tenzid, dobar pri uklanjanju površinske prljavštine. Ovaj tenzid zamjenjuje Triton X-100 i Triton XL-80N.

³⁶ Triton X je serija slabih tenzida. Proizvodnja Triton XL-80N je ukinuta, a Triton X-100 pri oponaša hormon estrogen kod brojnih životinjskih vrsta te je upitno njegovo sigurno odlaganje. Stoga se preporučuje oprez, a neke su zemlje zabranile njegovu upotrebu.

³⁷ Ethomeen C-12 i Ethomeen C-25 polietoksilirani su amini, biorazgradivi, kationski tekući tenzidi koji se koriste u pripremi gelova s otapalima te za neutralizaciju poliakrilatne kiseline Carbopola. Ethomeen C12 prikladan je za zgušnjavanje apolarnih otapala kao što su alifatski i aromatski ugljikovodici, a Ethomeen C25 pogodan je za zgušnjavanje polarnih otapala kao što su voda, alkoholi, ketoni, esteri, dimetilformamid, dimetilsulfoksid itd.

Dok hidrofilni dio određuje kako će se tenzid ponašati prema vodi, hidrofobni je dio važan jer određuje kako će se tenzid ponašati prema nepolarnoj tvari koju želimo ukloniti, prljavštini i ciljanim slojevima na površini slike. To je iznimno važno kako bi djelovali što selektivnije prilikom čišćenja.

Tablica 2 u poglavlju **11. Prilozi** pruža pregled spomenutih tipova korištenih tenzida, njihovu CMC i HLB vrijednost te način ispiranja nakon korištenja (Cremonesi 2005). Ispiranje može biti zahtjevno jer se lako mogu povezati s lipidnim skupinama u uljnom vezivu i tada su teško topivi. Važno je dozvoliti sušenje između čišćenja tenzidima i ispiranja.

Recepti – neioniski tenzidi (van den Burg 2022)

Ecosurf EH-6

- 1,0 g Ecosurfa EH-6
- 100 ml destilirane vode

Izmjerite Ecosurf EH-6 i umiješajte u 90 ml destilirane vode. Dovedite konačni volumen do 100 ml.

Surfonic JL-80X

- 0,43 g Surfonica JL-80X
- 100 ml destilirane vode

Izmjerite 0,43 g Surfonica JL-80X i umiješajte u 95 ml destilirane vode. Dovedite konačni volumen na 100 ml. Napomena: ovaj recept prije upotrebe mora biti razrijeđen vodom 1 dio prema 5!

Brij 700

- 0,47 g Brija 700
- 100 ml destilirane vode

Izmjerite Brij 700 u 95 ml destilirane vode i dobro promiješajte. Dovedite konačni volumen do 100 ml. Napomena: ovaj recept prije upotrebe mora biti razrijeđen s 1 dio prema 5 dijelova vode!

Recepti – anioniski tenzidi (van den Burg 2022)

Natrijev deoksikolat

- 9,825 g dezoksikolne kiseline
- 8,9 ml natrijevog hidroksida (10%)
- 100 ml destilirane vode

Izmjerite deoksikolatnu kiselinu i dodajte do 76,3 ml destilirane vode. Dobro promiješajte i namjestite pH na 8,5 polaganim dodavanjem približno 8,9 ml natrijeva hidroksida (10%) uz miješanje i praćenje pH. Dovedite konačni volumen do 100 ml destiliranom vodom. Ovaj će proces potrajati, a tenzid će prijeći iz bijele boje u bistru kada sve bude potpuno izmiješano. Napomena: ovaj recept prije upotrebe mora biti destiliran 1 dio do 5 dijelova vode!

Natrijev lauril sulfat

- 5,1 g natrijevog lauril sulfata
- 100 ml destilirane vode

Izmjerite natrijev lauril sulfat u 90 ml destilirana voda. Dobro promiješajte i dovedite do konačne količine od 100 ml. Napomena: ovaj recept prije upotrebe mora biti destiliran 1 dio na 5 dijelova vode!

5.3.1. Sapuni, smolni sapuni i sapuni od žuči

Proizvodnja sapuna odavno je poznata, a zapisi o izradi sapuna zabilježeni su diljem staroga svijeta – od Kine i Bliskog Istoka preko Egipta sve do Rima i sjeverne Europe. Do srednjeg vijeka sapun već ima dugu tradiciju proizvodnje u brojnim gradovima diljem Mediterana (Venecija, Marseilles i Genova). S obzirom na svakodnevnu primjenu sapuni su kao sredstva za čišćenje umjetničkih djela i slika odavno prepoznati premda procesi kojima čiste nisu bili dobro shvaćeni. Krajem 18. stoljeća započinje industrijska proizvodnja sapuna, a razvoj industrije tenzida, tekućih sapuna i deterdženata tijekom 19. i početkom 20. stoljeća doveo je do pojačane primjene sapuna u struci. Kako nije bilo sustavnog praćenja kakvoće sapuna i njihovih karakteristika, često je čišćenje uzrokovalo veću štetu slikama pa je četrdesetih godina 20. stoljeća bilo dosta upozorenja protiv njihove upotrebe (Stavroudis et al. 2005).

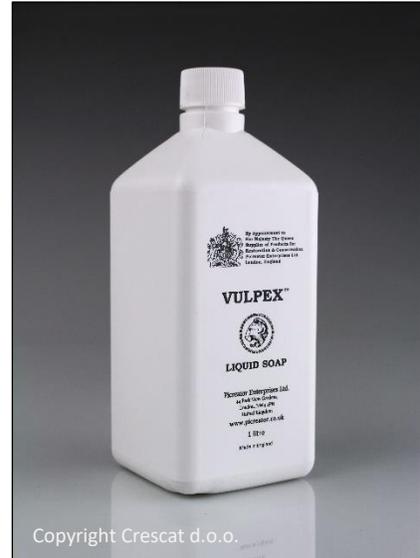
Sapuni se prema tradicionalnim receptima dobivaju kuhanjem otpadne masti biljaka ili životinja u mekoj vodi, najčešće kišnici s dodatkom kaustične sode (NaOH), nekad i vapna. Sapuni su metalne soli (najčešće natrijeve ili kalijeve) viših masnih kiselina, a dobivaju se procesom saponifikacije.³⁸ Do saponifikacije može doći i unutar slikanog sloja jer su mnogi pigmenti spojevi s teškim metalnim ionima, npr. Pb, Zn i Cu. Oni mogu stupiti u reakciju s masnim kiselinama koje nalazimo u uljnom mediju i stvoriti metalne sapune koji zatim migriraju iz medija prema površini slike. Ta pojava dokumentirana je na slikama od početka korištenja uljnih veziva. Najveći problem predstavlja upravo migracija tih tvari prema površini, a sama reakcija može započeti duboko u sloju boje. Na površini su tvari vidljive kao malene kvрге ili protruzije koje za sobom ostavljaju „krater“, vidljivo oštećenje na površini slike, a zaslužni su i za tzv. cvjetanje boje (eng. *blooming*).

³⁸ Saponifikacija je hidrolitička razgradnja estera (viših masnih kiselina iz biljnih i životinjskih masti) uz pomoć lužine (vruće otopine natrijeva hidroksida), a nastaju trovalentni alkohol glicerol i soli masnih kiselina, tj. sapuni.

Sapuni koje primjenjujemo u čišćenju vrsta su tenzida i djeluju najbolje u mekoj vodi (destilirana ili demineralizirana) te uz nešto povišenu temperaturu.

Vulpex (*Vulpex liquid soap*), kalijev metil cikloheksil oleat, tekući je sapun koji djeluje u pH rasponu od 10,5 do 11,5. Jedinstven je jer se topi u vodi (10 do 25 %) i tako se najčešće koristi, no može se miješati i s organskim otapalima (npr. *white spirit*). Koristi se za snažno čišćenje raznih površina i materijala. Ne formira pjenu, ali ga je potrebno dobro isprati vodom ili otapalom. U dovoljno hladnoj vodi i pri dovoljno visokoj koncentraciji može se aplicirati i na vertikalne površine. Uočeno je da čak i zaprljane otopine Vulpexa još uvijek imaju snažnu moć čišćenja.

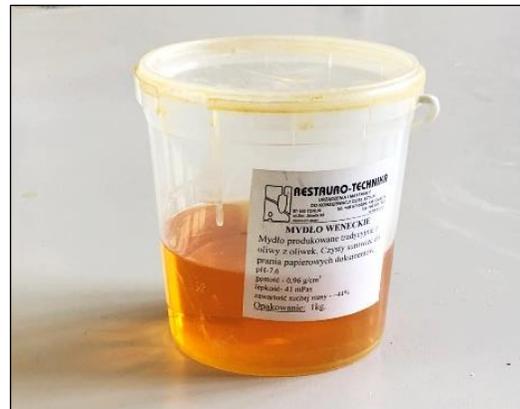
Marsejski sapun (iz okolice grada Marseillea) tradicionalno je rađen tvrdi sapun iz biljnih ulja. Koristi se u vodenoj otopini, najbolje toploj, najčešće u omjeru 1 : 3 – 1 : 4. Mućkanjem otopine možemo dobiti pjenu kada želimo čistiti bez jakog močenja drugih slojeva. Sličan je proizvod i slično se primjenjuje i tekući Venecijanski sapun.



Slika 5.12. Vulpex tekući sapun, snimio: Marko Šegović, Crescat d.o.o.



Slika 5.13. Marsejski sapun u ambalaži, korišteni sapun i vodena otopina za čišćenje



Slika 5.14. Venecijanski sapun

Smolni sapuni i sapuni od žuči Richarda Wolbersa

Smolni sapuni (eng. *resin soaps*, *resin* – smola) i sapuni od žuči (*bile soaps*, *bile* – žuč) patentirani su krajem osamdesetih godina 20. stoljeća, a naziv su dobili prema aktivnim komponentama kojima djeluju na ciljani sloj. Za smolne sapune to je abietinska kiselina (skraćeno ABA, terpen), a za sapune od žuči to je deoksikolna kiselina (skraćeno DCA, steroid, sastojak ljudske žuči). Te kiseline dispergiraju u vodi i hidroliziraju s nekom lužinom (npr. TEA) u anionske tenzide (sapune). Primjenjuju se u formi gela, tj. želiraju se celuloznim eterima, npr. Klucelom G (Cremonesi 2005).

Anionski su sapuni lagano kiseli u želiranoj vodenoj otopini i specifični su za zahvate čišćenja na lakovima od prirodnih smola. Sapuni bi kao tenzidi trebali biti aktivni na uljanim i masnim, lipofilnim materijalima, no ono što djeluje specifično na lakove strukturalna je sličnost smola i sapuna koja omogućava njihovu interakciju. S obzirom da znamo da se slično topi u sličnom, po tom principu smolni sapuni zbog terpena sličnih komponenti reagiraju sa smolama poput kolofonija, kopala i sandaraka, a sapuni od žuči s damarom i mastiksom. Mogu postići dobre rezultate kada uobičajena otapala poput ketona, alkohola, alifatskih i aromatskih ugljikovodika nisu učinkovita (Polkownik 2016).

Smolni ABA-TEA sapun manje je polaran i primjereniji za „mlađe“, slabije oksidirane i slabo polarne smolne lakove dok je DCA-TEA polarniji sapun pa ima veću srodnost sa starim, oksidiranim lakovima, tj. polarnijim smolama.

Recept (Polkownik 2016)

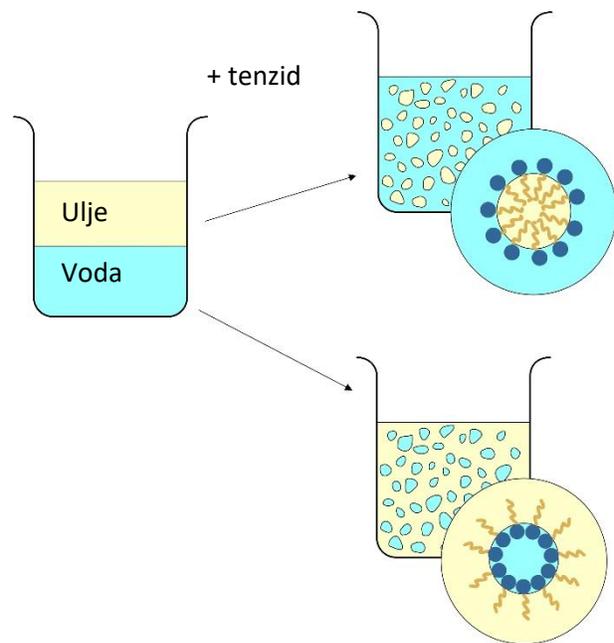
- 100 ml destilirane vode
- 2 g abietinske kiseline
- 5 ml TEA-e
- koncentrirana HCl pri 1N

Sapuni u vodenim otopinama djeluju kemijskim mehanizmom otapanja pa je potrebno koristiti pufere kako bismo održali pH stalnim.

Pri primjeni ovih sapuna nužno je temeljito ispiranje demineraliziranom vodom kako bi se izbjegla retencija potencijalno aktivnih ostataka nakon čišćenja, a zatim vodu ograničimo ispiranjem *white spiritom* (po Wolbersu). Kompleksnije ispiranje spominju Stavroudis i Blank: „...prvo ispiranje puferskom otopinom koja ima isti pH kao i sapun: razrjeđuje ostatke bez njihovog taloženja budući da su i abijetinska i deoksikolna kiselina u otopini u lužnatom okruženju, ali se talože i stvaraju kristale kada pH padne ispod 7,5. Drugo, isperite otopinom pufera pH 7 i posljednje isperite alifatskim ugljikovodikom kao što je *white spirit*, Shellsol D40 ili Shellsol T.“ (Polkownik 2016). Pri ovom postupku moramo bit svjesni otapala koja nanosimo na sliku, tj. moramo pripaziti na osjetljivost donjih slojeva na vodu.

5.4. Emulzije

U nekim situacijama tijekom čišćenja želimo dobiti učinak dviju tekućina različitih polarnosti koje se samostalno ne miješaju. Dvije tekućine mogu se mućkanjem privremeno dispergirati jedna u drugoj, no vrlo brzo će se opet razdvojiti. Kako bi mješavinu tih tekućina učinili trajnijom, potrebno nam je djelovanje tenzida koji omogućuju stvaranje emulzija. Emulzije su kinetički relativno stabilne (no termodinamički nestabilne) otopine dviju tekućina koje se međusobno ne miješaju. Kod emulzija je uobičajeno da je tekućina koje ima više disperzivna, tj. u njoj se druga tekućina dispergira u obliku finih kapljica. Tenzidi ovdje imaju funkciju emulgatora, tj. koriste se za stabiliziranje emulzija, stvaraju micide kojima održavaju kapi dispergirane tekućine



Slika 5.15. Djelovanje tenzida kao emulgatora

raspršenima unutar disperzivne. Oni trebaju biti topivi u disperzivnoj tekućini. U literaturi su trivijalni nazivi za dvije tekućine u emulzijama voda i ulje i oni označuju neko polarno otapalo – vodu i nepolarno otapalo koje se s vodom ne miješa – ulje, a u praksi to može biti neki nepolarni ugljikovodik, viši alkohol, npr. ligroin, izooktan, *white spirit*, benzil alkohol itd. Prema tome razlikujemo posne emulzije, tj. emulzije ulje-u-vodi (eng. *o/w*, *oil in water*) i masne emulzije, tj. voda-u-ulju (eng. *w/o*, *water in oil*). Ove vrste emulzija još nazivamo makroemulzijama zbog veličine kapi dispergirane tekućine koja je veličine od 1 do 100 μm . Kada emulziju pripravimo i dobro promućkamo, bit će mutne, bijele boje poput mlijeka (mlijeko je također emulzija ulje-u-vodi, tj. mliječne masnoće su dispergirane u vodi uz pomoć emulgatora kazeina). To je zato jer se upadna svjetlost raspršuje na tim finim kapljicama pod raznim kutovima.

Tenzidi koji se koriste za pripremu emulzija:

- Tween 20, tekući anionski tenzid u koncentraciji 2 - 10 ml na 100 ml vode
- Brij 35, kruti anionski tenzid, u koncentraciji 2 – 10 g na 100 ml vode



Slika 5.16. Emulzija ulje-u-vodi

- Ethomeen C-25 i C-12, tekući kationski tenzid, samo za pripremu *solvent* gelova.

Nekada su emulzije bile slabo korištene u restauriranju, no danas je moguće izraditi kvalitetne emulzije ciljanog djelovanja. Vrlo su korisne u slučajevima kada želimo da učinak ostvare oba otapala pa će svaka faza iz emulzije djelovati na tvar srodne polarnosti. Također, kada imamo hidrofilni ciljani sloj na površini osjetljivoj na vodu, možemo koristiti emulziju voda-u-ulju kako bismo maksimalno zaštitili izvorni sloj, a iskoristili učinak čišćenja vode.

5.5. Mikroemulzije

Mikroemulzije su kao i makroemulzije mješavine dviju tekućina raspršenih jedna u drugoj, no na najfinijoj mogućoj razini. Veličina kapljica je 1 - 100 nm, termodinamički su stabilne (Gupta et al. 2016). Omjer vode i ulja je blizak 1 : 1, a kapi su raspršene tako fino da imaju dvije kontinuirane faze. Upadno se svjetlo ne lomi kao kod makroemulzija i mješavine izgledaju prozirno (Wolbers 2011). Nastaju gotovo spontano, miješanjem dviju tekućina s dovoljnom količinom tenzida. Zbog takve fine raspršenosti kapljica vrlo je laka tranzicija tvari ili u vodu ili u ulje pa su se mikroemulzije pokazale kao odlični sustavi za čišćenje s jako širokim rasponom djelovanja.

Vodena faza mikroemulzija može se prilagoditi da odgovara potrebama čišćenja – možemo lako prilagoditi pH, konduktivnost, dodavati aditive i sl. bez narušavanja stabilnosti emulzije.

Mikroemulzije predstavljaju jedan od najmodernijih sustava za problematične i osjetljive površine, posebno za moderne slike slikane akrilom jer dolazi do minimalnog bubrenja i difuzije tvari. Spajaju učinkovitost vode kao otapala sa sigurnošću nepolarnih, alifatskih ugljikovodika spojenih u jedan stabilan sustav za čišćenje. Dobro su rješenje i za tradicionalne slike, a dobre rezultate pokazuju i kod materijala osjetljivih na vodu, npr. zlatnih listića na polimentu.

Nedostatak se uočava u potrebi za višestrukim ispiranjem, a tada tekućina za ispiranje može poništiti sve dobrobiti koje je primjena mikroemulzija donijela. Tvari iz mikroemulzija mogu zaostati u površini slike dok se ne isperu, a pritom može doći do oštećenja površine ako nismo prethodno dobro ispitali tekućinu i utvrdili da je sigurna.

Zadnjih se petnaestak godina u izradi mikroemulzija (uz korištenje alifatskih ugljikovodika) razmatra još jedna skupina otapala – silikonske tekućine. Silikoni, silikonske tekućine i drugi oblici ovakvih spojeva, kao i mnogi moderni materijali čija se svojstva smatraju prikladnima za primjenu u konzervatorsko-restauratorskoj struci, dolaze iz kozmetičke industrije. S obzirom da se primjenjuju kratko vrijeme, mnogi od ovih materijala još se proučavaju i dugoročne posljedice njihove primjene još nam nisu poznate (Wolbers 2011).

Neka od otapala su ciklometikon D4 i ciklometikon D5, polidimetilciklosiloksani. To su nemasna, nepolarna otapala bez boje i mirisa, niske površinske napetosti, relativno brzo isparavaju. Dobro uklanjaju prljavštinu sa slika osjetljivih na vodu ne ostavljajući masne tragove ni naslage. Postoji

opasnost od nastanka eksplozivne mješavine sa zrakom pa je potreban oprez pri rukovanju kao i s drugim otapalima, potrebno je držati spremnike zatvorene i daleko od izvora iskri ili otvorenog plamena.

Recept za mikroemulziju sa SLS-om (van den Burg et al. 2022)

- 85 ml demineralizirane vode
- 5 ml Petrol etera
- 4 ml SLS-a
- 6 ml 1-Pentanola

Sastojci se pomiješaju mućkanjem posude ili na magnetnoj mješalici.

Recept za mikroemulziju s ciklometikonom D5 (Wolbers 2011)

- 16 g ciklometikona D5
- 2 ml tenzida na bazi silikona - **Gransurf**
- 1 ml puferske otopine limunske kiseline i TEA-e
- pH 6, kond. 3800 μ S
- ispiranje: ciklometikon D5

Recept za mikroemulziju s ciklometikonom D4 (van den Burg 2022)

- 20 ml ciklometikona D4
- 60 ml Ecosurfa EH-3
- 20 ml demineralizirane vode

Izmjeri se voda i doda joj se tenzid. Doda se ciklometikon D4 i miješa dok se silikon ne dispergira kroz mješavinu.

5.6. Nanomaterijali i nanoemulzije

U posljednjih se desetak godina u sklopu brojnih projekata financiranih od strane Europske unije sve više razvijaju nove tehnologije s kulturnom baštinom u fokusu, a ne kao s usputnim i slučajnim korisnikom (npr. NANORESTART, NANOFORART i sl.). Razvija se primjena procesa temeljenih na nanotehnologiji kako bi se očuvala umjetnička djela poput tradicionalnih zidnih i štafelajnih slika te djela suvremene umjetnosti kao posebno osjetljive kategorije. Razvoj procesa s nanočesticama i materijalima uključuje konsolidaciju, stabilizaciju pH vrijednosti djela te posebno proces čišćenja. Koriste se emulzije ulje-u-vodi te se primjenom odgovarajućih tenzida organska otapala dispergiraju u vodenom mediju na razini nanočestica, tj. veličine 10^{-9} m čime je moguće uklanjati kompleksne slojeve različitog sastava i polarnosti. Prednost manjih čestica je što imaju mnogo veću aktivnu površinu pa mogu bolje okružiti i reagirati s molekulama ciljanog sloja.

„Nanodisperzije krutih tvari, otopina micela, gelova i mikroemulzija nude nove pouzdane načine za restauriranje i očuvanje umjetničkih djela spajanjem glavnih značajki i svojstava sustava mekih

i krutih tvari, omogućujući sintezu sustava posebno skrojenih za umjetnička djela u borbi protiv procesa propadanja [...].³⁹ Kako se uglavnom radi o vodenim sustavima sa zamjenskim organskim otapalima iz grane zelene kemije, učinkovitost čišćenja i dalje ostaje visoka. Otopine i mikroemulzije mogu se formirati u gel koji omogućuje veću kontrolu čišćenja i manju hlapljivost otapala čime su sigurnije za konzervatora-restauratora te manje škodljivo utječu na okoliš (Baglioni et al. 2021).

Tijekom posljednjih godina vođeno je više projekata u sklopu kojih su dizajnirani hidrogelovi za čišćenje štafelajnih slika na temelju hidrofobno modificiranih hidroksietilceluloza (hMHEC) ili polivinil alkohola umreženih natrijevim tetraboratom (PVA–boratne polimerne disperzije) (Baglioni et al. 2015). Formiraju se s otapalima ili mikroemulzijama kao aktivnim tvarima te s različitim mehaničkim svojstvima, duljinom zadržavanja (retencijom) u strukturi, što omogućavam prilagodbu različitim slučajevima čišćenja kad je potrebno kontrolirati i vlaženje površine i količinu/brzinu uklanjanja neželjenih slojeva.⁴⁰ Ovi inovativni gelovi obično su kruti, elastični i lako se uklanjaju bez ostataka na površini slike zbog čega nema negativnih i nepredvidivih reakcija kao kod primjene uobičajenih gelova.⁴¹

5.7. Kelacija, kelacijski agensi, kelatori

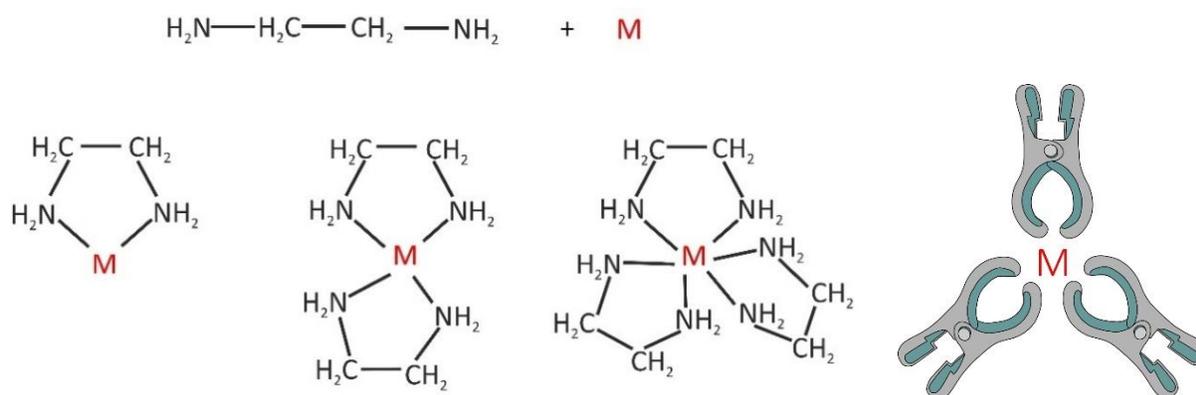
U naslagama na površini slike mogu se naći spojevi s metalima kalcija, sumpora ili fosfora. Ti su spojevi teško topivi u vodi pa ako djelovanje uobičajenih sredstava nije dovoljno za njihovo čišćenje, potrebna je kelacija. Kelacija opisuje određen način na koji ioni i molekule vezuju metalne ione. Označuje formaciju dviju ili više različitih koordinatnih veza između jednog centralnog atoma metala i liganda. Ligandi su skupina kemijskih spojeva, iona i neutralnih molekula koji se vežu za središnji metalni atom ili ion. Oni imaju fleksibilne ekstremitete, „štikaljke“ (koji mogu donirati elektron i stvoriti vezu, npr. atomi O i N) i njima mogu „uštipnuti“ ili „zgrabiti“, odnosno povezati i otopiti ione metala u vodenoj otopini (Cremonesi 2005). Obično su ligandi organski spojevi (takve najviše koristimo u konzerviranju-restauriranju), a ako imaju sposobnost višestrukog vezanja za metalni atom, nazivaju se kelacijski agensi ili kelatna sredstva. Kelacijski agensi su vrsta liganda (najčešće slabe kiseline) koji u vodenoj otopini dovode do disocijacije metalnog spoja, a njihova molekula može tvoriti dvije ili više veza s tim metalnim ionom tvoreći prstenastu strukturu. Tako nastaje novi, vodotopivi spoj – kelator koji onda možemo odvojiti od podloge i ukloniti s površine.

³⁹ <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=13206.php>

⁴⁰ <https://www.heritagerecherche-hub.eu/project/nanoforart/>

⁴¹ O ovim i drugim vrstama gelova više će riječi biti u drugom dijelu nastavnog teksta, Čišćenje štafelajnih slika 2. dio.

Razlikujemo slabe i jake kelacijske agense ovisno o broju veza koje mogu formirati s metalnim ionom – bidentatne, tridentatne te polidentatne ligande, tj. molekule koje mogu stvoriti dvije, tri ili više veza (najmanje dvije veze su potrebne da bi se ligand smatrao kelacijskim agensom). Što više veza može uspostaviti s metalnim ionom, to je kelacijski agens jači, a ako ima manje aktivnih ekstremiteta i stvara manje veza, to je slabiji. Jednostavan primjer bidentatnog kelacijskog agensa (koji može tvoriti dvije veze) je etilendiamin (Cremonesi 2005). Uz pomoć primjera kako se spaja s nekim metalnim ionom, možemo ilustrirati kako više molekula kelacijskog agensa svojim aktivnim „štikaljkama“ može okružiti metal i vezati se za njega (to naravno ovisi o valenciji metala), odvojiti ga od podloge i prenijeti u vodenu otopinu (slika 5.17.).



Slika 5.17. Spoj etilendiamina s metalnim spojem (M) – kelator s jednim ligandom / kelator s dva liganda / kelator s tri liganda koji metalni ion obaviju kao štikaljke

U struci koristimo sljedeće kelacijske agense: limunsku kiselinu, triamonij citrat (TAC), etilendiamintetraoctenu kiselinu (EDTA ili Kompleksal II), natrij tripolifosfat (Na TPP) i dietilentriaminpentaoctenu kiselinu (DTPA) (van den Burg et al. 2022).

Slabi kelacijski agensi (citrat) pH 6, 7 i 8.5

Limunska kiselina izvrstan je kelacijski agens koji vezuje metale. Očita primjena je uklanjanje kamenca u domaćinstvu. Može se koristiti za omekšavanje vode pri korištenju sapuna i deterdženata – olakšava saponifikaciju i rad sapuna.

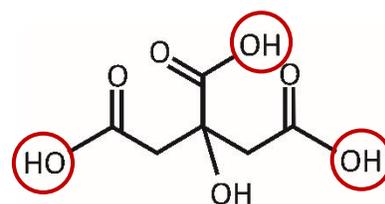
Jaki kelacijski agensi (EDTA) pH 6, 7 i 8.5

Vrlo je važan i svestran kelacijski agens etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA) ili Kompleksal II. Može formirati čak šest veza s metalnim ionom. EDTA se često koristi u sapunima i deterdžentima jer formira komplekse s kalcijevim i magnezijevim ionima koje se može naći u tvrdoj vodi i koji mogu ometati proces čišćenja. EDTA se veže s njima i sprečava njihovo negativno djelovanje.

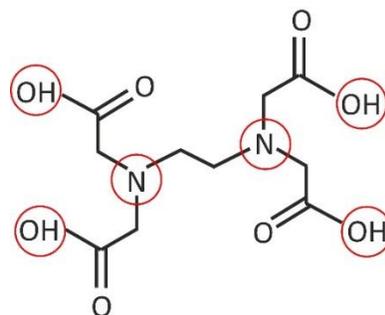
Kelacija je kompleksan proces, a primjena i učinkovitost kelacijskih agensa ovise o vrsti prljavštine koja je na površini (vrsti metalnih spojeva koje želimo ukloniti) i o tipu kelacijskog agensa koji želimo koristiti. Određeni kelacijski agensi imaju afinitet prema određenim metalima (snažnijim privlačnim silama mogu stvoriti jaču vezu nego što metal ima s podlogom) dok s drugim vrstama metalnih iona neće stupiti u kontakt jer su im privlačne sile preslične, npr. „TAC ima jaku sklonost ionima željeza (III) i bakra (II). DTPA ima jaku sklonost kalciju, magneziju i bakru (II). EDTA stvara veze sa željezom (III), olovom i kalcijem, a limunska kiselina s kalcijem, bakrom (II) i željezom (III). To znači da su ti kelacijski agensi potencijalno opasni kada se koriste izravno na boji s pigmentima koji sadrže metalne ione, npr. kadmij, olovno bijela, prusko plava, cinober, kreda (kalcijev karbonat), kromovi pigmenti, Orpiment itd.“ (van den Burg et al. 2022).

Kelacijski agensi su kompleksne molekule, a njihovi ekstremiteti nisu uvijek međusobno jednaki i svaki zahtijeva određenu vrijednost pH da bi se aktivirao. pH je iznimno važan za razinu disocijacije kelacijskih agensa. Zahvaljujući aktivaciji (disocijaciji) kelacijskog agensa, slabo topljiv metalni spoj povezat će se s njim jer će privlačne sile između kelacijskog agensa i metala nadvladati sile između metala i njegovih aniona u slabo topljivoj krutini.

Za preciznu primjenu kelacijskog agensa potrebno je uz pomoć analiza identificirati sastav podloge i naslaga prljavštine na molekularnoj razini te dublje ući u područje kemije i pozabaviti se konstantom disocijacije K_a i njenom logaritamskom funkcijom pK_a te izračunima odrediti kakva je disocijacija netopive naslage metalnih soli na površini i kakav je pH za to potreban te prilagoditi to u otopini kako bi i kelacijski agens bio aktiviran adekvatnim vrijednostima pH. No identifikacija čestica prljavštine često nije moguća i navedene vrijednosti nisu nam uvijek poznate. Tu dolazi u prvi plan Modularni program čišćenja (*Modular Cleaning Program*) koji koristi unaprijed izrađene otopine za testiranje, dizajnirane u rastućem rasponu pH od 0,5 s različitim kelacijskim agensima rastućih potencijala vezivanja



Slika 5.18. a i b Limunska kiselina i strukturalna formula, s označenim ekstremitetima kojima se veže za metalni ion



Slika 5.19. a i b EDTA/Kompleksal II i strukturalna formula s označenim ekstremitetima kojima se veže za metalni ion

metalnih iona. Takav protokol omogućuje konzervatoru procjenu rezultata i odabir najprikladnijeg rješenja.

Pri korištenju kelacijskih agensa, kao i kod svake vodene otopine gdje želimo stabilan pH, treba koristiti pufer te deioniziranu vodu inače će agens reagirati s otopljenim tvarima u vodi vežući se za njih, a ne za metalne ione koji se nalaze u prljavštini (van den Burg et al. 2002).

Recepti za slabe kelacijske otopine (Cremonesi 2005)

Limunska kiselina pH 6

- 100 ml vode
- 1g limunske kiseline (Slaba je kiselina pa je možemo koristiti kao pufer. pKA limunske kiseline je 4 - 5 pa je možemo koristiti kao pufer do pH 6, za ostale pH moramo koristiti druge puferne.) pH = 2,7
- 1M NaOH otopine do pH = 6
- provodljivost = 5.7

Limunska kiselina pH 7

- 100 ml vode
- 1 g limunske kiseline
- 1.1 g Bis-Tris pufera pH = 3.3
- 1M NaOH do pH 7
- provodljivost oko 10 - treba dodati još destilirane vode do 6.5

Limunska kiselina pH 8.5

- 100 ml vode
- 1 g limunske kiseline
- 0.5 g DEA-e (želira na nižoj temperaturi, oko 16 °C) stavlja se pipetom na vagi vagu u kojoj je već voda s limunskom kiselinom
- miješa se na magnetskoj miješalici
- pH = 5.7, dodaje se NaOH do 8.5
- provodljivost oko 9, dodaje se voda do oko 6

Recepti za jake kelacijske otopine (van den Burg et al. 2005)

EDTA pH 5,5

- 7,3 g EDTA-e
- 19,6 ml natrijevog hidroksida (NaOH) 10 % (mase prema volumenu) (0,25 M) u otopini
- 100 ml destilirane ili deionizirane vode

Dodajte EDTA-u u 74,5 ml vode. Podesite pH do 5,5 polaganim dodavanjem otprilike 19,6 ml natrijevog hidroksida 10 % uz miješanje i praćenje pH. Dovedite konačni volumen na 100 ml. Imajte na umu da se ovaj recept prije upotrebe mora razrijediti 1 prema 5 dijelova destilirane vode!

EDTA pH 6,5

- 7,3 g EDTA-e
- 24,2 ml natrijevog hidroksida (NaOH) 10 % (mase prema volumenu) (0,25 M) u otopini
- 100 ml destilirane ili deionizirane vode

Dodajte EDTA-u u 63,5 ml vode. Podesite pH do 6,5 polaganim dodavanjem približno 24,2 ml natrijevog hidroksida 10 % uz miješanje i praćenje pH. Dovedite konačni volumen na 100 ml. Imajte na umu da se ovaj recept prije upotrebe mora razrijediti 1 prema 5 dijelova destilirane vode.

EDTA pH 7,5

- 7,3 g EDTA-e
- 26,6 ml natrijevog hidroksida (NaOH) 10 % (mase prema volumenu) (0,25 M) u otopini
- 100 ml destilirane ili deionizirane vode

Dodajte EDTA-u u 61,0 ml vode. Podesite pH do 7,5 polaganim dodavanjem otprilike 26,6 ml natrijevog hidroksida (10 %) uz miješanje i praćenje pH. Dovedite konačni volumen do 100 ml. Imajte na umu da se ovaj recept prije upotrebe mora razrijediti 1 dio na 5 dijelova destilirane vode.

EDTA pH 8,5

- 7,3 g EDTA-e
- 27,1 ml natrijevog hidroksida (NaOH) 10% (mase prema volumenu) (0,25 M) u otopini
- 100 ml destilirane ili deionizirane vode

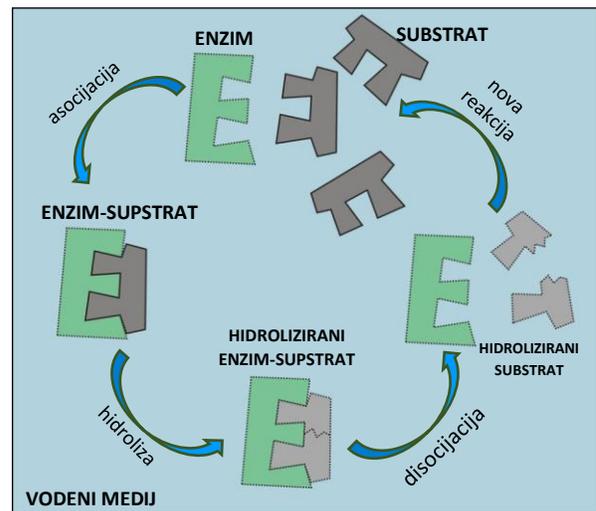
Dodajte EDTA-u u 60,6 ml vode. Podesite pH do 8,5 polaganim dodavanjem približno 27,1 ml natrij hidroksida 10 % uz miješanje i praćenje pH. Dovedite konačan volumen na 100 ml. Imajte na umu da se ovaj recept prije upotrebe mora razrijediti 1 prema 5 dijelova destilirane vode.

Preporučuje se korištenje otopine agensa do najviše 2 % mase prema volumenu vode, a limunska kiselina i TAC mogu biti efikasni već pri 0.5 %. Za ispiranje je potrebno koristiti otopinu slične ili niže vrijednosti pH, no tek nakon što je područje čišćeno kelacijskim agensima imalo priliku osušiti se. Na taj se način može ukloniti sve zaostale citrate i druge soli iz strukture slike.

Vodene otopine kelacijskih agensa s pH između 6,0 i 8,5 smatraju se sigurnima za uljanu boju (iznad 8,5 će nabubriti). Za akrilne boje treba imati kiseli pH, idealno što niži, pH 4.5. Lužnatije otopine uzrokovat će bubrenje akrilnih boja. Ako je pH iznad 9, može doći do reakcija s metalnim ionima pa mogu nastati netopive naslage (npr. s Fe^{3+}) na površini slike.

5.8. Enzimi

Enzimi su bjelančevine sastavljene od aminokiselina i prirodno se nalaze u živim bićima. Djeluju kao katalizatori kemijskih reakcija, tj. ubrzavaju reakciju i do nekoliko milijuna puta. Enzim ostaje nepromijenjen tijekom reakcije sa supstratom koji razlaže, a na kraju reakcije može stupiti u novu potpuno nepromijenjen. Vrlo su efikasni – jedna molekula enzima može katalizirati promjenu tisuća molekula supstrata, a specifični su za vrstu supstrata i vrstu reakcije koju kataliziraju.



Slika 5.20. Katalitički ciklus enzima

Djelovanje enzima uočeno je vrlo rano u ljudskoj povijesti pri razgradnji tvari i kao pomoć pri uklanjanju prljavštine zahvaljujući najdostupnijem sredstvu za čišćenje – ljudskoj slini. Neke od prednosti sline naspram vode leže u manjoj površinskoj napetosti i većoj viskoznosti zahvaljujući glikoproteinu mucinu zbog kojih bolje moči površinu, sporije se suši te ne prodire duboko u slikani sloj. S udjelom vode koji ju čini pogodnom u današnjem pristupu sredstvima za čišćenje te zahvaljujući najzastupljenijem enzimu α -amilazi koji slini daje veliku moć čišćenja, slina je i danas u upotrebi u konzerviranju-restauriranju, čak i vlastita.

Enzimi koje koristimo u struci mogu biti različitog porijekla – životinjskog, biljnog, mikrobnog ili sintetičkog. Prednost je enzima koji se koriste što su u vodenom mediju (niža toksičnost), djeluju u blagim uvjetima pH između 5 i 9 (manje agresivno za umjetninu) i imaju visok stupanj selektivnosti. Svaki enzim ima optimalan pH djelovanja, zato za njihovu primjenu treba pripremiti tamponsku otopinu s odgovarajućim pH. Enzimi se mogu formirati u gel za određeno mjesto djelovanja i pojednostavljeno odstranjivanje. Temperatura površine treba biti veća od 20 °C (najbolje 30 do 40 °C). Upotreba enzima u konzerviranju slika ograničena je na hidrolitičke enzime (hidrolaze) koji kataliziraju hidrolitičko lomljenje kemijskih veza, tj. djeluju uz prisutstvo vode. Primjena enzima zahtijeva ispiranje objekta vodom na kraju procesa, no važno je podnosi li to objekt. Prije primjene enzima treba razmisliti jesu li temperatura, traženi pH i vodeni medij kompatibilni s objektom? Je li površina hidrofobna (tj. teško močiva)?

Danas se pretežno koriste sintetski enzimi koji se pripremaju u vodenoj otopini. Enzimi su labilni i imaju kratak rok trajanja. U prahu u frižideru mogu izdržati 9 - 12 mjeseci, a u otopini 10 - 15 dana. Prah se ne smije dovesti u dodir s kožom niti inhalirati. Vrlo su skup proizvod.

Proteaze su aktivni u blago kiseloj vodenoj otopini, neutralnoj ili blago lužnatoj; djelotvorne su za bjelančevinaste materijale: tutkalo, želatine, kazeine, albumine. Djeluju na komponentu bjelančevina (gluten), no zbog toga su riskantne za slike čija osnova sadrži životinjsko tutkalo (kolagen). U ovu skupinu ubrajamo Pepsin (djeluje u rasponu pH 5 - 5.5, priprema se s octenom puferskom otopinom), Papain (djeluje u rasponu pH 7 - 7.2, priprema se s Tris puferskom otopinom) i Tripsin (djeluje u rasponu pH 8 - 8.5, priprema se s Tris puferskom otopinom).

Lipaze su aktivne u neutralnoj do blago lužnatoj vodenoj otopini, pH oko 8 - 9. Koriste se za odstranjivanje lipida: voskova, sušivih ulja, masti, a djeluju i na Paraloid B-72 koji je ester. Ovamo ubrajamo Sigma tipVIII A koji djeluje u rasponu pH 7.5 - 8, a priprema se s Tris puferskom otopinom.

Amilaze djeluju u neutralnom vodenom mediju, pH 6 - 7.5. Koriste se za odstranjivanje polisaharida, škroba i materijala koji ga sadrže, a nema rizika za osnovu. Ovamo ubrajamo Sigma tipVII koji djeluje u rasponu pH 7.5 - 8.0, a priprema se s Tris puferskom otopinom.



Slika 5.21. Komercijalni enzimi tvrtke C.T.S., s dehidriranim enzimima u prahu, otopinom za enzime i otopinom za ispiranje

6. ČIŠĆENJE POLEĐINE ŠTAFELAJNE SLIKE

6.1. Čišćenje tkanog nosioca

Štafelajne slike na elastičnim, tkanim nosiocima u našem su podneblju najčešće izvedene na tkanjima od lana, konoplje, pamuka, rijetko svile, a suvremeni nosioci mogu biti kompozitna tkanja više vrsta ili sintetička vlakna. I na licu i na poleđini slike deponiraju se čestice iz okoline. Akumulacija će biti nešto sporija ukoliko je slika priljubljena uz zid, no često je poleđina slike djelomično odvojena ili potpuno izložena cirkulaciji zraka i čestica (npr. u crkvama gdje iza oltara postoji prolaz). Prašina, paučina i prljavština ukazuju na zapuštenost, zaborav, i nesvjesno upućuju promatrača na lošije zaključke o objektu i razini brige koja je potrebna ili se ulaže u predmet. Bilo da se radi o umjetnini u privatnom prostoru, muzejskoj zbirci ili o umjetnini u drugom profanom ili sakralnom prostoru, povremeno će biti potrebno ukloniti vidljive nakupine prljavštine s poleđine (i lica) umjetnine.



Slika 6.1. Poleđina središnjeg oltara i oltarne pale sv. Nikole, crkva sv. Nikole, Gornji Miklouš

Zahvaljujući svojoj teksturi i poroznoj prirodi, tekstil ima tendenciju zadržavanja prašine i prljavštine koje mogu fizički ili kemijski oštetiti tekstil. Grube čestice prilikom pomicanja i manipuliranja mogu svojim ostrim rubovima oštetiti slaba i osjetljiva vlakna, a deblje naslage prašine privlače i apsorbiraju tvari iz zraka (kisele ili lužnate agense) koji uz prisustvo vlage mogu pokrenuti štetne kemijske reakcije. Deblji slojevi prašine uz povišenu vlagu mogu pružiti hranjivu podlogu za razvoj mikroorganizama i plijesni na tkanju, a mračni i prašnjavi džepovi između podokvira s istakom i tkanog nosioca pružaju utočište organizmima iz potkoljena člankonožaca. Na poleđini tkanja često uočavamo mrlje uzrokovane direktnim kontaktom s vodom uslijed migracije čestica prljavštine kroz tkanje, tamnjenje uslijed prirodne degradacije vlakana (npr. pamuka), mrlje od kontakta s podokvirom, mrlje od čađe i nikotinskog dima, od prijašnjih intervencija koje su s lica prodrle do poleđine. Sve te promjene doprinose čvršćem vezanju čestica unutar nosioca i nerijetko ostavljaju dojam iznimno zapuštenog tkanja.

Stražnja je strana slike povijesno gledano bila manje značajna i najčešće nevidljiva. Osnovna je zadaća nosioca upravo da nosi sliku i strukturalno je iznimno važan. Kad procjenjujemo stanje poleđine i odlučujemo o stupnju čišćenja tkanog nosioca, najčešće ne možemo govoriti o autorovoj namjeri i vraćanju izvornog izgleda – dapače, na poleđini slike često je poželjno sačuvati

tragove povijesti predmeta i veće izmjene koje na licu ne bismo tolerirali, no samo ako stabilnost čitavog predmeta nije ugrožena i nisu potrebni opsežniji zahvati. Na poledini slike često možemo zateći podatke o slici, signature, pečate, inventarske brojeve, naljepnice s informacijama o temi, atribuciji, provenijenciji dok akumuliranu prašinu i prljavštinu te neadekvatne materijale treba ukloniti. To znači da u čišćenje uključujemo postupke uklanjanja materijala iz prethodnih restauratorskih intervencija koji više ne služe svrsi (prirodna i sintetska lijepila za sanaciju oštećenja u tkanju i krpene zakrpe, dublirne ljepive smjese kao što su voštane i škrobne paste te sintetska ljepila koja su oslabila, odvojila se ili na drugi način štete i ugrožavaju sliku).



Slika 6.2. Detalj, poledina slike – naljepnica na platnu s atribucijom i imenom portretiranog



Slika 6.3. Detalj, poledina slike – na platnu se uočavaju mrlje od vlage, površinska prljavština i brojni ostaci insekata

Čak i kod dubliranja potrebno je provesti postupak čišćenja jer će uklanjanje sloja prljavštine omogućiti saniranje oštećenja te dobro i ravnomjerno prijanjanje novog platna uz izvorno.

Čišćenju tkanog nosioca pristupa se najčešće nakon zahvata koji stabiliziraju slojeve osnove i boje. To može biti lokalni ili cjeloviti *facing* lica, konsolidacija, saniranje poderotina i raspora, ravnanje neravnina u tkanju i sl. Ukoliko na licu slike postoje *impasto* nanosi boje, potrebno je pripremiti radnu plohu, tj. položiti sliku na sloj poliesterske vune kako bismo spriječili pucanje, izravnavanje i općenito oštećivanje slikanog sloja. Priprema slike ovisi i o vrsti tvari koju želimo ukloniti. Čišćenje prašine i slabo vezane prljavštine najčešće se izvodi nekom od suhih, mehaničkih tehnika, ponekad uz primjenu slobodnih otapala što sve treba uzeti u obzir prilikom stabilizacije ostalih slojeva lica slike. Ovisno o osjetljivosti vlakana i stabilnosti tkanja mogu se primijeniti meke četke i kistovi od prirodne dlake uz pažljivu primjenu usisavača, zatim Akapad spužve, Akawipe prah i srodni prašci, meke gume za brisanje, krpe od mikrovlakana i kozmetičke spužve koje mogu biti navlažene vodom. Ukoliko slika nije skinuta s podokvira, može se provesti čišćenje džepova prašine između podokvira i tkanja uskim lepezastim kistom ili ptičjim perom uz obaveznu primjenu usisavača i maske sa zaštitnim filtrom od čestica. Kako je opisano u poglavlju 3.5.2., za određene situacije primjenjuju se i beskontaktno metode za uklanjanje tvrdokorne prljavštine uz primjenu adekvatne osobne zaštite.



Slika 6.4. Uklanjanje prašine ispod ukrasnog okvira pomoću usisavača i mekog kista



Slika 6.5. Uklanjanje usađene prašine pomoću gumice za brisanje



Slika 6.6. Proba uklanjanja usađene prljavštine pomoću suhe kozmetičke spužve (bez lateksa), snimila i ustupila Patricia Favero



Slika 6.7. Uklanjanje usađene prljavštine pomoću Akapad spužve

Prisustvo drugih tvari poput čađe, voska, adheziva, ljepila, mrlja od naknadne boje i sl. zahtijevat će korištenje i mehaničkih i kemijskih metoda (organskih otapala, mješavina i sredstava na bazi vode), ponekad uz povišenu temperaturu pomoću toplinskih špahtli. Deblje naslage voska, naslage masnih čestica iz okoline ili ostaci ranijih intervencija mogu se prvo istanjiti skalpelom, a zatim tretirati kemijski, slobodnim nepolarnim organskim otapalima i kompresama od staničevine koje otapalo sporije otpuštaju. Čišćenje slobodnim otapalima mora se izvoditi pažljivo, posebno kod suvremenih slika i slika slikanih akrilom te kod različitih vrsta tekstilnih nosilaca. Postupku trebaju prethoditi probe topivosti i osjetljivosti materijala jer prodor otapala može biti rapidan i ne ostavlja mogućnost kontrole. Ako se odlučujemo koristiti sredstva na bazi vode ili organskih otapala kod kojih je retencija problem, obično pripremamo ugušćene forme – gelove koji nam daju veću kontrolu uz manje prodiranje u strukturu slike. Moguće je ukloniti i nepolarne, masne tvari dodatkom tenzida u vodeni sustav, ali samo u slučaju da platno i drugi slojevi mogu podnijeti vlagu.

Svaka od spomenutih metoda nosi svoje rizike pa prije početka zahvata uvijek moramo dobro ispitati koliko su slojevi slike osjetljivi na tehniku i sredstvo čišćenja.



Slika 6.8. Mehaničko uklanjanje proteinskog dublirnog ljepila s izvornog platna



Slika 6.9. Mehaničko uklanjanje voštano-smolne smjese s izvornog platna



Slika 6.10. Probe uklanjanja voštane paste mehaničkim i kemijskim metodama na sekundarnom platnu



Slika 6.11. Mehaničko uklanjanje zakrpe s voskom s izvornog platna

6.2. Ukratko o čišćenju čvrstih nosilaca

U čvrste nosioce štafelajnih slika ubrajamo drvene nosioce – drvene daske, šperploče, mediapan, kartone te metalne ploče, staklo itd. Premda ovi materijali imaju inherentne karakteristike koje se ne mogu poistovjetiti, postupak održavanja i čišćenja površinske nečistoće vrlo je sličan, posebno kod suhih i mehaničkih te beskontaktnih tehnika. Čvrsti nosioci sami po sebi pružaju

nam stabilnu podlogu pri čišćenju za razliku od tkanih i elastičnih. U daljnjem tekstu koncentrirat ćemo se na drvene i kartonske nosioce.

Ove vrste čvrstih podloga za slikanje organskog su porijekla te su podložne brzom propadanju u neadekvatnim uvjetima. Najčešće se radi o vrlo poroznom materijalu, osjetljivom na vlagu, promjene temperature te djelovanje mikroorganizama, ali i sposobnom za dugu retenciju sredstava za čišćenje. Prije čišćenja potrebno je uzeti u obzir promjene boje, zamrljanje, planarne deformacije i biološki uzrokovana strukturalna oštećenja slika na drvu i kartonu.



Slika 6.12. Mehaničko čišćenje prljavštine s drvenog nosioca skalpelom

Prvenstveno koristimo suhe i mehaničke tehnike vodeći računa o čvrstoći nosioca. Prije radova moguće je nosilac konsolidirati ukoliko je trusan i nestabilan, no moramo voditi računa da će novi adheziv otežati uklanjanje površinske prljavštine s kojom dolazi u kontakt.

Za suho čišćenje koristi se usisavač s podesivom usisnom snagom i HEPA filtrom uz koji se još koriste kistovi ili četke s mekom prirodnom dlakom. Usisnu cijev usisavača možemo dodatno omotati komadom mreže, gaze ili gušćim tkanjem koje neće usisati manje komade ili labave elemente nosioca ukoliko dođe do odvajanja, a moramo paziti da cijev nije postavljena izravno na površinu predmeta. Kistom se prašina i prljavština primiču cijevi prateći smjer godova. U slučaju tvrdokorne prljavštine mogu se koristiti skalpeli te metalni instrumenti za precizan rad.

Kartoni imaju mnogo glađu površinu, no ukoliko dolazi do listanja, moramo paziti da su konsolidirani te se kistom kretati paralelno s listanjem, ne okomito kako ne bismo odlomili slojeve. Kistove se preporučuje oprati nakon upotrebe. Mogu se koristiti gumice, spužve poput *Smoke sponge* ili Akapad spužve te meke krpe od mikrovlakana, suhe ili blago namočene. Od mokrih metoda možemo koristiti vodene sustave s tenzidima, enzimima i sapunima i amonijačne otopine⁴², brzo hlapeća organska otapala kao što su alkohol i aceton te slabo polarna industrijska otapala poput *white spirita*. Kod poroznih materijala vrlo je teško reći



Slika 6.13. Probe mokrog čišćenja drvenog nosioca

⁴² Primjena amonijaka u vodenoj otopini niske koncentracije prihvatljiva je za novo drvo te djelomično ostarjelo, no studije ukazuju da kod arheološkog drva zbog djelovanja kiselina i lužina može doći do razgradnje celuloze i lignina (El Hadidi, N.M.N. et al.).

u kojem su postotku sredstva za čišćenje prodrli u strukturu pa je iznimno važno isprati ostatke s površine i tretirati čitavu površinu odgovarajućim otapalom.

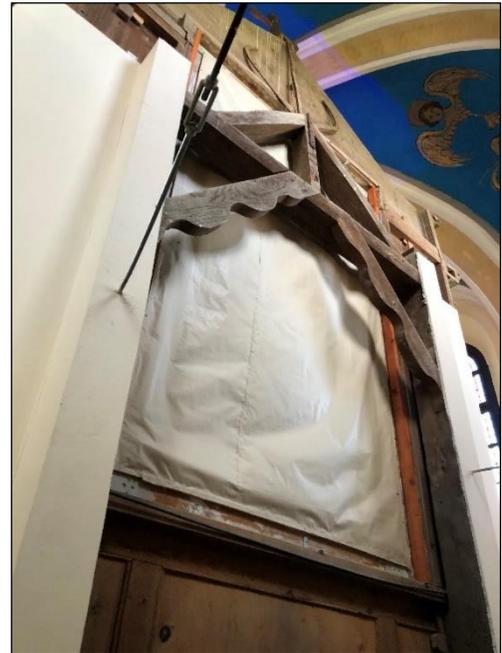
6.3. Preventivna zaštita lica i poledine

Jedan od načina zaštite lica slike od deponiranja i akumulacije prašine i prljavštine je uokvirivanje slike pod staklom. Danas postoje galerijska stakla smanjene refleksije i iznimno jasna, a stvaraju barijeru između slike i okoline, te pozitivno utječu na dugovječnost lakova (Ukrainčik 2020).

Poledina slike se od prašine i prljavštine jednostavno može zaštititi postavljanjem zaštitnih kartona. Zaštitni kartoni/ploče/obloge se fizički pričvršćuju na stražnju stranu podokvira ili ukrasnog okvira. Pružaju zaštitu od fizičkog kontakta s okolinom, štite platno od ogrebotina, udaraca i probijanja slojeva. Kartoni umanjuju vibracije tijekom transporta jer stvaraju prostor nepomičnog zraka, a stvaraju i stabilnu mikroklimu i usporavaju odgovor platna na radikalne oscilacije u okolini.

Postoje razni materijali koji se koriste kao zaštitne obloge na slikama. Nema usuglašenog stava koji materijal je optimalan, konzervatori-restauratori odabiru zaštitu koja pruža odgovarajuću čvrstoću, cijenom je pristupačna, odgovarajuće je težine, no odabir ovisi i o uvjetima u koje se slika vraća. U literaturi se najviše spominju arhivski kartoni, beskiselinski papiri, plastične ploče, jednostavni natron papiri, ali i specijalne folije korištene u građevinarstvu poput Tyvek® folije ili Vario KM® klimatske membrane, koje su vodootporne, difuzne folije, otporne na UV zračenje i pogodne za regulaciju vlage (Brandt 2021).

Coroplast®, čvrsta valovita plastika, kopolimer je polipropilena i polietilena. Dostupan je u bijeloj, smeđoj ili poluprozirnoj varijanti, uglavnom u pločama debljine 3 mm. U kategoriji plastičnih ploča nekada se koristi i Lexan®, relativno prozirne ploče, no kod velikih formata su i vrlo teške. Natron papir tradicionalno je upotrebljavan za zaštitu poledine od prašine, no nedostaju mu prednosti čvrstih zaštitnih obloga, te nije beskiselinski materijal što mnogi smatraju važnom karakteristikom. Plavi arhivski valoviti kartoni najčešće se upotrebljavaju zbog čvrstoće, izdržljivosti, lako se i jeftino mijenjaju te su beskiselinski.



Slika 6.14. Poledina slike zaštićena papirom

Montaža koja iziskuje bušenje vijaka u ukrasni okvir ili podokvir nedostatak je robusnijih materijala dok se tanji kartoni mogu pričvrstiti klamerama ili zajedno sa slikom postaviti u okvir metalnim pločicama.

Zaštitu platnu od prljavštine pružaju i neke metode koje primarno nisu za to namijenjene, npr. podstavljanje platnom ili doslovno labavo dubliranje (eng. *loose lining*). To je način zaštite poleđine platna koji izvornom platnu daje dodatnu čvrstoću bez ljepila. Drugi način zaštite je dubliranje na podokviru, tj. postavljanje sekundarnog platna na letvice podokvira, obično sintetskog (poliesterska mreža ili platno za rolete). Ovaj način ne stvara potpuno zatvoreni prostor između izvornika i okoline, tj. omogućava cirkulaciju zraka, a ipak umanjuje akumulaciju nečistoće (Hackney 2004).



Slika 6.15. Zaštitni karton na poleđini ukrasnog okvira

7. STUDIJE SLUČAJA / CASE STUDIES

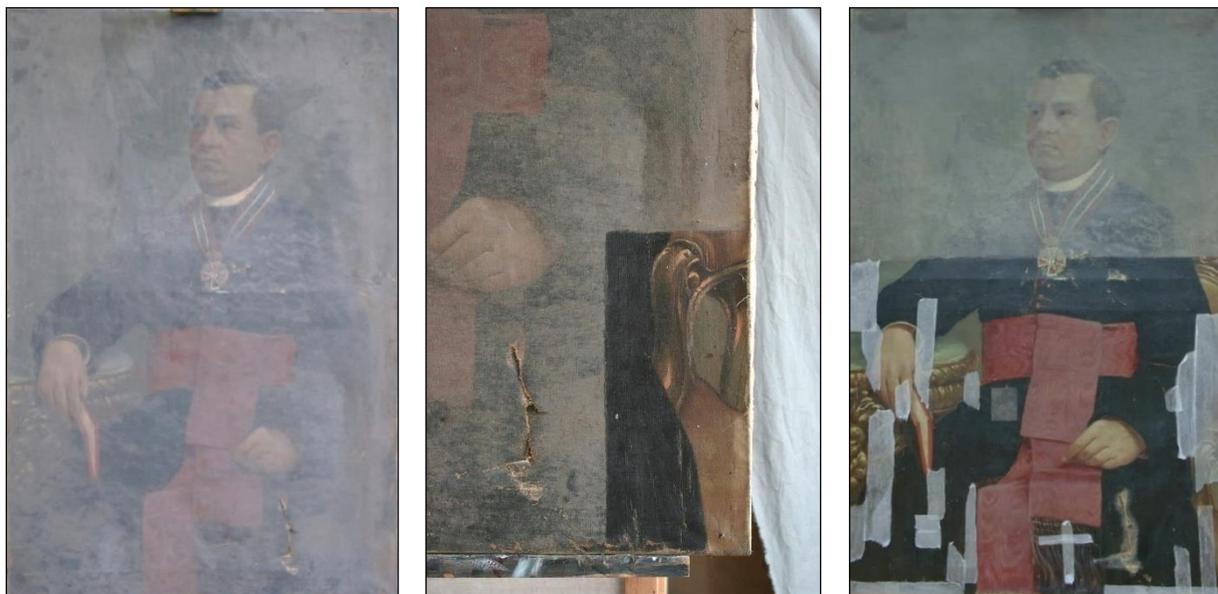
U nastavku slijede studije slučaja preuzete iz radne dokumentacije studenata i diplomanata OKIRU ALU. U ovim kratkim pregledima fokusirat ćemo se samo na fazu čišćenja, odnosno ilustrirati primjenu nekih metoda i sredstava za čišćenje koje su spomenute u ovom nastavnom tekstu.

7.1. Marko Antonini, *Portret mons. dr. Gustava Barona*, Dijecezanski muzej Zagreb

Opći podatci o predmetu: *Portret mons. dr. Gustava Barona*, Marko Antonini, 19. st., ulje na platnu, 110,5 x 73 cm, Dijecezanski muzej Zagreb, inv. br. DM 2299, inv. br. OKIRU (ORKU) 145.

Nakon pregleda zatečenog stanja zaključuje se da slika nije bila smještena u adekvatnim uvjetima. Vidljiva su mehanička oštećenja u svim slojevima, a površina je prekrivena debelim slojem prašine i prljavštine koji sliku čini potpuno nečitkom. Nosilac je naboran i ima mjestimične poderotine, a na poleđini prekriven slojem prašine i paučine. Uz oštećenja slojevi su trusni i proveden je lokalni *facing* najosjetljivijih dijelova prije početka čišćenja. Slika je lakirana što je potvrđeno tek nakon početnih proba čišćenja.

Cilj je konzervatorsko-restauratorskih radova vraćanje strukturalne stabilnosti i vizualno-estetske cjelovitosti slici čiji je izgled potpuno promijenjen naknadnim slojevima i promjenama tijekom starenja laka, a stabilnost narušena lošom pohranom u neadekvatnim uvjetima. To podrazumijeva opsežne konzervatorsko-restauratorske radove u svim slojevima.



Slika 7.1. a, b i c *Portret mons. dr. Gustava Barona*, Marko Antonini, 19. st., ulje na platnu, 110,5 x 73 cm, Dijecezanski muzej Zagreb, inv. br. DM 2299, inv. br. OKIRU (ORKU) 145

Cjelina, lice slike prije radova (a); detalj, probe mokrog, kemijskog čišćenja enzimima (b); cjelina tijekom čišćenja slike s provedenim *facingom* (c)

Nosilac je mekom četkom otprašen, te su gumicom i skalpelom mehanički uklonjeni deblji slojevi tvrdokorne prljavštine. Površinska prljavština s lica uklonjena je *white spiritom*, te dočišćena enzimima koji su isprani destiliranom vodom. Postupak čišćenja pratilo je postupno uklanjanje *facinga*. Tragovi izmeta insekata čišćeni su mehanički skalpelom, a omekšavani lavandinim uljem. Nakon uklanjanja površinske prljavštine pristupilo se probama topivosti i uklanjanju starog i potamnijelog laka, što je provedeno smolnim sapunima.⁴³

Radove proveo i dokumentaciju izradio Dubravko Jurčić, 4. god. R-S, ak. godina: 2007./08., mentorice: doc. mr. art. Eva Winkler, v. as. mr. art. Tamara Ukrainčik

7.2. Stanislav Dobrina, *Interijer*, Fundus ALU Zagreb

Opći podaci o predmetu: *Interijer*, Stanislav Dobrina, 20. st., ulje na platnu, 100 x 73 x 2 cm, Fundus ALU, Akademija likovnih umjetnosti u Zagrebu, inv. broj: ALU-432, inv. broj OKIRU: 401

Slika *Interijer* djelo je Stanislava Dobrine (1945.), slobodnog umjetnika i scenografa podrijetlom iz Slovenije koji je upisao Akademiju likovnih umjetnosti u Zagrebu, Odjel Grafičkih tehnika. Prikazuje staru, istrošenu fotelju. Povijest objekta je nepoznata, no pretpostavlja se da se radi o studentskom radu.



Slika 7.2. a, b i c Stanislav Dobrina, *Interijer*, 20. st., ulje na platnu, dimenzije: 100 x 73 x 2 cm, ukrasni okvir: 102 x 75 x 5 cm, Fundus ALU, Zagreb, inv. br. ALU-432, inv. br. OKIRU 401

Cjelina, lice slike prije radova (a); detalj, probe suhog i mokrog čišćenja Akapad spužvom, *No-smear* praškom i enzimima (b); čišćenje slike Akapad spužvom (c)

Vizualni pregled ukazuje na dobro stanje slike, dobru adheziju slojeva, bez gubitaka. Slika nije lakirana. Prekriva ju sloj prašine i prljavštine, a zamjećuju se znakovi razvoja mikroorganizama

⁴³ Postupci i metode uklanjanja laka nisu predmet ovog nastavnog teksta, stoga opis uklanjanja laka na slici nije opširnije opisan.

duž cijele gornje strane slike i na gornjem dijelu naslona fotelje. Nije poznato u kakvim se uvjetima nalazila prije dolaska na OKIRU. Pretpostavlja se da nije bilo velikih oscilacija relativne vlage i temperature, no uvjeti su bili povoljni za razvoj mikroorganizama i akumulaciju prašine i prljavštine. Na slici nisu bili provedeni restauratorski zahvati. Pregledom pod standardnom i UV rasvjetom ustanovljeno je da u slikanom sloju nije došlo do promjene ili gubitka boje. Na mjestu djelovanja mikroorganizama došlo je do blagog blijeđenja boje, razlike u teksturi slikanog sloja te drugačije, mat refleksije.

Cilj konzervatorsko-restauratorskih radova je uklanjanje debelog sloja prašine koji je prekrivao cijelu prednju i stražnju stranu slike, činio ju nečitkom, i umanjivao percepciju kvalitete autorskog djela. Prisutnost gljivica na određenim dijelovima slikanog sloja predstavljala je veliku opasnost od daljnjeg degradiranja, te transfera na druge objekte u Fundusu.

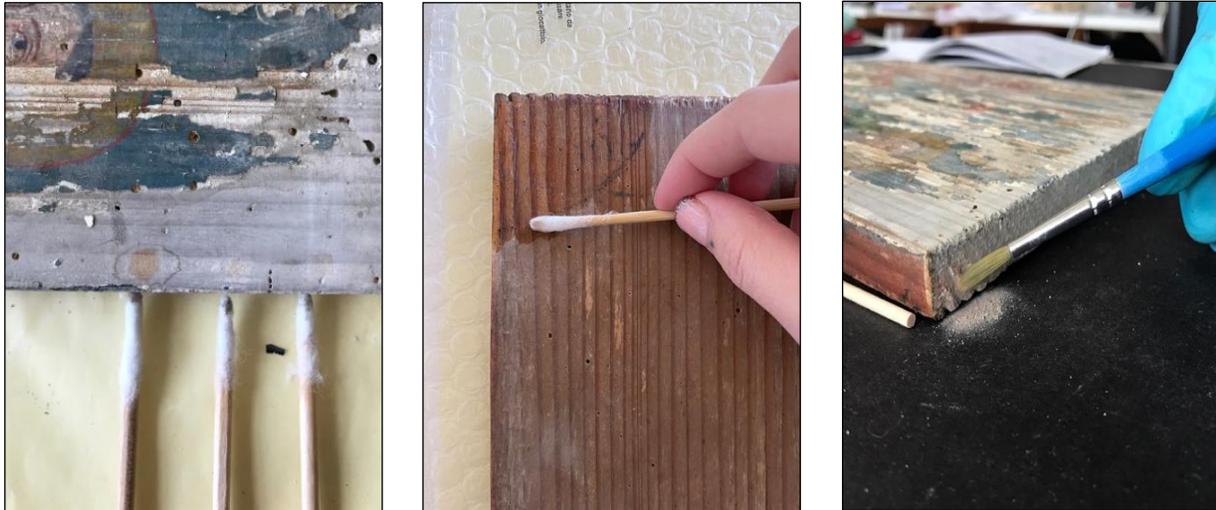
Stabilnost slojeva omogućila je provedbu proba mehaničkog, suhog čišćenja Akapad spužvicom, *No-smear* praškom i skalpelima različite tvrdoće, koji su pokazali dobre rezultate. Probe kemijskog čišćenja otapalima/topljivost slikanog sloja provedene su Shellsol-om T i vodom te su pokazali blagu osjetljivost izvornika, što je bilo očekivano s obzirom na starost slike. Cijela površina očišćena je koristeći Akapad spužvicu koja je dala odlične rezultate u uklanjanju prašine na mjestima gdje ona nije bila čvrsto vezana. Dijelove slike koji su bili degradirani utjecajem mikroorganizama nije bilo dovoljno tretirati samo spužvicom, već i mehanički očistiti pomoću skalpela promatranjem pod lupom. Nakon čišćenja skalpelom skoreni dijelovi su dodatno očišćeni kružnim potezima vate namočene u smjesu komercijalnih enzima i isprani tekućinom za ispiranje, kako bi uklonili nečistoće koje su se uvukle u pore boje.

Radove provela i dokumentaciju izradila Nika Knežević, 4. god. R-S, ak. godina: 2020./21., mentorice: red. prof. mr. art. Tamara Ukrainčik, doc. art. Barbara Horvat Kavazović

7.3. Nepoznati autor, *Cjelivajuće ikone*, crkva sv. Oca Nikolaja, Mikluševci

Opći podatci o predmetima: dvadeset cjelivajućih ikona s prikazima svetaca, nepoznati autor, 19. st., tempera na drvu, visina cca 23 - 29 cm, širina cca 20 - 22 cm, dubina 2 cm, crkva sv. Oca Nikolaja, Mikluševci, zaštićena kulturna dobra pod brojem R-98.

Inventar crkve sv. Oca Nikolaja u Mikluševcima (dvadeset cjelivajućih ikona, četiri ripide i jedno raspelo) držan je u vrlo lošim uvjetima, nije kontrolirana relativna vlaga i temperatura nekoliko desetljeća. Na ikonama su zamjetna oštećenja u svim slojevima – nosilac je iznimno crvotočan na većini ikona, slojevi osnove (kredno-tutkalna) i boje (tempera) jako su trusni, a većinu slika nije bilo moguće osoviti, sigurno okretati niti precizno procijeniti prije preventivne konsolidacije. Zatečene su prekrivene debelim slojem prašine, paučine i prljavštine. Pregledom pod UV svjetlom uočeno je da na objektima nema zaštitnog sloja laka.



Slika 7.3. a, b i c Nepoznati autor, Sv. Petar i Pavao, Mikluševci, inv. br. OKIRU 393

Detalj, probe čišćenja nosioca (s desna na lijevo): Shellsol T, WS i dest. voda (a); detalj, čišćenje prljavštine na poleđini nosioca pomoću Shellsola T (b); detalj, mehaničko čišćenje kistom i usisavačem (c)

S obzirom na postotak oštećenja većine ikona cilj konzervatorsko-restauratorskih radova vođen je idejom o minimalnim intervencijama te se prvenstveno odnosio na konzervatorske zahvate (konsolidacija sloja osnove, čišćenje, konsolidacija i minimalna nadoknada oštećenja od crvotočine u sloju nosioca te zaštitni sloj).

Probe čišćenja nosioca provedene su pomoću Shellsola T, *white spirita*, acetona i dest. Vode (1 : 1) i same destilirane vode. Kao najbolje otapalo pokazala se mješavina acetona i destilirane vode u omjeru 1 : 1. Za čišćenje prljavštine na poleđini nosioca korišten je Shellsol T nakon čega je površina blago tretirana 25 %-tnom otopinom amonijaka u vodi u omjeru 1 : 5.

S obzirom na nestabilnost slojeva slike lice nije mehanički otprašeno pomoću usisavača i kista kao što su bridovi slike. Probe čišćenja površinske prljavštine slikanog sloja provedene su pomoću Shellsola T i *white spirita*. Postupak čišćenja površinske prljavštine slikanog sloja proveden je Shellsolom T. Proba čišćenja tvrdokornije prljavštine slikanog sloja provedena je Venecijanskim sapunom i vodom u omjeru 1 : 1 koja je potom dočišćena medicinskim benzinom dva puta. Proba se pokazala kao odlično otapalo za uklanjanje tvrdokorne prljavštine cijelog slikanog sloja.



Slika 7.4. a i b Nepoznati autor, *Sv. Petar i Pavao*, Mikluševci, inv. br. OKIRU 393
 Detalj, prije (a) i nakon čišćenja (b) površinske prljavštine ven. sapunom i vodom
 u omjeru 1:1

Radove provela i dokumentaciju izradila Kali Radojlović, 4. god. R-S, ak. godina: 2021./22.,
 mentorice: red. prof. mr. art. Tamara Ukrainčik, doc. art. Barbara Horvat Kavazović

7.4. Gabrijel Jurkić, *Pejzaž*, privatno vlasništvo, Zagreb

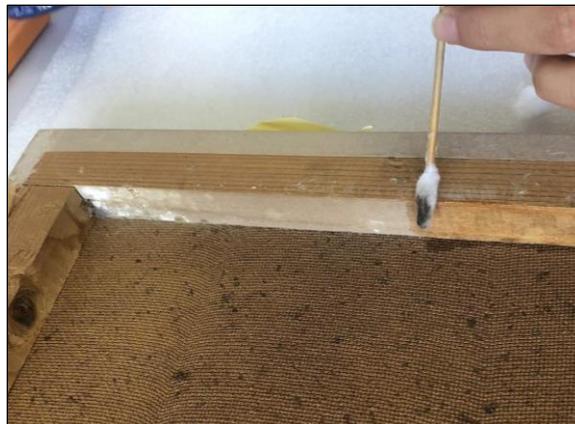
Opći podatci o predmetu: *Pejzaž*, Gabriel Jurkić, 1959., ulje na šperploči, 69,7 x 94,5 cm, okvir:
 82,9 x 107,5 cm, priv. vlasništvo, Zagreb, inv. broj OKIRU: 442.

Nakon pregleda zatečenog stanja zaključuje se da je slika u dobrom stanju, nema gubitaka, oštećenja niti strukturalne nestabilnosti. Uočava se žućkast film prljavštine preko cijele površine, zamjetno tamniji i izmijenjene boje u usporedbi s rubnim dijelovima zaštićenima ukrasnim okvirom. Vidljive su sitne smeđe mrlje izmeta insekata. Nosilac je stabilna šperploča, čavličima pričvršćena za drveni podokvir sa središnjom letvicom. Podokvir je prašnjav. Cijela je slika lagano konveksno zakrivljena prema licu.

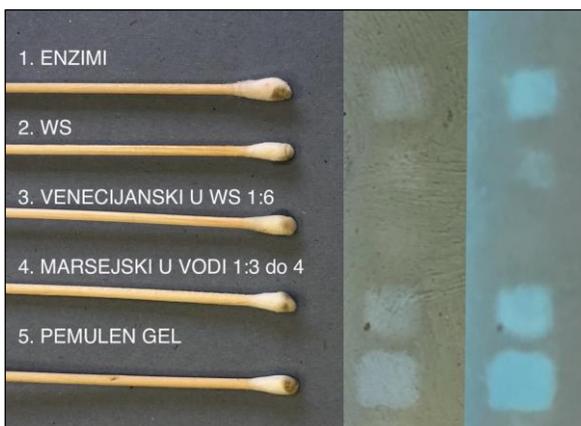
Cilj je konzervatorsko-restauratorskih radova postići bolju čitljivost predmeta i vratiti sliku u stanje što sličnije izvornom postupkom čišćenja, tj. konzervatorsko-restauratorski radovi bit će svedeni na najnužnije.



Slika 7.5. Gabriel Jurkić, *Pejzaž*, 1959., ulje na šperploči, 69,7 x 94,5 cm, s okvirom: 82,9 x 107,5 cm, priv. vlasništvo, Zagreb, inv. broj OKIRU: 442
Cjelina, lice slike prije radova



Slika 7.6. Gabriel Jurkić, *Pejzaž*, Zagreb, inv. broj OKIRU: 442
Detalj, kemijsko čišćenje prašine na podokviru Shellsolom T



Slika 7.7. a i b Gabriel Jurkić, *Pejzaž*, Zagreb, inv. broj OKIRU: 442
Detalj, probe čišćenja pod standardnim i UV svjetlom (a); detalj, mokro, kemijsko čišćenje prljavštine otopinom komercijalnih enzima (b)



Slika 7.8. a i b Gabriel Jurkić, *Pejzaž*, Zagreb, inv. broj OKIRU: 442
Čišćenje uz pomoć stereomikroskopa (a); detalj, mehaničko čišćenje izmeta insekata (b)



Slika 7.9. a i b Gabriel Jurkić, *Pejzaž*, Zagreb, inv. broj OKIRU: 442

Cjelina, slika tijekom čišćenja (a); cjelina, slika i ukrasni okvir nakon radova (b)

Provedene su probe čišćenja enzimima, *white spiritom*, Venecijanskim sapunom u *white spiritu* u omjeru 1 : 6, Marsejskim sapunom u vodi u omjeru 1 : 3 i Pemulen TR-2 gelom, pH 6. Pemulen gel i enzimi pokazali su najbolje rezultate s time da su potonji omogućili veću kontrolu tijekom čišćenja. Pripremljena je otopina komercijalnih enzima (Mix enzimi, C.T.S.) kojima je očišćena cijela površina slike. Tamne mrljice omekšane su lavandinim uljem i čišćene mehanički zubarskim alatom uz pomoć stereomikroskopa.

Radove provela i dokumentaciju izradila Klara Kundich, 4. god. R-S, ak. godina: 2022./23., mentorice: red. prof. mr. art. Tamara Ukrainčik, doc. art. Barbara Horvat Kavazović

8. ZAKLJUČAK

Već unutar jedne generacije (ovisno o uvjetima) izgled slike može se toliko izmijeniti akumulacijom prljavštine i tamnjenjem laka da se nameće pitanje čišćenja, a unutar stotinu godina postupak je možda potrebno ponoviti i više puta. Čišćenje je učestao proces i ukupnost tih radnji tijekom starenja slike potrebno je ozbiljno razmotriti.

Odabir metode čišćenja ovisi o sastavu materijala na površini slike, odnosno ciljanog sloja te izvornih ili naknadnih slojeva ispod tog koji želimo ukloniti. Poznavanje kemijske strukture i karakteristika materijala koje koristimo kao i dobro poznavanje tehnologije kojom je slika izrađena ključno je u odabiru najboljeg načina čišćenja. Današnji zahtjevi koje čišćenje slika mora ispuniti su **učinkovitost, postupnost, selektivnost i sigurnost.**

Konzervator-restaurator može upotrijebiti i kombinirati različite metode pri uklanjanju ciljanih slojeva s objekta. Samo čišćenje nije povratno, no metoda za koju se odlučimo treba biti etički i praktično sukladna profesionalnim smjernicama struke. Materijali koje konzervator-restaurator odlučuje koristiti trebaju biti potpuno povratni i uklonjivi, ne smiju ostavljati nikakve komponente unutar slike ili bi trebali u što kraćem vremenu ishlapiti iz njene strukture.

Za površinsko čišćenje pretežno upotrebljavamo vodene sustave – tradicionalno npr. ljudsku slinu, danas sintetske enzime, sapune i vodene sustave s tenzidima te blago polarna, organska otapala koja odmašćuju prljavštinu, slijepljenu prašinu, čađu i ostale deponirane čestice zraka koje uobičajeno nalazimo na površini slike.

Organska otapala visoke polarnosti uzrokuju bubrenje i pokazuju tendenciju k ispiranju/izvlačenju komponenti iz originalnog filma slika u većoj ili manjoj mjeri. Ispiranje je topljivih/uklonjivih komponenti različito i ovisno o slici i vezivu, no općenito je uočena vrlo niska razina kod tradicionalnih slika dok su kod modernih slika slikanih akrilom organska otapala neprimjenjiva zbog preagresivnog djelovanja na film boje. Uz velik oprez potrebno je znati da će doći do ispiranja sastojaka u nekoj mjeri, ovisno o slučaju.

Zahvaljujući boljem razumijevanju procesa i mehanizama starenja tvari, slikarske tehnologije te materijala za čišćenje, posljednjih dvadesetak godina dolazi do pomaka prema manje toksičnim, alternativnim organskim otapalima, a od devedesetih godina 20. stoljeća i prema sustavima na bazi vode koji se aditivima prilagođavaju rješavanju istih problema. Mogućnosti modifikacija vodenih sustava za specifičnu situaciju zbog svojih su prednosti i danas dostupnih aditiva iznimno široke. S većim mogućnostima prilagodbe dolazi i do pomaka prema individualiziranom pristupu svakoj slici, njezinim povijesnim i materijalnim specifičnostima kako bi se pronašao optimalan i učinkovit sustav za čišćenje. Vodeni sustavi predstavljaju novo rješenje za stari problem – mogu biti visoko selektivni u čišćenju, sigurni za sliku i konzervatora-restauratora te učinkovita zamjena za organska otapala.

Unatoč tomu organska otapala neće prestati biti dio uobičajenog pribora jednog konzervatora-restauratora. Brojni su slučajevi kada se sigurno i učinkovito primjenjuju, a iskustvo rada s njima uvriježeno je u struci. Novi materijali za čiju primjenu treba znanje i iskustvo sporo se i teško usvajaju. Učinkovitost čišćenja proizlazi iz vještine, znanja i iskustva konzervatora-restauratora pa svako sredstvo za čišćenje ima svoje prednosti i nedostatke u određenoj situaciji.

„Otapala i druge tekućine za čišćenje jednostavno su kemijski alati s kojima konzervator-restaurator radi; kao i svi alati mogu se koristiti vješto ili nesposobno.“

(Hill Stoner: 524)

9. PRILOZI

Tablica 1. Kodiranje boja za zaštitne filtre

Boja	Tip filtera	Filtrirani zagađivač	Uvjeti korištenja Kapacitet filtera ili učinkovitost
Tamnosmeđa	AX	Plinovi i pare organskih spojeva s $T_v < 65^\circ\text{C}$, npr. metil acetat, aceton, butan, kloroform, metanol, freoni...	Upotrebiti odmah nakon otvaranja Jednokratna primjena Grupa 1: 100 ppm maks. 40 min., 500 ppm maks. 20 min. Grupa 2: 1000 ppm maks. 60 min., 5000 ppm maks. 20 min.
Svijetlosmeđa	A	Plinovi i pare organskih spojeva s $T_v < 65^\circ\text{C}$, uglavnom otapala i ugljikovodici, npr. acetati, octene kiseline, akrilici, alkoholi, benzen, fenoli, stiren...	Klasa 1: 1000 ppm Klasa 2: 5000 ppm Klasa 3: 10000 ppm S ventilacijskim sustavom: Klasa 1: 500 ppm Klasa 2: 10000 ppm
Siva	B	Anorganski plinovi i pare, bez CO: bromin, cijanid, vodikov sulfid, flour, izocijanati, formoli...	
Žuta	E	Kiseli plinovi i pare: sumporni anhidrid, suporni dioksid, klorovodična kiselina, flourovodična kiselina, mravlja kiselina itd.	
Zelena	K	Amonijak i organski derivati amonijaka: hidrazin, metilamin, aziridin...	
Crna	CO	Ugljični monoksid	Jednokratna primjena (maks. 10000 ppm)
Crvena	Hg	Živine pare	Maksimalno vrijeme korištenja: 50 sati
Plava	NO	Dušikove pare i dušikovi oksidi	Maksimalno vrijeme korištenja: 20 min., jednokratna primjena
Narančasta	Reaktor	Radioaktivni jod i radioaktivni metan jodid	Ovisno o stupnju radioaktivnosti
Bijela	P	Čestice	P1: učinkovitost filtera > 80% P2: učinkovitost filtera > 94% P3: učinkovitost filtera > 99.95%

Tablica je preuzeta s poveznice:

<https://www.be-atex.com/en/respiratory-protective-filters-colour-code-class-etc>

Tablica 2 Pregled vrste tenzida i njihovih vrijednosti CMC i HLB (Cremonesi 2005; van den Burg et al. 2022)

Tenzid	Tip	CMC (mM)	HLB	
natrijev lauril sulfat (SLS)	A	8.27	40.0	Za polarne površine potrebno je ispiranje vodom.
natrijev lauret sulfat (SLED)	A	8.2	20.2	
natrijev deoksikolat	A	5	17.6	
natrijev abietat	A	15	8.2	Za primjenu kod gelova s otapalima ispiranje je potrebno s odgovarajućim organskim otapalom.
Ethomeen C-25	K	41	19.0	
Ethomeen C-12	K	?	10.0	
Triton X-100	N	0.24	13.5	Za neionske u praksi ne treba znati CMC; za neoksidirane slojeve; ispiranje WS-om ili ligroinom.
Triton XL80N	N	0.23	12.5	
Tween 20	N	0.049	16.7	
Brij 35	N	0.065	16.9	
Brij S100	N	0.02	18.8	
Ecosurf EH-3	N	480ppm	7.9	
Ecosurf EH-6	N	914ppm	10.8	
Ecosurf EH-9	N	1066ppm	12.5	
Surfonic JL-80X	N	88.5ppm	13.1	

10. POPIS SLIKA

Slika 1.1. Sloj prašine i prljavštine na površini slike čini prikaz potpuno nečitkim; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2020.

Slika 1.2. William Hogarth, *Time smoking a picture*, 1761., preuzeto s www.metmuseum.org

Slika 1.3. Hans Theo Richter, *Max von Pettenkofer*, preuzeto s www.wellcomecollection.org

Slika 2.1. a, b i c Pasivni oblici zaštite prilikom rada s otapalima – ventilacija prostora (a), primjena osobne zaštitne opreme (b) i skladištenje otapala u kemijskim ormarima (c); snimila Barbara Horvat Kavazović, 2014., 2021., 2023.

Slika 2.2. Prikaz tipova zaštitnih rukavica; fotografije preuzete s: <https://www.youngspecialties.com/product/100-ct-care-blue-nitrile-exam-powder-free-glove/>; <https://5.imimg.com/data5/IZ/CG/UH/SELLER-11195877/butyl-hand-gloves-500x500.jpg>; <https://presidentdental.co.za/product/powder-free-latex-gloves/>; <https://www.indiamart.com/proddetail/ansell-neotop-neoprene-gloves-9-13416514791.html>; <https://www.aliexpress.com/item/1005002954996372.html>; <https://pcgsafety.com/polyvinyl-alcohol-gloves-size-10-red/>; <https://www.indiamart.com/proddetail/poly-gloves-20080023655.html>

Slika 2.3. Primjena osobne zaštitne opreme prilikom čišćenja – maske s filtrom za otapala i rukavica; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2021.

Slika 2.4. Primjena maske za zaštitu od čestica prilikom mehaničkog čišćenja; fototeka OKIRU ALU, 2011.

Slika 2.5. Primjena stereomikroskopa pri čišćenju; fototeka OKIRU ALU 2011.

Slika 2.6. Čišćenje pod UV rasvjetom olakšava razlučivanje fluorescirajućeg laka od izvorne boje; snimila Kali Radojlović, 2022.

Slika 2.7. Mjerenje pH vrijednosti otopine za čišćenje, snimila Barbara Horvat, 2011.

Slika 2.8. Laboratorijske boce za otapala; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2023.

Slika 2.9. Posude za odlaganje iskorištene vate; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2020.

Slika 3.1. Mehaničko čišćenje voska skalpelom; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2021.

Slika 3.2. a i b Razne vrste skalpela (a) i oblici izmjenjivih nastavaka (b); snimila Barbara Horvat Kavazović, 2022.

Slika 3.3. a i b Set za čišćenje staklenim vlaknima – olovke/kistovi s ulošcima raznih debljina (a); olovka/kist s ulošcima od staklenih niti (b); snimila Barbara Horvat Kavazović, 2020.

Slika 3.4. a i b Čišćenje prašine mekim kistom i usisavačem s nastavcima za precizniji rad; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2011., 2021.

Slika 3.5. Krpe od mikro vlakana; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2022.

Slika 3.6. Kozmetičke spužvice; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2023.

Slika 3.7. a i b Akapad spužva i Akawipe prah za suho čišćenje; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2022.

Slika 3.8. *No smear drafting powder* – prah za skiciranje; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2023.

Slika 3.9. Staedtler Mars Plastic i Staedtler Rasoplast gumice za brisanje; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2019.

Slika 3.10. Suho čišćenje električnom gumicom; snimila Alma Šarić, 2023.

Slika 3.11. Blitz-Fix spužva; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2023.

Slika 3.12. Čišćenje laka; snimila Stela Cunjak, 2010.

Slika 3.13. Čišćenje preslika; snimila Barbara Horvat, 2009.

Slika 3.14. Čišćenje laka otapalom, snimila Barbara Horvat, 2013.

Slika 3.15. Čišćenje prašine i površinske prljavštine; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2020.

Slika 3.16. Čišćenje nečistoće česticama suhog leda; ilustracija Barbara Horvat Kavazović

Slika 3.17. Čišćenje premaza i prljavštine s poledine platna suhim ledom, autorica: Liza Lampič, sliku ustupio arhiv ZVKDS Restavratorski center, 2020.

Slika 3.18. Građa lasera, slika preuzeta s https://hr.wikipedia.org/wiki/Optičko_pumpanje

Slika 3.19. Beskontaktno čišćenje površinske prljavštine laserom s pozlaćene i polikromirane površine, sliku ustupili [Narran s.r.o. – Czechia](http://Narran.s.r.o.), preuzeto s videa na YouTube platformi https://www.youtube.com/watch?v=dp6PblM11_w

Slika 4.1. Suho, mehaničko čišćenje površinske prljavštine, kistom i usisavačem; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2021.

Slika 4.2. Mokro, kemijsko čišćenje laka otapalima; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2020.

Slika 4.3. Probe čišćenja laka i površinske nečistoće, snimio Mislav Fleck, 2011.

Slika 4.4. Shematizirani prikaz testa topivosti, testa razgraničenja i stratigrafske sonde; ilustracija Barbara Horvat Kavazović

Slika 4.5. a, b i c Testovi topivosti (a); test razgraničenja (b); stratigrafska sonda (c); fototeka OKIRU ALU, 2022., 2019.

Slika 4.6. Test topivosti izveden uz rub slike; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2022.

Slika 4.7. Promatranje vata za testove topivosti pod standardnim i UV svjetlom, snimila Barbara Horvat Kavazović, 2020.

Slika 4.8. Mjesta proba čišćenja označena bijelom bojom, fototeka OKIRU ALU, 2018.

Slika 4.9. Podupiranje slike s poleđine prilikom čišćenja; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2023.

Slika 4.10. Mjesta čišćenja u obliku kvadrata vidljiva pod upadnim svjetlom, snimila Barbara Horvat Kavazović, 2023.

Slika 4.11. Detalj pod UV svjetlom, mjesta preklapanja prilikom čišćenja površinske prljavštine dovela su do istanjivanja laka; snimila Lucija Štefančić, 2009.

Slika 4.12. Preporuča se pratiti forme na slici, te čistiti postupno, dijelove slikane istim tonom boje; snimila Martina Gradiški, 2017.

Slika 4.13. Detalj, sjene slikane s mnogo veziva i vidljivom toniranom osnovom; snimila Ana Šarić, 2012.

Slika 4.14. Detalj, vata priliječena uz ostatke laka – ostatke vate treba temeljito ukloniti s površine slike; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2023.

Slika 5.1. a i b Probe čišćenja prljavštine, snimila Lara Kreš, 2014.

Slika 5.2. Paolo Cremonesi, voditelj Radionice čišćenja, izvedene u sklopu drugostupanjskog magistarskog programa *Konserviranje in restavriranje umjetnin* na Akademiji za likovno umetnost in oblikovanje, Univerza u Ljubljani ALUO, 2019, arhiv: Oddelek za restavriranje

Slika 5.3. Skala pH, ilustracija Barbara Horvat Kavazović

Slika 5.4. a i b Konduktometar – mjerenje provodljivosti površine (a); pH metar - mjerenje pH površine mokrom bugaćicom; snimila Barbara Horvat, 2011.

Slika 5.5. a, b i c Konduktometar, kombinirani uređaj za mjerenje pH i provodljivosti i pH metar (a); pH indikatorski papiri mijenjaju boju u kontaktu s otopinom (b) i uspoređuju se prema skali na pakiranju (c); snimila Barbara Horvat Kavazović, 2011, 2020.

Slika 5.6. a, b, c i d Mjerenje pH površine slike kapljicom vode: kap vode ostavljena na površini slike 1 minutu (a); prijenos kapi vode pipetom (b) na pH indikatorsku trakicu (c) i očitavanje rezultata na skali (d); snimila Barbara Horvat Kavazović, 2022.

Slika 5.7. Mjerenje provodljivosti površine – komadić agar-agar gela za mjerenje provodljivosti površine; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2023.

Slika 5.8. Priprema za mjerenje pH i provodljivosti površine; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2023.

Slika 5.9. a, b i c Kap vode na površini platna (a) dodavanjem tenzida (goveđe žuči) (b) ima uočljivo drugačija površinska svojstva (c); snimila Barbara Horvat Kavazović, 2022.

Slika 5.10. Djelovanje tenzida i formiranje micela; ilustracija Barbara Horvat Kavazović

Slika 5.11. Vrste tenzida – anionski, kationski, amfoterni i neionski tenzid; ilustracija Barbara Horvat Kavazović

Slika 5.12. Vulpex tekući sapun, snimio: Marko Šegović, Crescat d.o.o., 2023.

Slika 5.13. Marsejski sapun u ambalaži, korišteni sapun i vodena otopina za čišćenje; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2023.

Slika 5.14. Venecijanski sapun; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2023.

Slika 5.15. Djelovanje tenzida kao emulgatora; ilustracija Barbara Horvat Kavazović

Slika 5.16. Emulzija ulje-u-vodi, snimila Barbara Horvat, 2011.

Slika 5.17. Spoj etilendiamina s metalnim spojem (M) – kelator s jednim ligandom / kelator s dva liganda / kelator s tri liganda koji metalni ion obaviju kao štipaljke; ilustracija Barbara Horvat Kavazović

Slika 5.18. a i b Limunska kiselina i strukturalna formula, s označenim ekstremitetima kojima se veže za metalni ion; snimila i ilustrirala Barbara Horvat Kavazović, 2023.

Slika 5.19. a i b EDTA/Kompleksal II i strukturalna formula s označenim ekstremitetima kojima se veže za metalni ion; snimila i ilustrirala Barbara Horvat Kavazović, 2023.

Slika 5.20. Katalitički ciklus enzima, ilustracija Barbara Horvat Kavazović

Slika 5.21. Komercijalni enzimi tvrtke C.T.S., s dehidriranim enzimima u prahu, otopinom za enzime i otopinom za ispiranje; snimila i ilustrirala Barbara Horvat Kavazović, 2023.

Slika 6.1. Poledina središnjeg oltara i oltarne pale sv. Nikole, crkva sv. Nikole, Gornji Miklouš; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2023.

Slika 6.2. Detalj, poledina slike – naljepnica na platnu s atribucijom i imenom portretiranog, fototeka OKIRU 2015.

Slika 6.3. Detalj, poledina slike – na platnu se uočavaju mrlje od vlage, površinska prljavština i brojni ostaci insekata; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2023.

Slika 6.4. Uklanjanje prašine ispod ukrasnog okvira pomoću usisavača i mekog kista; snimila Barbara Horvat, 2009.

Slika 6.5. Uklanjanje usađene prašine pomoću gumice za brisanje; snimio Dubravko Jurčić, 2009.

Slika 6.6. Proba uklanjanja usađene prljavštine pomoću suhe kozmetičke spužve (bez lateksa), snimila i ustupila Patricia Favero

Slika 6.7. Uklanjanje usađene prljavštine pomoću Akapad spužve; fototeka OKIRU ALU, 2018.

Slika 6.8. Mehaničko uklanjanje proteinskog dublirnog ljepila s izvornog platna; snimila Kali Radojlović, 2022.

Slika 6.9. Mehaničko uklanjanje voštano-smolne smjese s izvornog platna; snimila Barbara Horvat, 2009.

Slika 6.10. Probe uklanjanja voštane paste mehaničkim i kemijskim metodama na sekundarnom platnu; snimila Tana Marčeta, 2021.

Slika 6.11. Mehaničko uklanjanje zakrpe s voskom s izvornog platna; snimila Barbara Horvat, 2009.

Slika 6.12. Mehaničko čišćenje prljavštine s drvenog nosioca skalpelom; snimila Nives Jakovina, 2010.

Slika 6.13. Probe mokrog čišćenja drvenog nosioca, snimio Antun Škrlec, 2021.

Slika 6.14. Poledina slike zaštićena papirom; snimila Barbara Horvat Kavazović, 2023.

Slika 6.15. Zaštitni karton na poledini ukrasnog okvira; snimila Barbara Horvat, 2011.

Slika 7.1. a, b i c *Portret mons. dr. Gustava Barona, Marko Antonini, 19. st., ulje na platnu, 110,5 x 73 cm, Dijecezanski muzej Zagreb, inv. br. DM 2299, inv. br. OKIRU (ORKU) 145*

Cjelina, lice slike prije radova (a); detalj, probe mokrog, kemijskog čišćenja enzimima (b); cjelina tijekom čišćenja slike s provedenim *facing*-om(c); snimio Dubravko Jurčić, 2008.

Slika 7.2. a, b i c *Stanislav Dobrina, Interijer, 20. st., ulje na platnu, dimenzije: 100 x 73 x 2 cm, ukrasni okvir: 102 x 75 x 5 cm, Fundus ALU, Zagreb, inv. br. ALU-432, inv. br. OKIRU 401*

Cjelina, lice slike prije radova (a); detalj, probe suhog i mokrog čišćenja Akapad spužvom, *No-smear* praškom i enzimima (b); čišćenje slike Akapad spužvom (c); snimila Nika Knežević, 2021.

Slika 7.3. a, b i c *Nepoznati autor, Sv. Petar i Pavao, Mikluševci, inv. br. OKIRU 393*

Detalj, probe čišćenja nosioca (s desna na lijevo): Shellsol T, WS i dest.voda (a); detalj, čišćenje prljavštine na poledini nosioca pomoću Shellsola T (b); detalj, mehaničko čišćenje kistom i usisavačem (c); snimila Kali Radojlović, 2021.

Slika 7.4. a i b *Nepoznati autor, Sv. Petar i Pavao, Mikluševci, inv. br. OKIRU 393*

Detalj, prije (a) i nakon čišćenja (b) površinske prljavštine ven. sapunom i vodom u omjeru 1:1; snimila Kali Radojlović, 2021.

Slika 7.5. *Gabriel Jurkić, Pejzaž, 1959., ulje na šperploči, 69,7 x 94,5 cm, s okvirom: 82,9 x 107,5 cm, priv. vlasništvo, Zagreb, inv. broj OKIRU: 442*

Cjelina, lice slike prije radova; snimila Klara Kundich, 2022.

Slika 7.6. *Gabriel Jurkić, Pejzaž, Zagreb, inv. broj OKIRU: 442*

Detalj, kemijsko čišćenje prašine na podokviru Shellsolom T; snimila Ana Maria Musić, 2022.

Slika 7.7. a i b *Gabriel Jurkić, Pejzaž, Zagreb, inv. broj OKIRU: 442*

Detalj, probe čišćenja pod standardnim i UV svjetlom (a); detalj, mokro, kemijsko čišćenje prljavštine otopinom komercijalnih enzima (b); snimila Klara Kundich, 2022.

Slika 7.8. a i b *Gabriel Jurkić, Pejzaž, Zagreb, inv. broj OKIRU: 442*

Čišćenje uz pomoć stereomikroskopa (a); detalj, mehaničko čišćenje izmeta insekata (b); snimila Ana Maria Musić, 2022.

Slika 7.9. a i b *Gabriel Jurkić, Pejzaž, Zagreb, inv. broj OKIRU: 442*

Cjelina, slika tijekom čišćenja (a); cjelina, slika i ukrasni okvir nakon radova (b); snimila Klara Kundich, 2022.

11. IZVORI

- Ahmer, C. (2020). Riegl's 'Modern Cult of Monuments' as a theory underpinning practical conservation and restoration work. *Journal of Architectural Conservation*. 26:2, 150-165, DOI: 10.1080/13556207.2020.1738727
- Angelova, L. V. Ormsby, B. Townsend, J.H. Wolbers, R. (2017). *Gels in the Conservation of Art*. Archetype Books.
- Appelbaum, B. (2007). *Conservation Treatment Methodology* (1st ed.). Routledge.
- Auffret, S. Sydney Beall, N. (2019). *Cleaning of Wooden Gilded Surfaces: An Experts Meeting Organized by the Getty Conservation Institute, March 12-14, 2018*. Los Angeles: Getty Conservation Institute. http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/gilded_surfaces
- Ausema, T. Z. (2005). A Wide Open Field of Color: Caring for Color Field Paintings at the Hirshhorn Museum and Sculpture Garden. *AIC PSG postprints*, Vol. 17. https://www.culturalheritage.org/docs/default-source/periodicals/paintings-specialty-group-postprints-vol-17-2004.pdf?sfvrsn=69a12fcf_10
- Baglioni, P. Chelazzi, D. Giorgi, R. (2021). Nanorestart: Nanomaterials for the restoration of works of art. *Herit Sci* 9, 5 <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00477-x>
- Baglioni, P. Carretti, E. Chelazzi, D. (2015). Nanomaterials in art conservation. *Nature nanotechnology*. 10. 287-90. 10.1038/nnano.2015.38.
- Baij, L. Hermans, J. Ormsby, B. et al. (2020). A review of solvent action on oil paint. *Herit Sci* 8, 43 <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00388-x>
- Bordalo, R. Morais, P. Gouveia, H. Young, C. (2007). Laser Cleaning of Easel Paintings: An Overview. *Laser Chemistry*. 2006. 10.1155/2006/90279.
- Brant, J. (2021). Lining as a last resort for a Large Format Canvas Painting of the Early 19th Century. SRAL Mist-Lining Workshop On-line Lecture.
- Burnstock, Aviva. (2001). *Cleaning Painted Surfaces: Aqueous Methods*. *Studies in Conservation*. 46.
- Caple, C. (2000). *Conservation Skills: Judgement, Method and Decision Making*. Routledge. Taylor & Francis Group.
- Chelazzi, D. Fratini, E. Giorgi, R. Mastrangelo, R. Rossi, M. Baglioni, P. (2018). Gels for the Cleaning of Works of Art. 10.1021/bk-2018-1296.ch015.
- Coladonato, M. (2018). *Cleaning Wall Paintings: methodological approach with low chemical risk/Čišćenje zidnih slika: metodološki pristup s niskim kemijskim rizikom*. Zagreb. Osobne bilješke s radionice 24.-28. rujna 2018.
- Cremonesi, P. (2005). *Materiali e metodi per la pulitura dei dipinti e delle opere policrome mobili* /Materijali i metode čišćenja slika i pokretnih polikromiranih dijela. Dubrovnik. Pustić, M. (ur.) Skripta sa seminara 25.-28.04.2005.

- Cushman M., Albertson R., and Klausmeyer P. (2012). A Case Study in the Removal of a Lead Lining Using a Q-Switched Nd:YAG Laser. *AIC Paintings Specialty Group Postprints* 25
- Eipper, P.-B. (2017). *Comparative Examinations of Cleaned Paint Surfaces*. Cambridge Scholars Publishing;
- García, J.M. (2014). Cleaning areas: The location of tests in the cleaning of paintings. *International Journal of Conservation Science*. 5. 283-294.
- García, J.M. (2015). Re-evaluating the roles of the cleaning process in the conservation of paintings. *Ge-Conservacion*. 2015. 14-23.
- Giorgi, R. Baglioni, M. Berti, D. Baglioni, P. (2010). New methodologies for the conservation of cultural heritage: micellar solutions, microemulsions, and hydroxide nanoparticles. *Acc Chem Res*. Jun 15;43(6):695-704. doi: 10.1021/ar900193h. PMID: 20205447.
- Gupta, A., Eral, B., Hatton, T., Doyle, P. (2016). Nanoemulsions: Formation, Properties and Applications. *Soft Matter*. 12. 10.1039/C5SM02958A.
- Hackney, S. *Paintings on Canvas: Lining and Alternatives*. Tate Papers no.2. <https://www.tate.org.uk/research/tate-papers/02/paintings-on-canvas-lining-and-alternatives> Datum pristupa 24.08.2023.
- Jakobović, Z. ur. (2007). *Tehnički leksikon*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža. ISBN 978-953-268-004-1
- Keck, S. (1984). Some Picture Cleaning Controversies: Past and Present. *Journal of the American Institute for Conservation*, 23(2), 73–87.
- Knut, N. (1997). *The Restoration of paintings*. Konemann
- Lampič, L. (2021). Uporaba suhega ledu pri odstranjevanju premaza s hrbtišča slike. Zavod za varstvo kulturne dediščine Slovenije. Restavratorski center. Poster, pristupljeno srpanj 2021.
- Marczak, J. Andrzej, K. & Targowski, P. Michalina, G. Strzelec, M. Antoni, S. Wojciech, S. & Ostrowski, R. Rycyk, A. (2008). Characterization of Laser Cleaning of Artworks. *Sensors*. 8. 10.3390/s8106507.
- Matteini, M. Mazzeo, R. Moles, M. (2016). *Chemistry for restoration. Painting and restoration materials*.
- Mecklenburg, M. Charola, A.E. Koestler, R. (2013). *New Insights into the Cleaning of Paintings: Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference*. Universidad Politécnic de Valencia and Museum Conservation Institute. Smithsonian Contributions to Museum Conservation.
- Nicolaus, K. (1999). *The Restoration of Paintings*, 1. izd. Köln: Konemann
- Phenix A, Sutherland K. The cleaning of paintings: effects of organic solvents on oil paint films. *Studies in Conservation*. 2001;46(sup1):47–60.
- Polkownik, C. (2016). Replacing the triethanolamine in Wolbers' resin and bile soaps. *CeROArt* [En ligne], EGG 5 | 2016, URL: <http://journals.openedition.org/ceroart/4992> DOI: <https://doi.org/10.4000/ceroart.4992>

- Radojčić Redovniković, I. Bolf, N. (ur.) (2020). Osvježimo znanje: Zelena otapala, Kemija u industriji, 69(11-12), str. 670-671. Preuzeto s: <https://hrcak.srce.hr/247595> (Datum pristupa: 11.07.2023.)
- Siano, Salvatore. (2004). Principles of laser cleaning in conservation. 1-26.
- Stavroudis, C., Doherty, T., Wolbers, R. (2005). 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, Vol. 27, n. 2, 17-28
- Stavroudis, C. (2009). Sorting Out Surfactants. Newsletter (Western Association for Art Conservation) 31(1): 18-21. <http://cool.conservation-us.org/waac/wn/wn31/wn31-1/wn31-105.pdf>
- Stoner, J. (2005). Changing Approaches in Art Conservation: 1925 to the present. Scientific Examination of Art: Modern Techniques in Conservation and Analysis. In Proceedings of the National Academy of Sciences, Washington (pp. 40-54).
- Stoner, J.H. (2005). Perspectives on patina. AIC PSG Postprints 17. str. 73-78
- Stoner, J.H. Rushfeld, R.A. (2012). The conservation of easel paintings. Abingdon: Oxon, New York; str. 889
- Stoveland, L. Frøysaker, T. Stols, M. Grøntoft, T. Steindal, C. Madden, O. Ormsby, B. (2021). Evaluation of novel cleaning systems on mock-ups of unvarnished oil paint and chalk-gluce ground within the Munch Aula Paintings Project. Heritage Science. 9.
- Striber, J. Jovanović, V. Jovanović, M. (2017). Easel paintings on canvas and panel: application of Nd:YAG laser at 355 nm, 1064 nm and UV, IR and visible light for the development of new methodologies in conservation. 279-292. 10.12775/3875-4.20.
- Stulik, D. Miller, D. Khanjian, H. Khandekar, N. Wolbers, R. Carlson, J. Petersen, W. C. (2004). Solvent Gels for the Cleaning of Works of Art: The Residue Question. Getty Conservation Institute.
- Šatović, D. Metalni materijali u kiparstvu. Skripta za konzervatore-restauratore. Zagreb. Akademija likovnih umjetnosti Sveučilišta u Zagrebu. https://www.alu.unizg.hr/alu/cms/upload/okiru/strucni_tekstovi/Domagoj_Satovic_Meta_lni_materijali_u_kiparstvu.pdf
- Torraca, G. (2010). Topljivost i otapala u konzervatorsko-restauratorskoj problematici. Zagreb. K-R centar. Hrvatsko restauratorsko društvo.
- Turner-Walker, G. (2012). The nature of cleaning: physical and chemical aspects of removing dirt, stains and corrosion.
- Ukrainčik, T. (2018). Lakovi u restauriranju štafelajnih slika. Zagreb. Akademija likovnih umjetnosti Sveučilišta u Zagrebu. https://www.alu.unizg.hr/alu/cms/upload/okiru/strucni_tekstovi/izv.prof.mr.art._Tamara_Ukraincik_LAKOVI_U_RESTAURIRANJU_STAFELAJNIH_SLIKA_2020.pdf
- Van den Burg, J. M. Seymour, K. (2022). Dirt and dirt removal (Dry and Aqueous Cleaning). SRAL – the Conservation Institute. RCE.

- Wolbers, R. (2007). *Cleaning Painted Surfaces: Aqueous Methods*. Archetype Publications.
- Wolbers, R. (2011). *Richard Wolbers: Methods of cleaning paintings / Metode čišćenja slika*. Radionica. Zagreb. Muzej suvremene umjetnosti. Osobne bilješke s radionice 6.-10. lipnja 2011.
- Arhiv, dokumentacija i fototeka Odsjeka za konzerviranje i restauriranje umjetnina. (2006-2023). Zagreb. Akademija likovnih umjetnosti.

Mrežni izvori:

- https://en.wikipedia.org/wiki/Max_Joseph_von_Pettenkofer (12.01.2023.)
- <https://www.co2clean.com/cleaning-methods> (12.01.2023.)
- <https://www.co2clean.com/art-examples> (13.01.2023.)
- <https://mckaylodge.com/cleveland-museum-art-co2-cleanings/> (14.01.2023.)
- <https://www.be-atex.com/en/respiratory-protective-filters-colour-code-class-etc> (17.01.2023.)
- <https://multimedia.3m.com> (23.01.2023.)
- https://en.wikipedia.org/wiki/Aristides_of_Thebes (23.01.2023.)
- http://plakati-drs.splet.arnes.si/files/2021/05/Lampic_2021.pdf (23.01.2023.)
- <http://struna.ihjj.hr/naziv/faktis/6613/> (29.01.2023.)
- <http://www.akademie.de/Seiten/english/akawipe.html> (29.01.2023.)
- <http://struna.ihjj.hr/naziv/hiperkapnija/41603/> (29.01.2023.)
- https://hr.wikipedia.org/wiki/Suhi_led (29.01.2023.)
- https://hr.wikipedia.org/wiki/Gra%C4%91a_lasera (30.01.2023.)
- <https://en.wikipedia.org/wiki/Ablation> (30.01.2023.)
- [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_\(Wade\)_Complete_and_Semesters_I_and_II/Map%3A_Organic_Chemistry_\(Wade\)/26%3A_A_Lipids/26.03%3A_Saponification_of_Fats_and_Oils/Soaps_and_Detergents](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_(Wade)_Complete_and_Semesters_I_and_II/Map%3A_Organic_Chemistry_(Wade)/26%3A_A_Lipids/26.03%3A_Saponification_of_Fats_and_Oils/Soaps_and_Detergents) (31.01.2023.)
- www.conservation-wiki.com (02.02.2023.)
- <http://iscr.beniculturali.it/flash/progetti/trisolv/trisolv.html> (02.02.2023.)
- <https://www.restauratieatelier.com/en/paolo-cremonesi-workshop-removing-film-forming-materials/> (02.02.2023.)
- <https://www.ktecproducts.co.uk/shop/paint-stripper-paramose-washable-thick/paramose-water-washable-paint-varnish-remover-5-litres-thick> (03.02.2023.)
- http://www.tintech.it/tintech_product/sverniciatore-universale/ (03.02.2023.)
- https://www.bacelic.hr/SHOP/files/products/HR_TDS_LUXAL%20DESOL.pdf (03.02.2023.)
- https://www.rust-oleum.eu/static/safetysheet_msds_green_paint_stripper_25.0.75_en.pdf (05.02.2023.)
- <https://journals.openedition.org/ceroart/6532> (05.02.2023.)
- <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/cleaning-paintings-precautions.html> (07.02.2023.)
- <https://journals.openedition.org/ceroart/6532> (17.03.2023.)
- https://www.conservation-wiki.com/wiki/Raw_Canvas (18.03.2023.)

- <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/cleaning-paintings-precautions.html> (20.03.2023.)
- <https://journals.openedition.org/ceroart/1827> (21.03.2023.)
- <https://conversaonline.wixsite.com/conversa/la-restauracion-eco-sustentable> (15.07.2023.)
- <https://www.youtube.com/watch?v=uoFhYcqZk1Y> (15.07.2023.)
- <https://hmn.wiki/hr/Chelation> (22.10.2023.)
- <https://www.intechopen.com/chapters/69568> (16.07.2023.)
- https://www.keemia.ee/sites/default/files/2018-11/AkzoNobel_SC_Catalog.pdf (16.07.2023.)
- <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/mechanical-surface-cleaning-textiles.html> (24.08.2023.)
- <https://www.textileschool.com/5558/comparison-of-cleaning-treatments-for-conservation-and-restoration-of-cotton-wool-and-silk-fabrics/> (10.09.2023.)
- <https://artuk.org/for-collections/preventative-conservation-229> (13.09.2023.)
- <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/7b5e1fe5-86e2-4142-af6c-5197c4a08148/kemija-8/m04/j05/index.html> (14.09.2023.)
- <https://en.wikipedia.org/wiki/Saponification> (14.09.2023.)
- [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_\(Wade\)_Complete_and_Semesters_I_and_II/Map%3A_Organic_Chemistry_\(Wade\)/26%3A_Lipids/26.03%3A_Saponification_of_Fats_and_Oils/Soaps_and_Detergents](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_(Wade)_Complete_and_Semesters_I_and_II/Map%3A_Organic_Chemistry_(Wade)/26%3A_Lipids/26.03%3A_Saponification_of_Fats_and_Oils/Soaps_and_Detergents) (14.09.2023.)
- <https://www.eraarch.ca/2011/alouis-riegl-and-the-modern-cult-of-the-monument/> (20.09.2023.)
- <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=13206.php> (21.09.2023.)
- <https://www.heritageresearch-hub.eu/project/nanoforart/> (21.09.2023.)
- <https://www.moxyproject.eu/> (22.09.2023.)

U ovom nastavnom materijalu navedeni su izvori svih korištenih autorskih djela, a materijal je namijenjen isključivo za potrebe obrazovanja studenata Akademije likovnih umjetnosti Sveučilišta u Zagrebu i nema komercijalni karakter.