



**ЧИШЋЕЊЕ СЛИКА
И ДРУГИХ
ПОЛИХРОМНИХ ПОВРШИНА**



Главни и одговорни уредник
Др Тијана Палковљевић Бујарски, музејски савешњик

Рецензенти
Проф. Свешислав Николић
Др Сања Белић
Др Дијана Мејлић

ДАНИЕЛА КОРОЛИЈА ЦРКВЕЊАКОВ
СЛОБОДАН ГАЏУРИЋ

ЧИШЋЕЊЕ СЛИКА И ДРУГИХ
ПОЛИХРОМНИХ ПОВРШИНА



Нови Сад, 2020.

САДРЖАЈ

Реч унапред (*др Тијана Палковљевић Бујарски и проф. Синиша Бокан*) 9

ЧИШЋЕЊЕ СЛИКА И ДРУГИХ ПОЛИХРОМНИХ ПОВРШИНА

Увод	13
Приступ чишћењу уметничких предмета	15
Елементи хемије	19
Хемијске везе	19
Растварање и растворљивост чврстих супстанци у течностима	27
Органски растварачи	41
Вода као растварач: кисели и базни раствори	67
Основни тест за пробе чишћења на воденој бази	78
Методe чишћења	81
Суво и полусуво чишћење	82
Чишћење на бази воде	84
Чишћење на бази органских растварача	95
Дискусија процеса чишћења	110
Преслици	119
Осврт на комерцијалне производе за чишћење	126
Закључак	130
<i>Литература</i>	131
<i>Прилој 1: Растварачи и њихове важније физичке константе</i>	134
<i>Прилој 2: Минимална листа растварача у конзерваторском атељеу</i>	136

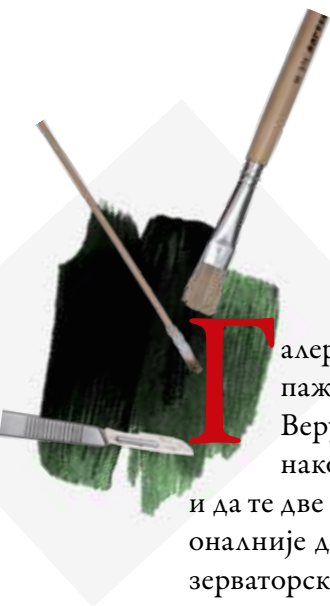
Конзерватори морају да држе компликован баланс између природних наука и хуманистике. Крените предалеко на једну страну и бићете оптужени да сте превише научни; крените на другу, тапкаћете у мраку. Али, док процењујемо уметничка дела која су нам поверена, морамо се сетити да су други, важнији од нас, некада били овде и ходали по истој танкој линији између маште и технологије, емоција и логике, уверења и несигурности, метафизике и позитивизма – а то су били сами уметници.

Дејвид Бомфорд, хемичар и конзерваџор

РЕЧ УНАПРЕД

*Др Тијана Палковљевић Бујарски
ујравница Галерије Матице српске*

*Проф. Синиша Бокан
декан Академије уметности у Новом Саду*



Галерија Матице српске у оквиру своје богате издавачке делатности посебну пажњу поклања публикацијама из области конзервације и рестаурације. Верујући да је ангажман конзерватора-рестауратора на заштити подједнако важан као и кустоса на проучавању и презентацији културног наслеђа, и да те две музејске струке само у синергији омогућавају квалитетније и професионалније деловање сваке музејске установе, покренули смо посебну едицију конзерваторских публикација још 2006. године. Од тада па до данас публиковане су четири самосталне књиге, а текстови из те области постали су незаобилазни садржај готово свих каталога повремених изложби у Галерији Матице српске.

Сумирање знања о једној области која је толико мултидисциплинарна као што је то област конзервације и рестаурације уметничких предмета, а посебно њених делова у којима се директно преплићу природне и хуманистичке науке као што је то у процесу чишћења слика, неминовно захтева тимски рад. У том смислу, ова књига је допринос два изузетна стручњака: конзерватора са разумевањем природних наука и хемичара са разумевањем материјала у уметности. Њихов заједнички рад на предавањима студентима мастерског студијског програма Конзервација и рестаурација дела ликовне и примењене уметности Академије уметности у Новом Саду довео је до књиге која ће бити незаобилазни уџбеник студентима конзервације, али и приручник свим конзерваторима који се сусрећу са чишћењем површина од уметничког и историјског значаја.

Књига је резултат вишегодишњих личних усавршавања два аутора у својим областима, њиховог искуства у области заштите културног наслеђа, прегнућа у

истраживању нових хемијских технологија и рада са студентима конзервације, а њен концепт је развијен на основу методолошког приступа промовисаног у оквиру усавршавања конзерватора кроз International Training Projects Министарства културе Италије и релевантне стручне литературе.

Објављивањем ове књиге Галерија Матице српске промовише идеју музеја као центра изврности у једној важној области рада као што је конзервација и рестаурација. Са друге стране, Академија уметности у Новом Саду је прихватила ову књигу као уџбеник, први са том темом код нас, чиме се попуњава постојећа празнина у стручној литератури неопходној за квалитетну наставу. Уз сарадњу са новосадским Природно-математичким факултетом, Департманом за хемију, биохемију и заштиту животне средине и коауторским доприносом хемичара овој књизи, дат је пример како треба да сарађују институције образовања и културе у стварању нових вредности.

Примери процеса чишћења слика, значајни за разумевање примене хемије у конзервацији, у највећој мери потичу из искуства Галерије Матице српске, али и из партнерских установа: Института за конзервацију Опифићо деле Пјетре Дуре (Opificio delle Pietre Dure) из Фиренце и Уметничко-историјског музеја из Беча (Kunsthistorisches Museum), са којима Галерија сарађује већ низ година и који су уступили илустрације за књигу.

Ова књига, стога, представља узорни пример наших уверења о важности развијања мултидисциплинарних приступа кроз сарадњу установа културе и образовања, односно кроз преплитање праксе и теорије, а све у циљу унапређења система образовања и деловања стручњака у области заштите, проучавања и презентације националног културног наслеђа.

ЧИШЋЕЊЕ СЛИКА И ДРУГИХ ПОЛИХРОМНИХ ПОВРШИНА



Чишћење уметничких предмета је активност стара колико и сама њихова израда. Разлози за предузимање чишћења су вишеструки: предмет је могао бити упрљан ако је имао и практичну употребу, могао је изменити изглед услед процеса деградације као што су оксидације лакова и боја, настанак патине, биолошке деградације и друго, или су се на њему наталожиле атмосферске наслагe, прашина, чађ, али и слојеви које је нанео човек у поновљеним активностима поправки и одржавања (консолиданти, фиксативи, лакови, ретуши и преслици).

Раније је неретко, уместо чишћења, предузимана обнова осликаних и декорисаних површина уз замену поломљених и оштећених делова. Такви поступци често се срећу и на уметничким предметима који су били део религијских ентеријера, а који чине велики проценат укупног уметничког наслеђа. Религиозне слике су важне због духовног значења које имају у оквиру верског ритуала, па су прсликаване, преправљане или замењиване новим, када је било потребно.

Одступања од оваквог приступа почела су да се појављују с променом односа према уметности коју је донела ренесанса, дајући уметничкој вредности предмета и самом уметнику све већу важност, чиме су постављене основе другачијег вредновања, па самим тим и поступака заштите. Развијају се дискусије о чишћењу, препирке око начина рестаурације, оснивање комисија за заштиту, одустајање од чишћења у изузетним случајевима, примена нових научних достигнућа за проучавање и очување предмета који су сматрани за вредно уметничко наслеђе.¹

¹ О развоју односа према конзервацији и рестаурацији вредни текстови налазе се у: *Historical and Philosophical Issues in Conservation of Cultural Heritage* (eds. N. S. Price, M. K. Talley Jr

У историји развоја конзерваторско-рестаураторске праксе, први конзерватори-рестауратори слика су најчешће били сликари. Наоружани знањем о уметничким техникама и материјалима, приступали су чишћењу ослањајући се на осећај и искуство и уз довољно пажње резултат је био задовољавајући. Али исто тако, пракса је пуна примера грешака које непрестано опомињу на неопходност повећања знања потребних конзерватору у спровођењу ове изузетно деликатне операције. Тако је, на пример, Урош Предић још 1933. године писао:

„Колико је ремек дела пропало, не рачунајући катастрофе, само непажњом и незнањем оних, кроз чије руке она пролазе. У низу многих столећа ређали су се рестауратори, позвани, а још више самозвани и непозвани, који су, у намери да старе и потамнеле слике освеже, са горњим слојем прљавштине скидали са слика и горњи слој боје, дакле баш оно што је чинило савршенство колорита и моделације.”²

Сензибилитет и вештина конзерватора су изузетно важни за успешан резултат чишћења, али је неопходно и разумевање хемијских и физичких својстава уметничких материјала, познавање принципа растварања и особина растварача, процедура у приступу чишћењу и мера заштите за себе, уметничко дело и животну средину. Стога се у даљем тексту, поред теоријских и етичких разматрања важних за процес чишћења, налазе и елементи хемије потребни конзерваторима, као и преглед основних метода чишћења које су данас широко прихваћене у конзерваторској пракси.

.....
and A. Melucco Vaccaro), Getty Conservation Institute, Los Angeles 1996. Одличан одабир текстова из ове књиге, у преводу на хрватски језик и са додатним коментарима, дао је Денис Вокић у: Vokić, Denis, *Smjernice konzervatorsko-restauratorskog rada*, K–R centar, Hrvatsko Restauratorsko društvo, Udruga Gradine i godine, Dubrovnik–Zagreb 2007. Историја конзервације са дискусијом, између осталог и приступа чишћењу, дата је у енглеском преводу у: Conti, Allesandro, *A History of the Restoration and Conservation of Works of Art*, Butterworth-Heinemann, Oxford 2007. (оригинално издање на италијанском језику штампано је 1988. године).

² Д. Королија Црквењаков, „Прилог историји конзервације слика – писмо Уроша Предића из 1933. године”, у: *Гласник Друштва конзерватора Србије*, бр. 33, Друштво конзерватора Србије, Београд 2009, 210.

ПРИСТУП ЧИШЋЕЊУ УМЕТНИЧКИХ ПРЕДМЕТА



Чишћење површина предмета од уметничког и историјског значаја, иако потпуно нереверзибилна, једна је од најчешће спровођених операција у конзервацији. Уметничка дела су нехомогене структуре, сачињена од различитих материјала чије старење не мора бити уједначено у времену, па се почетни односи боја које је уметник поставио кроз процес старења могу изменити. Поред тога, оштећења и раније рестаурације, као и начин на који се рестаураторски материјали мењају старењем, додају нове визуелне елементе. Узимајући у обзир конзерваторски принцип поштовања историјске инстанце, чишћење треба да узме у обзир и старе интервенције које су део живота одређеног уметничког предмета.

Утицај поступка чишћења на сагледавање вредности уметничког дела током конзерваторско-рестаураторског третмана, јасно је сумирао историчар уметности, историчар конзервације и директор Института за конзервацију и рестаурацију из Фиренце, Марко Чати:

„Чишћење је критички акт читања изражајних вредности уметничког дела, у односу на технику и стање конзервације бојеног слоја, које не треба да има за циљ враћање дела у стање када је било ново (и ко може бити сигуран како је заиста било?). Свака конзерваторска интервенција треба да има за циљ преношење материјала уметничког дела у будућност, са што мањим променама, уз јасно читање постојећих уметничких и историјских вредности. Уз постепеност у интервенцији, као и диференцирани приступ у различитим зонама, могу се, уз повећање читљивости, покушати реконструисати и унутрашњи односи и равнотежа целине.”³

³ М. Ciatti, „Alcune riflessioni attorno al restauro”, у: *Sebastiano del Piombo e la pittura su pietra: il Ritratto di Baccio Valori*, Edifir, Firenze 2014, 44. Прев. Д. К. Црквењаков.

Сложеност дилема везаних за процес чишћења изванредно је исказао Дејвид Бомфорд, хемичар и конзерватор Националне галерије у Лондону, аутор серије познатих књига о сликарским техникама и конзервацији, у филозофски интонираном тексту под насловом: *Чишћење слика: позитивизам и метафизика*. Дискутујући о увек актуелној дилеми мере чишћења, он каже:

„На једном крају спектра слике су третиране као физички предмети; на другом као опипљиви изрази уметникових емоција. Позитивистички приступ је директан, темељан, скоро археолошки, утврђује тренутно физичко стање ствари. Метафизички приступ је уздржанији, важе уметникову намеру, узима у обзир естетику, историју и значење. Како се ово преводи у конзерваторско-рестаураторску праксу? Чишћење слика је само део процеса. Када се слике очисте, обично се испод прљавштине, потамнелих лакова и преслика открију стара оштећења. Тада треба донети одлуку да ли и како их ретуширати. Дилема везана за чишћење је увек сукоб између историјске и уметничке целовитости и читљивости.”⁴

Шта је циљ чишћења? Да се освежи изглед предмета? Да се открије први ауторски слој? Или да површина остане патинирана, мало потамнела, јер тако има „душу”? Да ли је разлог конзерваторски (уклањање неке штетне наслаге или слоја) или естетски (боља сагледљивост, успостављање баланса боја)?

Одговори на ова питања задиру у суштину вредновања културног наслеђа, приступа његовој заштити, поштовања оригиналног ауторског рукописа, али и трагова које су време (и људи) оставили на уметничком предмету. Због тога је важно пре почетка чишћења урадити испитивања, а само чишћење спроводити постепено. Испитивања материјала уметничког предмета су област за себе и на овом месту се неће детаљно разматрати. Важно је подвући да су код испитивања предмета, без обзира на расположиву опрему и техничке могућности, пажљиво око и искуство конзерватора од непроцењиве вредности. Потребно је под увећањем

.....
⁴ D. Bomford, „Picture cleaning: positivism and metaphysics”, у: *Conservation of easel paintings* (eds. Joyce Hill Stoner and Rebecca Rushfield), Routledge, London – New York 2012, 489. Прев. Д. К. Црквењаков.

оценити карактеристике и стање површине, колико је компактна и глатка, да ли има одређену текстуру, да ли је порозна, оштећена и испресецана кракелурама, какве су кракелуре и до ког нивоа допиру, какви су слојеви подлоге и боје, да ли има мат и сјајних делова. На располагању су бројне методе документовања стања: од фотографије у дифузном и бочном светлу, просветљеног снимка („сиромашни рендген”), а потом и фотографије у ултраљубичастом и инфрацрвеном делу спектра, као и рендгенски снимак.

После прикупљања првих информација потребно је поставити питања: до којег нивоа треба да се иде са чишћењем; који ће бити наш утицај на сагледавање уметничког дела; како и на који начин наш третман чишћења утиче на општу стабилност уметничког дела? Одговори на ова питања не морају бити у потпуности познати пре почетка чишћења, јер је некад и само чишћење процес који ће донети нове податке и усмеравати даљи рад. Управо због тога, то је операција која захтева стално преиспитивање тока процеса. Теоријски критеријуми којима се треба водити током чишћења су: постепеност (чишћење слика треба да се спроводи постепеним уклањањем слојева), диференцираност (на слици се често налази на различите ситуације, површина није свуда уједначена и хомогена, па се и чишћење прилагођава ситуацијама на различитим деловима слике) и селективност (у складу са природом материјала који се раствара).⁵

Чишћење није операција коју треба предузимати на брзину, већ је неопходно планирати и одвојити време за проучавање површине за чишћење, анализу историје предмета и дискусију. Принцип постепености, лако разумљив теоријски, није једноставно практично извести ако се не усвоји и не уведе у оперативну праксу шира палета метода чишћења које ту постепеност омогућују. Од конзерватора се очекује да, поред познавања уметничких материјала и техника, познаје процесе њихове деградације, да разуме интеракције дела са растварачима примењеним за чишћење и да прати развој савремене конзерваторске науке. У пракси је толико различитих ситуација да се конзерватор често нађе збуњен. На једној слици нека метода је дала изузетан резултат, а на другој нема никаквог ефекта, или је он пре-

.....
⁵ На основу међународног курса за усавршавање конзерватора *Methods and Materials for Cleaning Paintings*, International Training Project, Opificio delle Pietre Dure, Фиренца, 4–22, септембар 2017.

теран. За уметничке предмете, настале у креативном тренутку и са различитом конзерваторском историјом, строге процедуре је тешко успоставити, али се могу дефинисати принципи у приступу чишћењу.

Сама операција чишћења у ширем смислу (енгл. cleaning), може се посматрати у две одвојене фазе. Прва фаза је уклањање само површинских наслага (значи материјала који није део уметничког предмета и пре свега се односи на насlage прашине, чађи и других атмосферских талоба који не формирају филм), и само представља чишћење. Друга фаза је растварање површинских слојева, било да се ради о накнадним преслицима, о пожутелом лаку или неком другом материјалу који је створио филм на површини – тада је реч о делимичном или потпуном уклањању неког слоја. Чишћење површине и уклањање слоја су две различите операције. У енглеском језику ова разлика се врло лепо осликава терминима *surface cleaning* и *surface removal*.⁶ Иако ће се у свакодневном говору вероватно и даље најчешће чути реч чишћење у ширем смислу, потребно је бити свестан ове разлике.

Конзерватори нису хемичари, али је потребно да знају хемију у мери неопходној за разумевање процеса који се дешавају приликом чишћења уметничких предмета. Разумевање основа хемије за конзерватора представља подлогу за квалитативни помак када је чишћење у питању, у функцији је сигурности операције, могућности оптимизације или мењања одабране методе, а све ради поштовања, очувања и вредновања ауторских уметничких слојева. То су лепо формулисали Алан Феникс и Ричарс Волберс:

„Хемијски растварачи и друга средства за чишћење су средство, али добра пракса чишћења и даље пуно зависи од вештине и умешности конзерватора и пажљивог посматрања површине. Као и сви други алати, тако и средства за чишћење могу бити коришћена са знањем и префињеним осећајем за вредност предмета или са грубошћу и незнањем.”⁷

.....
⁶ *Исио*.

⁷ A. Pheniks, R. Wolbers, „Removal of varnish: organic solvents as cleaning agents”, у: *Conservation of easel paintings* (eds. Joyce Hill Stoner and Rebecca Rushfield), Routledge, London – New York 2012, 524. Прев. Д. К. Црквењаков.

ЕЛЕМЕНТИ ХЕМИЈЕ

ХЕМИЈСКЕ ВЕЗЕ



Од 118 данас познатих елемената, само се мали број њих у природи налази самородан, односно у елементарном стању. Племенити гасови (хелијум, неон или аргон) су једини хемијски елементи који у природи постоје у облику слободних атома, али немају неки већи значај у конзерваторској пракси. С друге стране, конзерваторима су свакако познати злато, сребро, бакар, гвожђе и други метали или њихове смеше – легуре, попут бронзе и месинга, који се од давнина користе за израду различитих уметничких предмета, накита, украса или скулптура. Међутим, сви ови елементи се у природи налазе у везаном стању, односно у облику једињења распрострањених у рудама и минералима из којих се одговарајућим хемијским поступцима добијају у чистом елементарном стању. Такође, могу да постоје и у облику других једињења попут пигмената или везива, чији састав, постојаност, својства и реактивност одређују проблематику чишћења и поступке које спроводи конзерватор. Стога ће у овом поглављу бити изнете основне чињенице и хемијски појмови од значаја за даље разумевање конзерваторске и рестаураторске технике. Иако конзерваторски атеље није хемијска лабораторија, познавање основних законитости и разумевање егзактности хемије омогућава да конзерватори и рестауратори чишћењу слика и полихромних површина приступе са разумевањем, а саме поступке спроведу избегавајући ослањање само на сопствено или туђе искуство.

Како су својства једињења од којих су сачињена уметничка дела у директној вези са процесима деградације, али и избором одговарајуће методе и технике конзервације и рестаурације, у даљем тексту биће објашњено зашто и на који начин елементи граде једињења и како од тога зависи њихова природа и сама примена у уметности.

До времена Исака Њутна претпостављало се да се честице везују силом о чијој се природи ништа није знало. Њутн је 1704. године поставио теорију о везивању атома „неком силом којом се честице веома јако привлаче када су на малим растојањима“. Природу хемијске везе је, упоредо са развојем сазнања о структури самог атома, први поставио тек 1916. године Гилберт Луис који је схватио да су за реактивност атома и настанак једињења одговорни електрони.

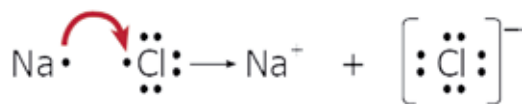
Хемијска веза између елемената остварује се на два начина, па тако разликујемо јонску и ковалентну хемијску везу.

ЈОНСКА ВЕЗА

Приликом настанка јонске везе, електрони (негативно наелектрисане елементарне честице које круже око језгра атома) једног атома потпуно прелазе на други атом, при чему настају наелектрисане честице које називамо јони. Атом који предаје електрон постаје позитиван и назива се катјон, док се атом, који примањем електрона има вишак негативног наелектривања, назива анјон.

Настанак јонске везе можемо илустровати на примеру настанка натријум-хлорида (кухињске соли). Атом натријума налази се у Периодном систему елемената у првој групи, што значи да има само један електрон на располагању за грађење везе. С друге стране, хлор који се налази у седмој групи Периодног система елемената (по новој препоруци IUPAC – International Unit for Pure and Applied Chemistry је то седамнаеста група) има седам електрона представљених тачкицама на Слици 1. Примопредајом електрона, натријум постаје позитивно наелектрисан јон – катјон, док хлор с вишком негативног наелектривања постаје анјон.

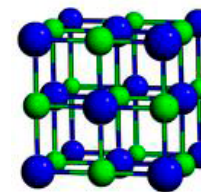
Слика 1. Настајање јонске везе на примеру натријум-хлорида



Како се различито наелектрисане честице привлаче јаким електростатичким силама, супротно наелектрисани јони ће бити наизменично поређани на блиском

растојању и тако ће формирати кристалну решетку. Зато већина јонских једињења у природи постоји у облику чврстих кристала (Сл. 2).

Многа јонска једињења су добро растворна у води (као што је то кухињска со), док су она која се не растварају посебно била интересантна уметницима попут неких најчешће кориштених и најлепших пигмената, као што су оловно белило (PbCO_3), кадмијум жуто (CdS), цинобер (HgS) итд. Можемо рећи да јонска веза представља електростатичко привлачење између супротно наелектрисаних јона и да настаје примопредајом електрона између метала (натријум, олово, кадмијум, жива) и неметала (хлор, сумпор, угљеник, кисеоник).

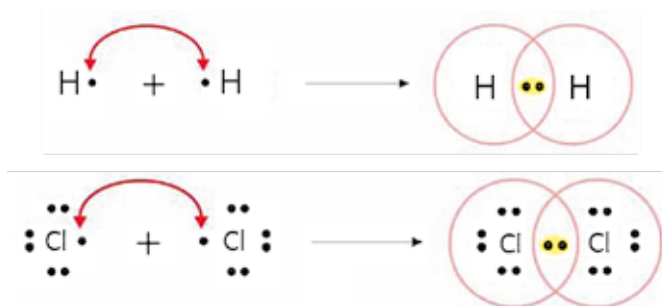


Слика 2. Кристална решетка (плаве куглице су Cl^- , а зелене Na^+ јони) и кристал кухињске соли

КОВАЛЕНТНА ВЕЗА

Ова веза настаје удруживањем електрона два атома у заједничке електронске парове при чему настају молекули. Да би ковалентна веза настала, оба атома морају имати неспарене електроне без изразите тежње за њиховим отпуштањем или примањем, као што је то у случају грађења јонске везе. Ову тежњу имају неметали, тако да ковалентна веза настаје спаривањем електрона између два неметала. У зависности од броја насталих електронских парова, ковалентне везе између атома у молекулу могу бити *једносйруке*, *двосйруке* и *тйросйруке*.

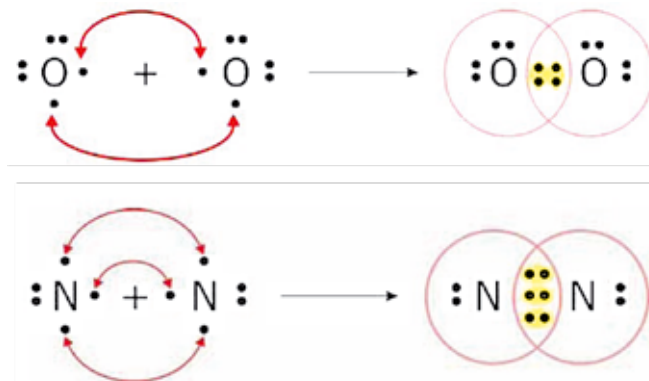
Настанак ковалентне везе може се илустровати спаривањем електрона два атома водоника или два атома хлора, при чему настају молекул H_2 и молекул Cl_2 (Сл. 3).



Слика 3. Грађење ковалентне везе у молекулима водоника и хлора

Настала ковалентна веза у молекулима водоника и хлора је једнострука, с обзиром на то да је чини један заједнички електронски пар. Међутим, уколико атом неметала има два или три неспарена електрона, спаривањем електрона може да настане двострука и трострука ковалентна веза, као што је то у случају настанка молекула кисеоника или азота (Сл. 4).

Слика 4. Грађење ковалентне везе у молекулима кисеоника и азота



У наведеним примерима, ковалентна веза је настала спаривањем електрона два атома истог елемента. Настали заједнички електронски парови једнако су привучени и расподељени између оба атома, те се таква ковалентна веза назива неполарном.

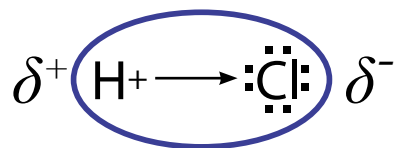
Међутим, ковалентна веза може да настане спаривањем електрона између два различита неметала, који имају различиту тенденцију да више или мање привуку ка себи заједнички електронски пар. Тако настала ковалентна веза је поларна, што можемо илустровати на примеру настанка молекула хлороводоника (Сл. 5).

Слика 5. Грађење ковалентне везе у молекулу хлороводоника



Поларна ковалентна веза је последица својства елемената у Периодном систему која се назива електронегативност и дефинисана је као способност

хемијског елемента да привуче заједнички електронски пар. Зато је разумљиво да ће у случају ковалентне везе настале између истих атома који имају једнаку електронегативност, заједнички електронски пар бити једнако привучен од стране оба атома. Када су у питању два различита атома, као што су водоник и хлор који имају различите вредности електронегативности (водоник 2,1; хлор 3,0), атом хлора ће јаче привући електронски пар ка себи и тај део молекула биће негативнији (δ^-) у односу на крај молекула где је водоник (δ^+) (Сл. 6). Овакав молекул са израженим половима назива се дипол.

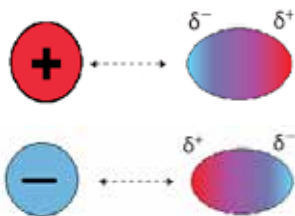


Слика 6. Поларна ковалентна веза у молекулу хлороводоника

Ковалентна веза се може сматрати неполарном и ако је настала између атома различитих елемената чија се електронегативност мало разликује, што је случај приликом грађења везе између угљеника (електронегативност угљеника износи 2,5) и водоника (електронегативност водоника је 2,1). Стога се скоро сва органска једињења, посебно угљоводоници који се састоје само од угљеника и водоника (бензен, лигроин, петролеј), сматрају неполарним. Понекад велики молекули могу да имају и поларни и неполарни део, али ће о томе бити нешто више речи у поглављу о тензидима и сурфактантима.

Физичка и хемијска својства ковалентних једињења се значајно разликују од својстава јонских супстанци. Ковалентна једињења су махом течности или гасови, јер у њима нема дејства јаких електростатичких интеракција које би молекуле држале на малој удаљености. Њихове тачке кључања и топљења су изузетно ниске за разлику од јонских једињења. Поларна ковалентна једињења се добро растварају у води и другим поларним растварачима. Неполарна ковалентна једињења се растварају у неполарним растварачима о чему ћемо детаљније говорити у наредном поглављу, с обзиром на то да је избор растварача, растварање и међусобно мешање растварача од изузетног значаја за рестаураторски посао.

МЕЃУМОЛЕКУЛСКЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ



Слика 7. Јон-дипол интеракције

Сва једињења, без обзира да ли су јонска или ковалентна, имају одређена физичка својства која се разликују и условљавају њихово различито физичко понашање. Ту се пре свега мисли на температуру топљења, температуру кључања, испарљивост, вискозност, електричну проводљивост, растворљивост и друго, а настаје као последица привлачних сила које постоје између честица супстанце – молекула, јона или атома. Те привлачне силе нису везе и називају се међумолекулске интеракције. Оне су много слабије од јонских и ковалентних веза и често се још називају Ван дер Валсове интеракције, по холандском научнику Јоханесу Дидерику ван дер Валсу који их је први проучавао и објаснио.

Привлачење може да се јави између јона и супротно наелектрисаног краја поларног молекула – дипола. Такво привлачење се назива *јон-дипол* (Сл. 7).

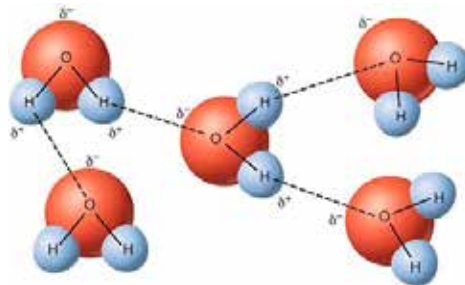
Интеракције *дипол-дипол* представљају привлачење између супротно наелектрисаних крајева два поларна молекула, како је приказано на Слици 8.

Јачина дипол-дипол интеракција зависи од поларности везе у диполном молекулу. Најјача врста ових интеракција остварује се између молекула који садрже атом водоника везан за неки јако електронегативни елемент, као што су флуор, кисеоник и азот. Оваква веза назива се водонична веза. Водонична веза није права веза и не треба је мешати са јонском и ковалентном везом, а може да се успоставља између различитих молекула или делова истог молекула. Водонична веза је изузетно заступљена у природи. Вода је пример успостављања водоничне везе између крајева њених молекула, односно водоника једног молекула воде и кисеоника другог (Сл. 9).

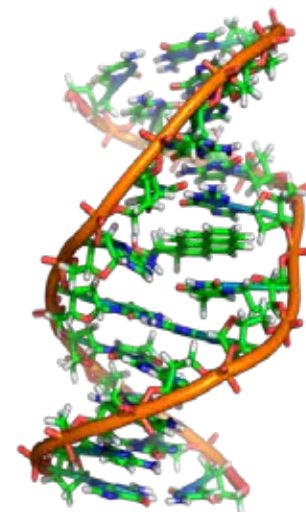


Слика 8. Дипол-дипол интеракције

Слика 9. Водонична веза између молекула воде



Услед постојања водоничних веза између молекула воде њена температура кључања (100 °C) и температура мржњења (0 °C) су далеко веће од очекиваних вредности, јер је за њихово раскидање потребно утрошити енергију. Да ових веза нема, вода би при нормалним условима (собна температура и атмосферски притисак) била у гасовитом агрегатном стању. Захваљујући водоничним везама, вода има и висок топлотни капацитет (може да апсорбује и дуго задржава велике количине топлоте), што омогућава релативно непроменљиву климу на нашој планети, без екстремно високих или екстремно ниских температура какве владају у свемиру. Водонична веза се успоставља и између молекула воде у чврстом стању (у леу), што је веома значајно за живи свет у води. Велики број водоничних веза чини структуру леа растреситом, па стога лед има мању густину од воде и плива по њој. Ове везе су важне и за просторну структуру протеина који изграђују ћелије, или дво-струку спиралну структуру молекула дезоксирибонуклеинске киселине (ДНК) (Сл. 10), одговорну за наследне особине живих бића.

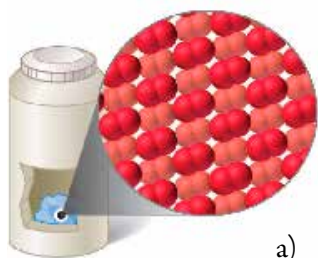


Слика 10. Спирална структура ДНК

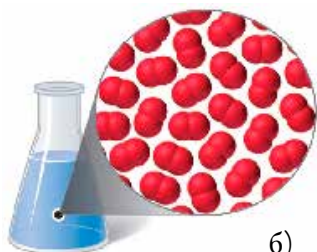
АГРЕГАТНА СТАЊА И ФАЗНИ ПРЕЛАЗИ

У зависности од јачине интеракција којима се честице неке супстанце (атоми, молекули или јони) међусобно привлаче, постоје три различита агрегатна стања: чврсто, течно и гасовито (Сл. 11). У условима који владају у свемиру, супстанце могу постојати и у другим агрегатним стањима (стање плазме).

Када су растојања између честица супстанце јако мала, а силе између њих јаке чиме их спречавају да се слободно крећу, супстанца ће се налазити у чврстом агрегатном стању. Чврста тела имају сталан облик и запремину и на њих не делује спољашњи притисак па су нестишљива. На повишеним температурама, довођењем енергије, долази до нарушавања сила и честице почињу да се крећу и удаљавају једна од друге. Овај процес се назива топљење, а температура на којој долази до преласка чврстог у течно агрегатно стање називамо температуром топљења. Обрнут процес је очвршћавање или мржњење када се поново ствара чврсто агрегатно стање. Чврста тела могу постојати у кристалном, уређеном облику. То је случај код већине јонских једињења. Међутим, уколико су молекули далеко већи од величине једног јона, као што је случај приликом грађења јонске кристалне решетке, у



а)



б)



в)

Слика 11. Агрегатна стања супстанци: а) чврсто, б) течно и в) гасовито

чврстом стању између њих ће деловати јаке привлачне силе које их држе на малом растојању, али ће густо паковање бити онемогућено величином самог молекула. Таква чврста тела су аморфна и по физичким својствима се разликују од кристалних. Пример аморфног тела је стакло које пуца у свим правцима и ломи се, за разлику од кристала који то могу само по оси симетрије.

У случају течних супстанци, међумолекулска растојања су дужа него између честица чврстих супстанци. Привлачне силе између њих су слабије, па се молекули течности везују у мање групе (агрегате), које се крећу једна у односу на другу. Зато течности имају променљив облик и заузимају облик суда у којем се налазе. И на течности притисак веома слабо делује, па и оне имају сталну запремину. Довођењем енергије, односно повећањем температуре, течности прелазе у гасовито стање, а овај процес назива се испаравање. На довољно великој температури долази до испаравања честица из целокупне запремине течности. Овај процес назива се кључање, а температура на којој се дешава је температура кључања. Обрнут процес од испаравања јесте кондензација. Уколико је течност састављена од неполарних молекула, имаће нижу тачку кључања и ови молекули ће лакше испаравати. То је и разумљиво, јер су силе које неполарне молекуле држе на окупу слабије од оних у случају поларних. Осим тога, и величина молекула је од велике важности приликом разумевања процеса испаравања. Наиме, број међумолекулских интеракција у случају течности које садрже веће молекуле је велик, па ће испаравање у случају великих молекула бити отежано, поготово на нижим температурама. У конзерваторској пракси је чест случај чишћења површина лако испарљивим течностима као што су етанол или етар (мали молекули), док у случају премазивања површине терпентинским уљем (велики молекули) течност се задржава и не уклања испаравањем.

Ако су супстанце изграђене од честица између којих постоје веома слабе привлачне силе, онда се оне налазе у гасовитом стању. Сви гасови су ковалентна једињења, сем племенитих гасова који садрже слободне атоме. Молекули (или атоми) у гасу налазе се на великим растојањима и крећу се хаотично великом брзином. Гасови су стишљиви и немају сталну запремину и облик – заузимају запремину и облик суда у којем се налазе.

РАСТВОРАЊЕ И РАСТВОРЉИВОСТ ЧВРСТИХ СУПСТАНЦИ У ТЕЧНОСТИМА

Врло често се у пракси јавља потреба за растварањем одређене чврсте супстанце, на пример лимунске киселине, натријум-хидроксида, деривата целулозе или натријум-додецил-сулфата у одабраној течности. Конзерватори као течност за растварање користе воду, али и етанол, ацетон, етил-ацетат, диоксан, толуен, терпентин, циклохексан итд. Течност која служи за растварање називамо растварач, а супстанцу коју растварамо називамо растворак или растворена супстанца. Добијена хомогена смеша растварача и растворка јесте раствор.

Међутим, из искуства знамо да се у случају растварања нека супстанца раствара боље и лакше, друга пак ограничено. Растварање супстанце у одређеном растварачу зависи од неколико фактора: природе растварача, природе растворка и од температуре на којој се врши растварање. Опште правило гласи да ће поларни растварачи растварати само поларне супстанце, а неполарни само неполарне, односно слично се у сличном раствара.

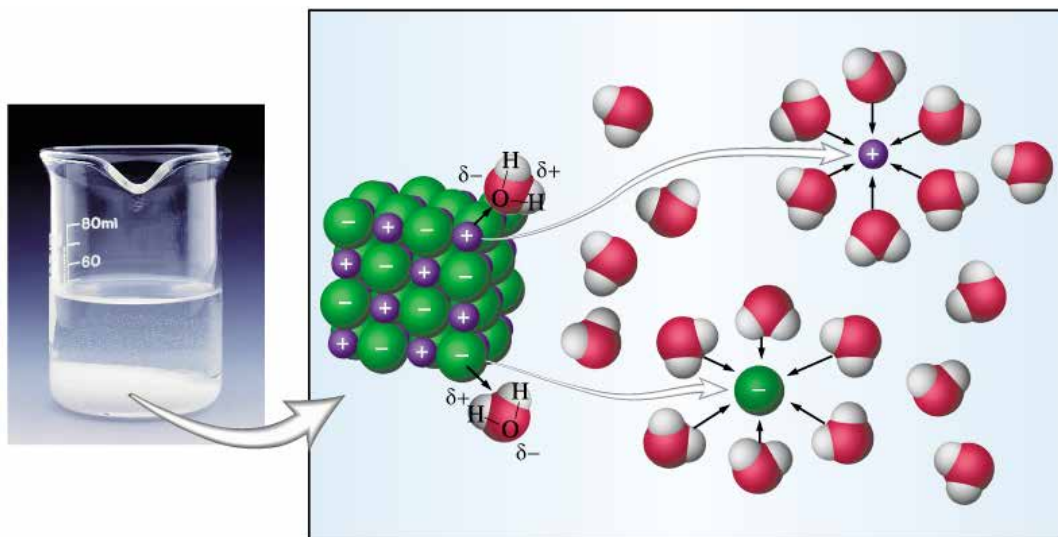
Поларне супстанце које имају јонску везу или поларну ковалентну везу добро ће се растварати у поларним растварачима. Ово је могуће из два разлога:

- постојања јон-дипол интеракција између јона и дипола растварача и
- повећања неуређености система.⁸

Тако приликом растварања чврстог натријум-хлорида у води долази до оријентације дипола воде ка јонима натријума и хлора, супротно наелектрисаним делом молекула. Када се диполи воде довољно приближе јонима и ослабе јон-јон силе које држе јоне на малој удаљености, доћи ће до њиховог удаљавања и растварања кристала. Јони ће се налазити у раствору потпуно окружени молекулима воде (Сл. 12). Овај процес називамо хидратација, или солватација у општем случају када растварач није вода. Дакле, услед постојања јон-дипол интеракција долази до

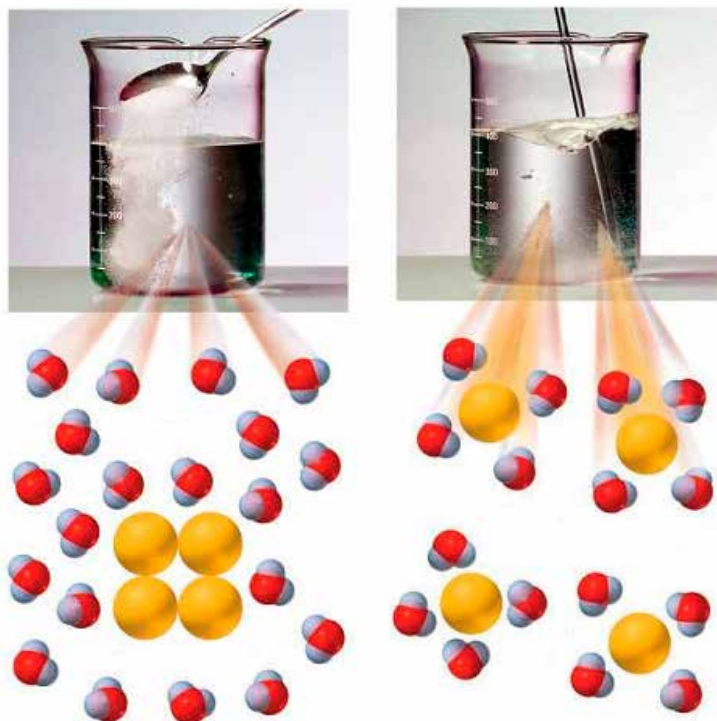
⁸ Мера за неуређеност система јесте ентропија. По дефиницији ентропија је тежња система да спонтано пређе у стање веће неуређености. Највећа уређеност система је на температури једнакој апсолутној нули (0 К) али се она не може достићи према Трећем принципу термодинамике.

Слика 12. Растварање електролита у води



растварања јонских једињења и једињења са поларном ковалентном везом у поларним растворачима, а настали хидратисани јони повећавају неуређеност система која је изразитија на повишеној температури, чиме је процес растварања олакшан загревањем. Добијени раствори садрже наелектрисане јоне због чега могу да проведу електричну струју. Стога се једињења са јонском и поларном ковалентном везом називају електролити.

С друге стране, постоје једињења која имају ковалентну везу, али један део молекула садржи поларну групу. Такав је, на пример, шећер који поред неполарног угљоводоничног низа садржи и поларни део молекула ($-OH$ групе) који омогућава интеракцију са диполима воде. Шећер ће због присуства дипол-дипол сила између поларних $-OH$ група шећера и молекула растворача бити растворен у поларној води и то у виду хидратисаних (солватисаних) молекула (Сл. 13). Како раствор не садржи наелектрисане јоне, већ само неутралне молекуле, овакве супстанце називамо неелектролитима.



Слика 13. Растварање неелектролита у води

Неполарне супстанце ће се добро растворати само у неполарним растворачима. Тако се, на пример, за чишћење полихромних површина не може користити раствор етил-ацетата у води или петролеја у води или етанолу, док се етил-ацетат и циклохексан или метил-изобутил-кетон и диметил-формаид мешају и међусобно растварају. Растварање неполарних супстанци у неполарним растворачима одвија се захваљујући дејству слабих Ван дер Валсових сила које доводе до повећања неуређености (ентропије) система. Ипак, у појединим случајевима, конзерватори користе фино распршену неполарну течност у поларном растворачу (на пример терпентин у етанолу). Такви раствори су емулзије и о њиховој употреби ће више бити речи у наставку уџбеника.

На основу интеракција које условљавају да се једињење добро или лоше раствара у води као једном од најчешће кориштених растварача, можемо све супстанце поделити на оне које се добро растварају у води (хидрофилне – „воле воду”) и оне које то не чине (хидрофобне – „плаше се воде”).

Напоменули смо и да се растварање супстанци не одиграва у неограниченом односу растварача и раствора. Другим речима, не значи да ће се нека супстанца неограничено растварати, јер свака супстанца има одговарајућу растворљивост у одређеном растварачу. Растворљивост је дефинисана као највећа могућа маса супстанце која може бити растворена у 100 грама одређеног растварача на некој температури. Растворљивости одабраних чврстих супстанци које су у честој конзерваторској употреби у различитим растварачима дате су у Табели 1.

Табела 1. Растворљивости неких чврстих супстанци у одабраним растварачима (g супстанце/100g растварача) на 25 °C

	Вода	Етанол	Ацетон	Етил-ацетат
NaCl	36	0,065	Нерастворљиво	Нерастворљиво
NaOH	109	17,4	Нерастворљиво	Нерастворљиво
Натријум-додецил-сулфат	10	5	Нерастворљиво	Нерастворљиво
EDTA ⁹	Нерастворљиво	Нерастворљиво	Нерастворљиво	Нерастворљиво
EDTA, динатријумова со	110	100	Нерастворљиво	Нерастворљиво
Триамонијум-цитрат	100	Делимично	Нерастворљиво	Нерастворљиво
Лимунска киселина	59	Растворљиво	Растворљиво	Нерастворљиво
Klucel®	Растворљиво	Растворљиво	Растворљиво	Растворљиво

Раствор који садржи највећу растворену масу раствора на одређеној температури назива се засићен раствор. Ако је садржај растворене супстанце мањи од максималне количине, раствор ће бити незасићен, а уколико је већи биће презасићен.

⁹ EDTA је скраћеница за етилендиаминтетрасирћетну киселину која је нерастворна у води (по правилу „слично се у сличном раствара“), па се у лабораторији користи водорастворна динатријумова со.

ИЗРАЖАВАЊЕ КВАНТИТАТИВНОГ САСТАВА РАСТВОРА

Састав раствора није довољно одређен ако само нагласимо од чега се раствор састоји. На пример, израз „раствор натријум-хлорида у води“ само квалитативно описује раствор, односно дефинише натријум-хлорид као растварач, а воду као растварач. У пракси је најчешће потребно нагласити и колико се растворка налази у одређеној маси или запремини раствора. У ту сврху најчешће употребљавамо: масени или запремински удео (или масени/запремински процентни састав раствора) и количинску концентрацију.

Масени удео (ω) неке растворене супстанце В представља удео масе те супстанце у укупној маси раствора:

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m(\text{раствора})} \cdot 100\%$$

где је $m(B)$ маса растворене супстанце, а $m(\text{раствора})$ представља збир масе растворене супстанце В и масе чистог растварача А:

$$m(\text{раствора}) = m(B) + m(A)$$

Масени удео се изражава у процентима.

ПРИМЕР

Комерцијални натријум-хидроксид (NaOH) је чврста супстанца. Колико грама чврстог NaOH и колико грама воде треба измерити за припремање 250 g 5% раствора?

Из формуле за израчунавање масеног удела, једноставно се долази до потребне масе NaOH:

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m(\text{раствора})} \cdot 100\%$$

$$m(\text{NaOH}) = \frac{\omega(\text{NaOH})}{100\%} \cdot m(\text{раствора}) = \frac{5\%}{100\%} \cdot 250 \text{ g} = 12,5 \text{ g}$$

Из $m(\text{раствора}) = m(\text{NaOH}) + m(\text{H}_2\text{O})$ израчунава се и потребна маса воде:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 250 \text{ g} - 12,5 \text{ g} = 237,5 \text{ g}$$

Жељени раствор се припрема одмеравањем на техничкој ваги израчунатих маса натријум-хидроксида и воде у одговарајућој лабораторијској чаши и растварањем супстанце уз мешање стакленим штапићем.

Међутим, у пракси је конзерваторима далеко лакше да процентни састав раствора израчунају у односу на 100 грама раствора, јер проценат и представља „део од сто“. На тај начин једноставно долазимо до неопходних маса растворка и растварача без примене наведене формуле. У нашем случају, то значи да је за 100 g 5% раствора натријум-хидроксида потребно одвагнути 5 g NaOH и 95 g воде.

Као што је речено, збир масе растварача (воде) и масе растворка мора бити једнак маси раствора. Ипак, у случају веома малог садржаја растворка (мање од 5%), ово се може занемарити и сматрати да је маса растварача исто што и маса раствора.

ПРИМЕР

Триамонијум-цитрат, $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (у пракси скраћено ТАС), је важан реагенс за појачавање ефикасности водених раствора за чишћење и обично се примењује као 0,2% раствор. Колико грама ТАС и колико грама воде је потребно за припремање овог раствора?

С обзиром на то да је садржај супстанце мањи од 5%, можемо сматрати да је маса раствора коју желимо да припремимо (100 g) једнака маси воде, а маса потребног триамонијум-цитрата је у том случају 0,2 g. Дакле, растварањем 0,2 g супстанце у 100 g воде добијамо жељени раствор.

Уколико ипак желимо да избегнемо ову апроксимацију, за тачно 100 g 0,2% раствора би било потребно одмерити 0,2 g ТАС и 99,8 g воде. Међутим, ова разлика у маси воде је занемарљива и обично се користи једноставнији прорачун.

Приликом припремања раствора одређеног масеног удела једноставније је и брже измерити запремину растварача уместо масе. Ово је свакако могуће само у случајевима када је густина растварача (специфична тежина) приближно 1 g/ml, односно када 1 g заузима запремину од 1 ml и обратно, када 1 ml има масу од 1 g. Тада можемо рећи да је 100 g исто што и 100 ml. Вода, разблажене киселине и многи органски растварачи задовољавају овај услов. Такође, не треба заборавити да је густина променљива са температуром и да су на повишеним температурама течности ређе па заузимају већу запремину. Стога се запремина растварача неопходна за припрему раствора мери искључиво на собној температури.

ПРИМЕР

За угушћивање пуфера раствори се 2,5 g Klucel-a у 100 ml воденог раствора пуфера. Колико износи масени удео Klucel-a у овом раствору? Густина воде на собној температури износи 1,00 g/ml.

Пошто је густина воде 1,00 g/ml, значи да је запремина једнака маси воде, односно да 100 ml има масу од 100 g. Укупна маса раствора износи 102,5 g, али због малог садржаја растворене супстанце (Klucel) можемо се послужити раније наведеном апроксимацијом и сматрати да је маса раствора такође 100 g. У том случају је масени удео Klucel-a у раствору:

$$\omega(\text{Klucel}) = \frac{m(\text{Klucel})}{m(\text{раствора})} \cdot 100\% = \frac{2,5 \text{ g}}{100 \text{ g}} \cdot 100\% = 2,5\%$$

Уколико бисмо рачунали масени удео Klucel-a у правој маси раствора која износи 102,5 g добили бисмо да је $\omega(\text{Klucel}) = 2,44\%$, што је занемарљива разлика у односу на добијених 2,5%.

ПРИМЕР

Колико износи масени удео Klucel-а у раствору, ако се за растварање 2,5 g Klucel-а употреби 100 ml етанола уместо воде? Густина етанола на собној температури износи 0,80 g/ml.

Вредност густине етанола је мања од 1 g/ml, што указује на то да је етанол лакши од воде и да ће иста запремина етанола имати мању масу у односу на исту запремину воде. 1 ml етанола тежи 0,8 g, или сликовитије 1000 ml етанола (1 литра) има масу од 800 g. Из овог је јасно да ће 100 ml етанола неопходних за растварање Klucel-а имати масу од 80 g. Тада масени удео израчунавамо на познат начин:

$$\omega(\text{Klucel}) = \frac{m(\text{Klucel})}{m(\text{раствора})} \cdot 100\% = \frac{2,5 \text{ g}}{80 \text{ g}} \cdot 100\% = 3,1\%$$

За запремински удео важе исте релације, само се уместо масе за израчунавање користе запремина растворка, $V(B)$ и запремина целокупног раствора, $V(\text{раствора})$.

ПРИМЕР

Потребно је припремити 10% раствор диметил-сулфоксида (DMSO) у етил-ацетату за чишћење површине слике. У ту сврху се мензуром одмере одговарајуће запремине једног и другог растварача и помешају у лабораторијској чаши одговарајуће величине. За припремање 100 ml 10% раствора DMSO неопходно је одмерити 10 ml DMSO и 90 ml етил-ацетата (укупна запремина раствора је $V(\text{раствора}) = 10 + 90 = 100 \text{ ml}$). Запремину финалног раствора одређује сам конзерватор на основу потребе, па уколико је 100 ml превише, једноставним прерачунавањем добијемо да је за 50 ml раствора неопходно измерити двоструко мање запремине оба растварача, односно 5 ml DMSO и 45 ml етил-ацетата; за 20 ml раствора одмере се 2 ml DMSO и 18 ml етил-ацетата, итд.

Запремински удео не треба погрешно тумачити као запремински однос, који представља однос запремина у којем се мешају две течности.

ПРИМЕР

Конзерватори су раније користили емулзију терпентина и алкохола (етанола) коју су припремили у запреминском односу 3 : 1. Ово значи да је емулзија добијена мешањем троструко веће запремине терпентинског уља у односу на алкохол (30 ml терпентина и 10 ml алкохола; 15 ml терпентина и 5 ml алкохола; 21 ml терпентина и 7 ml алкохола итд.).

Количинска концентрација (c) представља однос количине растворене супстанце В и запремине раствора:

$$c(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{V}$$

Јединица за количинску концентрацију је mol/dm^3 . Раније су се раствори чији је састав изражен количинском концентрацијом називали моларни раствори, а моларитет се означавао великим словом М. Како ова јединица није дозвољена по SI систему мерних јединица треба је избегавати и користити mol/dm^3 .

ПРИМЕР

Припремити 100 cm^3 раствора натријум-хидроксида концентрације 1 mol/dm^3 одмеравањем потребне масе чврстог NaOH.

Раствори тачно познате количинске концентрације припремају се одмеравањем потребне масе супстанце у лабораторијску чашу и њеним растварањем у малој запремини жељеног растварача. Након растварања се садржај из чаше квантитативно (потпуно) пренесе у одмерну тиквицу одговарајуће запремине.

За израчунавање масе NaOH користићемо релацију за количинску концентрацију:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{V}$$

Количина супстанце $n(\text{B})$ једнака је односу масе супстанце $m(\text{B})$ и моларне масе супстанце $M(\text{B})$. У нашем случају:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})}$$

Заменом у израз за c и изражавањем масе тражене супстанце израчунавамо тражени податак:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{V} = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH}) \cdot V}$$

$$m(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) \cdot V = 1 \text{ mol/dm}^3 \cdot 40 \text{ g/mol} \cdot 0,1 \text{ dm}^3 = 4 \text{ g}$$

Јединице у изразу морају бити исте, па је запремина изражена такође у dm^3 . За ово превођење треба имати на уму да је 1 cm^3 исто што и 1 ml и да је то хиљаду пута мања јединица од 1 dm^3 (односно од једног литра). Зато преведено на литре односно dm^3 , 100 ml има запремину $0,1 \text{ dm}^3$.

Уколико у конзерваторском атељеу постоје већ припремљени раствори одређене количинске концентрације или масеног удела, могуће их је употребити за припремање разблаженијих раствора једноставним додатком израчунате количине дестиловане воде.

ПРИМЕР

Од већ постојећег раствора хлороводоничне киселине (HCl) концентрације 1 mol/dm^3 потребно је припремити раствор концентрације $0,2 \text{ mol/dm}^3$ и $0,5 \text{ mol/dm}^3$. У том случају конзерватор најпре одлучи која му је запремина

разблаженог раствора неопходна, а затим израчуна са колико ml воде концентрованији раствор треба разблажити да би припремио раствор жељене концентрације.

Ради једноставности, обично се прибегава припремању 100 ml разблаженог раствора. Како бисмо добили раствор концентрације $0,2 \text{ mol/dm}^3$ концентрованији раствор концентрације 1 mol/dm^3 је потребно разблажити тако да концентрација буде 5 пута мања. То се лако припрема ако се има на уму да запремина концентрованијег раствора треба да буде $1/5$ запремине финалног раствора, у нашем случају 20 ml. Остатак је дестилована вода (80 ml). Вода чини $4/5$ новонасталог раствора. У случају припремања било које друге запремине раствора, јасно је да концентрованији раствор треба разблажити водом у односу 1 : 4 (на пример за 200 ml се разблажи 40 ml концентрованијег раствора са 160 ml воде). Практично, раствор концентрације $0,2 \text{ mol/dm}^3$ се разблаживањем припрема тако што се одмери 20 ml раствора концентрације 1 mol/dm^3 у чисту и суву стаклену или пластичну бочицу, а затим се дода 80 ml дестиловане воде.

За припремање 100 ml раствора концентрације $0,5 \text{ mol/dm}^3$ потребно је одмерити 50 ml концентрованијег раствора и 50 ml дестиловане воде. Концентрација у новонасталом раствору је $1/2$ од концентрације раствора који разблажујемо. Друга половина је вода. Стога се овај раствор добија једноставним разблаживањем концентрованијег раствора дестилованом водом у односу 1 : 1.

ФИЗИЧКА СВОЈСТВА РАСТВОРА ОД ЗНАЧАЈА У КОНЗЕРВАЦИЈИ

Припремљене растворе без обзира на растварач (и водене и органске), конзерватори обично наносе на површинске слојеве слика, икона, фресака, папира и помоћу њих врше чишћење. За ефикасно nanoшење и уклањање, као и учинковитост примењених раствора одговорна су, поред хемијских, и физичка својства раствора, односно њихова интеракција са површином.

Испарљивост је веома важна карактеристика. Наиме, лако испарљиви растварачи се брзо уклоне након чишћења, односно испаре, без неког посебног труда и технике. Ипак, брзо испаравање није и најбоље, јер растварач не стигне да раствори слој који желимо да уклонимо пре него што испари. С друге стране, тешко испарљиви растварачи се дуго задржавају на површини, омекшавају је и могу да оштете дубље слојеве. Дуго задржавање растварача узрокује и да честице прашине лако приону на површину и додатно је запрљају.

Познато је да је испарљивост директно повезана са температуром кључања течности и што је она мања, течност лакше испарава на нижим температурама. Тако је температура кључања етанола $78\text{ }^{\circ}\text{C}$, а ацетона $56\text{ }^{\circ}\text{C}$, што значи да ацетон брже и лакше испарава у односу на етанол. Једно од основних својстава које је везано за испарљиве супстанце јесте њихов карактеристичан мирис. У конзерваторској пракси се најчешће користе растварачи који не испаравају ни пребрзо ни преспоро. Њихове температуре кључања се крећу у опсегу од 120 до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поред температуре кључања, испарљивост је одређена и напоном паре: што је напон паре већи, испарљивост је већа.

Проводљивост (кондуктивност) је мера материјала да проводи електричну струју. Изражава се у сименсу по метру (S/m), али се у пракси најчешће користе mS/cm и $\mu\text{S/cm}$. Ова величина зависи од концентрације присутних јона (електролита). Проводљивост се може односити на раствор, али и на површину коју конзерватор чисти. Раствори неелектролита немају изражену проводљивост. Инструмент за мерење проводљивости се назива кондуктометар (Сл. 14).

Познавање вредности проводљивости помаже конзерваторима да одреде да ли је неки раствор безбедан за употребу на полихромној површини или не, јер раствор који се користи за чишћење треба да има приближно једнаку проводљивост (или концентрацију јона) као и површина која се чисти. У том случају, раствор за чишћење је изотоничан са површином. Уколико се чисте уљане површине треба имати на уму да је уобичајена проводљивост релативно ниска и не прелази $300\ \mu\text{S/cm}$. Акрилне површине имају далеко већу проводљивост и она је у границама и до $6.000\ \mu\text{S/cm}$.

Слика 14. Изглед кондуктометра



Велика разлика у проводљивости раствора и површине доводи до дифузије и покретања јона, што доводи до трајних оштећења слојева слике или материјала. Раствори чија је проводљивост већа од површине називају се хипертонични раствори и они доводе до кртости и пуцања површинског слоја. Хипотонични раствори имају мању проводљивост односно концентрацију јона и доводе до бубрења и омекшавања површинског слоја, јер услед дифузије долази до изједначавања концентрација, па молекули растварача продиру у поре и површину слике.

Дифузија је спонтани процес миграције молекула растварача са места мање концентрације на место веће концентрације. Процес дифузије тече све док се концентрације не изједначе, а смеша не постане хомогена (Сл. 15).

Слика 15. Илустрација процеса дифузије



Када се процес дифузије одиграва кроз полупропустљиву мембрану, онда тај процес називамо осмоза. Осмоза је важан процес, поготово у живим организмима, јер се ћелијски зид понаша као полупропустљива мембрана. Сви фармацисти се, на пример, у крвоток уносе путем инјекције или инфузије као изотонични раствор, како не би дошло до бубрења (пуцања) или сушења живих ћелија.

Вискозност је још једно важно својство течности које је име добило од латинске речи *viscum* што значи лепак. Она представља појаву да се течност креће слојевито различитим брзинама услед постојања унутрашњег трења између слојева. Можемо рећи да вискозност представља отпор овом кретању. Вискозне течности пружају већи отпор, па споро теку, теже се претачу и изгледају лепљиве (на пример силиконско уље). Вискозност се мери вискозиметром, а изражава у јединици паскал секунда (Pa·s). У конзерваторском раду ово практично значи да ће употреба вискознијих течности захтевати посебне начине уклањања, јер ће се дуже задржавати на површини приликом чишћења.

ОРГАНСКИ РАСТВАРАЧИ

Иако је вода најчешће употребљаван растварач у многим гранама индустрије и технолошким процесима, пре свега јер је доступна, јефтина, раствара добро поларне супстанце, лако се пречишћава дестилацијом, у конзерваторском раду је коришћење органских растварача ипак и даље веома заступљено. Ови растварачи су велика класа једињења и у својој структури обавезно садрже угљеник, па отуда и назив, с обзиром на то да је хемија угљеника у ствари органска хемија.¹⁰

Данас је познато преко два милиона органских једињења. Овако велики број једињења једног самог елемента – угљеника, могућ је захваљујући својству овог елемента да се повезује између себе у дуге ланце, односно низове. Угљеник се у Периодном систему елемената налази у четвртој групи (по новој класификацији 14. група, Сл. 16) и захваљујући том положају може да образује четири ковалентне везе са суседним атомима које представљамо цртицама.

ПЕРИОДНИ СИСТЕМ ЕЛЕМЕНАТА
(БЕЗ ЛАНТАНОИДА И АКТИНОИДА)

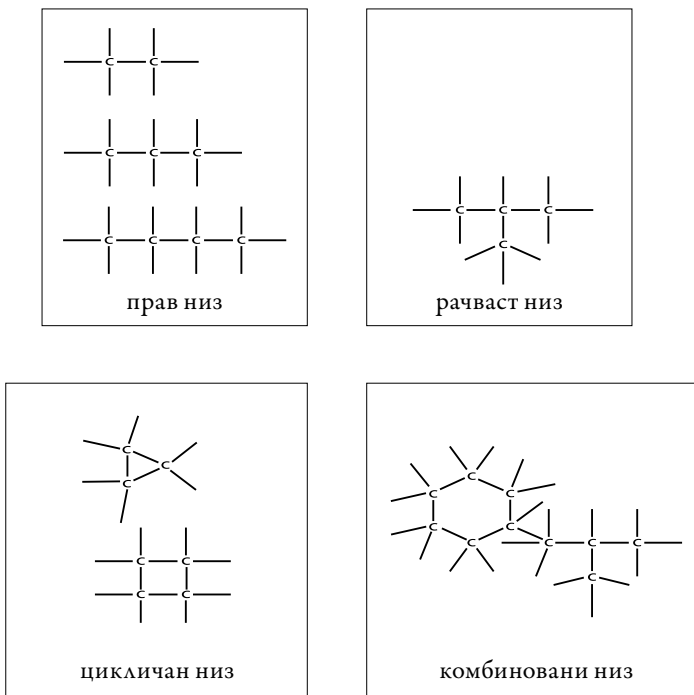
	1	2											13	14	15	16	17	18
	IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0 VIA
1	H	He																
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Lut	Fl	Uup	Uuq	Uus	Uuo

Слика 16. Положај угљеника у Периодном систему елемената

¹⁰ Некада се сматрало да једињења угљеника попут целулозе, хлорофила, урее, скроба, глукозе, гликогена, протеина, масти итд. могу да производе само живи организми. Зато су сва једињења која садрже угљеник названа органска једињења (уз пар изузетака: карбонати, цијаниди, CO и CO₂ се сматрају неорганским једињењима). Међутим, овај назив иако устаљен погрешан је, јер се данас сва органска једињења могу добити и синтетским путем у лабораторији.

- Формирани низови (Сл. 17) могу бити:
1. отворени (алифатични): прави и рачвасти,
 2. циклични,
 3. комбиновани.

Слика 17. Начин везивања угљеника у органским једињењима



Са суседним атомима угљеник може да гради једноструке, двоструке и троструке ковалентне везе, о чему смо говорили у поглављу *Хемијске везе* (стр. 19). Број веза око једног атома угљеника је увек четири. Ради једноставности, органска једињења се приказују структурним формулама (Табела 2), тако да је угљеник угао где се сусрећу везе и обично се не пише хемијски симбол С. Водоник је често везан за угљеник, али се он такође може изоставити, осим ако је везан за неки други елемент односно функционалну групу ($-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$). Други везани атоми представљају се уобичајено хемијским симболом (O, N, S, P).

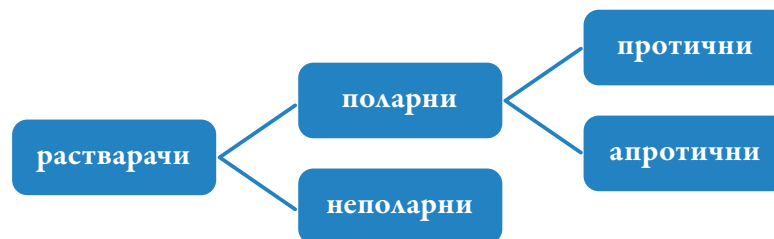
Назив	Структурна формула	Поједностављен приказ	Бруто молекулска формула
бутан	$ \begin{array}{cccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} - \text{H} \\ & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $		C_4H_{10}
изо-бутан	$ \begin{array}{c} & & \text{H} & & \text{H} \\ & & & & \\ & & \text{C} & & \\ & & & & \\ \text{H} & & \text{C} & & \text{H} \\ & / & & \backslash & \\ \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \\ & & & & \\ & & \text{H} & & \end{array} $		C_4H_{10}
Пропанол	$ \begin{array}{cccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} - \text{OH} \\ & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $		$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
Диметил-формамид	$ \begin{array}{c} \text{O} & & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H} - \text{C} & - \text{N} & - \text{C} & - \text{H} \\ & & & \\ & & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ & & \text{H} & \end{array} $		$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
Бензен	$ \begin{array}{c} & \text{H} & & \\ & & & \\ \text{H} & - \text{C} & = & \text{C} - \text{H} \\ & / & & \backslash \\ & \text{C} & & \text{C} \\ & & & \\ \text{H} & - \text{C} & = & \text{C} - \text{H} \\ & \backslash & & / \\ & & \text{C} & & \\ & & & & \\ & & \text{H} & & \end{array} $		C_6H_6
Ализарин	$ \begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & & \text{O} & & \text{OH} \\ & & & & & & \\ \text{H} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{OH} \\ & / & & & \backslash & & / & & \\ & \text{C} & & & \text{C} & & \text{C} & & \\ & & & & & & & & \\ \text{H} & - & \text{C} & = & \text{C} & = & \text{C} & - & \text{H} \\ & & & & & & & & \\ & & \text{H} & & \text{O} & & \text{H} & & \end{array} $		$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$

Табела 2. Пример структурних и бруто молекулских формула органских једињења

Као што се из ових неколико примера може видети, бруто молекулска формула у органској хемији не може да да одговор о ком се једињењу ради (бутан и изо-бутан имају исту бруто формулу, али су то два структурно различита једињења која имају другачија физичка и хемијска својства).

Све органске раствараче можемо да поделимо у две велике групе: поларне и неполарне (Сл. 18). Уопштено, разлика у поларности растварача може да се приближно опише вредношћу диелектричне константе¹¹ (или релативне пермитивности). Растварачи чија је диелектрична константа мања од 15 (видети табелу у *Прилоју 1*, стр. 134–135) сматрају се неполарним, док они чија је диелектрична константа већа од 15 су поларни. Даље се поларни растварачи могу поделити на протичне и апротичне, у зависности од тога да ли приликом растварања солватишу и стабилизују јоне грађењем водоничне везе преко водоника као позитивног краја дипола (протични), или негативног краја дипола који не садржи водоник (апротични). Међутим, диелектрична константа није довољна и једина величина која указује на поларност растварача. Осим ове величине, потребно је сагледати и неке друге параметре као што је, на пример, диполни моменат. Тако етил-ацетат и тетраhydroфуран имају диелектричне константе мање од 15, али су ипак поларни апротични растварачи. Иако универзална скала поларности не постоји, диелектрична константа остаје најбоље мерило поларности или неполарности органских растварача.

Слика 18. Подела органских растварача



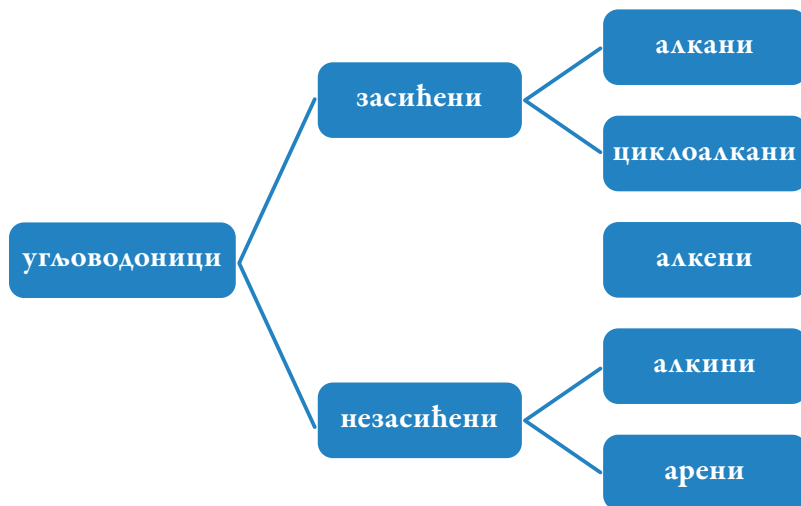
¹¹ Диелектрична константа (ϵ) представља могућност растварача да привидно редукује наелектрисање растворене супстанце и на тај начин је раствори, слабећи интеракције између честица. Поларни растварачи имају способност да смање јон-јон интеракције и растворе јонска поларна једињења, док неполарни немају ту моћ па је растварање јонских једињења у њима немогуће.

КЛАСИФИКАЦИЈА ОРГАНСКИХ РАСТВОРАЧА

Сви органски растварачи које сусрећемо у току рада могу се поделити према хемијским својствима у неколико класа: угљоводоници, халогени деривати угљоводоника, алкохоли, кетони, естри, етри, органске киселине, амини и амиди.

Угљоводоници

Угљоводоници су органски молекули који су изграђени само од угљеника и водоника. Атоми угљеника су повезани у низове или прстенове једноструким, двоструким или троструким ковалентним везама. Угљоводоници који садрже искључиво једноструке везе називају се засићени, док су незасићени они угљоводоници који поред једноструких садрже најмање једну двоструку или троструку везу. Како су двострука и трострука веза реактивније од једноструке, незасићени угљоводоници показују већу хемијску реактивност у односу на засићене. Подела угљоводоника дата је на Слици 19.



Слика 19. Подела угљоводоника

Алкани су засићени угљоводоници чија је општа формула C_nH_{2n+2} . Три-вијално се називају још и парафини. Први представник је метан, CH_4 који има само један угљеников атом за који су ковалентно везана четири атома водоника. Алкан са два C-атома је етан, затим следе пропан, бутан, пентан, хексан итд. (Табела 3). Сви алкани у називу имају наставак *-ан*. Од броја угљеникових атома зависи и агрегатно стање алкана, па су тако нижи алкани гасови (метан, етан, пропан и бутан), средњи су течности, а алкани са већим бројем C-атома од 15 су у чврстом стању и називају се воскови.

Табела 3. Номенклатура и формуле алифатичних угљоводоника са равним низовима

Број C-атома	Алкан C_nH_{2n+2}	Алкен C_nH_{2n}	Алкин C_nH_{2n-2}
1	метан, CH_4	–	–
2	етан, C_2H_6	етен, C_2H_4	етин, C_2H_2
3	пропан, C_3H_8	пропен, C_3H_6	пропин, C_3H_4
4	бутан, C_4H_{10}	бутен, C_4H_8	бутин, C_4H_6
5	пентан, C_5H_{12}	пентен, C_5H_{10}	пентин, C_5H_8
6	хексан, C_6H_{14}	хексен, C_6H_{12}	хексин, C_6H_{10}
7	хептан, C_7H_{16}	хептен, C_7H_{14}	хептин, C_7H_{12}
8	октан, C_8H_{18}	октен, C_8H_{16}	октин, C_8H_{14}
9	нонан, C_9H_{20}	нонен, C_9H_{18}	нонин, C_9H_{16}
10	декан, $C_{10}H_{22}$	декен, $C_{10}H_{20}$	декин, $C_{10}H_{18}$

Као што се може видети, сваки наредни алкан се од претходног разликује за један C-атом за који су везана два атома водоника, $-CH_2-$. Ова група се назива метиленска група, а низ узастопних једињења који се разликују само за једну метиленску групу је хомологи низ. Почевши од бутана, алкани могу да се рачвају и на тај начин граде изомере, једињења са истом бруто молекулском формулом, али различитом структурном формулом и физичким и хемијским својствима (видети пример бутана и изо-бутана у Табели 2, стр. 43). Називи алкана, али и осталих

органских једињења дају се на основу IUPAC правила номенклатуре, који превазилазе обим овог уџбеника. Стога ћемо се у наредним излагањима задржати на тривијалним или комерцијалним називима органских једињења која се најчешће користе у процесу конзервације.

Алкени су угљоводоници опште формуле C_nH_{2n} који садрже двоструку везу, а у називу се завршавају суфиксом *-ен*. Број двоструких веза може бити и већи од једне, али такви алкени имају посебне називе: диени са две, а триени са три двоструке везе. Први представник етен се још назива и етилен. Положај двоструке везе мора бити назначен у називу, па тако имамо 1-бутен и 2-бутен (Табела 4).

Алкини имају општу формулу C_nH_{2n-2} и барем једну троструку везу између суседних угљеникових атома. Називи им се завршавају суфиксом *-ин*. Као и у случају алкена, и положај троструке везе треба да је наглашен у називу алкина, означавајући бројем на којем је C-атому она присутна (Табела 4).

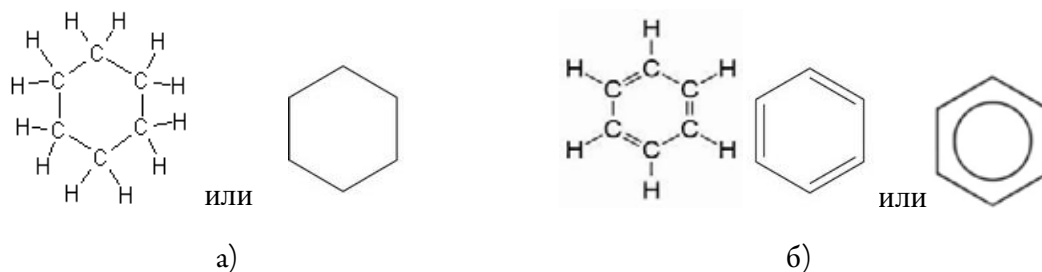
Структура и номенклатура алифатичних угљоводоника је упоређена у Табели 4.

Број C-атома	Алкан	Алкен	Алкин
2	H_3C-CH_3 етан	$H_2C=CH_2$ етен	$HC\equiv CH$ етин
4	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ бутан	$CH_3-CH_2-CH=CH_2$ 1-бутен	$CH_3-CH_2-C\equiv CH$ 1-бутин
	$CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_3$ изо-бутан (2-метил-пропан)	$CH_3-CH=CH-CH_3$ 2-бутен	$CH_3-C\equiv C-CH_3$ 2-бутин
		$CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C}=CH_2$ изо-бутен (2-метил-пропен)	

Табела 4. Пример структуре, изомера и номенклатуре алифатичних угљоводоника

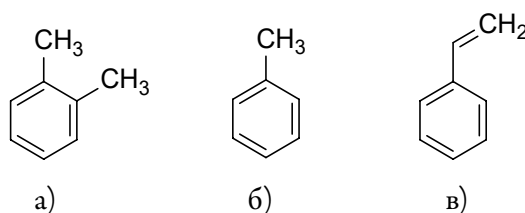
Циклични угљоводоници имају прстенасту структуру, односно угљенични низ формира затворен ланац. Могу бити засићени (циклоалкани) и незасићени (арени или ароматични угљоводоници). Најзначајнији представник циклоалкана је циклохексан, а ароматичних угљоводоника бензен (Сл. 20).

Слика 20. Структурне формуле а) циклохексана и б) бензена



Атоми водоника у угљоводоничном ланцу или прстену могу бити замењени (супституисани) неком другом групом коју називамо алкил група. Назив алкил групе се добија када на основу назива алкана додамо наставак *-ил* (метил $-\text{CH}_3$, етил $-\text{C}_2\text{H}_5$, пропил $-\text{C}_3\text{H}_7$ итд.). Алкил група или алкил супституент се у општем случају у формулама означава словом $-\text{R}$. Још неколико примера ароматичних угљоводоника дато је на Слици 21.

Слика 21. Структурне формуле а) ксилена, б) толуена и в) стирена



Угљоводоници се добијају дестилацијом нафте или из земног гаса. Нафта је фактички смеша различитих угљоводоника. У зависности од садржаја засићених, незасићених и ароматичних компоненти постоје различите врсте нафте. Фракција нафте која садржи угљоводонике са 4–15 C-атома се назива бензин. Повећањем садржаја ароматичних компоненти смањује се тачка кључања, али се повећава

реактивност ове смеше. Неколико индустријских и комерцијално доступних смеша угљоводоника које се користе у процесима чишћења слика и других површина, као и њихов хемијски састав, дат је у Табели 5.

Угљоводоници са кисеоником из ваздуха лако реагују (сагоревају) и оксидују се до CO_2 и воде, уз ослобађање велике количине енергије:



Отуда и примена угљоводоника за покретање возила, јер се оксидацијом помоћу кисеоника из ваздуха у моторима са унутрашњим сагоревањем ослобађа одговарајућа енергија. Нажалост, овде се ослобађа у атмосферу и велика количина угљен-диоксида која је одговорна за ефекат стаклене баште и глобалне климатске промене на Земљи.

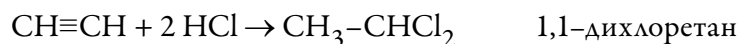
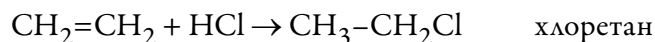
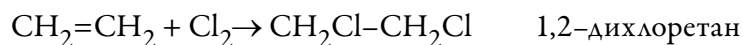
Назив производа	Произвођач	Алкани (%)	Алкени (%)	Арени (%)	Тк (°C)
Shellsol T	Shell	100	–	–	180–190
Shellsol B	Shell	89	11	–	140–160
Shellsol B.8	Shell	82	10	8	150–190
White Spirit	Esso	81	3	16	180–200
Shellsol E	Shell	15	3	82	160–185
Shellsol A	Shell	1	–	99	160–180
Solvesso 100	Esso	1	–	99	155–170

Табела 5. Комерцијални угљоводонични растварачи

Халогени деривати угљоводоника настају када се атом или атоми водоника код засићених угљоводоника супституишу халогеним елементом (хлор, бром или јод):



или када се изврши адиција (додавање) халогена или халогеноводоника (HCl , HBr , HI) на незасићене угљоводонике:







На овај се начин добијају деривати угљоводоника од којих су многи нашли широку примену у пракси.

ОРГАНСКА ЈЕДИЊЕЊА СА КИСЕОНИКОМ

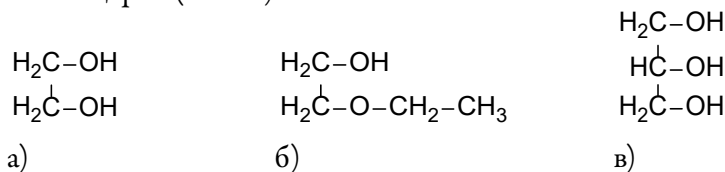
Органска једињења са кисеоником су подељена у неколико класа у зависности од начина везивања кисеоника за суседни атом, односно од функционалне групе која садржи кисеоник. Овде ћемо се осврнути само на оне класе органских једињења са кисеоником које конзерватори употребљавају у свом раду (Табела 6).

Табела 6. Органска једињења са кисеоником

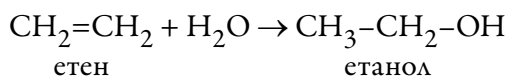
Име једињења	Општа формула	Суфикс/назив	Пример
алкохоли	$R-OH$	-ол (R-алкохол)	H_3C-OH метанол (метил-алкохол) CH_3-CH_2-OH етанол (етил-алкохол) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ пентанол (амил-алкохол)  фенол
алдехиди	$R-\overset{O}{\parallel}C-H$	-ал	$H-\overset{O}{\parallel}C-H$ метанал (формалдехид)
кетони	$R-\overset{O}{\parallel}C-R'$	-он (R-R'-кетон)	$CH_3-\overset{O}{\parallel}C-CH_3$ диметил-кетон (ацетон)
органске киселине	$R-\overset{O}{\parallel}C-OH$	-ска киселина	$CH_3-\overset{O}{\parallel}C-OH$ етанска киселина (сирћетна киселина)
естри	$R-\overset{O}{\parallel}C-O-R'$	R естар R' киселине	$CH_3-\overset{O}{\parallel}C-O-CH_2-CH_3$ етил-естар сирћетне киселине (етил-ацетат)
етри	$R-O-R'$	R R'-етар	$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ диетил-етар (етар)
хетероциклична једињења са кисеоником	 као део прстена	нема	 тетрахидрофуран  диоксан

Алкохоли могу имати и више од једне –ОН групе. Такве алкоhole називамо полихидроксилни алкохоли. У конзервацији уметничких дела се често користи двохидроксилни алкохол гликол или његови деривати, као и трохидроксилни алкохол глицерол (Сл. 22).

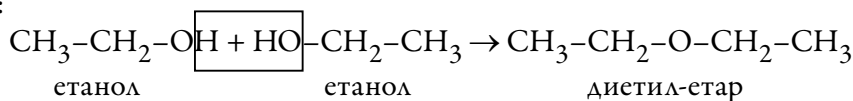
Слика 22. Полихидро-
ксилни алкохоли: а) ети-
ленгликол, б) етиленгли-
кол етил-етар (Cellosolve)
и в) глицерол



Алкохоли настају адицијом воде на алкене:



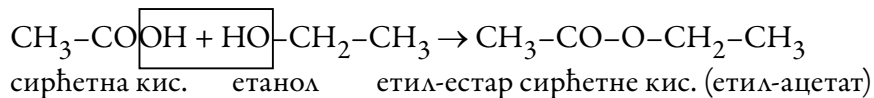
Два алкохола могу да реагују уз ослобађање молекула воде, при чему граде етре:



Карбоксилне киселине су хемијски реактивна група органских једињења која имају најмање једну –COOH карбоксилну функционалну групу. Такве су на пример мравља или сирћетна киселина. Попут неорганских (минералних) киселина и ове киселине се разлажу у води на јоне и њихови водени раствори реагују кисело. О киселинама ће бити више речи у поглављу *Вода као расшварач* (стр. 67). Неутралишу се додатком база и граде соли. Соли мравље киселине зову се формијати (од латинског назива за мрављу киселину *acidum formicum*), а сирћетне ацетати (лат. *acidum aceticum*).

Киселине су веома реактивне и у довољно великим концентрацијама (што зависи од јачине саме киселине) понашају се агресивно према површинама, растварају пигменте на бази карбоната, кородирају метале, денатуришу протеине итд. Зато се при раду с киселинама мора водити рачуна о јачини и концентрацији употребљене киселине, саставу материјала који се чисти и хемијском саставу слоја који је потребно уклонити.

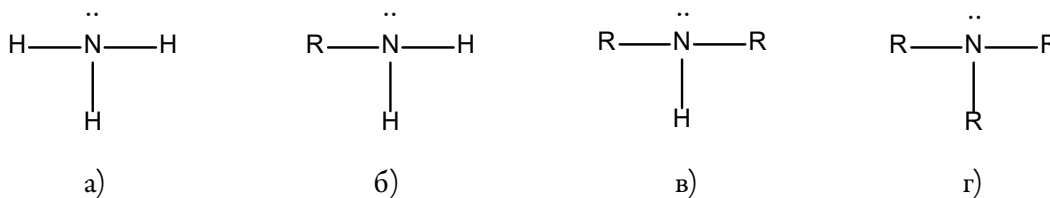
У реакцији између алкохола и карбоксилних киселина настају **естри**:



Оксидацијом алкохола настају **алдехиди** и **кето**ни. Алдехиди се добијају оксидацијом алкохола који имају -ОН групу на првом (примарном) С-атому, док оксидацијом алкохола код којих је -ОН везана за секундарни С-атом настају кето

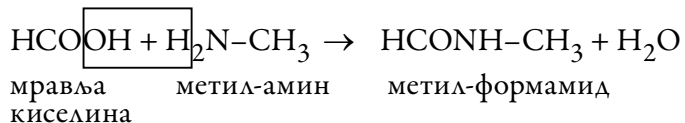
ОРГАНСКА ЈЕДИЊЕЊА КОЈА САДРЖЕ АЗОТ

Овде ћемо споменути две групе органских једињења: аминe и амиде. **Амини** су једињења која за један, два или три угљеникова атома имају везан азот. Сматрају се дериватима амонијака (NH_3) у коме је један водоник или више њих замењено алкил групом. Тако разликујемо примарне, секундарне и терцијарне аминe (Сл. 23).



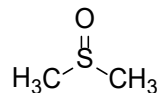
Слика 23. Структурне формуле: а) амонијака, б) примарног, в) секундарног и г) терцијарног амина

Сви амини имају базна својства (имају слободан електронски пар на азоту, о чему ће бити више речи у наредном поглављу). Базе могу да реагују са киселинама у реакцији неутрализације, па тако између амина и карбоксилних киселина настају амиди:



У реакцији мравље киселине и диметил-амина добијамо диметил-формаид који је често коришћен растварач.

У органским једињењима понекад се може наћи и сумпор као саставни део њихове структуре. Од представника органских једињења са сумпором истаћи ћемо само диметил-сулфоксид који спада у групу поларних апротичних растварача, добро раствара и поларна и неполарна једињења и меша се са многим органским растварачима и водом. Иритира кожу и има карактеристичан мирис на бели лук.



диметил-сулфоксид

Након овог прегледа најважнијих класа органских једињења која су нашла примену у конзервацији и чишћењу уметничких дела, можемо истаћи неколико закључака који могу бити од користи приликом избора растварача за рад:

- многи органски растварачи су лако испарљиви и штетни за конзерватора и околину;
- неполарност расте са порастом броја С-атома у угљоводонику;
- присуство двоструке и троструке везе у угљоводоницима повећава поларност;
- ароматични угљоводоници су поларнији од алифатичних;
- увођење кисеоника или азота у структуру повећава поларност;
- једињења са кисеоником или азотом на примарном С-атому су поларнија (примарни алкохоли и примарни амини);
- већи број кисеоникових атома повећава поларност (киселине су поларније од алкохола или кетона са истим бројем С-атома);
- амиди су поларнији од амина јер садрже и кисеоник и азот.

ИЗБОР ОРГАНСКОГ РАСТВОРАЧА И ТЕСТОВИ РАСТВОРЉИВОСТИ

Избор растварача је врло често комплексан део посла у којем конзерватор мора да одлучи који растварач ће дати најбоље резултате приликом чишћења одабране површине. При томе морамо имати у виду све могуће факторе и својства растварача као што су испарљивост, вискозност, запаљивост, токсичност, али и суштину самог ефекта уклањања слојева који се заснива на познатом принципу „**слично се раствара у сличном**“. Истовремено, слојеви које не желимо да уклонимо или оштетимо морају остати нетакнути. Избор растварача се зато заснива не само на искуству, него и на бројним покушајима и пробама, све док финим подешавањима и добром организацијом рада не дођемо до закључака који воде ка избору најпогоднијег растварача. Растварач, наиме, не мора бити један, него се врло често прибегава и мешању више растварача како би се добила смеша која показује најбољи ефекат у процесу чишћења.

Пошто су међумолекулске интеракције (јон-дипол, дипол-дипол) понајвише одговорне за понашање растварача према површини коју чистимо, можемо разликовати јачину растварача управо према најизраженијим интеракцијама које владају и то: дисперзионе силе, поларне силе и водонична веза.

Дисперзионе силе су карактеристичне за неполарне органске раствараचे какви су алифатични угљоводоници. Иако су њихови молекули неполарни, могућ је настанак привремених дипола услед кретања електрона, који настану, преносе га на следећи молекул и затим нестају. Овај процес назива се **индуковани диполи** и омогућава стварање индуковани дипол-индуковани дипол интеракције. Што је молекул већи, интеракције су бројније и јаче, јер се ствара већи број индукованих дипола. Молекули са равним алифатичним угљоводоничним низовима имају велику површину и велики број могућих места у молекулу за стварање индукованих дипола (алкани, парафини, воскови итд.).

Поларне силе (дипол-дипол интеракције) су присутне скоро у свим молекулима, али су најизражајније код поларних молекула. Овде се ради о перманентним (сталним) диполима о чему смо већ говорили, а њихово постојање је најуже

повезано са геометријом и величином молекула и присутним атомима у структури молекула (кисеоник, азот). Вода и алкохоли су јако поларни растварачи, док на пример толуен показује веома малу поларност, а угљоводоници незнатну.

Стварање **водоничне везе** је већ описано у поглављу о међумолекулским силама (стр. 19), али игра веома важну улогу у процесу растворљивости и дејству растварача. Водонична веза може да се гради између суседних молекула растварача (као на пример између молекула воде у леду), или унутар самог молекула растварача (самоасоцијати). Тако разликујемо интрамолекулску и интермолекулску водоничну везу. Стварање водоничне везе је најизраженије у алкохолима, аминима и амидима, делимично изражено у кетонима, естрима и етрима, а занемарљиво је у угљоводоничним растварачима и халогеним дериватима угљоводоника.

Истовременим разматрањем три поменута параметра, која још називамо и **Хансенови параметри** (дисперзионе силе F_d , поларне силе и водонична веза), за растварач и за материјал односно површину која се чисти, можемо лако доћи до закључка да ли је одабрани растварач погодан или не за уклањање одговарајућег слоја.

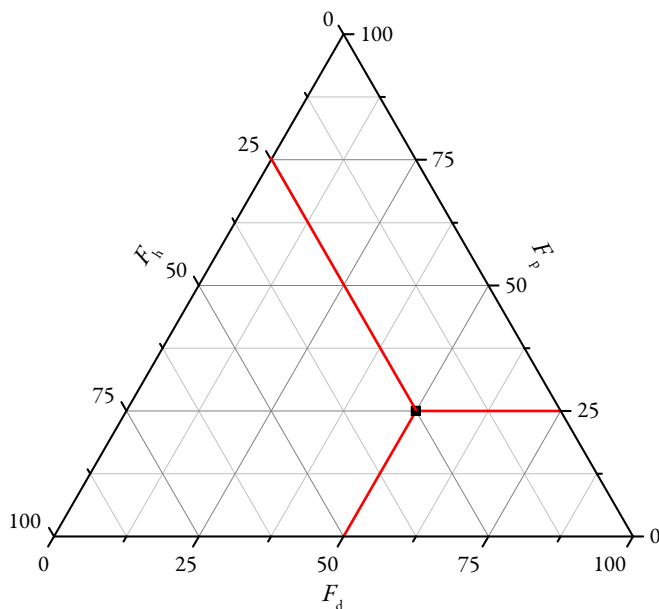
Својства растварача и слоја морају бити иста како би важио постулат „слично се у сличном раствара“. Хансенови параметри (Табела 7, стр. 58) су емпиријске бројчане величине чији је збир увек једнак 100, те се због тога сваки од ова три параметра може посматрати као удео, односно проценат у укупној поларности или неполарности растварача:

$$F_d + F_p + F_h = 100$$

С обзиром на то да три параметра описују растварач, 1968. године Жан Теас је предложио тродимензионални графички приказ ова три параметра.¹² Због једноставног и јасног приказа, овај начин је наишао на одличан пријем код конзерватора и омогућио је лако проналажење одговарајућег растварача. На Сл. 24 се уочава да свака тачка представљена у тернерном дијаграму има три координате чији је збир 100. У пракси је овакав начин представљања познат под називом тро-

.....
¹² J. Teas, „Graphic Analysis of Resin Solubilities”, *Journal of Paint Technology*, бр. 40, Federation of Societies for Paint Technology, Philadelphia, PA, 1968.

угао растворљивости или TEAS-дијаграм и приказује управо положај сваког растварача одређеног вредностима Хансенових параметара (Сл. 24).



Слика 24. Одређивање координата у тернерном систему

Сваки растварач у троуглу растворљивости може бити посматран у три правца. Алкани, код којих преовладавају само дисперзионе силе ($F_d = 100$, односно 100%) су смештени у доњи десни угао троугла, где је учешће поларних сила и водоничне везе у укупним интеракцијама алкана једнако нули (или 0%). Идући ка левом темену троугла, повећава се удео водоничних веза, а смањују дисперзионе силе (алкохоли, вода). Поларне силе растварача расту ка горњем темену, а смањује се удео водоничних веза (кетони, једињења азота).

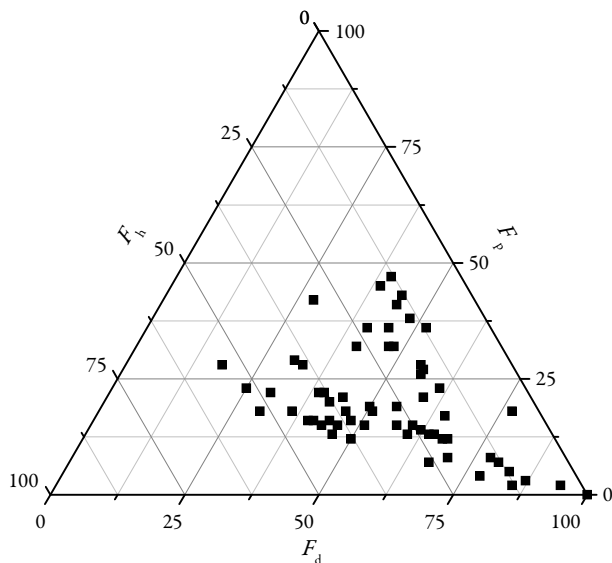
Табела 7. Хансенови параметри за одабране раствараче

растварач	F_d	F_p	F_h
Алкани			
пентан	100	0	0
хексан	100	0	0
хептан	100	0	0
додекан	100	0	0
циклохексан	94	2	4
Ароматични угљоводоници			
бензен	78	8	14
толуен	80	7	13
о-ксилен	83	5	12
нафтален	70	8	22
стирен	78	4	18
етил-бензен	87	3	10
Халогени деривати угљоводоника			
метиленхлорид	59	21	20
хлороформ	67	12	21
трихлоретилен	68	12	20
угљентетрахлорид	85	2	13
хлорбензен	65	17	8
Етри			
диетил-етар	64	13	23
тетрахидрофуран	55	19	26
диоксан	67	7	26
метил Cellosolve	39	22	39
Cellosolve 8	42	20	38
бутил Cellosolve	46	18	36
Кетони			
ацетон	47	32	21
циклохексанон	55	28	17
диетил-кетон	56	27	17
Естри			
метил-ацетат	45	36	19
пропиленкарбонат	48	38	14
етил-ацетат	51	18	31
п-Бутил-ацетат	60	13	27
изобутил-ацетат	60	15	25
Cellosolve® ацетат	51	15	34
етил-лактат	44	21	35
бутил-лактат	40	20	32

Растварачи с азотом			
ацетонитрил	39	45	16
бутиронитрил	44	41	15
нитрометан	40	47	13
нитроетан	44	43	13
нитробензен	52	36	12
пиридин	56	26	18
морфолин	57	15	28
анилин	50	19	31
<i>N</i> -метил-пиролидон	48	32	20
формаид	28	42	30
диметил-формаид	41	32	27
Растварачи са сумпором			
угљендисулфид	88	8	4
диметил-сулфоксид	41	36	23
Алкохоли			
метанол	30	22	48
етанол	36	18	46
1-Пропанол	40	16	44
2-Пропанол	41	16	43

1-Бутанол	43	15	42
2-Бутанол	44	16	40
бензил-алкохол	48	16	36
циклохексанол	50	12	38
амил-алкохол	46	13	41
Полихидроксилини алкохоли			
етиленгликол	30	18	52
глицерол	25	23	52
диетиленгликол	31	29	40
Вода			
вода	18	28	54
Остало			
фенол	46	15	39
бензалдехид	61	23	16
терпентин	77	18	5
мравља киселина	33	28	39
сирћетна киселина	40	22	38
олеинска киселина	62	14	24
стеаринска киселина	65	13	22

Слика 25. Троугао растворљивости



Растварачи од интереса за конзерваторе покривају доњи десни део троугла ($F_d = 50-100$; $F_p = 0-40$ и $F_h = 60-100$), јер они растварају слојеве које је потребно уклонити, а не реагују са пигментима и другим материјалима. Међутим, чест је случај да употребом једног растварача не може да се очисти или уклони са сликане површине све што је планирано. У том случају је могуће применити смешу два или више растварача, тако да смеша има приближно исте Хансенове параметре као слој који се уклања („Слично раствара слично!"). Уколико на ТЕАС-графу (стр. 57) лоцирамо параметре материјала који треба да се раствори, можемо одредити која смеша растварача је за то одговарајућа.

За одређивање састава погодне смеше растварача примењују се две методе:

- а) математички метод,
- б) графички метод.

Математички метод се заснива на израчунавању Хансенових параметара смеше два или више растварача множењем појединачних параметара растварача са уделом у смеси. Збир добијених параметара смеше такође мора бити једнак 100.

ПРИМЕР

Приликом рада са чистим толуеном ($F_d = 80$; $F_p = 7$ и $F_h = 13$) на уклањању површинског задржаног слоја са слике, примећено је да се нечистоћа не уклања у потпуности. Употребом неполярнијег растварача (нпр. хексана) уклањање је било још лошије, а пробом с ацетоном ($F_d = 47$; $F_p = 32$ и $F_h = 21$) уклоњено је више слојева од очекиваног. У циљу појачавања дејства толуена, неопходно га је помешати с ацетоном тако да резултат буде задовољавајући. Стога је направљена смеша толуена и ацетона у запреминском односу 80 : 20. Колико износе параметри ове смеше?

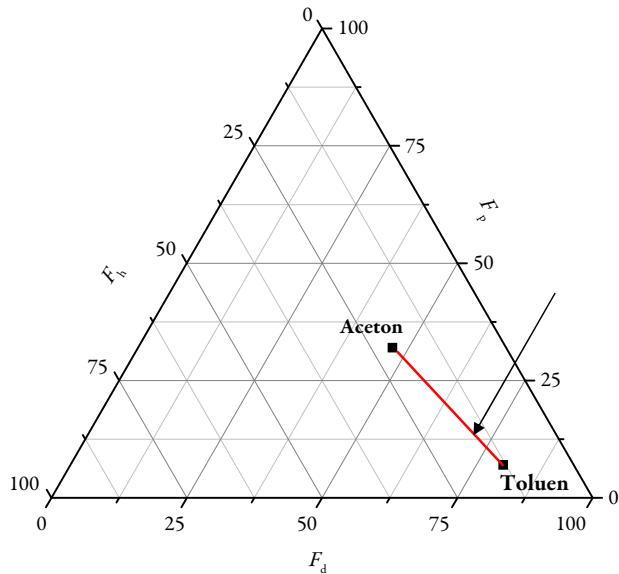
	F_d	F_p	F_h
толуен	$80 \cdot 0,8 = 64$	$7 \cdot 0,8 = 5,6$	$13 \cdot 0,8 = 10,4$
ацетон	$47 \cdot 0,2 = 9,4$	$32 \cdot 0,2 = 6,4$	$21 \cdot 0,2 = 4,2$
смеша 80 : 20	73,4	12,0	14,6

Геометријски метод служи да се одреди састав смеше два растварача ако се знају параметри растворљивости слоја који се уклања.

ПРИМЕР

Лоцирајте на ТЕАС-графику раствараче са њиховим параметрима и одредите састав смеше ацетона и толуена.

Најпре се повуче права линија између одабрана два растварача – толуена и ацетона. Затим се на правој одреде координате смеше и лењиром измери растојање од ацетона и од толуена, као и укупна дужина праве од толуена до ацетона и израчуна се удео сваког од растварача. На пример:



измерена дужина праве: 2,5 cm

растојање од толуена до координате растварача: 0,5 cm

растојање од ацетона до координате растварача: 2,0 cm

Удео толуена = $2,0/2,5 = 0,8$ или у процентима $0,8 \cdot 100 = 80\%$

Удео ацетона = $0,5/2,5 = 0,2$ или у процентима $0,2 \cdot 100 = 20\%$

Дакле, смешу ова два растварача треба направити у односу толуен: ацетон = 80% : 20%.

ПАЖЊА! Координата је удаљена 20% од толуена и та дужина фактички одговара уделу ацетона и 80% од ацетона, што је удео толуена у смеси!

У пракси ћемо сусрести и неке устаљене смеше, односно тестове растворљивости који помажу конзерваторима да одреде која је смеша оптимална за даљи рад. Један од најстаријих таквих дедуктивних тестова је **Фелеров тест** који се заснива на употреби 13 припремљених смеша циклохексана, толуена и ацетона. Састав ових 13 смеша дат је у Табели 8, а ради једноставности је израчунат само један Хансенов параметар који се у пракси најчешће користи приликом одлучивања о употреби растварача (F_d).

Број	F_d	Циклохексан (%)	Толуен (%)	Ацетон (%)
1	96	100	0	0
2	92	75	25	0
3	88	50	50	0
4	84	25	75	0
5	80	0	100	0
6	76	0	87,5	12,5
7	72	0	75	25
8	68	0	62,5	37,5
9	64	0	50	50
10	60	0	37,5	62,5
11	56	0	25	75
12	52	0	12,5	87,5
13	47	0	0	100

Табела 8. Састав раствора Фелеровог теста и израчунат параметар дисперзионих сила F_d

Фелеров тест је данас ретко примењиван, понајвише због токсичности толуена. Најраширенију примену данас има **Волберс-Кремонеџијев тест**, који се заснива на припремању 21 смеше изооктана, ацетона и етанола (Табела 9).

Табела 9. Процентни састав раствора Волберс-Кремонеизијевог теста

Ознака	F_d	Изооктан (I) (%)	Ацетон (A) (%)	Етанол (E) (%)
I	100	100	0	0
IA1	95	90	10	0
IA2	89	80	20	0
IA3	84	70	30	0
IA4	79	60	40	0
IA5	74	50	50	0
IA6	68	40	60	0
IA7	63	30	70	0
IA8	58	20	80	0
IA9	52	10	90	0
A	47	0	100	0
IE1	91	90	0	10
IE2	85	80	0	20
IE3	79	70	0	30
IE4	73	60	0	40
IE5	68	50	0	50
IE6	62	40	0	60
IE7	55	30	0	70
IE8	49	20	0	80
IE9	42	10	0	90
E	36	0	0	100
AE1	44	0	75	25
AE2	42	0	50	50
AE3		0	25	75

Код припреме теста са органским растварачима не треба правити велике количине, јер састојци испаравају, па се однос појединих састојака у смеси може променити.

ТОКСИЧНОСТ РАСТВОРАЧА

Токсичност је својство растварача и других хемијских једињења да изазивају тровање или здравствене последице код људи уколико се унесу у прекомерној количини орално, удисањем или апсорпцијом преко коже. Многи лако испарљиви растварачи су веома токсични за људе и радну средину. Зато су данас истраживања усмерена ка изналажењу нових раствора и метода који не штете људском здрављу.

Минимална количина супстанце која изазива негативне последице по здравље људи назива се доза. Уопштено говорећи, све супстанце су токсичне уколико се унесу у организам у довољно великој дози. Тако на пример и вода може бити токсична уколико се у организам унесе 80 литара воде, али је ова доза толико велика да је немогуће да дође до тровања водом. Стога токсичним супстанцама сматрамо само оне које изазивају поремећаје уколико се унесу у јако малим количинама (неколико милиграма или чак микрограма). Токсичност неког једињења изражава се леталном дозом (LD) или леталном концентрацијом у ваздуху (LC), ако се ради о гасовитим супстанцама које се удишу. Јединица за дозу је милиграм по килограму телесне тежине, што значи да ће токсично дејство бити различито код особа које се разликују у тежини (деца и одрасли). Један од најјачих неорганских отрова је цијановодоник чија летална доза износи 1,5 mg/kg.

Већина органских растварача је лако испарљива те удисањем врло брзо доспевају у крвоток и дистрибуирају се у организму изазивајући штетне последице (вртоглавица, главобоља, мучнина, повраћање, губљење свести). Ово наравно зависи од удисане концентрације, пре свега. Како већина органских растварача има карактеристичан мирис, лако их је детектовати по мирису и на тај начин се правовремено заштитити од прекомерног удисања проветравањем просторије или радом у специјалним капелама односно дигесторима, или применом других заштитних мера као што су маске са одговарајућим филтерима.

Како би конзерватори били упућени у проблематику токсичности појединих растварача, сликовито ћемо их поделити у неколико група (Табела 10):

- а) препоручени нетоксични (зелени) растварачи;
- б) проблематични растварачи (у малим количинама и у лабораторијским условима применљиви, у већим количинама уз мере опреза);

Табела 10. Подела растварача према штетности

- в) опасни токсични растварачи (препоручљиво избегавање и замена ових растварача нетоксичним);
 г) високотоксични растварачи (потпуно их треба елиминисати из употребе).

Препоручени растварачи	вода, етанол, изопропанол, бутанол, изопропил-ацетат, бутил-ацетат, анизол, сулфолан
Проблематични растварачи	метанол, терц-бутанол, бензил-алкохол, етиленгликол, ацетон, метил-етилкетон, циклохексанон, сирћетна киселина, хептан, толуен, ксилени, ацетонитрил, диметил-сулфоксид, циклохексан, мравља киселина, пиридин
Опасни растварачи	диоксан, пентан, хексан, диметил-формаид, N-метил-пиролидин, метоксиетанол
Веома опасни растварачи	диетил-стар, бензен, хлороформ, угљентетрахлорид, нитрометан, угљендисулфид

Данас су истраживања усмерена ка замени токсичних и лако испарљивих конвенционалних растварача бенигним. Једна нова врста једињења која се називају јонске течности и која имају изузетна својства (неиспарљивост, незапаљивост, некорозивност, биоразградивост, нетоксичност) почела су све више да се користе у многим технолошким и индустријским процесима, али и у конзервацији уметничке грађе.¹³ Сматра се да су то растварачи XXI века и да имају потенцијал да потисну из употребе многе органске раствараче. Грана хемије која се бави новим процесима који не загађују животну средину и енергетски су ефикасни (подлежу принципима одрживог развоја) назива се зелена хемија.

¹³ N. Dimitrić et al., „New protic ionic liquids for fungi and bacteria removal from paper heritage artefacts”, *RSC Advances*, 9, 2019, 17905–17912.

Друго важно својство растварача с којим конзерватори морају бити упознати, јесте запаљивост органских једињења. Она се изражава тачком паљења (изражена у °C и дата је у Табели у *Прилогу 1*, стр. 134). Важи опште правило да при раду са свим растварачима, чија је тачка паљења испод 37 °C треба применити све заштитне мере од пожара, водити рачуна о zasiћености ваздуха парама ових растварача, проветравати и не уносити отворен пламен или упаљену цигарету у просторију.

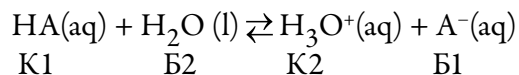
ВОДА КАО РАСТВОРАЧ: КИСЕЛИ И БАЗНИ РАСТВОРИ

Вода се сматра потпуно нетоксичним растварачем и то је њена велика предност у односу на органске раствараचे. Сама вода често није нарочито ефикасна као растварач за чишћење, јер многе супстанце које треба уклонити немају довољну растворљивост у води (лакови, уљани преслици и слично). Стога се дејство воде појачава варирањем киселости или додатком површински активних компоненти и лиганада. С друге стране, при раду с киселинама или базама треба бити пажљив јер су оне често узрок деградације уметничких дела. Да бисмо разумели појачавање дејства водених раствора, у овом поглављу ћемо се упознати са појмовима киселина и база, изражавањем и мерењем киселости и одржавањем киселости у границама које се сматрају оптималним у конзервацији уметничких предмета.

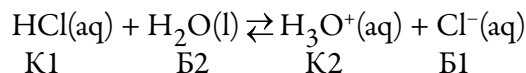
Развојем хемије постављане су различите теорије киселина и база. Научници Бренштед и Лори су поставили задовољавајућу теорију киселина и база која може да објасни већину киселинско-базних процеса. Њихова теорија узима у обзир пренос водониковог јона – протона (H^+) са једне супстанце на другу. Теорија се због тога назива протолитичка теорија киселина и база.

Киселине су супстанце које могу да предају протон некој другој супстанци, па се зато називају протон-донори. **Базе** су све оне супстанце које могу да приме протон и називају се протон-акцептори.

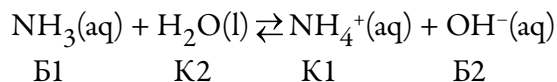
Када су у питању водени раствори киселина, нека киселина НА предаје водоников јон молекулу растварача – води, при чему се гради хидронијум јон H_3O^+ и A^- јон који је **конјугована база** киселине НА.



Тако је HCl протон-донор (киселина) према реакцији:

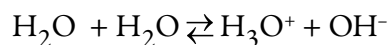


За разлику од киселине, база је прималац – **акцептор протона**. Молекул амонијака има могућност да прими протон, па је по протолитичкој теорији амонијак база. При томе се одиграва реакција у којој настаје **конјугована киселина** амонијака – **амонијум јон** и OH^- хидроксидни јон:



Када отпусти протон, свака киселина постаје база, и обрнуто, када прими протон, свака база постаје киселина. Зато следи да у свакој реакцији између киселине и базе настаје нови пар киселине и базе: **конјуговани киселинско-базни пар**.

Неке супстанце могу и да приме и да отпусте протоне па се стога понашају и као киселине и као базе. За те супстанце кажемо да су **амфотерне**, а најједноставнији пример такве супстанце јесте вода:



Колико је молекула воде разложено на јоне зависи од положаја равнотеже ове реакције. Како се хемијска равнотежа обично изражава константом равнотеже, у овом случају можемо написати да је она једнака производу концентрације насталих јона. Овај производ се назива **јонски производ воде** и означава као K_w :

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$$

Јонски производ воде на собној температури има вредност $1 \cdot 10^{-14}$ што је изузетно мали број. Из једначине разлагања воде види се да настаје једнака концентрација H_3O^+ и OH^- јона. Да би математичка једнакост била задовољена (10^{-14}), ове концентрације морају имати вредности 10^{-7} :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

Сликовитије речено, на 10 милијарди молекула воде, један је разложен на јоне. Будући да су ове концентрације једнаке, чиста вода је **неутрална**. Уколико је концентрација хидронијум јона већа од 10^{-7} mol/dm^3 , а концентрација хидроксидних јона мања од те вредности, раствор је **кисео**. **Базан** раствор има концентрацију хидроксидних јона већу од 10^{-7} mol/dm^3 , а концентрацију хидронијум јона мању од те вредности.

Због поједностављења за изражавање киселости раствора уведен је логаритамски облик концентрације хидронијум јона, односно **водонични експонент**, који се означава са **pH**:

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Значи да **pH** представља **негативан декадни логаритам концентрације хидронијум јона**. На исти начин изражава се и pOH:

$$\text{pOH} = -\log_{10} [\text{OH}^-]$$

Негативни декадни логаритам неке вредности се у хемији обележава словом **p**. Ако и јонски производ воде изразимо у логаритамском облику, добијамо:

$$\text{p}K_w = -\log_{10} 10^{-14} = 14$$

односно:

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Збир pH и pOH у води мора увек бити 14. Сумарно, када је раствор кисео, када базан или неутралан, дато је у Табели 11 и на Сл. 26.

Табела 11. Вредности рН, рОН и концентрације хидронијум и хидроксидних јона у неутралном, киселом и базном раствору

Неутралан раствор	Кисео раствор	Базан раствор
$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$	$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$	$[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$
pH = 7	$[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$	$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$
	pH = 0 – 7	pH = 7 – 14

Слика 26. Веза између концентрација хидронијум и хидроксидних јона, рН и рОН раствора



За директно и брзо мерење рН раствора у пракси се најчешће користи **универзална индикаторска хартија**, која представља хартију импрегнисану смешом више различитих индикатора – боја (Сл. 27). Индикаторска хартија се унесе у раствор, при чему мења боју у зависности од његове киселости. Поређењем боја хартије са скалом приложеном на амбалажи (0–14) очита се рН испитиваног раствора. За прецизна мерења рН користи се електронски апарат који се назива **рН-метар** (Сл. 28).



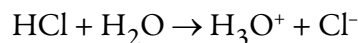
Слика 27. Универзална индикаторска хартија



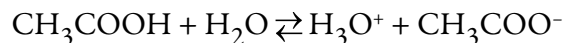
Слика 28. Изглед рН-метра

Важно је истаћи да се појам рН врло често погрешно разуме и веже за било који раствор, односно растварач. Како је опсег рН (0–14) одређен вредношћу јонског производа воде ($K_w = 10^{-14}$, односно $pK_w = 14$), не може се никако говорити о рН бензена, етра или етанола. У овим растварачима постоји друга скала и други опсег киселости и базности раствора коју обележавамо са рS. Концентрирана мравља киселина, тако на пример, има јонски производ 10^{-6} ($pK_s = 6$), што значи да ће рS опсег бити у границама од 0 до 6, неутрална средина на $pS = 3$, док је кисела средина при мањој, а базна при већој рS вредности од 3. Такође, ни у срединама са веома малим садржајем воде, као што су гелови, креме, емулзије, не можемо говорити и измерити тачну вредност рН.

Киселине можемо да поделимо у две велике групе: јаке и слабе киселине. Јаке киселине су HCl , HNO_3 и H_2SO_4 , јер су оне у воденом раствору потпуно разложене на хидронијум јоне и киселински остатак. Пошто хидронијум јони утичу на киселост раствора, логично је да ће при њиховој већој концентрацији средина бити киселија. Потпуно разлагање (дисоцијацију) јаких киселина представљамо једном стрелицом у хемијској једначини:



Све остале киселине (мравља, сирћетна, фосфорна, EDTA итд.) су слабе киселине и оне се не разлажу на јоне у потпуности, што се илуструје повратним стрелицама \rightleftharpoons :

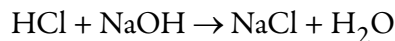
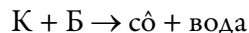


Слично важи и за базе. Јаке базе (хидроксида алкалних и земноалкалних метала – NaOH, KOH, Ca(OH)₂) су потпуно разложене на јоне – јон метала и хидроксидни јон:



Слабе базе су сва органска једињења која садрже азот (амини и амиди) и амионијак. Оне нису потпуно разложене на јоне у растворима и због мање концентрације OH⁻ јона показују слабију базност у односу на јаке базе исте концентрације. Како је по Бренштедовој дефиницији база протон акцептор, она може бити и негативни јон (анјон) који лако привлачи протон који је наелектрисан позитивно, али и молекули који имају атоме са слободним електронима какав је азот.

Киселине и базе међусобно реагују у реакцији која се назива неутрализација. У том процесу хидроксидни јони из базе неутралишу хидронијум јоне киселине при чему настају вода и со:



И познавање рН површине уметничких предмета је од велике важности, јер се процес деградације знатно поспешује у киселиној средини. Многе органске супстанце које служе као везиво – ланено уље, терпенске смоле, протеини, јајчано везиво, садрже киселине којих је старењем све више па површина постаје све киселија. Такође, ни превише базна средина није повољна, јер многи пигменти могу да измене боју при повећаном рН. Сматра се да је опсег рН који је безбедан за слику у границама од 5,5 до 8,5 (слабо кисела, неутрална и слабо базна средина). Како би се обезбедио овај оптималан рН и одржавао у поменутиим границама, за чишћење се користе водени раствори пуфера, који се опирају промени рН и сузбијају да површина постане превише кисела или превише базна.

ПУФЕРИ

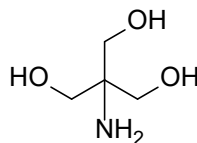
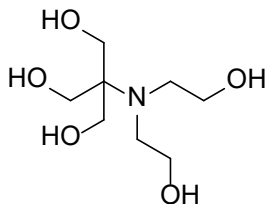
Други назив за пуфере су тампони или регулаторске смеше. Њихов задатак је да одржавају рН константним и тако се опиру повећању киселости или базности средине. Састоје се од две компоненте: слабе киселине и њене конјуговане базе, или од слабе базе и њене конјуговане киселине. Примери пуфера су:

- а) ацетатни пуфер – састоји се од слабе сирћетне киселине и неког ацетата (најчешће натријум-ацетата). Овај пуфер одржава рН константним у границама 4,5–5,5;
- б) амонијачни пуфер – састоји се од слабе базе амонијака и неке амонијум соли (на пример амонијум-хлорид или амонијум-нитрат). Овај пуфер се користи за рН област 9–9,5.

Раствори пуфера се могу припремити на два начина: одмеравањем потребних маса обе компоненте и растварањем у одређеној запремини воде, што је за конзерваторе донекле проблематично (потребно је израчунати масе за припремање раствора жељеног рН што превазилази оквире овог уџбеника) или неутрализацијом слабе киселине додатком базе до жељеног рН (и обратно, неутрализацијом слабе базе киселином до постизања жељеног рН).

У конзерваторској пракси се често припремају бис-ТРИС пуфер или Тризма пуфер неутрализацијом:

- в) бис-ТРИС пуфер припрема се неутрализацијом бис-трис метана (Сл. 29) додатком хлороводоничне киселине до постизања жељеног рН што се очитавља рН-метром. Овим пуфером се одржава рН у опсегу од 5,8 до 7,2;
- г) Тризма база или трис(хидроксиетил)-аминометан (Сл. 30) служи за припремање пуфера који одржавају рН у опсегу од 7,1 до 9,1.



Слика 29. Структурна формула бис-трис метана

Слика 30. Структурна формула Тризма базе

Овако пуферисани раствори омогућавају рад у безбедном опсегу рН. Међутим, мала вискозност и густина воде могу омогућити продирање пуферисаних раствора у дубље слојеве слике, затим бубрење тих слојева и оштећивање. Како би се тај проблем превазишао, пуферске растворе је могуће угустити и на тај начин их наносити у виду гела на површине које се чисте. Гелови остварују бољи контакт с предметом, нису испарљиви, локализовани су и не шире се неконтролисано. Запрљаност површине органским нечистоћама може такође да представља проблем у раду с воденим растворима (вода не раствара неполарне супстанце), па се у њих могу додавати и површински активне материје како би уклањање било успешније. Није редак случај да се дејство водених раствора може појачати и додатком одређених супстанци које називамо лиганди, а које вежу трагове метала са површине у стабилне и растворљиве комплексе – хелате и преводе их у водену средину.

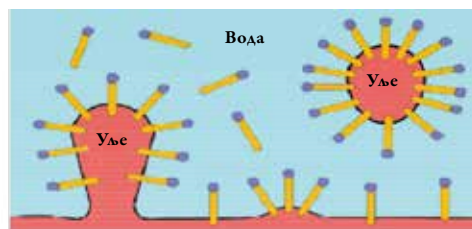
СТВАРАЊЕ ГЕЛА

У циљу угушћивања пуферских раствора могуће је директно додати целулозне деривате као што су метил-целулоза или хидроксипропил-целулоза. Оба реагенса су деривати целулозе (природни полимерни угљени хидрат код биљака – полисахарид) који су растворљиви у води, а након растварања бубре и прелазе у желатинозну форму чиме повећавају вискозност раствора. Тако на пример, 2% раствор Methocell-а А4М има вискозност и до 5500 Pa·s. Најчешће коришћена хидроксипропил-целулоза (Klucel) има већи број поларних –ОН група па је због тога лакше растворљива у води.

Поред директног додатка супстанци које стварају гел, ово може да се уради и погодном хемијском реакцијом. Пример је комерцијални препарат Carbopol који је по структури полиакрилна киселина. Као и свака киселина и Carbopol може да се неутралише додатком базе (NaOH или KOH), и том приликом се полимерни полиакрилат умрежава и ствара гел.

ПОВРШИНСКИ АКТИВНЕ МАТЕРИЈЕ

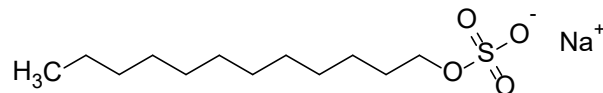
У пракси су површинске материје познате и под називом тензиди, а у домаћинству и као сапуни и детерџенти. Под овим појмовима подразумевамо све оне супстанце које доприносе одмашћивању и уклањању неполарних материја са слике, а које се због правила „слично се раствара у сличном“ не мешају с водом. Тензиди су молекули који у својој структури имају дугачак неполарни хидрофобни угљоводонични низ („реп“) и поларни хидрофилни крај („глава“) што се види на Сл. 31.



Слика 31. Илустрација тензида и механизам деловања

Својим хидрофобним делом се оријентишу ка неполарном органском молекулу (на пример капљици уља, масти, воска), а поларним крајем ка воденом раствору односно поларним молекулима воде. На тај начин смањују површински напон између оног што уклањамо и средине и привидно чине неполарни молекула поларним. Добија се стабилна емулзија која се затим лако уклања са слике или неке друге површине (посуђе, одећа итд.).

Најчешће и најпознатије средство које се користи у ове сврхе је натријум-додecil-сулфат, који је познат и под комерцијалним називом натријум-лаурил-сулфат (енгл. sodium lauryl sulphate, скраћено SLS). Додecil у називу значи да хидрофобни неполарни реп садржи 12 угљеникових атома и саставни је део детерџената и других средстава за одмашћивање. Његова структура је дата на Сл. 32.



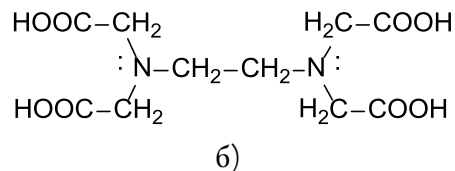
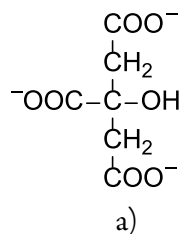
Поред тога, често се у конзервацији користи средство чији је комерцијални назив Tween 20 или Polisorbat 20, чија је хемијска структура знатно компликованија и представља полимер полиетиленгликол-сорбат-монолаурат.

Слика 32. Структурна формула натријум-додecil-сулфата

ЛИГАНДИ ИЛИ ХЕЛИРАЈУЋИ АГЕНСИ

Лиганди су негативно наелектрисани јони или молекули који имају у својој структури атом са слободним електронским паром (најчешће кисеоник или азот) и који могу да их донирају позитивно наелектрисаном јону који има мањак електрона. Позитивно наелектрисани јони метала (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} итд.) остварују јаку везу по принципу донорско-акцепторског механизма са лигандима. Кажемо да се на тај начин метали координују, а ова веза се назива координациона веза. Координовањем настаје посебна класа једињења – комплекси. Лиганд може бити једноставан неоргански јон (хлорид, бромид, хидроксид) или молекул (вода, амонијак), али и сложен органски молекул који садржи негативно наелектрисане функционалне групе или атоме азота (амини и амиди) или кисеоника (карбоксилне киселине). У случају када је лиганд сложени органски молекул, настале комплексе називамо посебним именом – хелати. Разлика између комплекса са неорганским лигандима и хелата је у стабилности насталог једињења. Наиме, неоргански јони се вежу за метал једном везом (такви лиганди су монодентатни лиганди), док органски везивање остварују са више веза, јер у својој структури садрже више атома преко којих је везивање могуће. За раскидање већег броја веза потребно је уложити већу енергију, па је стабилност хелата већа од стабилности комплекса. Примери органских лиганада су етилендиаминтетраацетат (EDTA), цитрат (анјон лимунске киселине), етилендиамин, тартарат (анјон винске киселине) итд. Структура цитратног јона и EDTA дата је на Сл. 33.

Слика 33. Структурне формуле а) цитрата и б) EDTA



Цитратни јон остварује везе са металом преко три кисеоника из негативно наелектрисаних карбоксилних група ($-\text{COO}^-$) и сматра се slabим лигандом. За цитрат кажемо да је тридентатни лиганд. У поређењу с њим, EDTA је изузетно јак лиганд који гради комплексе са свим металима изузев алкалних (натријум, калијум) и то преко слободних електронских парова са два атома азота и четири кисеоника из карбоксилних група. EDTA укупно остварује шест веза са металима и он је хексадентатни лиганд. Са свим металима EDTA гради комплексе у односу 1 : 1.

EDTA је бела прашкаста чврста супстанца и као органски молекул није растворљив у води. Стога се користи динатријумова со EDTA, коју често упрошћено обележавамо као Na_2EDTA или Na_2Y , мада се у пракси под EDTA увек подразумева употреба растворљиве динатријумове соли. EDTA има још могућност да као слаба киселина у смеси са својом конјугованом базом награди пуфер који може да одржава рН око 7 или око 12, у зависности како се пуфер направи.

Комплекси и хелати су изузетно заступљена једињења и нашла су нарочито велику примену у свакодневном животу (на пример фармацеутици), али су и многе природне боје комплексна једињења попут хлорофила (комплекс магнезијума). Такође, хемоглобин у крви или витамин B_{12} у организму такође су комплекси и то гвожђа и кобалта. У сликарској пракси већина пигмената је комплекс, попут берлинског плавог који је комплекс гвожђа са цијанидима као лигандима.

ОСНОВНИ ТЕСТ ЗА ПРОБЕ ЧИШЋЕЊА НА ВОДЕНОЈ БАЗИ

За пробе чишћења воденим растворима потребно је направити сет основних тест раствора којих је укупно 9 (Сл. 34). За њихову припрему потребан је рН-метар, као и кондуктометар. Три пуфера: рН = 5,5 (кисели), рН = 7 (неутрални) и рН = 8,5 (базни) покривају безбедну рН област за чишћење и представљају три пробе. У три раствора пуфера се затим додаје слаб тензид (Tween 20), а у још три раствора ових пуфера и слаб лиганд (ТАС – триамонијум-цитрат).¹⁴

Слика 34. Девет реагенс бочица са основним воденим растворима за чишћење



На почетку је потребно припремити одговарајући број чистих бочица и осталог прибора и калибрисати рН-метар. Могу се користити и индикаторске хартије, али је рад са рН-метром много поузданији. Поред рН-метра потребне су и капаљке или шприцеви за одмеравање запремине течних компоненти смеше, као и техничка вага (са тачношћу мерења $\pm 0,01$ g) за одмеравање чврстих супстанци. Корисна је и магнетна мешалица, мада је могуће радити и без ње, уз ручно мешање раствора стакленим штапићем.

¹⁴ Тренинг курс „Methods and Materials for Cleaning Paintings”, International Training Project, Orificio delle Petre Dure, Фиренца, 4–22. септембар 2017. Тестови за пробе чишћења на воденој бази дати су и у: Р. Cremonesi, E. Signorini, Un’approccio alla pulitura dei dipinti mobili, Padova 2014, 59–64.

Пуфер рН = 5,5: у 100 ml дестиловане воде додати 0,5 ml сирћетне (гладцијалне) киселине, а затим додавати свеже припремљен NaOH концентрације 1 mol/dm^3 у капима до постизања рН = 5,5 што се контролише рН-метром. Основни раствор се подели у три флашице, у прву се не додаје ништа, у другу се дода слаб тензид (Tween 20, 1 кап на 50 ml), а у трећу лиганд (ТАС 0,1–0,2%).

Пуфер рН = 7: у 100 ml дестиловане воде додати 0,52 g бис-ТРИС (слаба база), а потом додавати HCl концентрације 1 mol/dm^3 у капима контролишући рН-метром, до постизања рН = 7. Основни раствор се подели у три флашице, у прву се не додаје ништа, у другу се дода слаб тензид (Tween 20, 1 кап на 50 ml), а у трећу лиганд (ТАС 0,1–0,2%).

Пуфер рН = 8,5: у 100 ml дестиловане воде додати 0,3 g Тризма (слаба база), а потом додавати HCl концентрације 1 mol/dm^3 у капима контролишући рН-метром, до постизања рН = 8,5. Основни раствор се подели у три флашице, у прву се не додаје ништа, у другу се дода слаб тензид (Tween 20, 1 кап на 50 ml), а у трећу лиганд (ТАС 0,1–0,2%).

Припремањем ових тест раствора, комбинују се ефекат одмашћивања (који нам даје тензид) и ефекат везивања катјона метала из површинског талога и стварање хелатних комплекса (ефекат који даје лиганд).

Све флашице је потребно јасно обележити, најбоље обичном графитном оловком написати податке на папиру, а затим га лепљивом траком налепити на флашицу (фломастери се често размазују и написано се раствори, поготово ако се низ реагенс бочице слива органски растварач).

Бис-ТРИС и Тризма се могу набавити преко специјализованих увозника. Компоненте као што су сирћетна киселина (гладцијална), ТАС, чврст NaOH и концентрована HCl за припремање раствора концентрације 1 mol/dm^3 су лако доступне компоненте. Тензид Tween 20 је већ дуже време у употреби у конзерваторским атељсима. Из датих рецептура се види да се користе врло мале количине ових реагенаса, због чега је и потребна вага са тачношћу од најмање две децимале. Наравно, и тачније ваге од техничке (аналитичка вага, која има могућност мерења са тачношћу од $\pm 0,0001 \text{ g}$) су такође добре за припремање и одмеравање компонентата раствора.

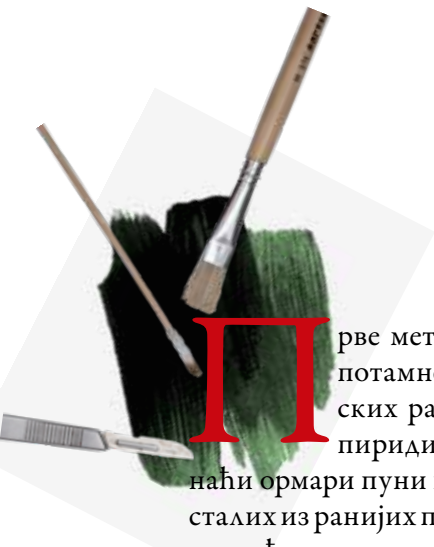
За припрему пуфера са јаким лигандом (EDTA) процедура препоручена у литератури је нешто другачија.

Пуфер рН = 7: у 50 ml топле дестиловане воде растворити 366 mg EDTA, а затим подесити средину до рН = 7 додатком NaOH концентрације 1 mol/dm³.

Пуфер рН = 8,5: у 50 ml топле дестиловане воде растворити 366 mg EDTA, додати 83 mg борне киселине, а затим подесити рН до 8,5 додатком NaOH концентрације 1 mol/dm³.¹⁵

.....
¹⁵ Масе од 366 и 83 mg (или 0,3660 и 0,0830 g) се не могу измерити с довољном тачношћу на техничкој ваги која мери масу на две децимале и за ове масе је неопходно користити аналитичку вагу (мери на четири децимале). Ипак, одмеравањем 0,37 g и 0,08 g ових супстанци на техничкој ваги може се направити пуфер жељеног рН.

МЕТОДЕ ЧИШЋЕЊА



Прве методе за чишћење уметничких предмета, најчешће за уклањање потамнелих лакова и преслика, биле су базирани на употреби органских растварача: алкохола, терпентина, ацетона, диметилформаида, пиридина, као и неорганских попут амонијака и слично. И данас се могу наћи ормари пуни високотоксичних хемикалија у рестаураторским атељеима, заосталих из ранијих периода. Због токсичности многих растварача који су коришћени у чишћењу слика постепено су развијане алтернативе као што су чишћење на бази воде и суво чишћење.¹⁶ Развој нових метода тече и даље, тестирају се нове формулације и приступи, а литература је све обимнија.¹⁷

Овде ће бити приказане три основне методе: суво чишћење, чишћење на бази воде и чишћење органским растварачима. Да ли је ово редослед поступака – од сувог, преко чишћења на бази воде, до чишћења органским растварачима – који треба увек следити? Наравно да не, јер конзерватор најпре мора посматрати својства површине и према њима прилагођавати приступ. Јасно је да ће се, ако је површина изузетно осетљива на додир (рецимо пулверизирана боја), или је неки део лако растворљив у води (боја везана хидрофилним везивом), редослед мењати. Ни ова подела није коначна, као што ће се у даљем тексту видети. Поред сувог постоји и полусуво чишћење. Емулзије су начин да се комбинује дејство воде и органских растварача. Постоје и многе друге методе које овде нису обухваћене, као на пример чишћење чврстим геловима, хемијским геловима, ензимима, ласером, биолошко чишћење, јонске течности и друго, за које се конзерватор мора ослонити на специфичну стручну литературу.

¹⁶ C. Stavroudis et al., „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, Num. 2, 2005, 17–28.

¹⁷ Све су бројније међународне конференције посвећене чишћењу. Истаћи ћемо овде *Cleaning 2010. New Insights into the Cleaning of Paintings*, Valencia 2010, на којој су приказани и први резултати истраживања потпуно нових система чишћења, као што су на пример јонске течности.

СУВО И ПОЛУСУВО ЧИШЋЕЊЕ

Отпрашивање површине меком четком, колико год то била једноставна и здраворазумска процедура одржавања предмета, представља чин сувог чишћења. На тај начин се могу одстранити само честице површинских наслага које нису везане за површину. Ако је површина пулверизирана, има нестабилне елементе, љуспе боје или друге делове који би се могли лако померити, ово није погодан начин.

У студијама посвећеним сувом чишћењу (енгл. dry cleaning) тестирани су различити материјали, како они комерцијално произведени за потребе конзерватора, тако и они узети из других области примене. Углавном су то сунђери, микрофибер тканине и гуме различитих карактеристика. Систематска истраживања погодних материјала су релативно нова, а једна таква студија коју су урадили стручњаци из холандске Агенције за културно наслеђе (Cultural Heritage Agency of the Netherlands – RCE) у периоду од 2009– 2012. доступна је на интернету.¹⁸

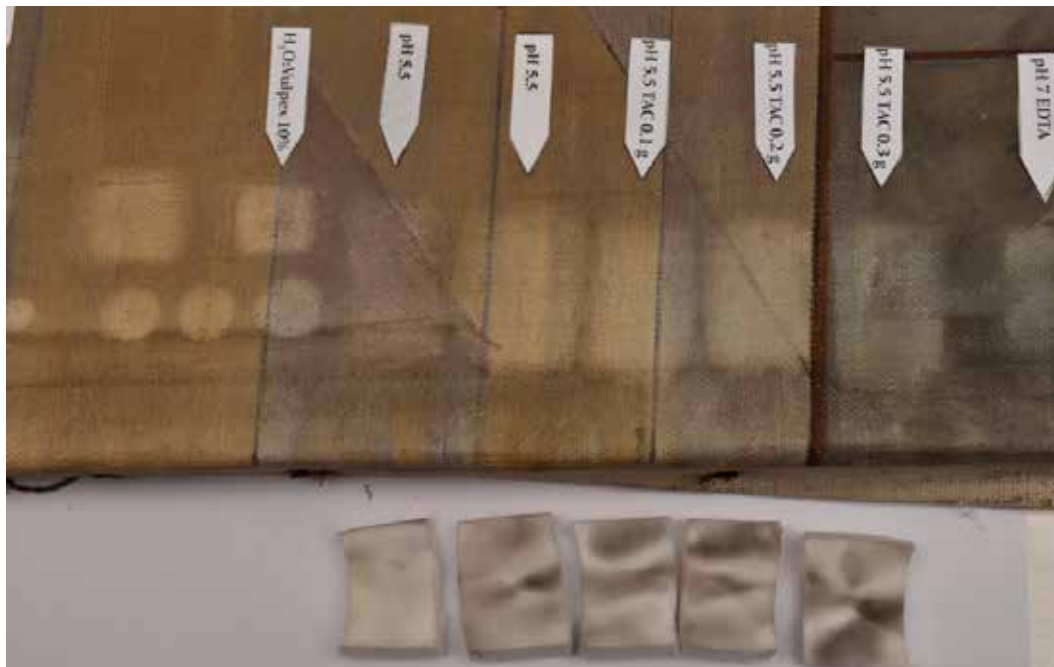
Ако се сунђер или тканина благо навлаже неким средством за чишћење, онда се ради о полусувом чишћењу (енгл. semi-dry cleaning). Тиме се комбинују два принципа, што може да појача ефекат чишћења, али истовремено да појача и ризик од претераног уклањања материјала са површине уметничког предмета.

Конзерватор може и сам да провери да ли је међу доступним материјалима неки погодан за суво чишћење, тестирајући следеће особине: да при употреби не остају трагови који не могу да се уклоне, поготово не масни, као и да тканине немају структуру, влакна или чвориће који би могли да се закаче за fine неправилности површине и оштете је. Често се говори о могућности употребе сунђера за шминку, јер су они врло упијајући. Свакако, пре употребе добро је направити тест да би се проверило да ли гума или сунђер при притиску на чист папир остављају масноћу на површини или друге остатке који се тешко уклањају.¹⁹ У пракси су

.....
¹⁸ H. Van Keulen et al., *Dry cleaning products analysed and tested at the Cultural Heritage Agency of the Netherlands*, <https://www.scribd.com/doc/28005037/Painting-Dry-Cleaning-Table> (страница постављена 8. 3. 2010, посећена 22. 7. 2018).

¹⁹ M. Daudin-Schotte et al „Dry Cleaning Approaches for Unvarnished Paint Surfaces”, у: *Smithsonian Contributions to Museum Conservation*, бр. 3, Washington DC 2013, 209–219. <https://pdfs.semanticscholar.org/2b0f/764951a92fc95a783ac9faa57bedcfb6bb54.pdf> (страница прегледана 22. 11. 2019).

већ широкоприхваћени Wishab сунђери различитих врста, гуме за површинско чишћење папира (различитих тврдоћа, често у форми праха), сунђери и крпиче за суво чишћење развијени за конзерваторске потребе (Сл. 36), сунђери изузетне моћи упијања (који су тврди кад су суви, али када се навлаже омекшају), сунђери за шминку које треба увек тестирати јер нису стандардног квалитета.



Слика 36. Пробе полусувог чишћења површинске прљавштине на слици коришћењем сунђера и микрофибер крпича архивског квалитета Deffner&Johann PU sponges и Evolon CR non-woven microfilament textile. Детаљ током проба чишћења на слици Уроша Предића *Св. Прокопије* (црква Св. Георгија у Костолцу).

ЧИШЋЕЊЕ НА БАЗИ ВОДЕ

Чишћење на бази воде се све више користи као алтернатива чишћењу на бази органских растварача, пре свега због занемарљиве токсичности воде. Развој метода се везује за име америчког хемичара Ричарда Волберса, а у Италији је ову методу посебно проширио хемичар Паоло Кремонези. Обојица су врло активна у одржавању радионица и сталној сарадњи са конзерваторима.

За практичну примену чишћења на бази воде конзерватору је потребно основно знање о карактеристикама воде као растварача, које произилазе из грађе њеног молекула. Вода је поларни растварач и погодна средина за растварање киселина и база, па се њено дејство заснива и на физичком принципу (као поларни растварач раствара поларне супстанце) и на хемијском (модификацијом рН варира се киселост или базност примењеног раствора). Поред рН, могу се модификовати и други параметри воде значајни у процесу чишћења бојених површина: површински напон, проводљивост, вискозност. Једна од најважнијих ствари коју конзерватор треба да има на уму кад користи воду за површинско чишћење, јесте да се увек користи пуферовани раствор у коме је рН оптимално за површину која се чисти. Додавањем тензида и лиганада води се дају додатне „моћи”, веома корисне у процесу површинског чишћења слика. Питање јонске концентрације је такође важно због могућег процеса осмозе, тј. осиромашивања бојеног слоја у случају хипотоничног раствора за чишћење, односно бубрења бојеног слоја у случају хипертоничног раствора за чишћење.²⁰

Растварачи на воденој основи могу бити намењени за површинско чишћење, тј. уклањање само наталоженог слоја који није хемијски везан за површину предмета, али могу и да растварају слојеве (лакове, преслике и слично). Подешавањем параметара воденог раствора, формулације за чишћење се дизајнирају према жељеном циљу: шта се уклања, а шта се чува на површини уметничког предмета.

²⁰ Уљани бојени слојеви имају површине ниске проводљивости, а акрилне високу. У пракси се проводљивост раствора за чишћење испод 6 mS/cm сматра безбедном. Више у: P. Cremonesi et al., *Un'approccio alla pulitura dei dipinti mobili*, Padova 2014 и R. Wolbers, *Cleaning Painted Surfaces. Aqueous Methods*, Archetype publications, London 2000.

Наравно, још једном треба напоменути да је основни предуслов за чишћење на бази воде да предмет и декоративна површина подносе воду у мери у којој је то неопходно у процесу чишћења. Уколико то није испуњено (на пример за случај уметничких техника које су изузетно осетљиве на воду, као акварел и друге водорастворљиве боје, полиметна позлата и слично) постоје други системи које конзерватор може користити.

За површинско чишћење на бази воде карактеристичан случај у пракси је уклањање површинске прљавштине и атмосферског талога са површине заштитног лака или бојеног слоја, уколико слика није лакирана. Ту се користе пуферовани раствори у опсегу рН вредности од 5,5 до 8,5, који се сматрају безбедним за уљане бојене слојеве и заштитне лакове. Као што је већ напоменуто на страни 72, испод рН = 5 раствор је врло кисео и могао би да доведе до разградње целулозе и пигмената на бази карбоната, а преко рН = 9 раствор је врло базан и може да доведе до сапонификације уља и измени пигменте као што су пруско плава и органски пигменти.²¹ Површина оксидованог лака или уљаног бојеног слоја има рН мању од 7. Сушава уља, смолни и уљано-смолни лакови, као врло честа везива у сликарству су кисели, или постају кисели са старењем.²² Зато се за површинско чишћење користе раствори киселих пуфера, јер они неће изазивати јонизацију на површини која има кисели рН. С друге стране, што више се рН пуфера помера ка базном, вероватноћа да ће доћи до јонизације на површини се повећава, а тиме и могућност њеног бубрења и растварања у води. Због тога су старе формулације растварача за чишћење слика са додавањем амонијака биле тако ефикасне за растварање уљаних слојева. Међутим, простим додавањем амонијака није постојала контрола рН раствора. Могуће је направити и амонијачни пуфер, али је његов рН преко 9, ван безбедне границе за површинско чишћење уљаних слика.

²¹ P. Cremonesi, *L'ambiente acquoso per la pulitura di opere policrome*, Il prato, Padova 2011, 71–81.

²² Неки материјали су кисели већ по својој природи, као на пример свеже ланено уље, које садржи 10–15% слободних масних киселина, а старењем постаје све киселије. И смоле од којих су сачињени традиционални лакови, као мастикс или дамар, су киселе и кад су свеже, а старењем и процесима фотооксидације постају све киселије. Више у: A. Pheniks et al., *нав. дело*, 530–531.

СПРОВОЂЕЊЕ ПРОБА ЧИШЋЕЊА И ОДАБИР ОДГОВАРАЈУЋЕГ РАСТВОРАЧА НА БАЗИ ВОДЕ

Пре почетка рада потребно је проверити осетљивост површине на воду, тако што се навлажи мала површина и сачека евентуална реакција, посматрајући пажљиво под увећањем. Затим се одабере погодна зона површине уметничког предмета за извођење теста, не јако оштећена, репрезентативна за процену резултата теста. Основни тест за пробе чишћења на воденој бази се спроводи малим тампонима вате натопљеним растворима пуфера. О резултатима теста се прави документација са тампонима вате из теста налепљеним на папир. Провера УВ лампом врши се и на слици и на папиру, јер се дешава да се голим оком не види промена, али се под УВ светлом види ефекат површинског чишћења.

Може се комбиновати ефекат одмашћивања (дејство тензида) и ефекат везивања катјона метала из површинских наслага и стварање хелатних комплекса (дејство лиганда), мешањем једнаке количине тест раствора са тензидом и оног са лигандом (из основног теста). Важно је да се комбинују увек у оквиру истог пуфера (исти рН). Ако није било задовољавајућег резултата у основном тесту, може се пробати повећање концентрације тензида и лиганда (додавањем још једне капи Tween 20 на 100 ml пуфера), повећањем концентрације лиганда (до максималних 1–2%), или коришћењем јачег лиганда (упутства за припрему пуфера са EDTA дата су на страни 80).

Када се уради тест, и ако је неки од тест раствора дао добар резултат за површинско чишћење, може се водени раствор угустити и користити у облику гела. Тиме се смањује могућност продирања воде у дубље слојеве уметничког предмета и постиже се бољи контакт са површином која се чисти. За примену гелова, површина мора да подноси механичку активност коју захтева чишћење гелом, као и да толерише малу количину воде за испирање.

За угушћивање се најчешће користе метил-целулоза (на пример Methocel A 4M) или хидроксипропил-целулоза (Klucel G)²³. За угушћивање се додаје 4 g праха на 100 ml раствора.²⁴ Додавањем целулозе не мења се рН раствора.

²³ Чиста метил-целулоза која се користи у конзервацији је отпорна на микроорганизме, термостабилна је, лако се уклања и не оставља трагове. Хидроксипропил-целулоза је термолабилна (изнад 39 °C гел се распада и издваја се вода). Може да се угустити и у чистом алкохолу.

²⁴ Може се прво направити концентровани гел са 10 g праха метил-целулозе или хидроксипропил-целулозе на 100 ml раствора, који се разблажује жељеним пуфером у односу 2 дела пуфера и 1 део гела.



а)



б)

Ово уље на платну великог формата (Сл. 37) дуго је било у депоу. На слици је с годинама наталожена површинска прљавштина која је дала укупни сивкасти фон површини. Сprovedени су тестови за чишћење воденим растворима и слика је површински очишћена воденим пуфером са $pH = 5,5$ + Tween 20 + TAC. Ово површинско чишћење се показало довољним пред поновно излагање слике, без потребе за органским растварачима.

Слика 37. Михаило Шелумов, *Српска коњица* (Галерија Матице српске). Пробе чишћења воденим тестом (а) и изглед након површинског чишћења (б).

У пракси се показало да је најбоље целулозне угушћиваче додавати постепено, јер је потребно неко време да се пуфер угусти. Постепеним додавањем и оценом густине (чак сутрадан) можемо подесити густину гела која нам највише одговара, што зависи од карактеристика површине која се чисти и навика у раду сваког конзерватора.

Код чишћења геловима је важно водити рачуна о потпуном уклањању гела са површине слике. Због тога је унапред потребно мислити чиме ће се испирати површина, као и да површина може да поднесе испирање. Гел се прво уклања сувим тампоном, а потом површина испира пуфером истог рН као онај који је узет за чишћење. Угушћени пуферовани раствори се могу правити и на други начин (индиректно угушћивање) коришћењем полиакрилне киселине Carborol, и потом пуферовањем помоћу NaOH 1M до жељеног рН.²⁵

Слика 38. Непознати сликар XIX века (према фресци из Помпеја), *Ифигенију њриносе као жривоу*, (Галерија Матице српске), детаљ у току површинског чишћења.



На површини ове слике малог формата, сликане уљем на платну, била је наслага атмосферског талоба и прашине. Површинско чишћење урађено је раствором пуфера рН = 5,5 угушћеним помоћу Carborol-а. Рад са геловима омогућује дужи контакт растварача са површином и његово деловање, а с друге стране мање продирање растварача (у овом случају воде) у дубље слојеве слике (Сл. 38).

Ако је површинска нечистоћа делом већ везана за лак, тешко се може уклопити без појачавања дејства раствора заменом слабијег лиганда јачим: уместо ТАС треба узети EDTA у раствору пуфера који реагује базно (према упутствима на страни 80), чиме се постиже делимично површинско растварање лака. Друга могућност је опрезно повећање рН пуфера.

²⁵ 1,5 g Carborol-a Ultrez 21 се просеје у 100 ml воде, а затим се уз мешање додаје NaOH 1M у капима, уз контролу рН одговарајућим инструментом. Више у: P. Cremonesi et al., *нав. дело*, 64–67.



а)



б)

Барокна икона из друге половине XVIII века (Сл. 39) има оксидовани лак и преко њега наслагу атмосферског талога и нечистоћа. Изведена је комбинацијом боје, позлате, сликања бојом преко злата и декорацијама златом на бојеном слоју, као типичним сликарским техникама барокног иконописа. С обзиром на деликатност сликарске технике, прва фаза чишћења ове иконе била је површинско уклањање наталожених нечистоћа без растварања оксидованог лака. Урађен је основни тест за чишћење воденим растворима и најбољи резултат дао је раствор

Слика 39. Василије Остојић, *Бојородица са Христом* (Ризница Бачке епархије), пре (а) и у току (б) уклањања наслаге атмосферског талога раствором пуфера рН=9 + EDTA.

пуфера са рН=8,5. Наведени раствор је уклањао само део нечистоће са површине слике, а оксидовани слој лака се није растварао. Ефекат је био видљив али не и довољан, јер је део нечистоћа био везан за површински слој лака, па су урађене додатне пробе чишћења, а најбољи резултат дало је повећавање рН на 9 и додавање јаког лиганда EDTA, а потом и угушћивањем у гел.²⁶ Променом састава раствора успешно су уклоњене наталожене нечистоће заједно са горњим слојем оксидованог лака.

Поступност у чишћењу

Чишћење растворима пуфера је, у постепеном приступу чишћењу површине слике најчешће тек прва фаза, а може да буде и једина. Први ефекат који се уочи је већи интензитет боја и сјаја површине. Ефекат чишћења зависи од карактеристика површинске насlage и може да се види као уклањање некада и врло тамног слоја атмосферског талога али и као уклањање једва видљиве беличасте скраме, где се ефекат уочава по дубини и интензитету боја тек када се очисти већа површина. Лак остаје очуван, а на УВ светлу се види његова флуоресценција која није више маскирана слојем површинског талога. Ако површина није лакирана, на УВ светлу ће се бојени слој видети интензивније, без филма који потиче од површинског талога.

Конзерватори, када чисте слике, имају навiku да с времена на време обришу површину на којој раде тампоном натопљеним неким неполарним растварачем (на пример White Spirit-ом), како би видели ефекат чишћења, јер неполарни растварач на кратко време засити површину, елиминише избељености које су настале током чишћења и даје идеју како ће слика изгледати након лакирања. Ова операција се у конзерваторском жаргону често зове „неутрализација”, што нема везе са значењем појма неутрализација у хемијском смислу. Код површинског чишћења воденим растворима важно је имати на уму да је основни растварач – вода, поларни растварач, те да у том случају ова конзерваторска навика пребрисавања површине мора да се ревидира. Наиме, циљ је да растварач, који год да се користи,

²⁶ Помешају се 366 mg EDTA, 83 mg борне киселине у 50 ml воде, а након тога се додаје 1 M NaOH у капима док рН-метар не покаже вредност рН = 9. За угушћивање је коришћен Klucel G.



а)



б)



в)

Слика 40. Емануел Маша Муановић, *Александар Шјеић*, 1938. (Галерија Матице српске), у току површинског чишћења (а) посматрано под погодним углом упадног светла да би се уочио ефекат површинског чишћења (б) и са различитим временом дејства угушћеног раствора пуфера (в).

неометано испари са површине и не задржава се у дубљим слојевима слике. Ако користимо раствараче на бази воде, њој је потребно оставити барем пола сата да највећи део испари, пре него што део који је третиран буде пребрисан неполарним растварачем. У супротном, мастан неполарни хидрофобни слој ће само отежати испаравање воде.

Уклањањем површинске нечистоће са слике (Сл. 40), у овом случају угушћеним раствором пуфера $pH=8,5$ + ТАС, уклањан је слој који матира површину. Посматрањем под погодним углом светла може се уочити сјај површине слике очишћене од наслага прашине и атмосферског талога. Пробама различите дужине деловања гела одреди се оптимално време контакта растварача са сликаном површином.

Да би се остварила поступност у чишћењу, када год време дозвољава и вредност предмета на којем се ради намеће, потребно је суздржавати се од прескакања фаза. Другим речима, потребно је посветити време и напредовати полако, скидајући слој по слој, процењујући када је први ниво на којем се може зауставити. Резултат који се види на малим пробама је тек путоказ како наставити даље. Чак и ако се чини да се на површини не види велика разлика, а на тампонима вате или под УВ светлом се та разлика једва види, потребно је очистити нешто већу површину како би се могао сагледати ефекат. После површинског чишћења потребан је нови критички поглед на предмет. Можда је уклањање површинских наслага било довољно? Критичка процена није одговорност само конзерватора. Напротив, она треба да буде плод дискусије са другим херитолошким стручњацима: историчарима уметности, археолозима, архитектама и другим учесницима у процесу заштите културног наслеђа. Ако је процена да треба наставити са чишћењем, прелази се на растварање слојева. То су најчешће заштитни лакови, у једном или више слојева, некада потамнели до мере да ремете сагледавање површине. Данас је права реткост наићи на старији предмет који има сачуван оригинални лак, већ се сусрећемо с једним или више слојева накнадних лакова. Исто тако, у пракси се често наилази на ситуацију да је лак нанесен после делимичног или непотпуног чишћења, испод којег постоји слој старе нечистоће. Када кажемо лакови, највећа класа традиционалних заштитних лакова су смолни или уљано-смолни лакови. Међутим, при томе не треба заборавити да су уметницима на располагању били и други филмогени материјали, те да је могуће да су површину лакирали, на пример, беланцетом од јајета. Док за традиционална уметничка дела можемо са већом сигурношћу претпоставити да су поштована правила уметничког заната, за модерна уметничка дела питање завршних и заштитних слојева је посебно занимљиво, јер модерна уметност одступа од традиционалних занатских правила у великој мери. Уметнички предмет може бити лакиран или не, може бити делимично лакиран, уметник је могао намерно користити материјале да постигне ефекат делимично сјајних, а делимично мат поља на површини. Такве ауторске идеје постају временом тешко видљиве услед општег процеса деградације материјала и таложења површинских нечистоћа. Зато је важно да конзерватор стално проучава примере из конзерваторске праксе, проширује своје знање о уметничким материјалима и техникама и могућим ситуацијама на које може наићи током чишћења.

Подаци о уметничкој техници или о историјским конзерваторским методама који се могу открити током чишћења, драгоцени су за усавршавање знања о уметности, култури и заштити културног наслеђа, а лако се могу превидети или изгубити ако се чишћењу не приступа са дужном пажњом.

РАСТВОРАЊЕ ПРИРОДНИХ ЛАКОВА РАСТВОРАЧИМА НА БАЗИ ВОДЕ

За уклањање потамнелог лака на слици традиционална конзерваторска пракса се најчешће окретала органским растварачима. Њихова ефикасност је неспорна, али нажалост, органски растварачи могу бити веома токсични. Међутим, заслугом Ричарда Волберса, хемичара којег смо већ помињали као једног од водећих стручњака на пољу хемије у конзервацији, постоји још једна могућност: смолни сапуни (resin soaps), који се могу применити за растварање површинских заштитних лакова на бази природних терпенских смола без уљане компоненте (лакови направљени од смола као што су мастикс, дамар и калофонијум). Смолни сапуни растварају лакове по знаном принципу „слично раствара слично”, јер се у њиховом саставу налазе органске киселине као што су абиетинска (АВА) или деоксихолна киселина (ДСА). Поменуте киселине имају својства слична тензидима јер им је структура сачињена од поларног и неполарног дела молекула.

Ричард Волберс за појачавање дејства смолних сапуна дозвољава додавање 2–3% бензил-алкохола (помаже код оксидованих смола) или до 2% диметил-сулфооксида, што помаже код свежих смола и смола са уљаном компонентом.²⁷

У пракси су се смолни сапуни показали као погодни за уклањање пожутелих заштитних лакова са уљаних слика, врло су селективни и нетоксични. Смолни сапуни се користе као и други гелови за чишћење: гел се нанесе и нежно помера по површини меком четкицом или тампоном вате. Прљави гел се уклања са површине прво сувим тампоном, а затим се површина испира вештачком пљувачком (замена може бити благи раствор Tween-а) и на крају дестилованом водом како би

²⁷ Wolbers, R., et al., „Aqueous methods for the cleaning of paintings”, у: *Conservation of easel paintings*, Routledge, London – New York 2012, 517–519.

Слика 41.

Јован Поповић, *Сава Текеллија* (Матица српска),
деталји у току чишћења



се уклонили сви трагови гела. Искуство рада са смолним сапунима показало је да су врло корисна нетоксична алтернатива органским растварачима када је растварање смолних лакова у питању. Ако им се ради повећања ефикасности у случају лакова са уљаном компонентом додају бензил алкохол и диметилсулфоксид, треба применити одговарајуће мере заштите.

Поред оксидованог лака, овај портрет (Сл. 41) је имао и трагове ранијих конзерваторских интервенција (закрпе на платну са полеђине, ретуше на местима оштећења боје, као и слој савременог лака). Чишћење је спроведено прво ацетоним, којим је уклоњен накнадни конзерваторски лак на синтетичкој бази, а затим смолним сапуном DCA-TEA којим је растворен пожутели смолни лак.²⁸

.....
²⁸ У 100 ml дестиловане воде се уз мешање додаје 0,5 g DCA, а потом TEA (триетил-амин) у капима до постизања рН између 9 и 10, или док се раствор не избистри. Затим је додаван HCl 1M у капима док рН-метар није показао вредност од 8 до 8,5. На крају је смолни сапун угушћен додавањем 3 до 4 g Klucel-a G, у зависности од жељене густине гела.

ЧИШЋЕЊЕ НА БАЗИ ОРГАНСКИХ РАСТВОРАЧА

У конзерваторској пракси се и даље за чишћење уметничких предмета, посебно слика, најчешће користе органски растварачи. Основне хемикалије су релативно лако доступне и често не претерано скупе, а рад може бити врло ефикасан и брз. С друге стране, органски растварачи су токсични у мањој или већој мери, што захтева мере заштите на раду. Користе се само лако испарљиве, чисте хемикалије. О класама и подели органских растварача упознали смо се у поглављу *Елементарни хемије*. Сваки растварач карактерише серија својстава од којих је за конзерватора најважније да познаје поларност, токсичност, испарљивост и могућност мешања с другим растварачима.

Како се приступа чишћењу, која флашица из ормара са хемикалијама треба да се узме, од чега почети? Најчешћи принцип у прошлости је био „проба и грешка”, конзерватори су радили на основу искуства, често без познавања хемијских принципа који стоје иза дејства одређених растварача на бојени слој.

Осврнимо се мало на традиционалну праксу, која се још увек може понегде срести. Једна од омиљених комбинација растварача за уклањање старих лакова на сликама биле су смеше алкохол: терпентин, у различитим односима (1 : 1; 1 : 3 итд.). Под алкохолом се подразумевао етанол (етил алкохол), без даљих спецификација. Терпентин је разређивач за уљане сликарске боје и лакове, добијен дестилацијом терпентинске смоле. Алкохол је провидан, терпентин је, у зависности од врсте и квалитета, провидан до благожућкасте боје. Алкохол и терпентин се нису мешали и јасно се видело да се у флашицама раздвајају две фазе: терпентин се налазио у горњем слоју, а алкохол се налазио у доњем (Сл. 42). Како онда, када уронимо штапић са тампоном вате у једну такву мешавину, знамо шта је упила вата, коју после стављамо у контакт са површином слике? Наравно да не знамо, и то су интуитивно видели и конзерватори, па су саветовали да се флашица добро протресе пре него што се у њу урони штапић.

Зашто се у традиционалним рецептурама алкохол и терпентин не мешају? Одговор лежи у чињеници да су конзерватори углавном користили 96% алкохол. Преосталих 4% чини вода, и та вода онемогућава његово мешање са неполарним хидрофобним терпентином. Али ако је алкохол потпуно чист, апсолутни алкохол



Слика 42. Раздвајање алкохола и терпентина у традиционалним конзерваторским смешама за чишћење. Интензивним мућкањем ове смеше ствара се суспензија, али се две фазе поново раздвајају након одређеног времена.

који је чистоће 99,9% (има ознаку p. a. – од латинског *pro analysi* што значи *чистоће за анализу*), онда може да се меша са другом чистом неполарном супстанцом, као што је рецимо потпуно чист бензин или петролеј. Смеше поларног алкохола и неполарног петролеја су и даље врло честе у чишћењу слика, са наизглед малом али изузетно важном разликом: супстанце које се користе морају бити потпуно чисте (са ознаком p. a. на паковању). Већ овај мали корак у знању о хемијским супстанцама значи велику промену у свакодневној пракси конзерватора.

Сматрало се, а то се може наћи и у старијој литератури, да овакве бинарне смеше „активног” поларног растварача и „неактивног” неполарног растварача служе да би се смањила моћ растворљивости активног састојка. Али право објашњење је да мешање растварача значи померање поларности а самим тим и могућности растварања, па тако бинарна смеша може да повећа уместо да смањи могућност растварања, или, како се раније говорило, „ослаби” активни растварач.²⁹

Други пример тиче се испарљивости, још једне изузетно важне особине растварача за чишћење. Како је чишћење процес који се тиче површине предмета, посебно је важно да растварачи које наносимо на површину што мање продиру у унутрашњост уметничког предмета (наравно, ово је посебно важно за порозне подлоге и уметничке технике, али се морају узети у обзир и пукотине и кракелуре које су последица старења и процеса деградације). Такође, ако растварачи продру у унутрашње слојеве, важно је да што пре испаре. Терпентин је коришћен и да се пребрише површина која се чисти током рада, пре паузе, на крају радног дана, да се види како површина изгледа. Он је мастан и тешко испарљив. Даје сјај површини и оптички је засити, па се површина, која је у току чишћења местимично избелела и са делимично раствореним слојевима, може лакше сагледати. Али терпентин је продирао у доње слојеве и остајао у њима данима и недељама, без могућности контроле хемијских процеса које је могао покретати у дубљим слојевима предмета, препаратури или доњим сликаним слојевима. Истраживања су показала да су ови процеси штетни и терпентин је избачен из употребе у конзервацији. Неполарни растварачи, дакле иста категорија растварача што се поларности тиче, користе се и данас у исту сврху као некада терпентин, али се користе искључиво они лако

.....
²⁹ A. Pheniks, R. Wolbers, „Removal of varnish: organic solvents as cleaning agents”, у: *Conservation of easel paintings*, Routledge, London – New York 2012, 541–542.

испарљиви. Данас се често користе растварачи попут White Spirit-а (смеша алифатичних са минималном количином ароматских угљоводоника), петролеја и слично, који имају различите брзине испаравања. Дакле, као и у случају растварача на бази алкохола и терпентина, и у овом примеру мали корак у знању о хемијским супстанцама значи велику промену за сигурност уметничког дела и рад самог конзерватора.

У САД, седамдесетих година двадесетог века, студенти конзервације су подучавани чишћењу слика методом развијеном на Harvard University's Department of Technical Research у Фог музеју. Слика је, без обзира на димензије и технику, била положена хоризонтално на сто. Поред ње су биле поређане посуде са различитим смешама петролеја, ацетона, метанола (метил алкохола) и диацетон алкохола, од којих су последња два сматрана за агресивне и пенетрирајуће супстанце. Конзерватори су почињали од угла слике и помоћу тампона вате натопљених различитим мешавинама испитивали на малим квадратима бојеног слоја који растварач најфикасније раствара лак. Затим је тим растварачем, квадрат по квадрат, уклоњен лак са читаве површине. Чишћење је сматрано завршеним када више ни трага смоле или нечистоће није остајало на тампону. Ако би се на њему појавили трагови боје, сматрало се да је то остатак старе рестаурације, чак и ако се она тешко видела под УВ светлом или микроскопом. Кад је било могуће, чишћење је рађено под увећањем бинокуларног стерео микроскопа. Овај метод, уз повремено проверавање УВ лампом да се уоче евентуални остаци флуоресценције лака, гарантовао је да је сав потамнели лак уклоњен са површине. Студенти и конзерватори су имали упутства за припрему радног простора и за сам процес чишћења:

- припремити подлогу тако да се избегне оштећење од притиска.
- Припремити одговарајуће осветљење. Јако светло као што је директна сунчева светлост даје најбољу видљивост и треба га користити кад год је могуће. Делове слике на којима се не ради треба заштитити од светла и топлоте.
- Припремити одговарајућу опрему за гледање под увећањем. Бинокуларна лупа је корисна, јер даје ефекат дубине, благо повећава и омогућује рад из близине. Бинокуларни микроскоп са малим увећањем је згодан за испитивање површине и чишћење компликованих детаља.
- Припремити одговарајућу вентилацију и бочице и посуде са поклопцима намењене за раствараче и прљаве тампоне вате.

- Организовати опрему тако да се обезбеди максимална сигурност и ефикасност у раду.

- Изабрати растварач или смешу растварача. Ако не може да се нађе онај који раствара лак без деловања на бојени слој, онда узети онај који најспорије делује на бојени слој.

- Површина се чисти тампоном вате натопљеним одабраним растварачем или смешом растварача. Ако је растварач безбедан за бојени слој, може се користити слободније тако да се лак брже раствори. Ако растварач делује и на бојени слој, треба га користити умерено.

- Површине са којих се скида лак се додирују а не преклапају, тако да се бојени слој не излаже растварачу два пута у кратком временском размаку.³⁰

У Италији је раније била пракса, посебно у великом броју приватних конзерваторских атељеа који су радили са ограниченим буџетима, да се за чишћење користе готове смеше растварача, познате по скраћеницама насталим од првих слова италијанског назива за одређену супстанцу. На пример: 2А (аcqua и ammoniaca – вода и амонијак, у односу 1 : 1); 3А (вода, ацетон и етанол, у односу 1 : 1 : 1); 4А (вода, амонијак, етанол и ацетон, у односу 1 : 1 : 1 : 1); АВ (вода и бутил-амин, у односу 1 : 1); АВD (вода, бутил-амин и диметил-формаид, у односу 1 : 1 : 1) и тако даље.³¹

Крајем XX, а посебно током XXI века ствари почињу убрзано да се мењају. Да би конзерватори имали процедуру код одабира најпогоднијег растварача за чишћење, хемичари који су посветили свој рад истраживањима у конзервацији развили су тестове који конзерваторима дају процедуру за пробе чишћења, засновану на научним истраживањима. Тестови носе имена хемичара који су их осмислили, а најпознатији су Фелеров тест и Волберсов тест (детаљно објашњени у поглављу *Елементи хемије*).

³⁰ D. Dwyer Modestini, „John Brealey and the Cleaning of Paintings”, *Metropolitan Museum Journal*, бр. 40, New York 2005, 35 (напомена 2: Morton, Bradley, „The treatment of Pictures”, Cambridge 1950), доступно на https://www.metmuseum.org/art/metpublications/john_brealey_and_the_cleaning_of_paintings_the_metropolitan_museum_journal_v_40_2005

³¹ E. Signorini, „Surface Cleaning of Paintings and Polychrome Objects in Italy: The Last 15 Years”, у: *New Insights into the Cleaning of Paintings: Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference*, Smithsonian Contributions to Museum Conservation, бр 3, Smithsonian Institution, Washington, DC 2013, 17–22.

СПРОВОЂЕЊЕ ТЕСТА РАСТВОРЉИВОСТИ И ИЗБОР ОРГАНСКОГ РАСТВОРАЧА ЗА ЧИШЋЕЊЕ

Пре спровођења теста са органским растварачима проверава се осетљивост површине на неполарни растварач – чист угљоводоник који не садржи ароматичне компоненте (оне му повећавају поларност), или најмање поларан органски растварач који имамо на располагању. То могу на пример: медицински бензин, петролеј, изооктан, лигроин, White Spirit доброг квалитета или други неполарни угљоводоници.

Како је чист неполарни растварач углавном безбедан за брисање лакиране површине слике, некада је коришћен и као начин да се слике у музејским колекцијама одржавају, да не спомињемо праксу редовног брисања икона у црквама петролејом (или у горем случају уљем за кандила) ради освежавања пред важне датуме. Брисање површине петролејом је скидало површински слој масног атмосферског талобага и чађи. Али замислимо да на предмету постоји ауторски слој, или важни историјски додаци, на којима је везиво восак. У том случају редовним брисањем петролејом слој на бази воска би временом нестао. Зато је свако чишћење операција коју треба спроводити после конзерваторског увида у технику и стање предмета и спроведених проба.

За извођење проба чишћења органским растварачима одабере се погодна зона уметничког предмета за извођење теста, не јако оштећена, репрезентативна за процену резултата теста. Тест се спроводи малим тампонима вате натопљеним тест растворомима. Ватице се потом лепе на црни папир, ознаке теста раствора се пишу графитном оловком (ово је важно због касније провере резултата УВ лампом, јер како смо и код употребе водених раствора рекли, бели папир на који се уобичајено лепе тампони вате блешти на УВ светлу и отежава гледање). Провера УВ лампом се врши и на предмету и на црном папиру, а често се дешава да се на предмету голим оком не види, али се под УВ светлом види ефекат површинског растварања.

Деловање растварача из теста је најлакше пратити ако га сложимо у троугао са теменом у флашици са изооктаном (И) у нашем примеру и две катете:

једна линија смеше угљоводоника са ацетоном (А) а друга смеше угљоводоника са етанолом (Е) (Сл. 43).³²

Слика 43. Тест бочице са смешама органских растварача



Прво се праве пробе са смешама из „линије” са ацетоном ИА1–ИА9, завршно са чистим ацетоном А. Када је циљ ових проба утврђивање погодног растварача за растварање површинског лака, са повећањем поларности раствора (односно смањењем параметра F_d) прво се у једном моменту примећује матирање површине, што значи да је растварач почео да делује на површину лака (површина постаје неравна и због расипања светлости добије се ефекат матирања), а потом долази до ситуације када се примећује растварање. Потпуно растварање има карактеристичан ореол око места тестирања, у којем се наталожио растворени део лака из тестиране зоне.

Ако је нека од смеша растварача дала задовољавајући резултат, проба се раствор истог параметра F_d из „линије” са етанолом ИЕ1–ИЕ9. Етанол испарава спорије од ацетона, па се може десити да смеша која има исти ефекат растварања има мањи проценат алкохола него што би за исти ефекат било ацетона у мешавини. Тиме се стално смањује „јачина” одабране смеше.

Ако се жели применити растварач који није међу понуђеним у тесту, или се жели мало модификовати дејство одабраног растварача, на пример успорити испа-

³² У нашем примеру за припремање теста узет је изооктан, али се у литератури могу наћи другачији избори. У Италији је уобичајен Лигроин, па се и тест смеше обележавају са ЛА1–ЛА9 и ЛЕ1–ЛЕ9.

равање, или додати мали степен дејства ароматских компоненти, растварачи се могу мешати у другом односу или замењивати другим из исте класе. На пример, уместо етил алкохола (етанола) може се узети изопропил алкохол (изопропанол) или бензил алкохол; уместо ацетона метил етил кетон и слично томе.³³ Конзерватори треба да имају уз себе табеле са параметрима растворљивости и да се навикну да их читају и користе при комбиновању различитих растварача за чишћење.

У Србији је овај приступ почео да се шири после 2000. године, захваљујући серији радионица које су биле организоване у Народном музеју у Београду под руководством реномираних италијанских рестауратора. Ширење знања и промена традиционалне праксе иде споро, делом и због недостатка превода стручних текстова који су обележили промену приступу чишћењу слика у свету, као и књига на српском језику.

Као што Кремонези саветује, конзерваторски атеље није хемијска лабораторија, нема потребе за гомилањем флаша са најразличитијим растварачима, посебно не из групе токсичних једињења. У највећем броју случајева довољно је опремити се мањим бројем одабраних растварача доброг квалитета, купљених од проверених произвођача и обележених јасним етикетама о саставу и својствима.

Конзерватори треба да буду упознати и шта се крије иза комерцијалних назива одређених растварача. Често на паковању пише реч *spirit*: *White Spirit*, *Mineral Spirit* и слично, што су све смеше угљоводоника. Али исто тако постоји британски производ под називом *Industrial Methylated Spirits (IMS)* који је смеша 95% етанола и 5% метанола. Такође, велики произвођачи (као на пример *Shellsol*) дају комерцијална имена која се разликују само у суфиксу назива, али значе другачији састав, као *Shellsol D40*, *Shellsol D60*, *Shellsol T*, *Shellsol A*.³⁴ Увек је потребно проверити етикету на флаши одређеног растварача како бисмо били сигурни о каквом једињењу се ради, посебно када се продаје под именом бренда неког великог произвођача. Раствараче без спецификације, без оригиналног паковања и пратеће документације треба избегавати.

³³ P. Cremonesi, E. Signorini, *нав. дело*, 177.

³⁴ A. Pheniks, R. Wolbers, *нав. дело*, 543–544.

У наставку ће бити дати примери чишћења из праксе Галерије Матице српске, уз коришћење тестова и прорачунавање TEAS параметара на основу Троугла растворљивости. Иако је и даље често коришћен DMSO (диметил-сулфоксид), уочава се напор ка рационалнијем приступу, поступном чишћењу и поштовању ауторских слојева.

Први пример је чишћење малог уља на платну (Сл. 44) које је 70-их година било конзервирано и рестаурирано подлепљивањем платна воскосмоластом масом, а ретуш је био урађен уљаним бојама. Он је временом потамнео и постао уочљив, па га је у поновљеној конзервацији (2008–2009) требало уклонити. Направљена је серија проба растварања смешама органских растварача, да би се на крају фино подешавање параметара растворљивости смеше проширило и на TEAS параметре F_p и F_h , поред уобичајеног F_d . Како је пречишћено ланено уље (претпостављено везиво ретуша) у Троуглу растворљивости у зони параметара $F_d = 66$, $F_p = 17$, $F_h = 17$, направљена је смеша 48% изопропил-алкохола и 52% White Spirit-а, која има параметре растворљивости $F_d = 66$, $F_p = 9,8$, $F_h = 24,2$. Како није било задовољавајућег резултата, направљена је нова смеша: 46,4% циклохексана и 53,6% изопропил-алкохола, која има параметре растворљивости $F_d = 66$, $F_p = 9$, $F_h = 25$. Ефекат омекшавања преслика је био бољи, али је тек смеша 40,9% циклохексана, 44,6% ацетона и 14,5% изопропил-алкохола, са параметрима растворљивости $F_d = 66$, $F_p = 17$, $F_h = 17$, дала жељени резултат. Ретуши су се омекшавали до мере да су могли бити безбедно уклоњени уз помоћ скалпела.³⁵

За растварање старих оксидованих лакова са уљаном компонентом или старих ретуша, често су потребне агресивније хемикалије, оне које више нису неутралне већ изазивају јонизацију – то су органски растварачи с ароматским прстеном, које карактерише повећана токсичност, па се користе само кад је то заиста неопходно, а и онда обавезно уз мере заштите: аспираторе, вентилацију, маску и рукавице. Јонизујући растварачи попут диметилформамида су били често коришћени због њихове ефикасности. И данас се може наћи у складиштима материјала у конзерваторским радионицама. Он је толико отрован да се препоручује замена са DMSO.

.....
³⁵ Н. Ђоровић, „Савремене методе чишћења слика на примерима из фонда Галерије Матице српске”, *Иконографске студије*, бр. 2, Академија СПЦ за иконопис и конзервацију, Београд 2009, 277–285.



а)



б)



в)

Слика 44. Арсеније Петровић, *Дечак у њлавом* (Галерија Магице српске), пре (а), у току (б) и после (в) чишћења.

Док се код рада са неутралним органским растварачима следи принцип најмање поларности која даје задовољавајући ефекат растварања, код растварача који изазивају јонизацију (као DMSO) узима се најмања концентрација јонизујућег растварача којом се постиже жељени ефекат растварања. За пробе чишћења органским растварачима који изазивају јонизацију, припрема се додатни тест смеша различитих концентрација DMSO у етил-ацетату: 5%, 10%, 15%, 20%, 30% и 50%. Кремонези саветује да се тест са DMSO користи само у дијагностичке сврхе, како би се установила природа материјала који треба растворити, а не као дефинитивни растварачи.³⁶ Ипак, DMSO у различитим концентрацијама је и даље врло коришћен растварач, мада постоје алтернативе, о којима ће бити речи нешто касније.

Као пример наводимо чишћење иконе сликане уљем на платну (Сл. 45), с дебелим оксидованим уљаним лаком који је на деловима био отрвен, откривајући светлу палету бојеног слоја. Током рестаурације 2010. године, након спроведених проба, пожутели лак је у највећој мери уклоњен мешом DMSO и етил ацетата у

³⁶ P. Cremonesi, E. Signorini, *нав. дело*, 88.

Слика 45. Василије Остојић, *Бојојављење*, (Музеј Српске православне епархије будимске у Сентандреји), пре (а) и у току чишћења (б), детаљи.



а)



б)

односу 1 : 1. Након тога, на површини је остао танак жути филм који је уклоњен смешом органских растварача са $F_d = 46$, сачињеном од 66% етанола, 12% изооктана и 22% ацетона.

Када је путем теста утврђен погодан растварач, чишћење се може наставити са чистим растварачима, или се они могу угустити. Неугушћени растварачи испаравају не остављајући трагове на површини. Угушћени растварачи омогућавају бољи контакт са површином и дуже време контакта, али се мора водити рачуна о темељном уклањању и потпуном испирању свих остатака са површине. Такође, угушћивањем се смањује испаравање иначе лако испарљивих раствора за чишћење и тиме посредно смањује изложеност конзерватора удисању токсичних супстанци.

За угушћивање органских растварача постоји више начина. Најједноставније је угустити их додавањем целулозних деривата, али овај начин функционише само код поларних растварача као што су одређени алкохоли и ацетон. Метил целулоза ће угустити алкохол или ацетон ако је у њима садржано бар 5% воде. Кад се користи Klucel (хидроксипропил целулоза) онда се може директно угустити алкохол, а ацетон мора имати мали додатак алкохола или воде. Такође, Klucel угушћује и DMSO када његов проценат прелази 30% у смеши.³⁷

Угушћивање поларних органских растварача одвија се постепено и некада је потребно сачекати неколико сати да се види коначна густина. Дешава се да се дода превише праха метил целулозе или хидроксипропил целулозе на почетку, па гел на крају буде превише густ. Боље је сачекати, видети до које мере се угустио после истека потребног времена, и онда евентуално додати још мало целулозних деривата. Жељена густина је такође параметар који конзерватор одређује сам, у зависности од ситуације и личних навика у раду.

Угушћене раствараче треба чувати у добро затвореним посудама, обележеним етикетама (на посуди, не на поклопцу). У току чишћења се из основне посуде са количином угушћеног растварача направљеном за вишедневни рад узима мања количина за чишћење користећи чисту алатку. Како се код рада са геловима најчешће користи мека четкица уместо штапића са тампоном вате (мада није обавезно, и избор методе рада је на конзерватору, према навикама и ситуацији на слици), често се може видети да се четкицом којом се чисти, запрљаном остацима коришћеног гела, узима чист гел из основне посуде. Овим се угушћени раствор непотребно прља и ризикује се да му се хемијска својства промене. Зато се мања количина гела одваја у малу, обележену посуду која се држи уз предмет чишћења, а допуњује се из веће користећи чисту алатку.

Код уклањања поларних гелова са површине прво се маса гела покупи сувим тампоном, а затим се испира одговарајућим растварачем. Ако се користи исти растварач који је у саставу гела, то је продужетак чишћења неугушћеним раствора-

.....
³⁷ За угушћивање етил алкохола потребно је 2,5 g Klucel-а G на 100 ml етил алкохола, а за друге раствараче ова количина се повећава на 5–10 g, у зависности од жељене густине. Мешавине DMSO и етил ацетата са преко 30% EDTA могу се такође угустити Klucel-ом.

рачем, што би могло да доведе до додатног, нежељеног растварања на површини уметничког предмета. Како се онда бира растварач за испирање гела са површине? Опет се треба обратити тесту растворљивости и погледати резултате проба чишћења, па узети онај растварач који је дао прве знаке растварања површинског слоја и који је обично за неколико „степеника” раније у тесту. Тако ће се уклањати остаци гела са површине без додатног нежељеног растварања ауторског слоја. За коначно испирање површине, као и за сагледавање ефекта чишћења, површина се пребрише неполарним угљоводоником (White Spirit-ом или другим чистим неполарним растварачем).

Неполарне раствараче (практично говорећи, оне у којима преовлађује White Spirit или други неполарни угљоводоници) је много теже угустити целулозним дериватима, па за то постоји још једно решење Ричарда Волберса: solvent surfactant gels, углавном код нас познати као солвент-гелови (у директној транскрипцији са енглеског језика) или једноставно угушћени растварачи. Они садрже: одабрани органски растварач или мешавину растварача (одређену путем теста), Carborol (полиакрилна киселина) и базу која је потребна за активирање Carborol-а. У солвент геловима се користе две базе: Ethomeen C12 и Ethomeen C25. То су органске базе у облику густе течности које поред базног карактера имају и својства тензида, па комбинују два ефекта који имају утицаја на процес чишћења. Због тога се коришћењем солвент гелова може додатно смањивати потребна поларност растварача у односу на рад са чистим растварачима.³⁸ Врста Ethomeen-а се бира у зависности од поларности растварача који се угушћује: за поларност F_d 18–45 користи се Ethomeen C25; за поларност F_d 60–90 користи се Ethomeen C12; за средњу поларност F_d 45–60 користи се мешавина Ethomeen-а C12 и C25.

Солвент гел се прави тако што се на 100 ml растварача додају Carborol (2 g) и одговарајући Ethomeen (20 ml), а потом се мало по мало додаје вода у капима, стално мешајући, док се не добије жељена густина. Феникс и Волберс препоручују да се Carborol и Ethomeen прво умешају у глатку пасту (један је чврста, а други течна супстанца), а потом помешају са растварачем.³⁹ И код ове врсте гела важи да

.....
³⁸ P. Cremonesi, E. Signorini, *нав. дело*, 178–180.

³⁹ A. Pheniks, R. Wolbers, *нав. дело*, 548.

се реакција угушћивања одвија постепено, па не треба додати превише воде одједном јер ће се добити исувише чврст гел са којим је тешко радити.

Раније је Ethomeen замењиван другим базама: амонијаком, ТЕА, NaOH, али се солвент гелом сматра само формулација која садржи полиакрилну киселину неутрализовану Ethomeen-ом. Неки научници упозоравају да су солвент гелови компликоване формулације и дају предност једноставнијим системима, као што је угушћивање целулозним дериватима, али оно је могуће код поларних растварача. Код неполарних, нема великог избора. Поред солвент гелова, постоји и италијанска пракса да се уместо угушћивача користи стеаринска емулзија, позната као „папина” (итал. *papina*). Она служи као неутрална подлога са којом се мешају одабрани растварачи да би дуже могли да делују на површину.⁴⁰

Солвент гелови се морају темељно и пажљиво уклонити са површине, посебно ако је неравна и искракелирана, као и у случају свих раније спомињаних гелова. Прљави гел се прво уклони сувим тампоном, потом се површина испира одговарајућим растварачем (White Spirit-ом за неполарне гелове, или растварачем мање поларности, за поларне гелове). Уобичајено је да тампон за испирање и даље буде прљав, али то не значи да се растварање наставља, већ да је тампон са White Spirit-ом покупио остатке претходно раствореног лака.

Разноврсност метода које се могу применити у оквиру чишћења једне слике зависи од материјала који се на њој налазе, при чему су многи од њих накнадно нанесени, најчешће током ранијих процеса конзервације. Може се десити да нисмо свесни да на површини постоји танак слој другачијих хемијских својстава, који спречава дејство уобичајених растварача. На пример, слој воска који онемогућава растварач на бази воде да делује на нечистоће испод ње, или слој туткала (хидрофилан), који онемогућава дејство неполарних органских растварача на слојеве испод. Ту је редослед поступака од велике важности: на пример, прво неполарним растварачима скинути слој воска, потом ће моћи да делују водени системи за уклањање површинских нечистоћа, а потом растварачи за лакове. Или се воденим раствором скине површински слој туткала (можда заостао из претходне конзерваторске интервенције) да би могли да делују органски растварачи.

⁴⁰ M. Matteini, A. Moles, *Scienza e Restauro*, Nardini, Firenze 1984.

Пример комплексног чишћења слике је био представљен током рестаурације ренесансне слике на дасци *Светла њородица* Јакопа Палме старијег (Сл. 46), из Државне уметничке колекције која се чува у Белом двору на Дедињу.⁴¹ Слика је рестаурирана 2006. године у атељеу Народног музеја у Београду, у оквиру италијанско-српског пројекта сарадње у обуци и усавршавању српских конзерватора.

Током чишћења слике примењен је низ метода. Прво је уклоњен горњи слој лака применом смолног сапуна Ричарда Волберса (2 g АВА, 6 ml ТЕА, неколико капи HCl 1M до постизања pH = 8,5, а потом угушћено са 3,5 g Klucel G). Гел је наносен четкицом и остављен на површини неколико минута, а затим уклоњен сувим тампоном. Потом је површина испрана 2% раствором Tween 20 у дестилованој води помоћу тампона. Последње испирање је било тампонима натопљеним чистом дестилованом водом. Други слој лака, такође дебео и оксидован, уклоњен је мешом лигроина и етил алкохола у односу 1 : 9 ($F_d = 42$). Током ове фазе уклоњени су и бројни стари ретуши. Следеће је било уклањање старих слојева туткала из раније рестаурације. Дебели слој већ кристализованог туткала у зони дуж велике пукотине дрвеног носиоца уклоњен је механички, хируршким скалпелима. Тањи слој туткала, који је постојао по готово целој површини, такође је био пожутео и видљив, посебно на светлим партијама неба и плавом огртачу Богородице. Уклоњен је масном емулзијом са кококолагеном (2 g Brij 35 отопљеног у воденом купатилу у 10 ml дестиловане воде, а потом на хладно додата 3 ml кококолагена, 2 ml Tween 20, 0,5–1,5 ml ТЕА до постизања pH = 9, а на крају врло полако 90 ml лигроина уз стално мешање). Масна емулзија је наносена четкицом у трајању од неколико минута, а затим испирана тампонима вате са етил ацетатом, понављајући поступак док није уклоњено сво туткало. После свих ових операција постали су видљиви остаци још старијих рестаурација, који су уклоњени механички након претходног омекшавања тампонима вате натопљене мешом DMSO и етил ацетата или солвент гелом на бази DMSO и етил ацетата угушћеног Carborol-ом и Ethomeen-ом C-25. После пажљивог посматрања површине под УВ лампом, остали су још понегде трагови старог лака и, на појединим деловима слике, слојеви старог уљаног преслика. Остаци лака су уклоњени мешом ацетона

⁴¹ Ј. Тодоровић, *Каталог Државне уметничке колекције Дворског комплекса у Београду I. Европска уметност*, Платонеум, Нови Сад 2014, 130.

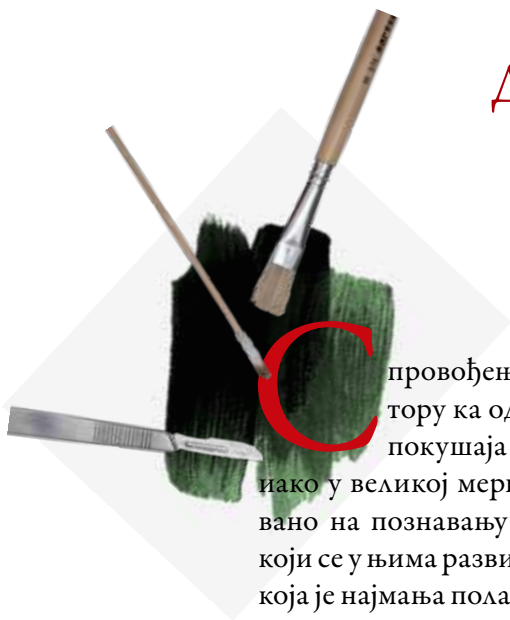


и лигроина са $F_d = 39$, а стари уљани преслици базним раствором са $pH = 9$ и додатим одговарајућим компонентама (100 ml воде, ТЕА и лимунска киселина). Последње испирање површине је било спроведено тампонима натопљеним White Spirit-ом.⁴²

⁴² S. Pesso, „L'intervento sulla superficie dipinta”, у: *La Sacra Conversazione di Palma il Vecchio. Restauro del dipinto su tavola di Belgrado*, Artemide, Roma 2007, 105–116.

Слика 46. Јакопо Негрети звани Палма ил Векио (Jacopo Negretti dett. Palma il Vecchio) *Светла њородица са Св. Јованом, Св. Катарином и донајором*, око 1526. (Државна уметничка колекција Дворског комплекса у Београду)

ДИСКУСИЈА ПРОЦЕСА ЧИШЋЕЊА



Спровођење проба растварања површинских слојева је путоказ конзерватору ка одређивању најпогоднијег растварача. Уместо „проба и грешка” покушаја и ослањања само на искуство, процедура тестова за чишћење, иако у великој мери и даље захтева искуство, садржи научно резонување, засновано на познавању физичко-хемијских својстава филмогених слојева и процеса који се у њима развијају са старењем. Циљ Волберс–Кремонези теста је да се утврди која је најмања поларност растварача при којој долази до растварања површинског слоја. Ако се ради са јонизујућим растварачима, онда се тражи решење са најмањом концентрацијом јонизујућег органског растварача. Даље трагање и фино подешавање растворљивости у сваком конкретном случају вођено је резонувањем током рада на предмету. Ако је рецимо поларност смеше за чишћење одговарајућа, али се површина током рада избељује, то може значити да је потребно смањити испарљивост заменом компоненти мање испарљивим а да се задржи иста поларност. Или се може радити са угушћеним растварачима. Ако нам је поларност довољавајућа, а резултат чишћења недовољно уједначен, може се покушати замена другим растварачем из исте класе, као на пример замена етил алкохола изопропил алкохолем, или побољшавање ефикасности додавањем ароматског прстена бензил алкохола, задржавајући при том исту поларност смеше.

Прорачун компоненти у новој смеси која задржава исту поларност изводи се пропорцијом према табелама са параметрима растворљивости. Довољно је правити мале количине пробних раствора док се не одабере погодно средство за чишћење. Количине састојака треба прецизно одмеравати и записати на етикету како би се могла направити идентична смеша кад се прва количина потроши током рада. Ефекат чишћења се пажљиво проверава визуелно, под обичним и УВ светлом. Површину која се чисти потребно је посматрати под увећањем, користећи лупу или конзерваторски бинокуларни микроскоп.

Тестови чишћења дају процедуру кроз коју конзерватор врши процену карактера материјала који треба да раствори. Они не треба да се гледају као крути системи који се спроводе у свим корацима и у сваком случају. У суштини, тестови растворљивости су алати које конзерватор има за дијагностику и решавање проблема. Ако се ради о уклањању потамнелог лака са бојеног слоја, циљ тестова је налажење растварача који ефикасно раствара лак не утичући на растварање бојеног слоја. Или ако има више слојева лака, идеално би било да се нађе растварач који раствара слој по слој лака. Некада се ради о малим разликама у растворљивости између бојеног слоја и слоја лака.

Одабрани растварач се може наносити на површину на више начина. Конзерватори најчешће користе мале тампоне вате намотане на врх дрвених штапића. Вата не треба да буде ни прелабаво ни пречврсто намотана око штапића, а сваки конзерватор ће врло брзо наћи метод и чврстину која му највише одговара. Вата, поред тога што садржи растварач и упија растворене компоненте са површине, при чишћењу има и механичко дејство. Притисак, померање и ролање тампона вате преко површине побољшава ефекат чишћења. Кад се помисли колико је танак слој који се раствара, обично мерен у микронима, а колико је велики туфер вате у односу на њега, вата као алат изгледа као јако груба алатка. Ипак, вежбом се постиже добра прецизност и контрола. Најчешће се туфери вате померају по површини малим кружним покретима, уз повремено окретање да се провери изглед туфера, боја раствореног материјала и евентуални трагови бојеног слоја на вати. Треба контролисати руку, туфер држати благо пристиснут и нежно га покретати по површини. За врло осетљиве површине туфер вате се може ролати уместо померати по површини, или се може поставити слој јапан папира и преко њега наносити растварач. Тада нема механичког ефекта већ јапан папир упија растворене материје са површине. Може се радити и меканом четком, која такође има способност упијања раствореног материјала са површине. Начин рада зависи од стања површине која се чисти и навика сваког конзерватора.

Друго питање које се често поставља је да ли је боље чистити по бојеним пољима (углавном пратећи контуре фигуративне представе) или је у реду и ако се чисте квадратна поља, као што се често види на ефектним фотографијама у току чишћења. Ако се ради о површинском чишћењу без растварања слојева лака, нема неке разлике, јер је циљ уклањање талоба са слоја који треба да остане интегралан. Ако се пак раствара и уклања или стањује неки слој, рад по контурама има пред-

ност јер се евентуалне линије споја очишћених сегмената мање виде, а посебно јер различите партије могу имати различиту осетљивост на коришћене раствараче.

Растварање и уклањање слојева, било потамнелих лакова или преслика, често има изражен визуелни ефекат и може да „повуче” конзерватора да иде даље, да скине сав лак и дође до бојене површине. У овоме се крије замка, јер ако нисмо у потпуности сигурни која је била сликарска техника и каквим завршним лазурним наносима је уметник долазио до ефекта који је желео (а када можемо уопште бити сигурни да то знамо?), ризикује се пречишћавање.

Како да конзерватор буде сигурнији да током чишћења неће уклонити и део ауторског слоја? Нажалост, нема универзалног рецепта за ово деликатно питање, које је покретало бурне расправе и дискусије у прошлости. Зато конзерватору, поред техничког конзерваторског знања, треба и знање о уметничком периоду из којег дело потиче, о уметнику на чијем делу ради, о сликарским техникама, о материјалима и њиховој осетљивости, о томе шта је резултат који се тражи после чишћења. Чишћење је некада веома тежак задатак за решавање. „Учимо да будемо чаробњаци”, говорио је у шали Џон Брили, конзерватор Метрополитен музеја у Њујорку, својим студентима.⁴³

Шта је тражени ефекат чишћења? Опет се морамо вратити на саму основу етике конзервације. У одговору на ово питање разликују се школе мишљења и локалне традиције. У прошлости су се око мере чишћења водиле жучне расправе, а једна од најпознатијих се распламсала између конзерватора Националне галерије у Лондону који су заговарали тотално чишћење, то јест уклањање свих трагова лака, наспрам заговорника приступа у којем се чишћење изводи селективно, парцијално и постепено до постизања тражене равнотеже нарушене деградацијом оригиналних материјала слике и накнадних слојева.⁴⁴

.....
⁴³ Џон Брили (John Brealey) је био главни конзерватор слика Метрополитен музеја у Њујорку од 1975. до 1989. Био је заговорник хуманистичког приступа чишћењу слика. Познат као одличан говорник, држао је предавања и семинаре у Метрополитен музеју и радио са студентима. Више у: D. Dwyer Modestini, *нав. дело*.

⁴⁴ Америчка конзерваторка Силвија Хохфилд (Sylvia Hochfield) је у чланку „Conservation: The Need is Urgent” објављеном 1976. у часопису *Art News* сумирала праксе чишћења и покренула живу расправу о овој теми међу америчким конзерваторима, који су до тада углавном практиковали потпуно чишћење. Између осталог, она преноси речи Wiliama Hogharta:

Дискусију је изазвало чишћење Веласкезовог портрета Филипа IV (*Filip IV in Brown and Silver*) 1936. године, а дискусија се још једном распламсала када су 1946. године у Националну галерију враћене слике очишћене током Другог светског рата. Многи су сматрали да је чишћење било превише радикално и да су слике непоправљиво оштећене. Ради одбране свог приступа, Национална галерија у Лондону (са Хелмутом Рухеманом као главним конзерватором) 1947. године је поставила едукативну изложбу „Cleansed Pictures (1936–1947)”. Заговорници уздржанијег приступа чишћењу⁴⁵ (међу којима су Ернест Гомбрих и Чезаре Бранди) сматрали су да аргументи да није оштећен оригинални пигмент сувише поједностављују комплексност проблема и своде га на анализу материјала. Уместо тога, они су заговарали „хуманистички” приступ чишћењу. Иза овог термина стоји став да је чишћење „акт интерпретације, а не хигијене”, те да обухвата много више од техничког знања о растварачима.⁴⁶ Последице расправе разбуктале око слика из Националне галерије у Лондону, довеле су до значајних промена у конзерваторском приступу, како теоријском, тако и научно-техничком, покренувши развој

.....
„У бојеном слоју се дешавају хемијски процеси који мењају боје и тако мењају изворну хармонију слике, као када би се инструменти у оркестру раштимовали. Тамне боје постају још тамније и транспарентније с временом, све док детаљи моделовања не нестану у непровидној сенци. Гледати у овакве слике је као слушати музику у којој се басови више не чују. Када би се боје уједначено мењале односи боја би били очувани, али нажалост то није случај. Неке боје, као што је ултрамарин, мењају се веома мало, друге постају светлије. Тамњење загаситих партија увећава контраст са светлим тако да промена тоналних односа утиче на промену просторних односа. Плави и црвени делови избијају у први план и плаво небо уместо ефекта дубине даје утисак плошности” (Sylvia Hochfield, према William Hogarth, у: D. Dwyer Modestini, *нав. дело*, 31, напомена 7. Прев. Д. К. Црквењаков).

⁴⁵ Посебно велики утицај имали су ставови Чезара Брандија, оснивача и првог директора Централног института за рестаурацију у Риму, који је поставио теоријске основе приступа конзервацији и рестаурацији, дефинишући естетску и историјску компоненту уметничког дела као равноправне. Од кад је 1963. године први пут штампана, његова књига *Теорија рестаурације* није изгубила на актуелности. Преведена је на преко 50 језика и на њој се заснива конзерваторски приступ у многим земљама. На српском језику је објављена 2007. године у одличном преводу Бранке Шекарић.

⁴⁶ S. Hochfield, према John Braley, у: D. Dwyer Modestini, *нав. дело*, 31.

онога што је данас широко прихваћена основа конзерваторске етике и приступа уметничким делима. Између осталог, научници су почели да проучавају физичко-хемијска својства бојених слојева и да развијају средства за чишћење која су дала конзерваторима fine и прецизне „алате“ за рад. Уведен је појам патине као пожељног трага проласка уметничког дела кроз време, којег је потребно поштовати и током конзервације сачувати.

На који начин одредити меру чишћења површине уметничког предмета? Да ли је патину могуће дефинисати као слој одређене дебљине или одређеног хемијског састава на којем се чишћење зауставља? Нажалост, овакве дефиниције патине нема. Зато се и каже да је чишћење критичка процена и за свако уметничко дело је зависна од његове уметничке технике и употребљених материјала, као и од његове конзерваторске историје. Ако је циљ чишћења успостављање баланса боја нарушеног јако пожутелим лаком, а лак је део ауторског слоја, или свакако део историјског слоја чији траг не желимо да елиминишемо у потпуности, онда је најчешћи метод стањивање, а не потпуно уклањање слоја лака, чиме се постижу две ствари. Прво, сигурност да ништа од бојених слојева није уклоњено, јер је сачуван танак филм лака како у функцији заштитног слоја, тако и у значењу патине. Али шта ако је, на пример, предмет био раније агресивно чишћен па би са уклањањем потамне-лог лака постала превише видљива отрвеност бојене површине? Шта ако је у прошлости био селективно чишћен (ситуација која се на сликама врло често среће) па је лак био потпуно уклоњен са светлих партија, углавном отпорнијих на хемијске раствараче, а остављен у зонама сенке? Шта ако су неки пигменти променили тон услед неповратног процеса деградиције? Познато је, на пример, да резинат бакра временом из зелене прелази у тамносмеђу, а органски пигменти бледе па, на пример, интензивна, органска лаковна црвена прелази у бледу ружичасту? Ове промене су трајне и не постоји могућност повратка слике у оригинално стање кроз поступак чишћења. Дакле, критичка процена у поступку чишћења зависна је од великог броја чинилаца и због тога чишћење представља тако деликатну операцију.

Конзерватор ради са растварачима и пажљиво прати стање површине, fine разлике у боји и текстури које се виде као последица чишћења. Такође, стално контролише ток чишћења УВ лампом. Идеално би било, ако се уклања потамнели лак, да се заустави када је на УВ светлу видљиво још мало флуоресценције лака.

Веза пажљивог ока које гледа површину под различитим светлом, знања о методама и циљу чишћења и веште руке конзерватора у практичном раду развијају се кроз праксу и део су вештина потребних у раду. Нема машине која може да замени конзерватора у овом процесу.

Портрет Бача Валорија (Сл. 47) рестауриран је у Институту за конзервацију и рестаурацију у Фиренци *Orificio delle Pietre Dure* између 2010. и 2014. године. За утврђивање најпогодније методе чишћења спроведени су тестови са воденим растворима као и Волберс–Кремонези тест. Прва фаза чишћења – уклањање површинске нечистоће која је била делимично везана за новији слој смолног лака, спроведена је емулзијом „вода у уљу” (W/O – Water in Oil) са рН = 6 (90% Лигроин 100–140 °С, 10% пуфер рН = 6 и 5 ml Brij 30). Током ове фазе чишћења уклоњени су и мали површински ретуши. Након тога постале су израженије разлике светлих у односу на тамне делове слике, па је критички разматрано даље чишћење у светлу хармоније бојених поља. Друга фаза чишћења, у којој је постепено растваран и стањиван слој лака, изведена је коришћењем две смеше органских растварача, према осетљивости појединих зона слике. Једна је имала параметре растворљивости $F_d = 77$, $F_p = 13$, $F_h = 10$ и састојала се од 69 ml петролеја 185 °С – 245 °С и 31 ml бензил алкохола. Друга је имала параметре растворљивости $F_d = 71$, $F_p = 13$, $F_h = 16$ и састојала се од 52,4 ml петролеја 185 °С – 245 °С и 47,6 ml изопропил алкохола. Растварачи су били умешани са стеаринском емулзијом као носачем (традиционална „папина” Фирентинског конзерваторског института). Процес је стално контролисан под УВ светлом како би се осигурало да остане сасвим танак слој лака на бојеном слоју (Сл. 47 б). Са постепеним стањивањем лакова на портрету, постао је видљив смеђи полутранспарентни премаз на деловима бојеног слоја, посебно на партијама сликаним ултрамарином. За уклањање ових премаза примењен је солвент гел са $F_d = 46,6$ и саставом: 200 ml ацетона, 50 ml бензил алкохола, 1,5 g Carbopol Ultrez 21 и 8 ml Ethomeen C12. Ток чишћења је документован фотографијама у УВ светлу.⁴⁷

⁴⁷ О. Sartiani, „Тecnica artistica, stato di conservazione e intervento di restauro”, у: *Sebastiano del Piombo e la pittura su pietra: il Ritratto di Baccio Valori*, Edifir, Firenze 2014, 57–82.

Слика 47. Себастијано дел Пјомбо, *Портрет Бача Валорија*, (Sebastiano del Piombo, *Ritratto di Baccio Valori*) Галерија Палатина, Фиренца, уље на црној каменој плочи. Снимак детаља током чишћења у видљивом (а) и УВ светлу (б), који илуструју поступно стањивање лака током чишћења. (Фотографија: Рестаураторски архив института *Opificio delle Pietre Dure*, Фиренца, са дозволом Министарства за културна добра и активности Италије).

а)





6)



в)

Слика 48. Тицијан, *Нимфа и Саџир*, (Уметничко-историјски музеј у Бечу), детаљ пре чишћења (а), након чишћења и гитовања оштећења (б) и запрљане ватице од чишћења (в). (Фотографија: КНМ Museumverband)



а)




б)

Још један занимљив пример долази из атељеа за конзервацију слика Историјско-уметничког музеја у Бечу (Kusthistorisches Museum), дискутован приликом посете колегама у Бечу, 2007. године. На штафелају се налазила Тицијанова слика *Нимфа и Саџир* (Сл. 48), у току чишћења ради припреме за изложбу. Конзерваторка је образлагала пажљив приступ уклањању слојева са површине слике у којем није било спектакуларних разлика пре и после чишћења. Ипак, у крајњем резултату, стањивањем различитих наноса који су се временом акумулирали на површини, па и слојева лака, ликовне вредности слике су истакнуте упркос угашеној палети пигмената. Као одговор на коментаре да се једва види ефекат чишћења, конзерваторка је сачувала прљаве тампоне вате као доказ о постојању наноса који су уклоњени са површине бојеног слоја (Сл. 48). Слика је очишћена мешавином изооктана и етил алкохола у односу 4 : 1.⁴⁸

⁴⁸ Е. Oberthaler, „Zur Restaurierung von Tizians *Nymphe und Schäfer*“, у: *Technologische Studien*, бр. 5, Kunsthistorisches, Museum, Wien 2008, 182–207.

ПРЕСЛИЦИ



Поред наталожених слојева нечистоћа, поновљених лакирања и трагова ранијих конзерваторских третмана, често се наилази на преслике. Они су намерна промена оригиналног изгледа предмета услед прилагођавања укусима епохе, промене стила, преправки димензија да би одређено дело стало у нови украсни рам или се уклопило у обновљену целину. У црквеним ентеријерима ово је врло честа појава, где је пресликавање било виђено као део редовног одржавања. Ова пракса се и данас среће, посебно када су у питању декоративне површине: мраморизоване, позлаћене или једноставно обојене, на зидовима, столовима, рамовима и слично (Сл. 49–50).

Слика 49. Пример пресликаване иконе: *Свети Пейка*, Банатска епархија (у току уклањања преслика).



Слика 50. Примери пресликаваног мобилијара: архијерејски трон (детал), Манастир Крушедол, пре (а), и после уклањања преслика са мраморизованих површина (б).



Код преслика треба бити опрезан – није сваки преслик осуђен на уклањање током конзервације. Напротив, има ситуација када је преслик значајан документ новог уметничког периода, тако да нема ни говора о његовом уклањању. Такав је на пример слој новијег зидног сликарства у Манастиру Крушедолу (Сл. 51).

Преслик је могао бити и дело истог аутора, што се често дешава када сликари користе своја стара платна и пресликавају их стварајући потпуно ново дело. Ни у овом случају се не разматра уклањање преслика, већ се пресликани слој документује савременим имиџинг методама.

Може се десити да је оригинални слој испод преслика толико оштећен, да би после уклањања преслика свакако морало бити спроведено опсежно ретуширање. Може се десити да је оригинални слој испод преслика добро очуван, али слојеви су различите ликовне и историјске вредности. Тада се отварају дискусије око вредновања слојева, процењује шта се добија, а шта губи уклањањем преслика и одлука доноси комисијски. Задатак конзерватора је да испита број слојева и могућност



Слика 51. Зидно сликарство главне цркве манастира Крушедола, детаљ из припрате. Слој старијег фреско-сликарства је видљив у зони сокла, изнад којег је млађи слој сликан уљаном бојом.

растварања, да у дискусији разјасни техничке аспекте процеса уклањања преслика, да укаже на ризике и на крају да спроведе саму операцију на материјалу.

У одлуци се узимају у обзир и намена уметничког дела и место излагања. Да ли је дело део архитектонске целине и историјског ентеријера који је премоделован? Да ли је део религиозног окружења? Да ли је изложено или се чува у депоу? Власници, кустоси и конзерватори могу имати различита очекивања и ставове, па се често поставља питање колико је компромис могућ и оправдан. Свака ситуација се мора посебно разматрати – универзалног рецепта ни формуле нема.

За уклањање старих, оксидованих слојева преслика често су потребни агресивнији растварачи, а ако ни они не делују, постоји могућност механичког чишћења, примена одговарајућих раствора киселина и база, као и метода заснованих на сасвим другим принципима, као што су ензими, ласери и друго.

Слика 52. Непознати иконописац XVIII века, *Св. Јован Крститељ*, (Галерија Матице српске); детаљ са видљивим траговима скалпела насталим приликом уклањања уљаног преслика са позађене позадине.



За механичко чишћење се користе различите алатке, пре свега хируршки скалпели, при чему постоји велики ризик од оштећења доњег слоја, посебно ако је он нежан и осетљив на механичко деловање. Такви трагови се могу видети на иконама са којих је скидан прелик, без претходног омекшавања (Сл. 52). У таквим ситуацијама, потребно је инсистирати на налажењу начина да се слој који желимо да уклонимо барем омекша. Може се продужити време деловања растварача (за тврде уљане прелике какви се налазе на оплатама и мобилијару у црквама некад су у питању десетине минута) да би слој постао мекши. Тада се уместо оштрог скалпела може пробати и другачија алатка: дрвена, коштана, или нека друга, која



Слика 53. Царске двери, старији слој око 1720, пресликан у XIX веку (Музеј Српске православне епархије будимске у Сентандреји, Регионална збирка у Печују); изглед (а) пре и (б) после уклањања преслика.

ће мање гребати по површини коју чистимо. Једном стањен, слој тврдог преслика ће можда бити могуће растворити и завршити процес чишћења и неким од растварача. Уколико се користи механичко чишћење, пожељно је радити под увећањем лупе или бинокуларног микроскопа, јер такво увећање умногоме повећава прецизност руке и смањује ризик од оштећења оригиналне површине.

Занимљив пример за илустрацију валоризације и уклањања преслика био је случај царских двери из фонда Музеја Српске православне епархије будимске у Сентандреји (Сл. 53), рестаурираних у Галерији Матице српске 2009–2010. године. Царске двери су датоване у почетак XVIII века, а пресликане су у XIX веку, када су пренесене у цркву у Вемну, Мађарска.⁴⁹

⁴⁹ К. Вуковић, *нав. дело*, 16.



Слика 54. Рендгенски снимак Царских двери:
а) Арханђел Гаврило, б) Бојородица, детаљ.

Слика 55. Царске двери, старији слој око 1720, пре-сликан у XIX веку, (Музеј Српске православне епархије будимске у Сентандреји, Регионална збирка у Печују); в) Арханђел Гаврило, г) Бојородица, детаљи током уклањања пре-слика. Старији бојени слој и урезани цртеж су се оцртавали под бочним светлом.

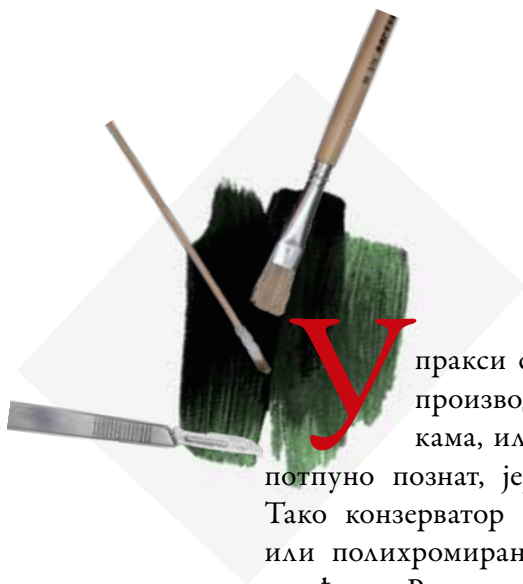


Рендгенским снимком (Сл. 54) утврђено је одлично стање очуваности старијег слоја, сликаног јајчаном темпером. Испод уљаног преслика постојао је и слој старог, потамнелог лака. Питање вредновања преслика је разматрано комисијски и на крају је одлучено да се преслик уклони.⁵⁰

За одабир најпогоднијег растварача прво су направљене пробе, а уклањање преслика је било постепено, комбинацијом хемијске и механичке методе (Сл. 55). Најпре је уклоњен дебели уљани лак са преслика, смешом DMSO и етилацетата у односу 1 : 1. У следећој фази уљани преслик је омекшаван угушћеним базним раствором са рН = 9, са додатком хелатног агенса, у саставу: вода, триетаноламин, лимунска киселина, Carborol. Омекшани слој уљаног преслика је потом лагано механички уклоњен са површине, остављајући видљивим остатке међуслоја лака који су уклоњени смешом етанола и White Spirit-а у односу 1 : 1, а потом је површина испирана White Spirit-ом.

⁵⁰ Д. Королија Црквењаков, „Конзервација и рестаурација предмета из збирке Музеја Српске православне епархије будимске. Методолошки приступ, примењене технике и резултати”, у: *Српска црквена уметност у Мађарској*, Галерија Матице српске, Нови Сад 2011, 24–26.

ОСВРТ НА КОМЕРЦИЈАЛНЕ ПРОИЗВОДЕ ЗА ЧИШЋЕЊЕ



У пракси се често дешава да конзерватори посегну за комерцијалним производима за чишћење, који могу бити намењени раду на сликама, или не. Заједничка карактеристика им је да њихов састав није потпуно познат, јер произвођач то најчешће правда произвођачком тајном. Тако конзерватор не зна које су могуће дугорочне последице на осликану или полихромiranу површину, већ може да оцени само тренутни резултат чишћења. Размотрићемо овде три најчешће коришћена производа у Србији: SKID, Vulprex i Degrease.

SKID је средство за скидање старе боје са дрвених и металних површина. Продаје се у фарбарама (SKID је само једно од комерцијалних имена за сличне производе различитих произвођача који се могу наћи на тржишту), пакован је у конзервама, у облику је гела оштрог мириса и у декларацији има набројане генеричке класе хемијских растварача, многих врло токсичних. Раширен је као средство за скидање „бронзе” и тврдих уљаних премаза. Такви премази су врло чести на позлаћеним рамовима, дуборезним елементима на иконостасима и мобилијару, чак и на позлаћеним ореолима на иконама. Били су (а нажалост и даље су) део „освежавања” ентеријера и начин за брзо давање сјаја запрљаном, делимично отрвеном (али не и оксидованом) слоју праве позлате. Ови ружни, потамнели и често дебели премази, који прекривају сва удубљења позлаћене орнаментике, ноћна су мора конзерватора. Када се средство за скидање старе фарбе нанесе на „бронзу” и остави да делује одређено време, оно је ефикасно раствара. Растворени слој преслика позлате се уклања ватама, а површина испира White Spirit-ом. Многи конзерватори после тога доврше испирање ацетоном, који као лако испарљив уклони последње трагове премаза са позлаћене површине пре ретуша. Овакво чишћење позлате је честа пракса, а конзерватори се излажу изузетно токсичним растварачима, не знајући тачно чак ни којим, јер састав производа није прецизно дефинисан.

Шта би биле могућности за уклањање преслика и премаза? Прво, када се користе токсична једињења, конзерватор треба сâм да припрема гелове за ра-стварање како би знао шта је у њима и смањио укупну штетност производа по здравље и по животну средину. Други могући начин за уклањање премаза који у себи садрже много јона метала јесте коришћење лиганда, који имају способност да за себе вежу јоне метала и тако их „ишчупају” из површине, чиме је ослабљују и омогућују да остале компоненте гела за чишћење делују на преслик. Од чега је сачињена „бронза”? То је премаз у којем има бабра, никла и других метала, дакле



Слика 56. Уклањање „бронзе” с позаћеног рама иконе гелом на бази DMSO, етил-ацетата и лимунске киселине.

препун је металних јона. Такође, многи традиционални пигменти у свом саставу имају металне јоне: бакар у азуриду и малахиту, гвожђе у пруско плавој, олово у оловно црвеној и тако даље, па и у том случају лиганди могу имати исти ефекат хватања металних јона из површине, чиме помажу растварачима да боље делују.

Као замена за SKID, испробавано је више могућности. За уклањање премаза дебелог, оксидованог премаза бронзе са рама иконе Јована Четиревића Грабована *Св. Свиргон* (Музеј Српске православне цркве) коришћен је гел направљен од 30% DMSO у етил ацетату, са додатком лимунске киселине као лигандом (1–5 g на 100 ml смеше, а потом угушћено са 4 g Klucel-a G). Гел је остављан да делује седам минута, покривен Melinex фолијом, а затим је омекшани премаз уклањан тупе-рима вате, а површина испирана смешом 60% етил ацетата и 40% петролетра и на

крају чистим петролетром (Сл. 56). За посебно отпорне делове премаза, проценат DMSO у смеши је подизан на 50%.⁵¹

Ако се овакви гелови користе за додатно чишћење, тј. за уклањање заосталих тачкица премаза, треба радити прецизно, наношењем гела врхом четкице или штапића и радећи под увећањем, да се не би ризиковало оштећивање околне површине. Као и код свих гелова, мора се мислити на темељно испирање површине. Због токсичности потребно је радити уз мере заштите: маска са одговарајућим филтером, добра вентилација, заштитни мантил и рукавице. Наравно, уколико позлата није на воденој бази већ уљана, оваква средства су прејака и скинуће и слој позлате који бисмо желели да очистимо.

Vulpex је још један често коришћен производ за чишћење. Производи га компанија Picreator Enterprises Ltd. из Лондона као заштићену марку. Рекламира се као „агенс за чишћење на бази калијум метил циклохексанол олеата којем је додат метил циклохексанол. Растворљив и у води и у органским растварачима, као White Spirit и трихлоретан. Није корозиван, не пени, није отрован, не буђа, није кисео, има својства инсектицида и користи се као погодан „мокри” или „суви” чистач за практично било који материјал: од папира до камена. Ефикасност органских растварача у уклањању нечистоћа се повећава са додатком Vulpex-а. Рекламира се као одличан чистач за зидове, костиме, кожу и седла, драго камење, слоновачу, слике и оклопе.⁵² Појавио се око 1970. године на тржишту и, упркос динамичном развоју знања из области хемије примењених у конзервацији уметничких дела, у деценијама које су уследиле и даље се често користи, јер конзерватори воле да имају готов производ за све проблеме – од површинског чишћења до уклањања лакова и преслика, као и за све материјале – „од папира до камена”. Тек 2003. године истраживачи су подробније испитали сигурност рада са Vulpex-ом и то истраживање је доступно на интернету, и из њега ћемо овде пренети неке коментаре.⁵³

⁵¹ Зорана Ђорђевић, Саопштење на конференцији „Чишћење: етика, техника и естетика” Галерија Матице српске, Нови Сад, 28–29. октобар 2019.

⁵² https://www.conservation-resources.co.uk/index.php?main_page=product_info&products_id=559 (приступљено 24. 11. 2019).

⁵³ S. Ross; A. Pheniks, „Wulpex spirit soap as a cleaning agent for painting surfaces”, *WAAC Newsletter*, Volume 27, Number 1, Western Association for Art Conservation, 2005, 15–22. <https://cool.conservation-us.org/waac/wn27/wn27-1/wn27-106.pdf> (приступљено 24. 11. 2019.).

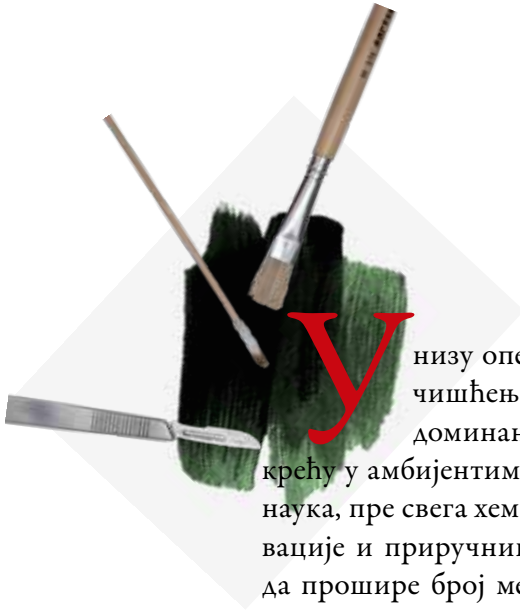
Продаје се у концентрованом облику, као густа жућкаста течност. Према техничкој декларацији има $pH = 13 \pm 1$, тј. реагује базно. Према публикованим подацима и истраживањима његове употребе, у Енглеској га највише користе за уклањање масне чађи са зидова и другог материјала, што не изненађује кад се види шта има у саставу. И произвођач напомиње да Vulrex раствара и емулгује нечистоће, масноће, масна уља, минерална уља, воскове и угљоводонике, с великом брзином и ефикасношћу.

Произвођач препоручује следеће концентрације: за чишћење на бази воде раствори се у односима од 1 : 6 (~14%) или 1 : 7 (12,5%) до 1 : 10 (9%), а за неводено чишћење 1 : 10 (~9%) до 1 : 20 (~ 5%) у неполарном растварачу. За испирање површине узима се растварач у којем је раствор Vulrex-а за чишћење био припремљен: вода или неполарни растварач.

Истраживачи Сузана Рос и Алан Феникс су констатовали да је рН препоручених водених концентрација између 11,3 и 12,7, као и да имају јак утицај на растварање бојених филмова, поготово у продуженом деловању. Такође су испитивали остатак на третираној површини и закључили да се производ лакше испира водом него неполарним растварачем. Из тога су произашле препоруке за конзерваторе који користе Vulrex: да се у води праве раствори 1 : 10 до 1 : 100 и да се не држе предуго у контакту са површином, а код раствора у неполарном растварачу да се посебно пажљиво испере површина од свих остатака Vulrex-а, чак да се после испирања неполарним растварачем испирање понови водом, наравно уколико површина предмета подноси воду.

У Србији је већ низ година у употреби још један готов производ за чишћење слика: **Degrease**, производ фирме MosLab d.o.o. из Београда. Једине информације које о овом производу постоје су на етикети: „Пуферовани раствор за емулговање уљних слојева.” Нема техничке декларације, препорука за коришћење, као ни истраживања попут оног за Vulrex. Простом провером рН вредности Degrease-а констатована је вредност $pH = 11$, што је већ изван безбедног опсега за површинско чишћење уљаних бојених слојева. Поред тога што је потребан опрез у раду са раствором који има $pH = 11$, било би неопходно да се рН вредност декларише и на паковању.

ЗАКЉУЧАК



У низу операција које се спроводе на материјалу уметничког предмета, чишћење је једна од оних које захтевају да конзерватори искораче са доминантно уметничког и хуманистичког терена по којем се најчешће крећу у амбијентима и установама у којима раде и закораче у област природних наука, пре свега хемије. Ова књига је осмишљена као уџбеник за студенте конзервације и приручник за конзерваторе-практичаре, с надом да ће их мотивисати да прошире број метода које користе у чишћењу слика и других полихромних површина, стекну знање потребно да чишћење спроводе с разумевањем процеса и повезаних ризика и испробају нове формулације, веће селективности и мање токсичности. Такође, упућује на промишљање око мере чишћења и дискусије, јер конзерватор има одговорност да критичку процену спроведе на материјалу уметничког дела, па је неопходно стално се подсећати чињенице да је чишћење, као једна од најчешћих операција у конзервацији, потпуно нереверзибилно.

ЛИТЕРАТУРА

- Bomford, David, „Picture cleaning: positivism and metaphysics”, у: *Conservation of easel paintings* (eds. Joyce Hill Stoner and Rebecca Rushfield), Routledge, London – New York, 2012, 481–491.
- Van Keulen, Henk; De Groot, Suzan; Groot Was-sink, Marjolein; Joosten, Ineke; Daudin, Maude, *Dry cleaning products analysed and tested at the Cultural Heritage Agency of the Netherlands*, Cultural Heritage Agency of the Netherlands, Амстердам 2010. <https://www.scribd.com/doc/28005037/Painting-Dry-Cleaning-Table> (страница постављена 8. 3. 2010, посећена 22. 7. 2018).
- Vokić, Denis, *Smjernice konzervatorsko-restauratorskog rada*, K–R centar, Hrvatsko Restauratorsko društvo, Udruga Gradine i godine, Dubrovnik–Zagreb 2007.
- Wolbers, Richard, *Cleaning Painted Surfaces. Aqueous Methods*, Archetype publications, London 2000.
- Wolbers, Richard; Stavroudis, Christofer, „Aqueous methods for the cleaning of paintings”, у: *Conservation of easel paintings* (eds. Joyce Hill Stoner and Rebecca Rushfield), Routledge, London – New York 2012, 517–519.
- Вуковић, Коста, „Сталне поставке и црквено-уметнички фондови Музеја Српске православне епархије будимске”, у: *Српска црквена уметност у Мађарској*, Галерија Матице српске, Нови Сад 2011, 11–16.
- Daudin-Schotte, Maude; Bishoff, Madeleine; Joosten, Ineke; Van Keulen, Henk; Van den Berg, Klaas Jan, „Dry Cleaning Approaches for Unvarnished Paint Surfaces”, у: *Smithsonian Contributions to Museum Conservation*, бр. 3, Washington DC 2013, 209–219. <https://pdfs.semanticscholar.org/2b0f/764951a92fc95a783ac9faa57bedcfb6bb54.pdf> (страница прегледана 22. 11. 2019).
- Dwyer Modestini, Dianne, „John Brealey and the Cleaning of Paintings”, *Metropolitan Museum Journal*, бр. 40, New York 2005, 35 (напомена 2: Morton, Bradley, „The treatment of Pictures”, Cambridge 1950) https://www.metmuseum.org/art/metpublications/john_brealey_and_the_cleaning_of_paintings_the_metropolitan_museum_journal_v_40_2005 (страница прегледана 24. 11. 2019.)
- Dimitrić, Nataša, Spremo, Nemanja; Vraneš, Milan; Belić, Sanja; Karaman, Maja; Kovačević, Strahinja; Karadžić, Milica; Podunavac Kuzmanović,

- Sanja; Korolija Crkvenjakov, Daniela; Gadžurić, Slobodan, „New protic ionic liquids for fungi and bacteria removal from paper heritage artefacts”, *RSC Advances*, бр. 9, Royal Society of Chemistry, Лондон 2019, 17905–17912.
- Ђоровић, Невена, „Савремене методе чишћења слика на примерима из фонда Галерије Матице српске”, *Иконографске сџудије*, бр. 2, Академија СПЦ за иконопис и конзервацију, Београд 2009, 277–285.
- Королија Црквењаков, Даниела, „Конзервација и рестаурација предмета из збирке Музеја Српске православне епархије будимске. Методолошки приступ, примењене технике и резултати”, у: *Срџка црквена уметносџ* у Мађарској, Галерија Матице српске, Нови Сад 2011, 17–29.
- Королија Црквењаков, Даниела, „Прилог историји конзервације слика – писмо Уроша Предића из 1933. године”, у: *Гласник Друшџва конзерваџора Србије*, бр. 33, Друштво конзерватора Србије, Београд 2009, 209–212.
- Matteini, Mauro; Moles Arcangelo, *Scienza e Restauro*, Nardini, Firenze 1984.
- Oberthaler, Elke, „Zur Restaurierung von Tizians *Nympe und Schäfer*”, у: *Technologische Studien*, бр. 5, Kunsthistorisches Museum, Wien 2008, 182–207.
- Pesso, Sandra, „L'intervento sulla superficie dipinta”, у: *La Sacra Conversazione di Palma il Vecchio. Restauro del dipinto su tavola di Belgrado*, Artemide, Roma 2007, 105–116.
- Pheniks, Allan; Wolbers, Richard, „Removal of varnish: organic solvents as cleaning agents”, у: *Conservation of easel paintings* (eds. Joyce Hill Stoner and Rebecca Rushfield), Routledge, London – New York 2012, 524–554.
- Ross, Susann; Pheniks, Alan, „Wulpex spirit soap as a cleaning agent for painting surfaces”, *WAAC Newsletter*, Volume 27, Number 1, Western Association for Art Conservation, 2005, 15–22. <https://cool.conservation-us.org/waac/wn/wn27/wn27-1/wn27-106.pdf> (страница посећена 22. 11. 2019).
- Sartiani, Oriana, „Tecnica artistica, stato di conservazione e intervento di restauro”, у: *Sebastiano del Piombo e la pittura su pietra: il Ritratto di Baccio Valori*, Edifir, Firenze 2014, 57–82.
- Signorini, Erminio, „Surface Cleaning of Paintings and Polychrome Objects in Italy: The Last 15 Years”, *New Insights into the Cleaning of Paintings: Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference*, Smithsonian Contributions to Museum Conservation, бр 3, Smithsonian Institution, Washington, DC 2013, 17–22.
- Stavroudis, Chris; Doherty, Tiarna; Wolbers, Richard, „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*, Volume 27, Number 2, Western Association for Art Conservation, 2005, 17–28.
- Teas, Jean, „Graphic Analysis of Resin Solubilities”, у: *Journal of Paint Technology*, бр. 40, Federation of Societies for Paint Technology, Philadelphia, PA, 1968. 16–25.

Тодоровић, Јелена, *Каталоги државне уметничке колекције Дворској комплекса у Београду I. Европска уметносћ*, Платонеум, Нови Сад 2014.

Historical and Philosophical Issues in Conservation of Cultural Heritage (eds. N. S. Price, M. K. Talley Jr and A. Melucco Vaccaro), Getty Conservation Institute, Los Angeles 1996. <https://cool.conservation-us.org/waac/wn/wn27/wn27-2/wn27-205.pdf> (страница посећена 22. 11. 2019.)

Ciatti, Marco, „Alcune riflessioni attorno al restauro”, у: *Sebastiano del Piombo e la pittura su pietra: il Ritratto di Baccio Valori*, Edifir, Firenze 2014, стране.

Conti, Alessandro, *A History of the Restoration and Conservation of Works of Art*, Butterworth-Heinemann, Oxford 2007.

Cremonesi, Paolo, *L'ambiente acquoso per la pulitura di opere policrome*, Il prato, Padova 2011.

Cremonesi, Paolo, Signorini, Erminio. *Un'approccio alla pulitura dei dipinti mobili*, Il prato, Padova 2014.

Прилог 1

РАСТВОРАЧИ И ЊИХОВЕ ВАЖНИЈЕ ФИЗИЧКЕ КОНСТАНТЕ

Растварач	Формула	Моларна маса (g/mol)	Темп. кључања (°C)	Темп. топљења (°C)	Густина (g/mL)	Раствор у води (g/100 g)	Диелек. константа (на 25 °C)	Темп. паљења (°C)
ацетон	C ₃ H ₆ O	58,08	56	−95	0,7845	потпуно	21,01	−20
ацетонитрил	C ₂ H ₃ N	41,05	82	−44	0,7857	потпуно	36,64	6
бензен	C ₆ H ₆	78,11	80	5,5	0,8765	0,18	2,28	−11
1-бутанол	C ₄ H ₁₀ O	74,12	118	−89	0,8095	6,3	17,8	37
2-бутанол	C ₄ H ₁₀ O	74,12	99	−88	0,8063	15	17,26	24
2-бутанон	C ₄ H ₈ O	72,11	80	−87	0,7999	25,6	18,6	−9
t-бутилалкохол	C ₄ H ₁₀ O	74,12	82	26	0,7887	потпуно	12,5	11
вода	H ₂ O	18,02	100	0	0,9980	—	78,54	—
глицерин	C ₃ H ₈ O ₃	92,09	290	18	1,2610	потпуно	42,5	160
диетиленгликол	C ₄ H ₁₀ O ₃	106,12	246	−10	1,1197	10	31,8	124
диетилетар	C ₄ H ₁₀ O	74,12	34	−116	0,7130	7,5	4,26	−45
диметил-сулфоксид	C ₂ H ₆ OS	78,13	189	18	1,0920	25,3	47	95
диметил-формаид	C ₃ H ₇ NO	73,09	153	−60	0,9445	потпуно	38,25	58
1,4-диоксан	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	101	12	1,0330	потпуно	2,21	12
1,2-дихлоретан	C ₂ H ₄ Cl ₂	98,96	83	−36	1,2450	0,861	10,42	13
етанол	C ₂ H ₆ O	46,07	78	−114	0,7890	потпуно	24,6	13
етилацетат	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	77	−84	0,8950	8,7	6	−4
етиленгликол	C ₂ H ₆ O ₂	62,07	195	−13	1,1150	потпуно	37,7	111

Растварач	Формула	Моларна маса (g/mol)	Темп. кључања (°C)	Темп. топљења (°C)	Густина (g/ml)	Раствор у води (g/100 g)	Диелек. константа (на 25 °C)	Темп. паљења (°C)
<i>m</i> -ксилен	C ₈ H ₁₀	106,17	139	-48	0,8680	нераств.	2,37	27
<i>o</i> -ксилен	C ₈ H ₁₀	106,17	144	-25	0,8970	нераств.	2,57	32
<i>p</i> -ксилен	C ₈ H ₁₀	106,17	138	13	0,8610	нераств.	2,27	27
метанол	CH ₄ O	32,04	65	-98	0,7910	потпуно	32,60	12
метиленхлорид	CH ₂ Cl ₂	84,93	40	-97	1,3260	1,32	9,08	1,6
нитрометан	CH ₃ NO ₂	61,04	101	-29	1,3820	9,50	35,90	35
пентан	C ₅ H ₁₂	72,15	36	-130	0,6260	0,04	1,84	-49
петролетар (лигроин)	--	--	30-60	-40	0,6560	--	--	-30
пиридин	C ₅ H ₅ N	79,10	115	-42	0,9820	потпуно	12,30	17
1-пропанол	C ₃ H ₈ O	60,10	97	-126	0,8030	потпуно	20,10	22
2-пропанол	C ₃ H ₈ O	60,10	82	-88	0,7850	потпуно	18,30	12
сирћетна кис.	C ₂ H ₄ O ₂	60,052	118	17	1,0446	потпуно	6,20	39
тетрахидрофуран	C ₄ H ₈ O	72,106	65	-108	0,8833	растворно	7,52	-14
толуен	C ₇ H ₈	92,14	111	-93	0,8670	0,05	2,38	4
уриетиламин	C ₆ H ₁₅ N	101,19	89	-115	0,7280	0,02	2,40	-11
угљентетрахлорид	CCl ₄	153,82	77	-23	1,5940	0,08	2,24	--
хексан	C ₆ H ₁₄	86,18	69	-95	0,6590	0,0014	1,89	-22
хептан	C ₇ H ₁₆	100,20	98	-91	0,6840	0,01	1,92	-4
хлорбензен	C ₆ H ₅ Cl	112,56	132	-45	1,1058	0,05	5,69	28
хлороформ	CHCl ₃	119,38	61	-63	1,4788	0,795	4,81	--
циклохексан	C ₆ H ₁₂	84,16	81	7	0,7739	0,0055	2,02	-20

Прилог 2

МИНИМАЛНА ЛИСТА РАСТВОРАЧА У КОНЗЕРВАТОРСКОМ АТЕЉЕУ

Угљоводоници

Петролеј 100–140 °С, медицински бензин, лигроин, White Spirit доброг квалитета (White Spirit има одређени проценат ароматичних компоненти, до максималних 20%, у зависности од произвођача. Реномирани произвођач уметничког материјала, Windsor&Newton, на пример, гарантује да њихов производ, Artist's White Spirit, има мање од 2% ароматичних компоненти). У ову групу спадају и производи као Shellsol T, који такође има 2–3% ароматичних компоненти.

Ароматични угљоводоници

Толуен и ксилен (због њихове токсичности треба их користити с опрезом и уз мере заштите)

Естри

етил-ацетат и бутил-ацетат

Кетони

ацетон и метил-етил-кетон

Алкохоли

етанол, изопропанол и бензил-алкохол

Растварачи који изазивају јонизацију DMSO

Даниела Королија Црквењаков
Слободан Гаџурић

**ЧИШЋЕЊЕ СЛИКА И ДРУГИХ
ПОЛИХРОМНИХ ПОВРШИНА**

Галерија Матице српске
Нови Сад, Трг галерија 1
www.galerijamaticesrpske.rs

За издавача
Др Тијана Палковљевић Бујарски, уйравница

Коректура и техничко уређење
Јелица Недић

Фототрафије
Фотодокументација Галерије Матице српске и Музеја Војводине
Државна уметничка колекција Дворског комплекса у Београду
Рестаураторски архив института Orificio delle Pietre Dure, Фиренца
КНМ Musumverband

Ликовно-графичко уређење
и обрада фотографија
Лазо Саймари

Штампа
SAJNOS, Novi Sad

Тираж
500 примерака

ISBN
978-86-80706-38-2

CIP - Каталогизација у публикацији
Библиотеке Матице српске, Нови Сад

7.025.3/4

КОРОЛИЈА Црквењаков, Даниела, 1963-

Чишћење слика и других полихромних површина / Даниела
Королија Црквењаков, Слободан Гаџурић. - Нови Сад : Галерија
Матице српске, 2020 (Нови Сад : Sajnos). - 136 стр. : илустр. ; 24 cm
Тираж 500. - Стр. 9-10: Реч унапред / Тијана Палковљевић Бугарски,
Синиша Бокан. - Библиографија.

ISBN 978-86-80706-38-2

1. Гаџурић, Слободан, 1973-

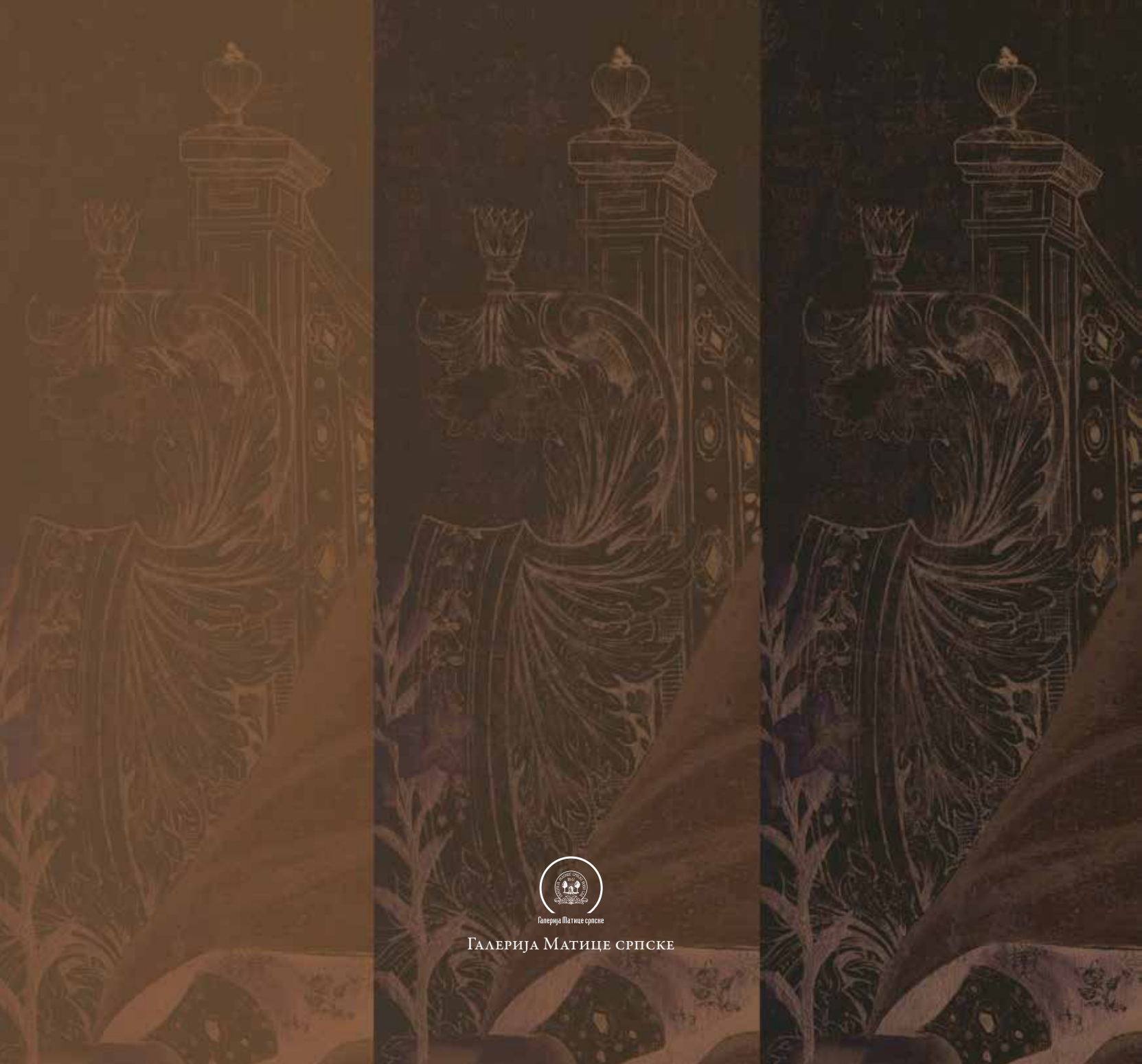
а) Конзервација б) Реставрација в) Чишћење слика - Хемијски процеси

COBISS.SR-ID 19433481

ISBN 978-86-80706-38-2



9 788680 706382



Галерија Матице српске

ГАЛЕРИЈА МАТИЦЕ СРПСКЕ