

Rizika užití amonných solí kyseliny citronové při čištění nelakovaných olejomaleb

Ondřej Limpouch, Michal Novák

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Ústav chemické technologie restaurování památek

KLÍČOVÁ SLOVA	pigmenty – barevná vrstva – restaurování olejomaleb – komplexotvorné látky
KEY WORDS	pigments – paint layer – oil painting restoration – complexing agents

RISKS OF AMMONIUM SALTS OF CITRIC ACID IN THE CLEANING OF UNVARNISHED OIL PAINTINGS

Recently, oil painting restorers have started to use ammonium citrate as a cleaning agent. Ammonium salts of citric acid are prepared by mixing ammonia with citric acid in different proportions depending on the desired type of salt or the desired pH of the solution. Both citric acid and ammonia are substances that form complex compounds with metal cations. Therefore, there is a concern about their use for oil paintings because of the potential damage to the paint layer and the pigments contained therein. A more comprehensive study on the use of citric acid ammonium salts for the restoration of oil paintings could not be found in professional literature. For experiments, 2% solutions of citric acid, ammonium salts of citric acid and ammonia were used. The effect of the cleaning solutions on the individual pigments (malachite, minium, massicot, Kremnitz white, Berlin blue) and the oil paint layer was investigated. The phase change (XRD) and colour change of the pigments after short-term exposure were monitored. For the colour layer, the colour shifts after cleaning with poultices and cotton swabs impregnated with cleaning solutions were investigated. Degradation products present in the poultices and swabs were demonstrated by confirmatory tests. The colour shifts show that all the pigments investigated react with the solutions to a certain extent. Tests carried out on the paint layer showed a certain degree of risks associated with the use of ammonium salts of citric acid as cleaning agents for oil wall paintings.

1 | Leslie Carlyle – Yoice Townsend – Stephen Hackney, *Triammonium citrate: an investigation into its application for surface cleaning. Dirt and pictures separated: papers given at a conference held jointly by UKIC and the Tate Gallery*, Tate 1990, s. 44–48.

2 | Chris Stavroudis – Tirana Doherty – Richard Wolbers, 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 XXVII*, 2005, č. 2, s. 17–28.

3 | Aviva Burnstock – Klaas van den Berg, A Pilot Study for the Effects of Tri-ammonium Citrate solutions Used for Surface Cleaning Paintings, in: *Aic Paintings Specialty Group Postprints*, 2005, s. 56–64.

4 | Rachel Morrison – Abigail Bagley-Young – Aviva Burnstock – Klaas van den Berg – Henk van Keulen, An Investigation of Parameters for the Use of Citrate Solutions for Surface Cleaning Unvarnished Paintings, *Studies in Conservation LII*, 2013, č. 4, s. 255–270, doi:10.1179/sic.2007.52.4.255, vyhledáno 10. 11. 2022.

5 | Claire Gervais – Carol Grissom – Nicole Little – Melvin Wachowiak, Cleaning Marble with Ammonium Citrate, *Studies in Conservation LV*, 2013, č. 3, s. 164–176, doi:10.1179/sic.2010.55.3.164, vyhledáno 4. 3. 2022; Matt Cushman – Richard Wolbers, A New Approach to Cleaning: Iron-Stained Marble Surfaces, *WAAC Newsletter XXIX*, 2007, č. 2, s. 23–28; Anna Funke – Leah Poole – Jason Church – Mary Strigel – Martha Singer, The Use of Medical Chelating Agents for the Removal of Iron Stains from Marble, *Objects Specialty Group Postprints XXIV*, 2017, č. 1, s. 235–249.

6 | Susan Adler – Linda Eaton, Chelating agents in wet cleaning, *Textile Group Postprints V*, 1995, č. 1, s. 69–78.

7 | Jessica Crann, The conservation treatment of a contemporary collaged sculpture by Jiří Kolář (1914–2002), *CeROArt I*, 2010, <https://journals.openedition.org/ceroart/1560>, vyhledáno 10. 11. 2022, doi:10.4000/ceroart.1576.

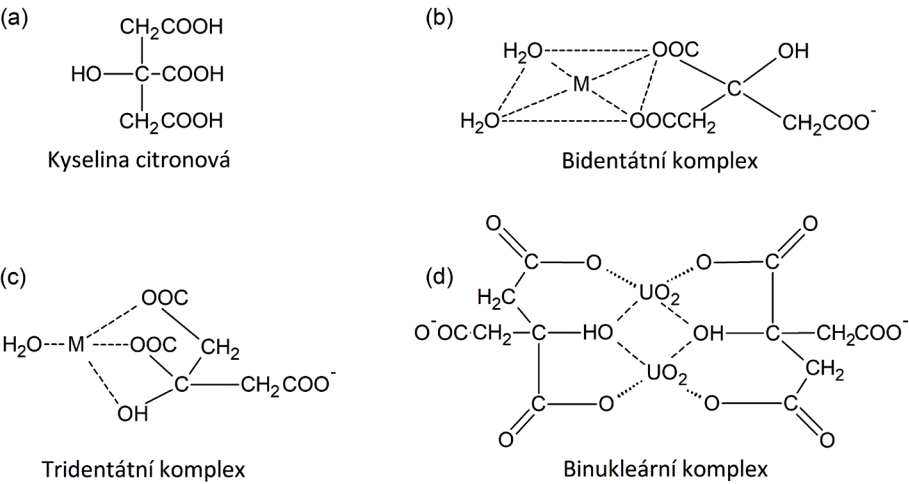
8 | Wikipedia: the free encyclopedia, Speciation diagram for a 10-millimolar solution of citric acid, https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/00/Citric_acid_speciation.svg/2560px-Citric_acid_speciation.svg.png, vyhledáno 22. 6. 2022.

V druhé polovině 80. let 20. století se restaurátorka maleb Leslie Carlyle setkala s několika olejomalbami od Williama Turnera, na jejichž povrchu se nacházela běžnými prostředky špatně odstranitelná šedavá vrstva. Malba byla též znečištěna rzí kvůli nevhodnému umístění v depozitáři. Při odstraňování skvrny citrátem diamonným se kromě rzí podařilo odstranit též šedavý zákal. Na základě této zkušenosti vyšel v roce 1990 článek zabývající se využitím citrátů amonných a dalších chelatačních látek v restaurátorské praxi.^[1] Po publikaci tohoto článku a na základě nesčetných zkušeností konzervátorů-restaurátorů s použitím amonných solí kyseliny citronové a dalších chelatačních látek v restaurátorské praxi začlenili Richard Wolbers a Chris Stavroudis chelatační látku jako jednu ze složek svých čistících roztoků. Wolbersovy čistící roztoky se tak nyní skládají z vody, chelatační látky, surfaktantu, zahušťující látky, pufru a lze je najít v aplikaci „Modular Cleaning Program“ vytvořené Getty institutem v roce 2004.^[2] V této době se problematikou použití citrátů amonných při restaurování olejomaleb začali zabývat též na Amsterodamské univerzitě ve spolupráci s Londýnskou univerzitou a Národní galerií v Londýně a vznikla zde pilotní studie zabývající se použitím citrátu triamonného na nelakovanou olejomalbu a možnostmi detekce reziduí kyseliny citronové a jejich komplexů. Během tohoto výzkumu bylo zjištěno, že roztoky citrátu di- a triamonného o koncentraci nižší než 2,5 % účinně odstraňují nečistoty a jejich použití k čištění maleb je bezpečné.^[3] Navazující studie se zabývala vlivem pH citrátu triamonného o koncentraci 0,04 mol/l (≈ 1% roztok) a 0,08 mol/l (≈ 2% roztok) na čistící účinky. Tato studie prokázala čistící účinky citrátů, ale zároveň negativní vliv na povrchovou vrstvu malby, který byl mnohem významnější než při použití roztoku amoniaku o stejné koncentraci.^[4] V nalezených studiích nebyl zkoumán vliv amonných solí kyseliny citronové při mírně kyselém až kyselém pH, kdy se postupně disociují jednotlivé karboxilové skupiny v porovnání s účinkem čisté kyseliny citronové a touto problematikou bychom se zde rádi zabývali.

Kyselina citronová, amoniak a jejich soli

Kyselina citronová je slabá hydroxykyselina obsahující 3 karboxylové skupiny (-COOH) a jednu hydroxylovou skupinu (-OH). Všechny tyto skupiny mohou v závislosti na pH disociovat, tedy vytvořit aniont a uvolnit vodíkový kation (H⁺) do prostředí. Koncentrace dané formy aniontu je silně závislá na pH prostředí. Kyselina citronová při pH = 2 téměř nedisociuje, při pH = 4 roztok obsahuje největší podíl kyseliny citronové s jednou disociovanou karboxylovou skupinou, při pH = 5,5 v roztoku převládá forma s dvěma disociovanými karboxylovými skupinami a při pH ≥ 7 převládá forma s třemi disociovanými karboxylovými skupinami [Obr. 1]. Při pH > 12 dochází k uvolnění vodíku též z hydroxylové skupiny a úplně disociovaná kyselina citronová poskytuje k tvorbě komplexu čtyři vazby. V případě disociace dvou a více skupin může zbytek kyseliny citronové vytvářet s ionty kovů komplexní sloučeniny [Obr. 2]. Této vlastnosti se v restaurování využívá zejména při odstraňování korozních produktů železa a mědi z památkových objektů, nejčastěji z kamene^[5], ale také z textilu^[6], papíru^[7] a dalších materiálů.

OBR. 2 Kyselina citronová a různé formy komplexů, které může tvořit, inspirováno. Zdroj: Sarah Hennessy^[9]

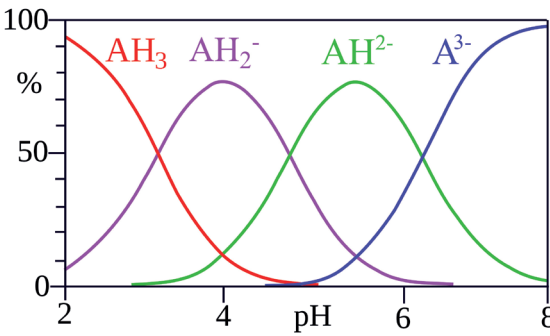


Experiment

V počáteční fázi experimentu jsme se rozhodli, že nejprve budeme testovat reaktivitu několika v historii běžně využívaných pigmentů s 10% roztokem kyseliny citronové (Lach-Ner s. r. o.) a s 10% vodným roztokem amoniaku (PENTA s. r. o.) po dobu 2 h. Takto dlouhou expozici jsme zvolili, abychom s jistotou určili, jestli pigmenty s roztoky reagují či nikoliv. K tomuto experimentu jsme přistoupili kvůli předpokladu, že pigmenty mohou reagovat jak s amonnými ionty, tak s kyselinou citronovou. Proto nám tyto výsledky mohou poskytnout představu o možných produktech reakcí citrátů amonných. Vybrané pigmenty můžeme rozdělit na olovnaté – kremžská běloba (*Kremer pigmente GmbH & Co.KG*), masikot (*Kremer pigmente GmbH & Co.KG*) a minium (*Kremer pigmente GmbH & Co.KG*), pigment obsahující trojmocné železo berlínská modř (*Kremer pigmente GmbH & Co.KG*), měďnatý malachit (*AO Reachim*). Všechny tyto pigmenty jsme vystavily působení roztoků amoniaku a kyseliny citronové v molárním poměru 1 : 4 (pigment : amoniak/kyselina. citronová). Získané pevné produkty po filtraci jsme následně podrobili XRD analýze, abychom identifikovali případné reakční produkty. XRD analýza byla provedena v Centrálních laboratořích VŠCHT na přístroji *PANanalytical X Pert PRO*, naměřená data byla vyhodnocena pomocí softwaru *HighScorePlus*.

Dále jsme sledovali změnu barevnosti samotných pigmentů po minutové expozici 2% (hm.) čistícím roztokům kyseliny citronové (pH = 2), citrátů mono- (pH = 4), di- (pH = 5,5) a triamonného (pH = 7) a amoniaku (pH = 11). Pro experiment bylo do kádinky odměřeno 6 ml pigmentu, ke kterým bylo přidáno 6 ml roztoku. Po uplynutí zvolené doby jsme směs naředili destilovanou vodou na 400 ml, aby se velkým naředěním reakce roztoků s pigmentem zpomalila, než jsme směs zfiltrovali. Dále jsme obsahy kádinek postupně přefiltrovali za

9 | Sarah Hennessy, *Metal citrate complexes.: (a) Citric acid, a natural organic compound capable of forming different types of complexes with metals. It forms (b) bidentate (c) tridentate (d) binuclear, and polynuclear complexes depending on the metal* (diplomová práce), Clemson University, Clemson 2017, s. 9, https://tigerprints.clemson.edu/all_theses/2699/, vyhledáno 22. 6. 2022.



OBR. 1 Disociační diagram kyseliny citronové pro oblast disociace karboxylových skupin. Zdroj: Wikipedia: the free encyclopedia^[8]

10 | Barbora Dyková, *Vliv vybraných měďnatých pigmentů na procesy probíhající při stárnutí olejových filmů* (disertační práce), Vysoká škola chemicko-technologická, Fakulta chemické technologie, Praha 2009.

11 | Martin Bartoš – Jitka Šrámková – Václav Staněk, *Analytická chemie*, Pardubice 2011.

sníženého tlaku a promyli dalšími 400 ml destilované vody. Následně jsme pigmenty vysušili při 40 °C do konstantní hmotnosti. Tento postup nebyl použitelný pro berlínskou modř, jelikož nebylo možné přefiltrovat pigment pro jeho jemnost. Z tohoto důvodu byly expozice s berlínskou modří realizovány v 2ml mikrozumavkách, které byly následně umístěny do centrifugy na 3 minuty kvůli oddělení pigmentu od roztoku. Následně byl roztok nad pigmentem odebrán injekční stříkačkou, pigment byl promyt 1 ml destilované vody a znovu odstředěn. Tento postup byl zopakován čtyřikrát a následně byl pigment vysušen stejně jako ostatní pigmenty. Na závěr tohoto experimentu byla pomocí přenosného spektrofotometru *Minolta CM-700d* u pigmentů změřena barevnost před expozicí i po expozici a následně vypočtena změna celkové barevnosti ΔE^* .

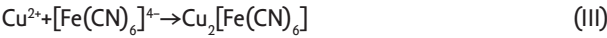
$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

ΔL^* – relativní posun na ose od černé k bílé

Δa^* – relativní posun na ose od zelené k červené

Δb^* – relativní posun na ose od žluté k modré

Ve druhé fázi experimentu jsme na skleněné destičky nanесли vrstvy olejové barvy o tloušťce cca 0,01 mm. Barvu jsme připravili ze lněného polymerovaného oleje (Umton) a pigmentu v objemovém poměru olejového pojiva ku pigmentu 1 : 2. Vrstvy olejové barvy jsme uměle stárly po dobu 90 dní při 40 °C. Podmínky stárnutí jsme zvolili na základě dřívějších zkušeností.^[10] Následně jsme na vrstvách olejové barvy změřili barevnost v barvovém prostoru CIE Lab a provedli jsme na nich testy čistících roztoků. Barevnost barevných vrstev jsme měřili pomocí přenosného spektrofotometru *Minolta CM-700d*. Čistící roztoky jsme aplikovali pomocí vlhčeného vatového tamponu smýkaného po povrchu filmu po dobu 1 minuty, což testuje mechanickou odolnost pojiva. Druhou zkoušenou formou aplikace byl obklad připravený z *Arbocelu BC 200* a zvoleného roztoku. Obklad jsme ponechali v kontaktu s barevnou vrstvou po dobu 10 minut. Po expozici čistícím roztokům jsme na barevných vrstvách opět změřili barevnost a následně vypočetli změnu celkové barevnosti ΔE^* . Na závěr jsme na tamponech a obkladech provedli důkazové reakce na očekávaný kovový iont obsažený v pigmentu. Na důkaz olovnatých iontů jsme využili jodid draselný (KI, Lach-Ner s.r.o.), který s Pb^{2+} ionty poskytuje žlutou sraženinu podle rovnice (I). Na důkaz železitých iontů jsme použili thiokyanatan draselný (KSCN), který s Fe^{3+} ionty vytváří červenou sraženinu podle rovnice (II). Na důkaz měďnatých iontů jsme použili žlutou krevní sůl (hexakynoželeznatan draselný $K_4[Fe(CN)_6]$, Lachema), která poskytuje hnědou sraženinu podle rovnice (III).^[11]



Reaktivita pigmentů s kyselinou citronovou a amoniakem

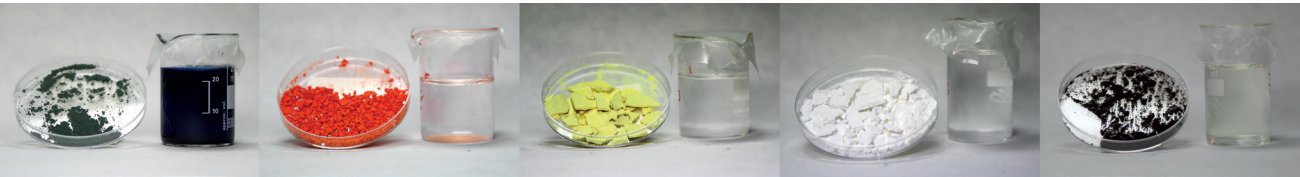
Z výsledků XRD analýzy je patrné, že všechny olovnaté pigmenty reagovaly s kyselinou citronovou za vzniku citrátu olovnatého ($Pb_3(C_6H_5O_7)_2$) [Tab. 1.]. Berlínská modř s kyselinou citronovou nereaguje, stejně tak jako měďnatý pigment malachit. V souladu s předpoklady v alkalickém prostředí velmi ochotně reagoval malachit za vzniku hydroxidu měďnatého. Olovnaté pigmenty naopak v alkalickém prostředí nereagovaly s výjimkou kremžské běloby. Kremžská běloba, která by dle literatury měla být bazickým uhličitánem olovnatým a v době nákupu byla tímto chemickým složením charakterizována, byla ve skutečnosti XRD analýzou identifikována pouze jako uhličitán olovnatý. Interakcí s amoniakem došlo k přeměně na původně očekávanou látku. S roztokem amoniaku dále reagovala berlínská modř za vzniku hydratovaného bazického oxidu železa.

TAB. 1. Výsledky XRD analýzy produktů po reakcích pigmentů s 10% roztoky

Pigment – chem. složení před testem	Kyselina citronová	Amoniak
Malachit – $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	Bez reakce	$Cu(OH)_2$
Minium – Pb_3O_4	$Pb_3(C_6H_5O_7)_2$	Bez reakce
Masikot – PbO	$Pb_3(C_6H_5O_7)_2$	Bez reakce
Kremžská běloba – $PbCO_3$	$Pb_3(C_6H_5O_7)_2$	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$
Berlínská modř – $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	Bez reakce	$Fe_5O_7(OH) \cdot 4H_2O$



OBR. 3 Produkty reakcí pigmentů s 10% roztokem kyseliny citronové (zleva: malachit, minium, masikot, kremžská běloba, berlínská modř). Foto: Ondřej Limpouch



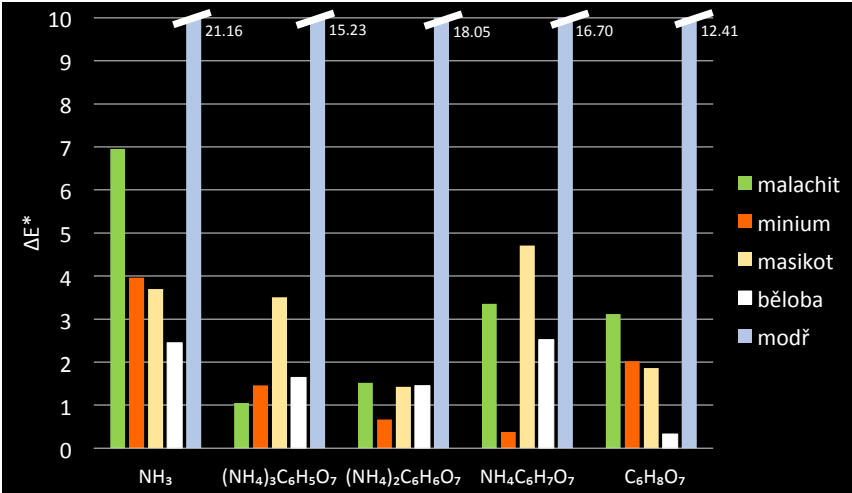
OBR. 4 Produkty reakcí pigmentů s 10% roztokem amoniaku (zleva: malachit, minium, masikot, kremžská běloba, berlínská modř). Foto: Ondřej Limpouch

12 | Béla Török, Re: Human eye color change sensibility in CIELAB units, Research Gate, https://www.researchgate.net/post/Human_eye_color_change_sensibility_in_CIELAB_units/53a00fa8d11b8bfe6a-8b45e8/citation/download, vyhledáno 10. 11. 2022.

Expozice 2% zkušebními roztoky na samotné pigmenty

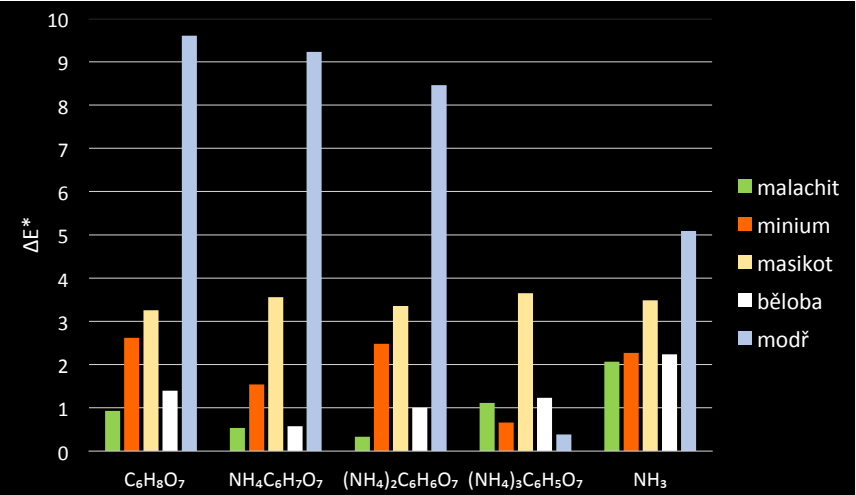
Z následujícího grafu [Graf 1] je patrné, že celkově došlo k nejmenším barevným změnám při použití citrátu diamonného, s výjimkou berlínské modři, která ve všech případech výrazně změnila svoji barevnost. Při použití tohoto roztoku změna celkové barevnosti ΔE^* nepřesáhla hodnotu 2, která odpovídá již okem postřehnutelné změně barevnosti. V pořadí druhým nejméně změnou roztokem byl citrát triamonný, při jehož použití došlo k menším změnám barevnosti u malachitu, ale zato k větším změnám barevnosti zejména u masikotu. Dle původních předpokladů vycházejících z všeobecně známých účinků alkalického pH na tuky byly největší změny barevnosti zaznamenány při použití amoniaku. U většiny testovaných pigmentů podrobených expozici roztoku amoniaku byla zaznamenána celková barevná změna $\Delta E^* > 3$, což odpovídá již zřejmé změně barevnosti.¹² Z výsledků změny celkové barevnosti berlínské modři je patrné, že je nelze srovnávat s ostatními pigmenty kvůli odlišné metodě expozice čistícím roztokům. Zde byl nejméně agresivní roztok kyseliny citronové. Amonné soli způsobily podobné změny barevnosti; ty jsou ve všech případech velmi vysoké a odpovídají úplné změně barvy.

GRAF 1 Změna barevnosti pigmentů po 1 min expozici 2% roztokům.
Graf: Ondřej Limpouch



Změna barevnosti filmů olejové barvy po čištění vatovými tampony

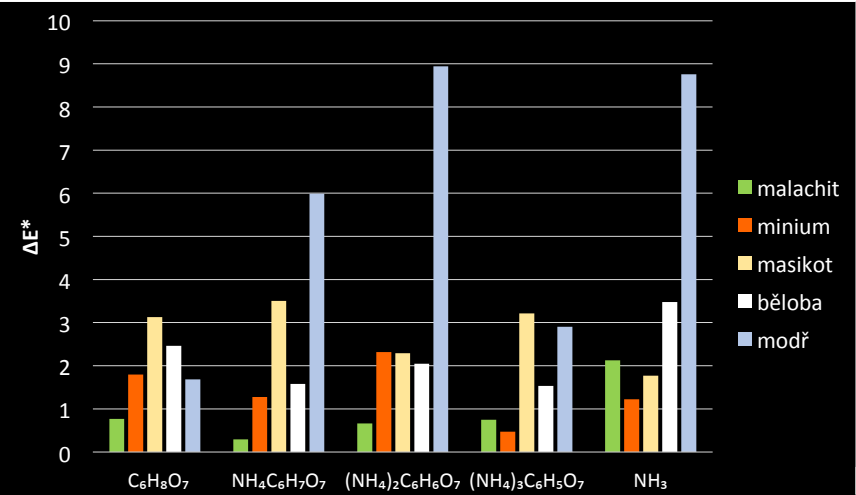
Z výsledků měření celkové změny barevnosti ΔE^* u vrstev olejové barvy je patrný ochranný účinek olejového pojiva v případě malachitu, který se v roztocích ochotně rozpouští, minia a kremžské běloby. Zároveň je zde vidět negativní vliv vysokého pH u roztoku amoniaku, při kterém kvůli alkalické hydrolyze pojiva došlo k srovnatelným barevným změnám jako u čistých pigmentů. Změna barevnosti byla u barevné vrstvy obsahující masikot ve všech případech srovnatelná. Nejmenší změny barevnosti u berlínské modři bylo dosaženo při použití citrátu triamonného, po jehož použití byla zjištěna hodnota $\Delta E^* > 1$. Celkově se jeví jako nejšetnější z testovaných roztoků roztok citrátu triamonného s neutrálním pH.



GRAF 2 Změna barevnosti filmů olejové barvy po mechanickém čištění navlhčenými vatovými tampony.
Graf: Ondřej Limpouch

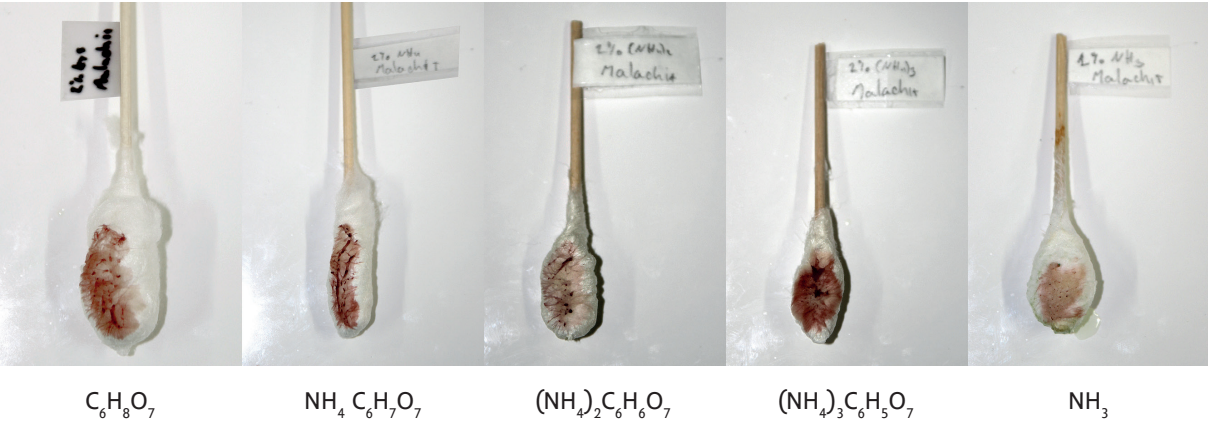
Změna barevnosti filmů olejové barvy po čištění obklady

Z vypočtených změn barevnosti ΔE^* [Graf 3] je patrné, že – stejně jako v případě použití vatových tamponů – změnil během čištění obklady malachit barevnost minimálně, ačkoliv se v obou případech část pigmentu obsaženého v barevné vrstvě rozpustila. Téměř v žádném případě nepřekonal změna barevnosti hodnotu $\Delta E^* = 2$ s výjimkou citrátu diamonného. Naopak k nejmenší změně barevnosti došlo při použití citrátu triamonného. Pro masikot se změny barevnosti pohybovaly okolo hodnoty $\Delta E^* = 3$. Nejmenší změna barevnosti byla zjištěna po použití roztoku amoniaku a při použití citrátu diamonného. Změny barevnosti u kremžské běloby byly při použití obkladů výraznější než při použití vatových tamponů a hodnoty změny barevnosti se pohybovaly okolo hodnoty $\Delta E^* = 2$. Největší barevná změna byla zjištěna při použití roztoku amoniaku. U berlínské modři byla zaznamenána nejmenší změna barevnosti při použití kyseliny citronové a při použití citrátu triamonného. V ostatních případech se změna barevnosti pohybovala okolo hodnoty $\Delta E^* = 9$, což odpovídá velmi výrazné změně původní barevnosti.



GRAF 3 Změna barevnosti filmů olejové barvy počištění pomocí obkladů.
Graf: Ondřej Limpouch

OBR 5 Vatové tampony po důkazových reakcích Cu²⁺ iontů po simulaci čištění malachitové barevné vrstvy (tampony napuštěné 2% roztoky).
Foto: Ondřej Limpouch



Důkazové zkoušky

Důkazové reakce na přítomnost iontů Cu²⁺, Pb²⁺ provedené na vatových tamponech použitých pro čištění se prokázaly jako velmi užitečné. Důkazové reakce na vatových tamponech nejen potvrdily interakci čistících roztoků s pigmenty zřejmou již z předchozích experimentů, ale také odhalily rozpouštění pigmentů i v případech, kde to ostatní experimenty jednoznačně neprokázaly.

Závěr

Ze získaných dat je patrné, že všechny čistící roztoky nějakým způsobem interagují s pigmenty. Z testovaných 2% roztoků byly nejšetrnějšími při kontaktu s pigmenty roztoky citrátu triamonného a diamonného. V případě čištění vrstvy olejové barvy se jeví při obou variantách aplikace stejně jako v případě čistých pigmentů nejšetrnějším 2% roztok citrátu triamonného a 2% roztok citrátu diamonného. Přestože důkazové reakce byly použity jako doplňkový experiment, podařilo se jimi prokázat migraci kovových iontů z barevné vrstvy do vatových tamponů po čištění všech olovnatých pigmentů a malachitu. Tím se prokázalo, že k rozpouštění pigmentu dochází i v případě, že je změna barevnosti zcela minimální. V případě berlínské modři se Fe³⁺ ionty v obkladech ani ve vatových tamponech nepodařilo prokázat, a tak předpokládáme, že změna barevnosti byla vyvolána zejména adsorpcí vody na molekuly pigmentu.

SUMMARY

RISKS OF AMMONIUM SALTS OF CITRIC ACID IN THE CLEANING OF UNVARNISHED OIL PAINTINGS

In the 1990s, restorers of oil wall paintings began using ammonium citrate as part of cleaning solutions. Citric acid itself as well as ammonia are known for their ability to form complex compounds with transition metal ions. Therefore, it can be expected that ammonium salts of citric acid can also form complex compounds with transition metal ions.

Ammonium salts of citric acid are prepared by mixing ammonia with citric acid in different molar ratios depending on the pH of the solution or type of salt. A more comprehensive study on the use of ammonium salts of citric acid for the restoration of oil paintings could not be found in professional literature. Thus, this paper aims to describe the effect of ammonia and citric acid cleaning solutions and their salts on the oil paint layer.

For the experiments, 2% solutions of citric acid, ammonium salts and ammonia were used. The effect of the cleaning solutions on the individual pure pigments (malachite, minium, massicot, Kremnitz white, Berlin blue) and the oil paint layer was investigated. The pigments were monitored for phase change (XRD) and colour change after short-term exposure. For the paint layer, the colour shifts after cleaning with poultices and cotton swabs impregnated with cleaning solutions were investigated. Degradation products present in the poultices and swabs were demonstrated by confirmatory tests.

The colour shifts show that all the pigments investigated react to some extent with the solutions. It is not clear from the experiments carried out whether the change is solely due to a chemical reaction or also to adsorption of water molecules to pigment particles. Experiments on the paint layer showed a real negative effect of all the complexing solutions used on pigments containing transition metal ions. The slightest shifts in the overall colour scheme, as the main measurable factor, occurred when 2% solutions of acidic diammonium citrate and neutral triammonium citrate were used.