

Lana Kekez
Zrinka Lujčić

Čišćenje slike Gospa od Karmela Antonija Grapinellija emulzijama na bazi Pemulena TR-2

Lana Kekez
Umjetnička akademija Sveučilišta u Splitu
Odsjek za konzervaciju-restauraciju
Split, Fausta Vrančića 17
lanakekez@yahoo.com

Zrinka Lujčić
Hrvatski restauratorski zavod
Restauratorski odjel Split
Split, Porinova 2
zlujic@h-r-z.hr

Stručni rad
Predan 20. 9. 2012.
UDK 75.025:75 Grapinelli, A.

SAŽETAK: Oltarna pala s prikazom Gospe od Karmela djelo je Antonija Grapinellija, venecijanskog slikara sredine 18. stoljeća. Uz opis zatečenog stanja i izvedenih konzervatorsko-restauratorskih zahvata, posebno je izdvojeno čišćenje slike od površinske nečistoće i laka te prijašnjih preslika. Metodologija čišćenja ističe se zbog primjene Pemulena TR-2, materijala primarno osmišljenog za primjenu u kozmetičkoj industriji. Inovativnost primjene navedenog polimernog emulgatora leži u jednostavnoj pripremi vodenih gelova i emulzija. Na konkretnoj problematici čišćenja slike Gospa od Karmela propituju se mogućnosti modificiranja djelovanja gelova i emulzija manipuliranjem pH-vrijednostima, kao i dodavanjem kelata i/ili tenzida. Primjena tog tipa emulzija otvara mogućnost čišćenja istovremenim djelovanjem vode, otapala, kelata, tenzida i fizikalne snage polimera, uz zadržavanje pH-vrijednosti u intervalu koji nije razoran za izvorni uljeni oslik.

Ključne riječi: Antonio Grapinelli, venecijansko slikarstvo, 18. stoljeće, Gospa od Karmela, Bobovišće, Brač, konzervatorsko-restauratorski radovi, Pemulen TR-2, emulzija, pH, kelati, tenzidi, benzil-alkohol

OLTARNA PALA BOGORODICA S DJETETOM, Ivanom Krstiteljem i dušama Čistilišta–Gospa od Karmela djelo je Antonija Grapinellija.¹ Pala dimenzija 195 × 115 cm datirana je u prvu polovicu 18. stoljeća–nakon 1733.² U splitsku radionicu Hrvatskog restauratorskog zavoda dopremljena je s palom *Pietà sa sv. Jurjem i Ivanom Krstiteljem*, nakon urušavanja krova župne crkve Sv. Jurja u Bobovišćima na otoku Braču. Pale su resile zidove sjevernog i južnog kraka crkve križnog tlocrta, a urušavanjem nisu izravno oštećene.³ (sl. 1, 2)

Zatečeno stanje umjetnine

Usprkos brojnim oštećenjima, slika je zatečena u relativno stabilnom stanju, bez podokvira, čavlima fiksirana za poledinsku konstrukciju od četiriju vertikalno postavljenih

dasaka. Sklop ukrasni okvir–slika–poledinska konstrukcija nije osiguravao zadovoljavajući stupanj napetosti platna pa je slika bila valovito deformirana. Nosilac slike je lano platno, neujednačenog i nešto rjeđeg tkanja, tkano ukrštenim (platnenim) vezom. Uz brojne deformacije i oštećenja, platno je bilo izrazito tamno i krto. Degradacija platna bila je najizrazitija u zoni likova Gospe i Djeteta. Oštećenja slikanog sloja, iako vrlo brojna, pojedinačno su bila malih dimenzija i zato nisu narušavala cjelovitost prikaza. Slikani sloj je bio iznimno nestabilan u zoni slike s prikazom Gospe i Djeteta, od Gospine glave pa približno do visine Gospina struka, gdje je visok stupanj degradacije platna uzrokovao slabljenje veze platna i slikanog sloja. Na ostatku površine slike, nestabilnosti u slikanom sloju bile su difuzno raspršene. Dio oštećenja slikanog sloja bio



1. Antonio Grapinelli, Bogorodica s Djetetom, Ivanom Krstiteljem i dušama čistilišta (Gospa od Karmela), druga četvrtina 18. stoljeća, Bobovišće (Brač), župna crkva Sv. Jurja, stanje prije konzervatorsko-restauratorskih radova 2011. godine (fototeka HRZ-a, snimio D. Gazde)

Antonio Gapinelli, Virgin with Child, John the Baptist and the Souls of Purgatory (Our Lady of Carmel), second quarter of the 18th century, Bobovišće (Brač), Parish Church of St. George, condition before the 2011 conservation and restoration works (Croatian Conservation Institute Photo Archive, photo by D. Gazde)

je rekonstruiran dvama različitim kitovima. Svijetložuti kit, fine ujednačene strukture i glatke površine, tek je mjestimično bio nanesen preko rubova slikanog sloja uz oštećenja. Kit zagasite oker boje i zrnate teksture bio je nanesen u debljim nanosima, često prekrivajući i original oko oštećenja. Tim je kitom na mjestima pojedinih oštećenja slika bila zalijepljena za daske postavljene s poledine slike. Brojni preslici su, osim na slikanom sloju, zatečeni i na dijelovima platna koje je nakon otpadanja oslika i osnove ostalo golo, a ondje gdje je propalo platno, čak i na daskama postavljenima s poledine slike. Dva su tipa preslika zatečena na površini slikanog sloja: lazurni preslici koji su se uklapali u izgled slikanog sloja, te debeli nanosi uljane boje koja je u znatnoj mjeri diskolorirala (sl. 1, 9). Debeli sloj površinske nečistoće s vremenom se čvrsto vezao za požutjeli lak u kojem je potvrđena prisutnost terpenskih smola, čineći sliku tamnom i teže čitljivom.

Kratak pregled konzervatorsko-restauratorskih postupaka

Nakon odvajanja slike od ukrasnog okvira, otprašivanjem i otopinom triamonijcitrata uklonjen je dio površinske nečistoće—one koja nije bila povezana sa slojem laka. Lice slike potom je zaštićeno japanskim papirom lijepljenim s razrijeđenim Plexolom B500. Slika je odvojena od dasaka postavljenih s poledine slike uklanjanjem brojnih čavala. Poledina platna je otprašena i očišćena tamponima vate s destiliranom vodom. Čišćenje je rađeno u malim zonama i prema shemi šahovske ploče, kako bi vlaženje platna bilo što ravnomjernije. Zbog prirode nestabilnosti slikanog sloja, najizraženije u središtu slike i jednoliko raspršene na ostatku površine, nužna je bila cjelovita stabilizacija uvođenjem konsolidanta s poledine. Konso-lidacija slikanog sloja s poledine provedena je otopinom zečjeg tutkala u destiliranoj vodi, uz dodatak govede žuči i melase.⁴ Nakon uklanjanja japanskog papira, lice slike je očišćeno od površinske nečistoće, laka te svih preslika i kitova. Slika je izravnata u komori za vlaženje, nakon čega su oštećenja platna rekonstruirana umecima lanenog platna, lijepljenima Polyamid Textil Schweisspulverom. Zbog izrazite krtosti izvornog platna, slika je podstavljena novim lanenim platnom slične gustoće i teksture tkanja. Kao ljepilo za podstavljanje korištena je Beva 371 te je slika napeta na novi podokvir. Za rekonstrukciju nedostajućih dijelova slikanog sloja upotrijebljena je tutkalno-kredna preparacija, obojena pigmentima, uz dodatak nekoliko kapi lanenog ulja. Podslik je izveden gvaš bojama, nakon čega je nanesen izolacijski sloj damar laka. Za retuš su korišteni pigmenti vezani Canada balzomom, nakon čega je nanesen završni sloj laka (sl. 7, 11). Na poledinu ukrasnog okvira fiksirana je kartonska poledinska zaštita.



2. Antonio Grapinelli, *Gospa od Karmela*, stanje 1973. godine (fototeka Konzervatorskog odjela u Splitu, snimio D. Domančić)
Antonio Grapinelli, Our Lady of Carmel, condition in 1973 (photo archive of the Conservation Department in Split, photo by D. Domančić)

Uklanjanje površinske nečistoće, laka i preslika

Na slici je zatečen sloj laka za koji je bio vezan sloj površinske nečistoće. Sliku je činio tamnom i teže čitljivom te prigušivao izvorni kolorit. Kao što je već spomenuto, sloj nečistoće koji nije bio povezan s lakom uklonjen je otopinom triamonijcitrata prije zaštite lica slike.

Preliminarnim probama uklanjanja preostale nečistoće utvrđeno je da se ona potpuno povezala sa slojem laka. Probe su provedene sljedećim sredstvima za uklanjanje površinske nečistoće: hladna i topla destilirana voda, goveda žuč, prirodna saliva, limunska kiselina koncentracija 1,25% i 2,5% te triamonijcitrata koncentracija 1,25% i 2,5%. Usporedno su izvedene i prve probe uklanjanja laka, i to acetonom, etanolom i amonij-hidroksidom. Najbolje rezultate dao je amonij-hidroksid koncentracije 0,8%, uz neizbježno mehaničko dočišćavanje zaostataka laka i nečistoće iz udubina slikanog sloja.



3. Materijali potrebni za pripremu Pemulen TR-2 gelova: Pemulen TR-2 u prahu, trietanolamin, 100 ml destilirane ili deionizirane vode, precizna digitalna vaga, posudica prikladna za pripremu gela (fototeka HRZ-a, snimila L. Kekez)

Materials for the preparation of Pemulen TR-2 gels: Pemulen TR-2 in powder form, triethanolamine, 100 ml of distilled or deionized water, accurate digital scales, a small pot for preparing the gel (Croatian Conservation Institute Photo Archive, photo by L. Kekez)

Kako tradicionalne metode uklanjanja površinske nečistoće i laka nisu dale zadovoljavajuće rezultate, pristup zahvatu u toj je točki preusmjeren na suvremeniji koncept čišćenja, temeljen na inovativnim metodama Richarda Wolbersa.⁵ Pritom treba istaknuti da će upravo ta praktična primjena Wolbersove metodologije na konkretnoj umjetnini, kao novog i dobrodošlog alata u našoj restauratorskoj sredini, biti u fokusu interesa ovog članka. U tekstu koji slijedi donosimo obrazloženje metodologije našeg rada, sustavnim postupnim modificiranjem formu-



4. Emulzija pripremljena od Pemulen TR-2 gela i benzil-alkohola (lijevo) i Pemulen TR-2 gel (desno). Dodatkom odgovarajućeg otapala prozirni gel poprima mliječno bijelu boju, karakterističnu za emulzije (fototeka HRZ-a, snimila L. Kekez)
Emulsion prepared from Pemulen TR-2 and benzyl-alcohol (left) and Pemulen TR-2 gel (right). Adding the right solution causes the transparent gel to turn milky white colour, which is characteristic of emulsions. (Croatian Conservation Institute Photo Archive, photo by L. Kekez)

lacija receptata do točke u kojoj je postignuta formulacija s optimalnim djelovanjem u ovom slučaju.

Nastavku probi prethodilo je mjerenje pH-vrijednosti površine slikanog sloja.⁶ Mjerenja su provedena na ukupno devet točaka, kojima su obuhvaćene različite zone površine slike, kao i boje oslika. pH-vrijednost površine slike bila je u rasponu od 5 do 7, što bi bilo neutralno do blago kiselo.⁷ Nakon mjerenja pH-vrijednosti površine slike, izvedene su probe čišćenja površinske nečistoće modificiranim otopinama limunske kiseline u destiliranoj vodi (tablica 1).⁸

Tablica 1 Gelovi na bazi limunske kiseline

Gel 1
1. 0,1 g limunske kiseline otopljeno je u 100 ml destilirane ili deionizirane vode. 2. Otopini je postupno dodavan trietanolamin, uz kontrolu pH-metrom, dok nije postignut pH 6. 3. Otopini je dodano 0,5 g Tritona X100 (može i Triton XL-80N). 4. Otopini je dodano 3% benzil-alkohola (od ukupne mase navedenih sastojaka). 5. Uz miješanje je dodavana Tylose MH300 dok se nije postigla zadovoljavajuća gustoća. gela.
Gel 2
1. 0,5 g limunske kiseline otopljeno je u 100 ml destilirane ili deionizirane vode. 2. Otopini je postupno dodavan trietanolamin, uz kontrolu pH-metrom, dok nije postignut pH 6. 3. Otopini je dodano 0,5 g Tritona X100 (može i Triton XL-80N). 4. Otopini je dodano 3% benzil-alkohola (od ukupne mase navedenih sastojaka). 5. Uz miješanje je dodavana Tylose MH300 dok se nije postigla zadovoljavajuća gustoća.

Gel 1 (tablica 1) je dosta dobro uklanjao površinsku nečistoću, ali uz nešto jače mehaničko djelovanje finim kistom. S ciljem reduciranja mehaničkog djelovanja, pripremljen je Gel 2 (tablica 1), identičnog sastava i načina pripreme, ali s povećanim udjelom limunske kiseline: 0,5 umjesto dotadašnjih 0,1 g na 100 ml. Gel je, od svih dotad testiranih metoda čišćenja, dao najbolje rezultate. Površinska nečistoća se uklanjala relativno lako, uz minimalno djelovanje finim kistom. Nanošenje gela je po potrebi ponavljano. Površina je ispirana vodom, a nakon sušenja i Shellsolom T. Opisani Gel 2 (tablica 1) davao je

znatno bolje rezultate nego otopina amonij-hidroksida koncentracije 0,8%, koja je među probama klasičnih otapala bila najuspješnija.

Uklanjanje površinske nečistoće i laka emulzijama na bazi Pemulena TR-2

Za posljednji niz probi čišćenja korišten je materijal tržišnog naziva Pemulen TR-2.⁹

Pripremljena su dva osnovna gela na bazi Pemulena TR-2 (sl. 3), pH-vrijednosti 6 i 8 (tablica 2).

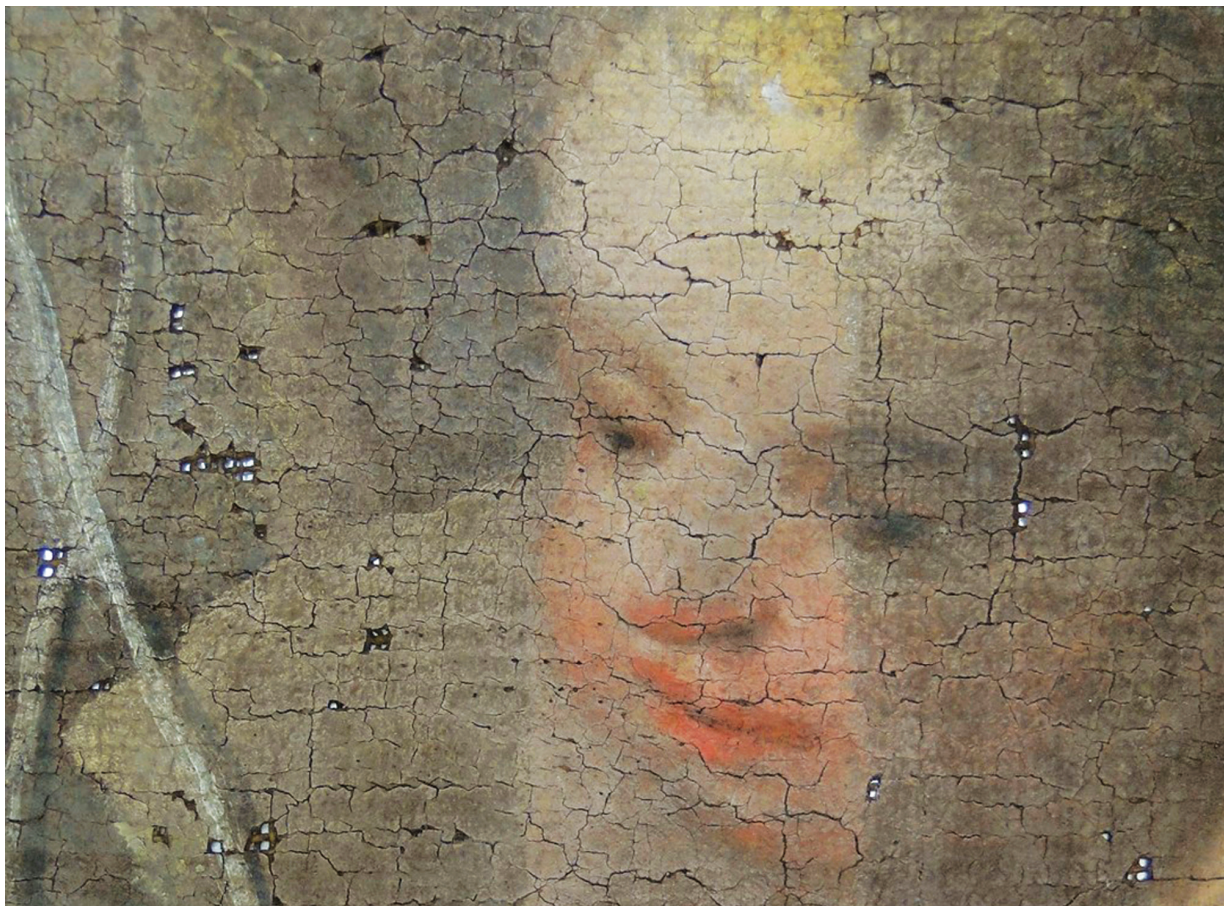
Tablica 2 Recepti za pripremu osnovnih gelova na bazi Pemulena TR-2

Gel pH 6	Gel pH 8
100 ml destilirane ili deionizirane vode 1 ml trietanolamina 1 g Pemulena TR-2	100 ml destilirane vode ili deionizirane vode 4 ml trietanolamina 1 g Pemulena TR-2
Način pripreme gelova na bazi Pemulena TR-2 (isti je, neovisno o pH-vrijednosti gela)	
1. U čašicu se ulije 100 ml vode (za pripremu su praktičnije plastične čašice s poklopcem koje se mogu kupiti u ljekarni). 2. U vodi se otopi zadana količina trietanolamina. 3. Vodi se doda 1 g praha Pemulena TR-2, bočica se zatvori i snažno protrese. Gel će se nakon mućkanja tek djelomično formirati, sa zaostalim micelama praha Pemulena TR-2. Gel treba ostaviti da miruje nekoliko sati ili jedan dan. Stajanjem će se, bez dodatnog mućkanja, formirati u potpuno homogeni i prozirni gusti gel.	

Gelovi od čistog Pemulena TR-2, koji nisu sadržavali nikakve dodatke osim trietanolamina kojim je pH prvog gela namješten na 6, a pH drugog gela na 8, djelomično su uklanjali površinsku nečistoću.¹⁰ Gel pH 8 davao je nešto bolje rezultate. Ipak je bilo nužno daljnje modificiranje gelova da bi se dobili željeni rezultati.¹¹ Gelu Pemulen TR-2/pH 6 dodana je otopina sastava: 0,1 g limunske kiseline otopljene u 100 ml destilirane vode, kojoj je dodatkom trietanolamina pH namješten na 6¹² i potom je dodano 0,5 g Tritona X100. Pripremljena su tri uzorka gela, s dodatkom 5, 10 i 20 % (m/m) navedene otopine limunske kiseline¹³ (tablica 3, gelovi 2a, 2b i 2c). Sva tri uzorka gela dala su bolje rezultate od samog gela Pemulen TR-2, kao i od svih prije testiranih metoda čišćenja. Ali bez obzira na povećanje udjela otopine limunske kiseline, rezultati čišćenja i dalje nisu bili zadovoljavajući. Nakupine tvrdokorne površinske nečistoće i dalje su zaostajale na površini laka.

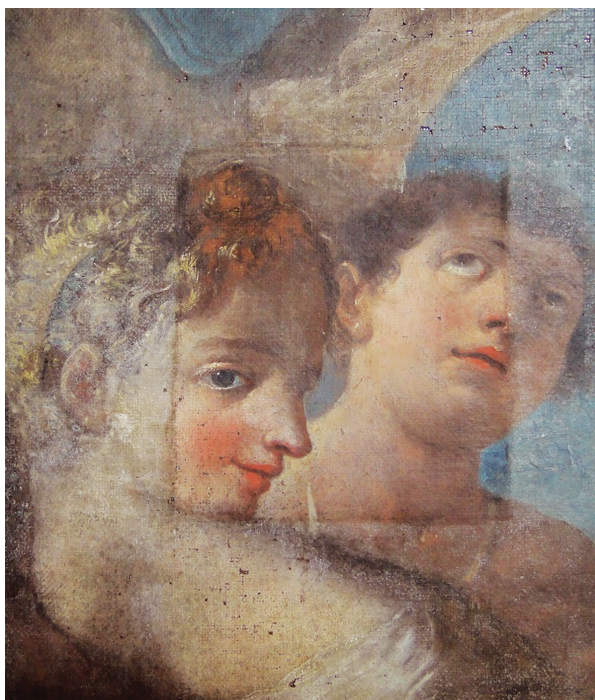
Budući da ni jedna dosadašnja proba nije dala potpuno zadovoljavajući rezultat, odlučeno je da se slika čisti na drugačiji način. Umjesto dosadašnjeg nastojanja da se površinska nečistoća ukloni odvojeno od laka, za novi cilj je postavljeno osmišljavanje metode temeljene na Pemulenu TR-2, koja će omogućiti istovremeno uklanjanje površinske

nečistoće i laka. Tako je težište probi prebačeno s gelova na emulzije pripremljene dodavanjem benzil-alkohola gelovima na bazi Pemulena TR-2 (sl. 4). Gelu Pemulen TR-2/pH 6 dodano je 5%, odnosno 10% benzil-alkohola (m/m) (tablica 3, emulzije 3a i 3b), čime su formirane emulzije.¹⁴ Obje su emulzije dale nešto bolje rezultate, naročito emulzija s dodatkom 10% benzil-alkohola. Reaktivirale su lak i omogućavale njegovo lako uklanjanje, zajedno s površinskom nečistoćom. Manje nakupine laka i nečistoće ipak su zaostajale na površini slikanog sloja. Posljednji korak u modificiranju gela Pemulen TR-2 bilo je kombiniranje djelovanja samog polimera, otapala i kelata pri pH 6, vrijednosti sigurnoj za slikani sloj. Gelu Pemulen TR-2/pH 6 dodano je 10% (m/m) benzil-alkohola. Tako pripremljenoj emulziji dodano je 5, odnosno 10% otopine sastava: 0,1 g limunske kiseline otopljene u 100 ml destilirane vode, s dodatkom trietanolamina do postizanja pH otopine 6 i 0,5 g Tritona X100 (tablica 3, emulzije 4a i 4b). Najbolje rezultate dala je emulzija 4b (tablica 3), s dodatkom 10% benzil-alkohola i 10% spomenute otopine limunske kiseline. Tom su emulzijom s površine slikanog sloja potpuno i bez zaostataka uklonjeni površinska nečistoća i lak (sl. 5, 6).



5. Detalj slike tijekom uklanjanja površinske nečistoće i laka (fototeka HRZ-a, snimila L. Kekez)

Detail of the painting during the removal of surface impurities and varnish (Croatian Conservation Institute Photo Archive, photo by L. Kekez)



6. Detalj s prikazom arkandela Mihovila tijekom uklanjanja površinske nečistoće i laka (fototeka HRZ-a, snimila L. Kekez)

Detail depicting the Archangel Michael, during the removal of surface impurities and varnish (Croatian Conservation Institute Photo Archive, photo by L. Kekez)



7. Detalj s prikazom arkandela Mihovila nakon konzervatorsko-restauratorskih radova (fototeka HRZ-a, snimio D. Gazde)

Detail depicting the Archangel Michael, after conservation and restoration works (Croatian Conservation Institute Photo Archive, photo by D. Gazde)

Tablica 3 Pregled redoslijeda testiranja gelova za uklanjanje površinske nečistoće i emulzija za istovremeno uklanjanje površinske nečistoće i laka, na bazi Pemulena TR-2

Gelovi	1a	Gel Pemulen TR-2, pH 6
	1b	Gel Pemulen TR-2, pH 8
	2a	Gel Pemulen TR-2/pH 6 + 5% (m/m) otopine limunske kiseline*
	2b	Gel Pemulen TR-2/pH 6 + 10% (m/m) otopine limunske kiseline*
	2c	Gel Pemulen TR-2/pH 6 + 20% (m/m) otopine limunske kiseline*
Emulzije	3a	Gel Pemulen TR-2/pH 6 + 5% (m/m) benzil-alkohola
	3b	Gel Pemulen TR-2/pH 6 + 10% (m/m) benzil-alkohola
	4a	Gel Pemulen TR-2/pH 6 + 10% (m/m) benzil-alkohola + 5% (m/m) otopine limunske kiseline*
	4b	Gel Pemulen TR-2/pH 6 + 10% (m/m) benzil-alkohola + 10% (m/m) otopine limunske kiseline*
Otopina limunske kiseline*		
1. 0,1 g limunske kiseline otopljen je u 100 ml destilirane ili deionizirane vode. 2. Otopini je postepeno dodavan trietanolamin, uz kontrolu pH metrom, sve dok nije postignut pH 6. 3. Otopini je dodano 0,5 g Tritona X100 (može i Triton XL-80N).		

Uklanjanje preslika iz prijašnjih zahvata emulzijama na bazi Pemulena tr-2

Emulzija 4b (tablica 3) upotrijebljena je za uklanjanje površinske nečistoće i laka. Njihovim uklanjanjem postalo je vidljivo da su na slikanom sloju prisutni preslici iz prijašnjih zahvata. Za uklanjanje preslika pripremljena

je emulzija od gela Pemulen TR-2/pH8, s dodatkom 20% (m/m) benzil-alkohola i 20% (m/m) otopine sastava: 0,1 g limunske kiseline otopljene u 100 ml destilirane vode, s dodatkom trietanolamina do postizanja pH otopine 6 i 0,5 g Tritona X100. Tako pripremljena emulzija 5 (tablica 4) uspješno je uklanjala lazurne preslike na slikanom sloju.

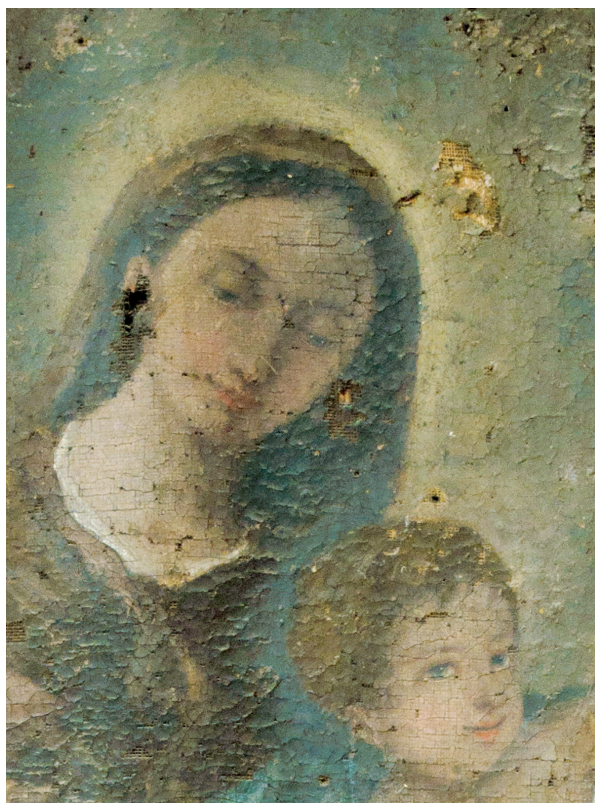
Tablica 4 Emulzije na bazi gela Pemulen TR-2/pH 8, korištene za uklanjanje preslika

Emulzija 5 korištena za uklanjanje lazurnih preslika
Gel Pemulen TR-2/pH 8 + 20% (m/m) benzil-alkohola + 20% (m/m) otopine limunske kiseline* (tablica 3)
Emulzija 6 korištena za uklanjanje preslika na nebu oko Gospine glave
(gel Pemulen TR-2/pH 8) : (1% otopina EDTA u destiliranoj vodi) = 1 : 1 + 20% (m/m) benzil-alkohola



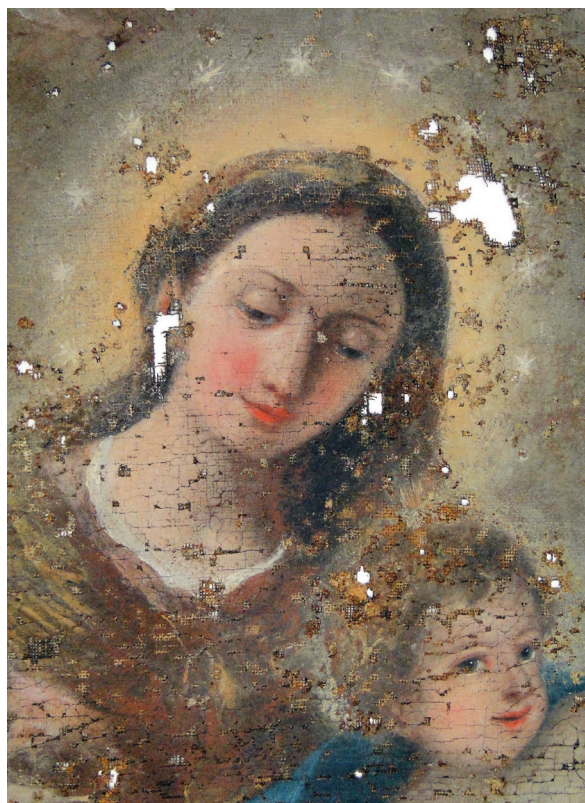
8. Shematski prikaz slike izrađen nakon čišćenja – žuta boja označava površine koje su u prvom zahvatu na slici lazurno preslikane, zelena boja označava kitove kojima su u ranijim zahvatima zapunjena oštećenja platna i slikanog sloja, crvena boja označava nedostajuće dijelove platnenog nosioca, plava boja označava oštećenja platnenog nosioca nastala zabijanjem čavala uz rubove slike (dokumentacija HRZ-a, crtež izradila L. Kekez)

Schematic drawing of the painting made after the cleaning – the yellow marks the surfaces overpainted with glaze in the first treatment, the green marks the putty-filled injuries of the canvas and the paint layer in the earlier treatments, the red marks the missing parts of the canvas support, the blue marks the injuries of the canvas support caused by sticking nails along the edges of the painting (Croatian Conservation Institute documentation, drawing by L. Kekez)



9. Detalj s prikazom Bogorodice i Djeteta, prije čišćenja (fototeka HRZ-a, snimio D. Gazde)

Detail depicting the Virgin and Child, before the cleaning (Croatian Conservation Institute Photo Archive, photo by D. Gazde)



10. Detalj s prikazom Bogorodice i Djeteta nakon uklanjanja površinske nečistoće, laka, i preslika. Vidljiv je izvorni prsten zvjezdica uokolo Gospine glave (fototeka HRZ-a, snimila L. Kekez)

Detail of the painting during the removal of surface impurities, varnish and overpaint. Visible is the original circle of stars around the Virgin's head. (Croatian Conservation Institute Photo Archive, photo by L. Kekez)

Zeleno-žuti preslik na nebu oko Gospine glave, nanesen u izrazito debelom sloju, emulzija 5 (tablica 4) uklanjala je tek djelomično i iznimno sporo. Za uklanjanje tog preslika pripremljena je emulzija višeg pH i s dodatkom jačeg kelata. Gelu Pemulen TR-2/pH 8 dodana je jednaka količina otopine EDTA u destiliranoj vodi, koncentracije 1% i 20% (m/m) benzil-alkohola (tablica 4, emulzija 6). Formirana emulzija imala je pH u rasponu 9–9,5. Emulzija 6 uklanjala je većinu preslika, bez oštećivanja originala. Manji zaostaci preslika, koje nije bilo moguće ukloniti emulzijom, uklonjeni su skalpelom. Sa spomenute zone neba oko Gospine glave uklonjena su dva preslika: kronološki raniji preslik s plavim tonom neba i doslikanim novim prstenom zvjezdica oko Gospine glave, te kronološki kasniji preslik s debelim slojem žuto-zelene uljane boje. Uklanjanjem svih preslika otkriven je fini plavo-sivi ton neba s izvornim prstenom zvjezdica oko Gospine glave (sl. 10). Također su, uklanjanjem svih preslika, postale jasno vidljive zone slikanog sloja prečišćene u prethodnim zahvatima.

Zaključci o preslicima zatečenima na slici

Analizom slikanog sloja tijekom čišćenja, još je jedanput potvrđena pretpostavka o dva različita i vremenski znatno udaljena zahvata na slici. Crno-bijela snimka iz 1973. svjedoči da su oba zahvata izvedena prije te godine jer se na fotografiji jasno uočavaju sva oštećenja zatečena na slici prije početka zahvata 2011. (sl. 2).

U prvom zahvatu, na slici je tijekom čišćenja došlo do ispiranja veziva i pigmenata iz slikanog sloja. Oštećenja u platnu i slikanom sloju tada su kitirana svjetlije žutim kitom, homogene strukture, a znatan dio površine je lazurno preslikan (sl. 8). Preslici su pratili izvorne forme te su bili toliko prozračni i bliski izvornom tonalitету slike da su bili teže uočljivi. Može se reći da je njima slika bila samo „osvježena“, s ciljem prikrivanja oštećenja slikanoga sloja nastalih tijekom čišćenja. Iznimka je bila zona neba koja je potpuno preslikana plavom uljanom bojom, prekrivajući tako izvorni prsten zvjezdica oko Gospine glave. Na približno istom mjestu doslikan je novi, sličan prsten zvjezdica, nešto manjeg radijusa od izvornog. Općeniti dojam o tom zahvatu je da je bio izveden uz poštivanje izvornog izgleda slike i autorove tehnike slikanja.

U drugom zahvatu sva su oštećenja zapunjena oker žutim kitom zrnate teksture. Kit je nanesen u debelom sloju, često i preko površine izvornog slikanog sloja oko oštećenja. Taj kit je prevladavao u najoštećenijoj zoni slike s likom Gospe i Djeteta, a zapunjavao je sva manja i veća oštećenja platna i slikanog sloja. Njime je na više mjesta slika bila zalijepljena za daske postavljene s poledine slike. Sve su kitirane površine retuširane pastoznim nanosima uljane boje, koja tonski nije bila potpuno bliska originalu. Nanosi boje su u znatnoj mjeri prekrivali okolni neoštećeni izvorni slikani sloj. Zona neba ponovo je preslikana, i to debelim, pastoznim slojem uljane boje. Preslikan je i prsten zvjezdica doslikan u prvom zahvatu, ali novi prsten nije ponovo naslikan. Na cijelu površinu slike tada je nanesen debeli sloj laka. Općeniti dojam o tom zahvatu jest da je izveden dosta nemarno, površno i nevješto, bez dubljeg analiziranja, razumijevanja i poštivanja vrijednosti djela.

Zaključak

Inovativnost primjene polimernog emulgatora Pemulena TR-2 u čišćenju slika očituje se u više aspekata. Djelovanjem vode i fizikalne snage polimera, gelom je bilo moguće uklanjanje određenih tipova površinske nečistoće.

Gel omogućava jednostavnu i brzu pripremu stabilnih emulzija „ulja u vodi“, dodatkom otapala koje se ne miješa s vodom, a bez potrebe dodavanja sapuna ili tenzida. Djelovanje emulzije moguće je, kao i djelovanje samog gela, dodatno modificirati namještanjem pH-vrijednosti te dodavanjem kelata i/ili tenzida. Čišćenje gelom, odnosno emulzijom, osigurava zadržavanje svih aktivnih sastojaka na površini slikanog sloja. Rad je jednostavan,

a uklanjanjem gela s površine trenutačno prestaje svako djelovanje. Čišćenje emulzijama omogućava istovremeno djelovanje vode, otapala, kelata, tenzida i fizikalne snage polimera, uz zadržavanje pH-vrijednosti u području koje nije razorno za slikani sloj. Takvo kombinirano djelovanje više mehanizama čišćenja pruža priliku za smanjenje udjela otapala u masi emulzije na samo 5%. U kombinaciji s fizikalnom snagom polimera, već taj minimalni udio otapala postaje dovoljan kod uklanjanja recentnih terpenskih smola, za što se uobičajeno koriste polarna organska otapala, poput acetona ili etanola, u tekućem stanju ili u formi gela. Maksimalno preporučeni udio otapala u tom tipu emulzija ne prelazi 20% u odnosu na masu gela. Emulzije s tako visokim udjelom otapala primjenu pronalaze u složenijim problemima čišćenja, kada se može pribjeći i podizanju pH-vrijednosti emulzije do 9–9,5. U takvim slučajevima nužan je dodatan oprez kako ne bi došlo do oštećivanja slikanog sloja. Ne manje važno, primjena opisanih emulzija omogućava djelovanje na širi interval polarnosti, nego što je slučaj pri čišćenju samim otapalima. Tako će pri nejednolikim razinama polarnosti u jedinstvenom sloju polimernog materijala, do kojih dolazi starenjem, voda otapati najpolarnije dijelove, dok će otapalo niže polarnosti djelovati na manje polarne zone sloja polimera.

Sve opisane karakteristike navedenog tipa emulzija omogućile su jednostavno, sustavno i kontrolirano čišćenje slike *Gospa od Karmela*, ukazavši ponovno na nužnost kontinuiranog implementiranja novih materijala i metoda u svakodnevnu konzervatorsko-restauratorsku praksu. ■

Bilješke

1 Radoslav Tomić atribuirao je oltarnu palu Antoniju Grapinelliju usporedbama s drugim potpisanim djelima. Antonio Grapinelli (vijesti od 1736./1738. do 1765.), venecijanski je slikar sredine 18. stoljeća. Do danas je poznat samo jedan relevantan podatak iz njegova životopisa: bio je upisan u Bratovštinu slikara u Veneciji 1761. Do sada mu, međutim, nisu atribuirane slike u Veneciji ili široj okolici. Očiti su pak utjecaji mletačkih slikara toga vremena na njegov opus. Grapinellijeve kompozicije uglavnom su pretrpane likovima i pojedinostima, sa zanimljivim svjetlosnim rješenjima i slikanjem draperije. Do sada mu je u Hrvatskoj atribuirano četrnaest slika. Više u: RADOSLAV TOMIĆ, Oltarne slike Antonija Grapinellija u Dalmaciji, u: *Radovi Instituta za povijest umjetnosti*, 26, 2002., 88–97.; RADOSLAV TOMIĆ, Dopune slikarstvu u Dalmaciji (Baldassare D'Anna, Antonio Belluci, Antonio Grapinelli, Giovanni Battista Augusti Pitteri, Giovanni Carlo Bevilacqua), u: *Radovi Instituta za povijest umjetnosti*, 29, 2005., 175–177.; <http://bib.irb.hr/prikazi-rad?rad=496112> (27. rujna 2011.).

2 RADOSLAV TOMIĆ, 2002., (bilj. 1), 89.

3 Voditelj zahvata bila je Zrinka Lujić, konzervatorica-restauratorica. Lana Kekez je u zahvatu sudjelovala kao suradnica konzervatora-restauratora, od siječnja do studenoga 2011., a u sklopu programa stručnog osposobljavanja za rad bez zasnivanja radnog odnosa koji je realiziran suradnjom Hrvatskog restauratorskog zavoda i Hrvatskog zavoda za zapošljavanje.

4 Za konsolidaciju slikanog sloja s poledine korišteni su materijali koji ulaze u sastav firentinske *collete per fermatura*–ljepila za konsolidaciju slike s poledine, koja pripada tradicionalnim metodama u praksi talijanskih restauratora.

5 Čišćenje slike koincidiralo je s radionicom Richarda Wolbersa „Nove metode čišćenja slika“, koja je u lipnju 2011. održana u Muzeju suvremene umjetnosti u Zagrebu. Sudjelovanje u radionici i upoznavanje praktične primjene najnovijih materijala i metoda u čišćenju slika, omogućilo je primjenu istih u čišćenju slike *Gospa od Karmela*.



11. Slika nakon dovršenih konzervatorsko-restauratorskih radova (fototeka HRZ-a, snimio Davor Gazde)
The painting after conservation and restoration works (Croatian Conservation Institute Photo Archive, photo by Davor Gazde)

6 Mjerenje je obavljeno indikator-papirima. Kap destilirane vode stavlja se na površinu slike. Nakon jedne minute njome se navlaži indikator-papir i očita se rezultat. Dobiveni rezultati potvrđeni su kasnijim ponavljanjem mjerenja elektroničkim pH-metrom Horiba B-212.

7 Izmjereni raspon pH-vrijednosti bio je očekivan s obzirom na starost slike. R. Wolbers savjetuje čišćenje sredstvima čiji je pH u rasponu od 5,5 do 8,5. U tom intervalu bubrenje ulja je minimalno. Za optimalne rezultate čišćenja, pH primijenjenog sredstva može biti nešto viši od onog slikanog sloja, ali ne smije prijeći vrijednost od 8–8,5. Iznimno se pH povisuje iznad navedenih vrijednosti, npr. pri uklanjanju složenijih lakova i preslika.

8 Gelovi su pripremljeni prema recepturama R. Wolbersa na radionici „Nove metode čišćenja slika“, 2011., (bilj. 6).

9 Pemulen TR-2 pripada novoj generaciji inovativnih polimernih materijala izvorno osmišljenih za potrebe kozmetičke industrije. Primjenu u restauraciji osmislio je R. Wolbers. Prema sastavu kopolimer poliakrilne kiseline slične Carbopolu, umrežene dugolančanim metakrilatom, Pemulen TR-2 kao polimerni emulgator uspješno i jednostavno formira emulzije „ulja u vodi“. U sastavu polimera, metakrilat se ponaša kao lipofilni dio, a akrilna kiselina kao hidrofilni. Upravo prisutnost komponenata s različitim afinitetima daje Pemulenu TR-2 sposobnost formiranja emulzija „ulja u vodi“ bez dodatka sapuna ili tenzida. Neionski tenzidi formiraju makroemulzije ulja u vodi okružujući čestice ulja, za što je potrebna koncentracija tenzida i do 30%. Polimerni emulgator Pemulen TR-2 djeluje tako da vezuje čestice ulja na lipofilni dio polimernog lanca, a emulziju može graditi već pri koncentraciji od 0,4%. Gelovi pripremljeni Pemulenom TR-2 su najviskozniji u rasponu pH od 5 do 9. Više u: <http://pemulentr2.pbworks.com/w/page/15636419/Pemulen%20TR2> (14. rujna 2012.); <http://www.lubrizol.com/PersonalCare/Products/Pemulen/Pemulentr2.html> (16. rujna 2012.).

10 Vrijednosti pH navedenih gelova su unutar intervala u kojem neće doći do znatnijeg bubrenja uljane boje (R. Wolbers preporučuje čišćenje uljanih oslika otopinama čiji je pH u rasponu od 5,5 do 8,5). Pri radu, prednost se uvijek daje gelu pH-vrijednosti 6, a ako njegovo djelovanje nije zadovoljavajuće, pristupa se testiranju djelovanja gela pH-vrijednosti 8. Gel se uvijek nanosi na male površine. Pogodno je korištenje finog kista za retuš, skraćenih dlaka. Što se dlake kista više skrate, jače će biti njegovo abrazivno djelovanje na površinu. Nakon nanošenja, gel se lagano protrlja kistom i potom ukloni vatenim tamponom. Povr-

šina se ostavi da se osuši. Ako je nakon sušenja ljepljiva na dodir, površina se ispere vodom i ostavi da se osuši. Ako je površina nakon sušenja i dalje ljepljiva na dodir, ispiranje se ponavlja Shellsolom T. Princip rada i ispiranja površine jednak je neovisno o pH-vrijednosti gela i/ili o eventualnim dodacima kojima se može modificirati njegovo djelovanje. Princip rada jednak je i za emulzije pripremljene dodavanjem otapala koja se ne miješaju s vodom u gel Pemulen TR-2.

11 Već se sam gel Pemulen TR-2 može upotrijebiti za uklanjanje površinske nečistoće. To mu svojstvo omogućava istovremeno djelovanje vode i polimera koji mehanički „podiže“ nečistoću s površine.

12 Za mjerenje pH-vrijednosti otopine korišten je elektronički pH-metar Horiba B-212. Isti je pH-metar korišten za sva daljnja mjerenja pH-vrijednosti pripremljenih otopina. Navedeni je pH-metar moguće primijeniti samo za određivanje pH-otopina, ne i gelova/emulzija.

13 Dva su moguća načina modificiranja gela Pemulen TR-2. Jedan je način primijenjen u čišćenju slike *Gospa od Karmela*, a to je dodavanje otopine koja sadrži kelat i/ili tenzid u prethodno pripremljen gel Pemulen TR-2. Otopina i gel moraju imati isti pH. Drugi način je da se za pripremu gela Pemulen TR-2 upotrijebi voda kojoj je prethodno dodan kelat i/ili tenzid i kojoj je pH namješten na 6 ili 8. Tako namješten pH vode mora biti jednak pH-vrijednosti gela za čiju će se pripremu ta voda koristiti.

14 Za formiranje emulzije nužno je gelu na bazi Pemulena TR-2 dodati neko od otapala koja se ne miješaju s vodom (npr. benzil-alkohol, toluen, ksilen, Shellsol T). Inače prozirni gel Pemulen TR-2 tim procesom poprima mliječnobijelu boju. Gelu se može dodati i kombinacija više otapala, ali ukupna masa dodanih otapala ne smije prelaziti 20% od mase samog gela (minimalni maseni udio otapala nužan za formiranje emulzije je 5%). Formiranje emulzije je vrlo jednostavno: dovoljno je mješavinu gela i otapala energično protresti dok se otapalo potpuno ne rasprši u gelu, a emulzija ne poprimi mliječnobijelu boju. Rad s takvim tipom emulzija vrlo je jednostavan i istovjetan radu s gelovima Pemulen TR-2 (vidi bilješku 9). Prednost je navedenog tipa emulzija mogućnost istovremenog djelovanja polimera, vode, otapala, kelata i tenzida, uz kontrolu pH-vrijednosti emulzije. Ta karakteristika osigurava jednostavno uklanjanje čak i onih slojeva čiji raspon polarosti otežava njihovo uklanjanje klasičnim metodama uz primjenu otapala.

Summary

Lana Kekez, Zrinka Lujčić

CLEANING THE "OUR LADY OF CARMEL" BY ANTONIO GRAPINELLI WITH PEMULEN TR-2-BASED EMULSIONS

An altarpiece depicting *Our Lady of Carmel* is a work of Antonio Grapinelli, an 18th-century Venetian painter. It was brought to the Croatian Conservation Institute workshop after the roof had collapsed off the Parish Church of St. George in Bobovišće on the island of Brač, causing no direct damage to the painting.

On the painting, traces of two earlier treatments were present, executed at two different times and using different methods, altering its original look. In the first treatment, while cleaning the painting, the binders and the pigments were washed off the paint layer. Homogeneous lighter yellow putty was then applied to the damaged parts of the canvas and the paint layer. A considerable portion of the surface was overpainted with glaze, following the original forms and tonality of the painting, as an attempt to hide the damage done to the paint layer during the cleaning. An exception to this was the zone of the sky which was entirely overpainted in blue oil colour, thereby concealing the original circle of stars around the Virgin's head. A new, similar ring of stars was painted in approximately the same spot, but somewhat smaller in radius than the original one. The general impression of this treatment is that it was largely executed by respecting the original look of the painting and the author's painting technique. In the second treatment, all injuries were filled in with grainy structure, ochre-yellow putty. The putty was applied in a thick coat, often even on top of the surface of the original paint layer around the damaged areas, filling in all smaller and larger injuries of the canvas and the paint layer. The putty glued the painting to the back panel in several places. All puttied surfaces were retouched in pastose coats of oil paint, whose tone was out of tune with the original. The zone of the sky was once again overpainted, this time in a thick, pastose coat of oil paint. A thick coat of varnish was then applied over the entire surface of the painting. The general impression of this treatment is that it was executed carelessly, superficially

and with little skill, lacking the understanding and the respect for the value of the artwork.

As time went by, a considerable amount of surface dirt had attached to the varnish layer. Their adhesion made it impossible to remove the dirt with the usual cleaning methods, while at the same time it prevented the possibility of removing the varnish without endangering the paint layer. This paper therefore brings an account of how the painting was cleaned from surface impurities, varnish and a part of the overpaint. It details the application of Pemulen TR-2, a material primarily designated for the use in cosmetic industry. The innovativeness in the use of this polymer emulsifier lies in the simplicity of preparation of the water gels and emulsions. As exemplified by the cleaning of the *Our Lady of Carmel* painting, questions are raised about the possibilities of modifying the workings of gels and emulsions by manipulating pH values, as well as adding chelates and/or tensides. The type of emulsion described here made it possible for the painting to be cleaned by synchronized workings of water, solvents, chelates, tensides and the physical strength of polymers, while at the same time keeping pH values within a range that poses no threat to the original oil painting. The text brings an overview of the cleaning trials performed using solvents, gels and emulsions, along with the instructions for preparing and applying the recipes used. The cleaning treatments using Pemulen TR-2-based emulsions enabled a simple, gradual and controlled removal of impurities and old varnish coats from the *Our Lady of Carmel* painting, pointing once more to the necessity of continually introducing new materials and methods into the practice of conservation and restoration.

KEYWORDS: Antonio Grapinelli, Venetian painting, 18th century, *Our Lady of Carmel*, Bobovišće, Brač, conservation and restoration works, Pemulen TR-2, emulsion, pH, chelates, tensides, benzyl-alcohol

