

Robert Rogal, Anna Żychska

Zakład Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej

Wydział Sztuk Pięknych

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Nanotechnologia – perspektywy i osiągnięcia w badaniach i konserwacji dzieł sztuki

Jedną z najbardziej dynamicznie rozwijających się gałęzi nauki i techniki jest obecnie nanotechnologia – interdyscyplinarna dziedzina zajmująca się projektowaniem, tworzeniem i wprowadzaniem do użytku struktur i materiałów o bardzo małej wielkości¹. Odkrywczość i potencjał nanotechnologii w dużej mierze wynikają z wykorzystywania osiągnięć różnych dziedzin, takich jak fizyka, chemia, biologia, elektronika, materiałoznawstwo. Ze względu na bardzo małe rozmiary nanoobiekty mogą mieć wyjątkowe właściwości i zastosowania oraz mają szansę w rewolucyjny sposób wpłynąć na nasze życie. Ich przyszłość wiązana jest m.in. z transmisją energii elektrycznej, budową elementów konstrukcyjnych i ochroną środowiska. Wielkie nadzieje w nanotechnologii pokłada medycyna, a od kilkunastu lat podejmowane są również próby zastosowania nanomateriałów w konserwacji dzieł sztuki.

Początki nanaotechnologii sięgają 1959 roku, kiedy amerykański fizyk Richard Feynman jako pierwszy uznał, że możliwe jest manipulowanie i kontrola nad bardzo małymi obiektami, pozwalające na zmianę atomowej struktury materii i syntetyzowanie zupełnie nowych obiektów o odmiennych właściwościach. Postawiona teza zapoczątkowała rozwój nowej nauki

¹ G. Cao Y. Wang, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*, New Jersey 2011, s. 1.

i wyodrębnienie jej dwóch głównych kierunków: nanomineralogii i nanotechnologii. Pierwsza opiera się na obserwacji minerałów, druga – zajmuje się manipulowaniem atomami i cząsteczkami przez człowieka².

Geneza nazwy *nanotechnologia* wywodzi się od greckiego słowa *nanos* (gr.: „mały”, „karłowaty”)³ i *nanometr* – jednostki miary stanowiącej jedną miliardową (10^{-9}) metra, czyli 10 angstromów, która w przybliżeniu odpowiada długości dziesięciu ustawionych obok siebie atomów wodoru. Nanocząstki, z których zbudowane są nanomateriały, są więc strukturami pośrednimi między cząsteczkami a makroskopowymi obiektami. Mogą istnieć samodzielnie, zazwyczaj jednak łączą się w agregaty⁴ lub aglomeraty⁵. W całej objętości materiału nanocząstki mają zdolność występowania w różnym stopniu uporządkowania materii – jako ciała krystaliczne, amorficzne lub szkliste. W stanie krystalicznym mogą przybierać formę monokryształów lub być zbudowane z kryształów przypadkowo rozmieszczonych, a struktura krystaliczna nanocząstek nie musi być identyczna ze strukturą cząstek o większych rozmiarach⁶.

Według Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej (ISO) nanomateriałami nazywa się obiekty złożone z cząstek mieszczących się w tzw. nanoskali, obejmującej zakres od około 1nm do 100 nm. Organizacja ta nanomateriałem nazywa „materiał, którego jeden z wymiarów zewnętrznych nie przekracza nanoskali lub którego struktura lub struktura powierzchni-

² A. M. Grafender, *Nanomineralogia – rewolucja w dziedzicznie ochrony środowiska*, „EkoTechnika”, 3–4, 43, 2007, s. 2.

³ M. Jarosz, A. Krakowiak, *Słownik wyrazów obcych*, Wrocław 2002, s. 386.

⁴ Zgodnie z Dziennikiem Urzędowym Unii Europejskiej, L 275/38, 20.10.2011, agregatem nazywamy obiekt zawierający silnie powiązane lub stopione cząstki (drobiny materii o określonych granicach fizycznych), [Online]. Protokół dostępu: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:275:0038:0040:PL:PDF>, [20.04.2012].

⁵ Zgodnie z Dziennikiem Urzędowym Unii Europejskiej, L 275/38, 20.10.2011, aglomeratem nazywamy zbiór słabo powiązanych cząstek lub agregatów, w którym ostateczna wielkość powierzchni zewnętrznej jest zbliżona do sumy powierzchni poszczególnych składników, [Online]. Protokół dostępu: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:275:0038:0040:PL:PDF>, [20.04.2012].

⁶ R. W. Kelsall, I. W. Hamley, et al. (reds.), *Nanotechnologia*, Warszawa 2008, s. 1, 19–20.

wa mieści się w zakresie tych wymiarów⁷⁷. Nieco inne ujęcie definicji nanomateriału zauważamy w zaleceniach Komisji Europejskiej z 18 października 2011 roku, gdzie nanomateriałem nazywany jest: „naturalny, powstały przypadkowo lub wytworzony materiał zawierający cząstki w stanie swobodnym lub w formie agregatu bądź aglomeratu, w którym co najmniej 50% lub więcej cząstek w liczbowym rozkładzie wielkości cząstek ma jeden lub więcej wymiarów w zakresie 1 nm – 100 nm”⁷⁸. Zauważamy więc, że Komisja Europejska wyznacza nanoskalę dokładnie w zakresie między 1 a 100 nm, natomiast definicja ISO określa zakres przybliżony do tych wymiarów. Ponadto, definicja Komisji Europejskiej dopuszcza obecność cząstek różnej wielkości w nanomateriałach (także przekraczających nanoskalę), jeżeli stanowią mniejszość.

Niezależnie od różnic w definiowanych zakresach nanoskali istnieje zgodność, że obiekty mieszczące się wymiarami w nanoskali mają specyficzne właściwości, których materiały te nie wykazują, występując w innych wymiarach. Przy użyciu nanotechnologii naukowcy budują materiały, struktury i urządzenia w skali tak małej, że zachowują się one niezgodnie z zasadami obowiązującymi w skali makro- i mikroskopowej. W tym przypadku prawa fizyki Newtona ustępują prawom mechaniki kwantowej. Specyficzne zachowanie struktur syntetyzowanych w skali nanometrycznej pozwala nanotechnologom na tworzenie nowych materiałów o nieznanych dotąd właściwościach, ale przysparza też problemów z opisem praw rządzących ich zachowaniem.

Właściwości mikrocząstek ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{m}$) są zazwyczaj takie same, jak w przypadku większych cząstek tego samego materiału, ale po dalszym rozdrobnieniu ich do skali nano ($1 \text{nm} = 10^{-9} \text{m}$) ich cechy mogą znacząco się zmienić. Zmianie może ulec szereg właściwości, jak: strukturalne, termiczne, chemiczne, mechaniczne, magnetyczne i optyczne. Przykładowo, miedź o mikrostrukturze z ziarnami rzędu kilku nanometrów ma pięciokrotnie

⁷⁷ Strona Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej [Online]. Protokół dostępu: <http://www.iso.org/obp/ui/#search>, [20.04.2012].

⁷⁸ Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, L 275/38, 20.10.2011[Online]. Protokół dostępu: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:275:0038:0040:PL:PDF>, [20.04.2012].

większą wytrzymałość w stosunku do tego samego metalu mającego ziarna o wymiarach rzędu $50 \mu\text{m}^9$. Nanocząstkowe złoto nawet w niskich temperaturach ma wysoką reaktywność, choć w normalnym stanie jest obojętne. Złoto w formie nanocząstkowej ma również niższą temperaturę topnienia¹⁰. Temperatura topnienia złota w makroskali wynosi 1064°C , po zmniejszeniu rozmiaru drobin do ok. 4 nm temperatura topnienia spada do 427°C ¹¹. Na zmiany temperatury topnienia i reaktywność nanomaterialów w stosunku do ich makroskopowych odpowiedników ma wpływ ich bardzo rozwinięta powierzchnia właściwa, dzięki czemu stosunek liczby atomów na powierzchni kryształu do liczby atomów w jego objętości jest bardzo duży. Zmiany właściwości, jakim ulegają materiały, zależą od kilku czynników, zarówno rozmiarów cząstek, jak i rodzaju materiału (metal, półprzewodnik, izolator) właściwości elektrycznych, optycznych, mechanicznych, strukturalnych i termodynamicznych¹².

Doskonałym przykładem nanomateriału są fulereny – swoiste układy przestrzenne zbudowane z atomów węgla, z których najbardziej popularną odmianą są tzw. nanorurki. Te stosunkowo łatwe w produkcji materiały mają wiele niezwykłych właściwości: są dziesięciokrotnie lżejsze i wytrzymalsze od stali oraz dziesięć tysięcy razy cieńsze od włosa. To najwytrzymalsze materiały, jakie człowiek kiedykolwiek wynalazł lub wykonał. Zależnie od budowy mogą mieć właściwości przewodzące lub izolacyjne. Fulereny znajdują zastosowanie m.in. w mikroelektronice, np. do budowy tranzystorów i fotoczułych diod. Wielkie nadzieje w nanotechnologii pokłada medycyna, wierząc w możliwość stworzenia mikroskopijnych jednostek ratowniczych, pozwalających na dostarczanie leków bezpośrednio do organów pacjenta i zbudowanie molekularnych nici, które transmitowałyby różnorodne sygnały w sposób rozpoznawalny dla mózgu. Zastosowanie fulerenów w me-

⁹ M. Jurczyk, *Nanomateriały. Wybrane zagadnienia*, Poznań 2001, s. 8–9.

¹⁰ K. Kędra-Królik, *Opracowanie nowej metody wytwarzania submikrometrycznych kryształów węgla w kontrolowanej reakcji wodorotlenku wapnia*, Praca doktorska pod kier. dr hab. Pawła Gierycza na Międzynarodowych Studiach Doktoranckich IChF PAN, Warszawa 2009, s. 18. [Online]. Protokół dostępu: http://www.ichf.edu.pl/r_act/PhD-theses/PhD-Kedra-Krolik.pdf, [09.12.2011]

¹¹ A. M. Grafender, op. cit., s. 2.

¹² Ibidem

dycynie wynika m.in. z ich zdolności wylapywania szkodliwych wolnych rodników. Kiedy fulereny zawierają odpowiednie grupy karboksylowe, to stają się rozpuszczalne w wodzie, co umożliwia ich wykorzystanie w warunkach fizjologicznych.

Nanomateriały to nie tylko obiekty wytwarzane przez człowieka, ale też od dawna funkcjonujące w przyrodzie. Mogą być wykorzystywane w systemie ochrony środowiska, szczególnie gleby, powietrza i wody i rozwiązywania problemów topnienia lodowców i tzw. dziury ozonowej. Aerozole, będące powszechnie występującymi w atmosferze nanomineralami, współuczestniczą w globalnych zmianach klimatycznych, rozpraszaniu promieniowania słonecznego, stanowią jądra kondensacji w procesie powstawania chmur, a poprzez reakcje na ich powierzchni wpływają na obieg chloru, siarki i azotu w atmosferze. Sorpcyjne właściwości ferrihydroksydu¹³ i hydroheterolitu¹⁴ spełniają ważną rolę w transporcie toksycznych metali w przyrodzie i mogą być wywodzącym się z natury wzorem nowoczesnych rozwiązań neutralizujących metale ciężkie w środowisku. Inną grupę nanominerałów wykorzystywanych w ochronie środowiska stanowią zeolity¹⁵, które dzięki właściwościom absorpcyjnym mogą transportować metale ciężkie i inne zanieczyszczenia. Zeolity są wykorzystywane w technice jako sita molekularne – mają zdolność rozdzielania substancji na cząsteczki różniące się rozmiarami i kształtem. Jonowymienne właściwości zeolitów naturalnych i otrzymywanych sztucznie wykorzystywane są do dezaktywacji ścieków promieniotwórczych, filtrowania wody i oczyszczania ścieków¹⁶.

W ostatnich dekadach wyróżniającą się tendencją rozwojową techniki była miniaturyzacja. Stopniowe zmniejszanie rozmiarów komponentów,

¹³ Ferrihydroksyd ($\text{Fe}_5^{3+}\text{O}_6[\text{OH}]^3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) – mineral występujący w formie półkrystalicznych cząstek nanometrycznych rozmiarów.

¹⁴ Hydroheterolit ($\text{Mn}_2\text{H}_3\text{ZnO}_4$) – mineral występujący w formie wąskich włókien o szerokości ok. 1 nm.

¹⁵ Zeolity – grupa minerałów, glinokrzemianów przestrzennych sodu, potasu, litu, wapnia, baru, strontu, w różnych kombinacjach. Szczególną cechą zeolitów jest zdolność oddawania wody w sposób ciągły podczas ogrzewania i przyjmowania jej ponownie podczas chłodzenia. Jest to tzw. woda zeolitowa, uwieczona w kanałkach struktury o średnicy do 0,7 nm. W miejsce wody zeolitowej można wprowadzać cząsteczki związków chemicznych. Za: W. Mizerski, H. Sylwestrzak, *Słownik geologiczny*, Warszawa 2002, s. 234.

¹⁶ A. M. Grafender, op. cit., s. 3.

określane mianem technologii *top-down*, oznaczającej przechodzenie od tego, co duże, do tego, co małe, pozwalało na tworzenie coraz mniejszych i bardziej wygodnych urządzeń. W procesie produkcji coraz mniejszych przedmiotów i ich komponentów z czasem pojawiło się pytanie o kres możliwości takiego działania. W połowie lat 90. przewidziano, że *top-down* przestanie się sprawdzać na poziomie atomowym. Nauka i technika stanęły przed wyzwaniem znalezienia nowych, gwarantujących postęp rozwiązań. Do opracowania nowej technologii potrzebne było odpowiednie narzędzie. Wynaleziono je już w 1984 roku – był nim skaningowy mikroskop tunelowy, pozwalający na „skanowanie” próbek materiałów w rozdzielczości atomowej i komputerową rejestrację trójwymiarowego obrazu¹⁷. W 1989 roku Don Eigler przekształcił mikroskop tunelowy w urządzenie pozwalające na precyzyjne przemieszczanie atomów. Pierwszym przedmiotem stworzonym nową technologią był napis – logo firmy IBM (pracodawcy D. Eiglera) ułożony z 35 atomów ksenonu na powierzchni niobu. Nową technologię, pozwalającą na projektowanie i tworzenie obiektów od podstaw, nazwano *bottom-up*. Jej nazwa wskazuje na przeciwny do *top-down* kierunek postępowania.

Nanomateriały mogą być otrzymywane zarówno za pomocą techniki *top-down*, jak i *bottom-up*. W przypadku pierwszej metody bardzo drobne cząstki otrzymuje się przez rozdrobnienie większych struktur. Zazwyczaj dokonuje się tego przez wysokoenergetyczne mielenie proszków o dużych ziarnach. Metodami działającymi na podobnej zasadzie, w których materiały wytwarzane są w wyniku dużego odkształcenia plastycznego, są m.in. skrawanie, przeciąganie, czy walcowanie. Innym sposobem wytwarzania typu *top-down* jest litografia, dzięki której produkuje się obiekty dwuwymiarowe, np. układy scalone. Sposób ten podobny jest do tradycyjnego procesu litograficznego, w którym na powierzchnię nanosi się powłokę ochronną i poddaje trawieniu¹⁸.

¹⁷ Projekt takiego mikroskopu, określanego skrótem STM (Scanning Tunneling Microscope), opracowali G.K. Binning i H. Rohrer z firmy IBM, za co w 1986 r. otrzymali Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki.

¹⁸ Sposoby wytwarzania nanostruktur opisano w szerszym zakresie w: R. W. Kelsall, I. W. Hamley, et al., (eds.), op. cit., s. 32–56.

W metodzie *bottom-up* można wyróżnić dwa rodzaje otrzymywania nanomaterialów: kontrolowane osadzanie i syntezę chemiczną. W procesie kontrolowanego osadzania substancja w fazie stałej przeprowadzana jest do gazowego stanu skupienia, a następnie poddana osadzeniu w wyniku chłodzenia, rozprężenia lub kondensacji. Metody syntezy chemicznej w fazie ciekłej polegają zazwyczaj na reakcji związków w roztworze, w wyniku czego nasycy się on produktem reakcji. Prowadzi to do zarodkowania i wzrostu nanometrycznych cząstek. Na kształt i wielkość otrzymanego materiału wpływ mają takie czynniki, jak stężenie reagentów, temperatura, pH oraz czas trwania reakcji.

Metoda syntezy chemicznej jest częściej stosowana, co wynika z możliwości stosunkowo prostej i taniej produkcji dużej ilości nanomateriału. Technologia jest ciągle udoskonalana pod kątem kontroli procesu i doboru warunków reakcji, tak by otrzymać pożądaný rodzaj materiału, o odpowiedniej wielkości i kształcie cząstek, o wąskim rozkładzie wielkości i podobnej budowie cząstek w całej objętości materiału. Problemem występującym przy syntezie jest tendencja nowo powstałych cząstek do zbijania się w agregaty. Podejmowano próby przewyżczania tych ograniczeń przez dodatek innych substancji przeciwdziałających agregacji. Pojawia się jednak problem z późniejszym usunięciem tych substancji, które zanieczyszczają końcowy produkt. Innym sposobem kontroli wytrącania się materiału krystalicznego jest zastosowanie mikroemulsji, gdzie krople odgrywają rolę mikroreaktorów, w których powstają pojedyncze drobiny substancji.

Nanomateriały można klasyfikować na podstawie wielu kryteriów. Najczęściej dzielone są ze względu na liczbę wymiarów spełniających warunek wielkości cząstki 1–100 nm. Do materiałów ograniczonych w jednym wymiarze do skali nanometrycznej zaliczamy między innymi nanodyski, nanopłytki, czy bardzo cienkie materiały wielowarstwowe. Wśród materiałów, których dwa wymiary mieszczą się w nanoskali, są nanorurki, nanodruoty i nanowłókna. Kiedy trzy wymiary mieszczą się w nanoskali – mówimy na przykład o nanocząstkach lub nanoporach¹⁹. Inne kryteria tworzone są ze względu na rodzaj materiału, sposób jego wytwarzania, czy specyficzne

¹⁹ R. W. Kelsall, I. W. Hamley, et al., (eds.), op. cit., s. 1–4.

właściwości. Biorąc pod uwagę rodzaj materiału, do najważniejszych grup należą między innymi: nanometale, nanoproszki tlenków metali, nanomateriały węglowe (np. nanorurki i fulereny), nanokompozyty i nanomateriały polimerowe.

Ważnym skutkiem rozwoju nanotechnologii jest poszerzenie aparatu badawczego różnych dyscyplin o nowe narzędzia i możliwość przyjrzenia się obiektom ich zainteresowania w skali „nano”. Wykorzystując możliwości mikroskopii elektronowej (m.in. mikroskopii sił atomowych, czy elektronowej mikroskopii transmisyjnej), można obserwować nanomateriały obecne w zabytkowych obiektach. Przykładem może być Kielich Likurga, pochodzący z IV wieku rzymski artefakt ze szkła w jasnozielonym kolorze, znajdujący się w zbiorach British Museum w Londynie. Po umieszczeniu źródła światła we wnętrzu kielicha szkło zmienia barwę z zielonej na różową (ryc. 1). Przeprowadzone analizy wykazały, że szkło Kielicha Likurga zawiera nanometrycznych rozmiarów cząstki złota i srebra. W normalnym oświetleniu cząstki srebra i złota rozpraszają zieloną część widma, gdy jednak oświetlimy kielich od środka, fale te są absorbowane, a widoczna jest dopełniająca barwa, która przechodzi przez szkło. Spowodowane jest to rezonansem plazmonowym, zachodzącym w obecności nanocząstek²⁰.

Podobne zjawisko można zaobserwować także w średniowiecznych witrażach, które również zawierają nanocząstki złota i innych metali, odpowiedzialne za ich niepowtarzalny kolor. Cząstki złota wielkości mikrometrycznej nadają szkle odcień złoty. Jeżeli ich molekuly zostaną zmniejszone do nanorozmiarów, to barwa szkła zmieni się w czerwoną, a przy dalszym zmniejszeniu cząstek – w niebieską. Wywoływany przez nanocząstki rezonans plazmonowy daje witrażom zdolność fotokatalitycznego oczyszczania powietrza. Szczególne właściwości optyczne nanocząstek złota polegają na silnej absorpcji światła widzialnego. W wyniku powierzchniowego rezonansu plazmonowego światło słoneczne powoduje wzmocnienie pola elektromagnetycznego złota, co z kolei niszczy niektóre zanieczyszcze-

²⁰ Informacje z amerykańskiej strony rządowego projektu dotyczącego nanotechnologii. [Online] Protokół dostępu: <http://www.nano.gov/timeline>, [01.04.2013] oraz: K. A. Duncan, C. Johnson, et al., *Art as an Avenue to Science Literacy: Teaching Nanotechnology through Stained Glass*, "Journal of Chemical Education" Vol. 87, No. 10, s. 1032.

nia powietrza²¹. Średniowieczni witrażownicy nie znali nanotechnologii ani nanoskali. Specjalne efekty kolorystyczne i efekt oczyszczania powietrza uzyskiwali metodą prób i błędów i doświadczenia przekazywali uczniom w formie sprawdzonych receptur, prawdopodobnie nie rozumiejąc występujących zależności. Nowe narzędzia badawcze dopiero dziś pozwalają na naukowe wyjaśnienie tajemniczego niegdyś zjawiska. Zastosowanie mikroskopii elektronowej pozwoliło też na naukowe wyjaśnienie przyczyn lepszej jakości wapna długo dołowanego. W dawnych czasach używanie dołowanego wapna było obowiązkiem każdego malarza wykonującego freski. Badania mikroskopowe wykazały, że w długotrwałym procesie dołowania wapna następuje rozpad jego kryształów na drobniejsze, nawet nanometrycznej wielkości, które po skarbonatyzowaniu dają bardziej regularne kryształy węglanu wapnia²². Mniejsze cząstki wapna są bardziej reaktywne i zapewniają tynkom większą trwałość.

Dzięki rozwojowi nanonauki możliwa stała się nie tylko obserwacja i pomiary bardzo małych obiektów, ale także kontrolowane budowanie nowych materiałów od podstaw. Nanotechnolodzy projektujący dla wielu dziedzin życia nowe materiały z uwzględnieniem oczekiwanych właściwości chemicznych, fizycznych, czy biologicznych zwrócili też uwagę na możliwości wykorzystania nowych technologii w konserwacji dzieł sztuki. To efekt poszukiwań nowych przestrzeni do wykorzystania potencjału dziedziny nauki i techniki, na rozwój której przeznaczano niebagatelne środki. Uznano potrzebę projektowania i produkowania farb i impregnatów, które tworząc nanaocząsteczkowe filmy, będą mogły szczelniej pokrywać i zabezpieczać zabytkowe powierzchnie. Dostrzeżono potrzebę opracowania środków konsolidacyjnych, których bardzo małe cząstki będą mogły łatwo penetrować porowate materiały.

²¹ Xi Chen, Huai-Yong Zhu, et al., *Visible-Light-Driven Oxidation of Organic Contaminants in Air with Gold Nanoparticle Catalysts on Oxide Supports*, "Angewandte Chemie" 2008, Vol. 47, Issue 29, s. 5353–5356.

²² G. Mascoła, M. C. Mascoła, et al., *Microstructure Evolution of Lime Putty Upon Aging*, "Journal of Crystal Growth", Vol. 312, Issues 16–17, 1–15 August 2010, s. 2367, oraz: K. Elert, C. Rodríguez-Navarro, et al., *Lime Mortars for the Conservation of Historic Buildings*, "Studies in Conservation" Vol. 47, No. 1, (2002), s. 67.

Pierwsze informacje na temat badań i zastosowania nanomateriałów w konserwacji dzieł sztuki pojawiły się na początku lat 90. i dotyczyły mikroemulsji silikonowych przeznaczonych do ochrony budowli przed wilgocią²³. Uzyskanie dyspersji o cząstkach rzędu 10–80 nm było możliwe dzięki budowie siloksanów, które mają wbudowane grupy ułatwiające emulgowanie w wodzie²⁴. We Włoszech prowadzono badania nad możliwością zastosowania mikroemulsji silikonowych do hydrofobizacji cegieł²⁵, w Instytucie Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK w Toruniu analizowano przydatność tych materiałów do hydrofobizacji piaskowców i wapieni na naturalnych porowatych kamieniach (wapień pińczowski, piaskowce Śmilów i Żerkowice)²⁶. Badania toruńskie wykazały, że mikroemulsja silikonowa dociera do wszystkich porów dostępnych dla wody, po zastosowaniu preparatu nastąpiło wyraźne obniżenie nasiąkliwości wodą wszystkich badanych rodzajów kamienia, jednak skuteczność zabiegu hydrofobizacji uznano za niższą niż przy użyciu roztworów polisiloksanów w rozpuszczalnikach organicznych. Ze względu na brak możliwości strukturalnego wprowadzania preparatu i powstawanie nalotów chlorku i octanu wapnia ostatecznie wyeliminowano możliwość stosowania mikroemulsji silikonowych do hydrofobizacji wapieni²⁷.

Znaczącą grupę nanaostruktur są materiały mające pory o nanometrycznych średnicach, służące do gromadzenia niebezpiecznych cząstek i filtrowania niebezpiecznych substancji. Stosuje się je do budowy ogniwo paliwowych, baterii alkalicznych, w rafinacji ropy naftowej i odsalaniu wo-

²³ H. Mayer, M. Roth, *Silicon-Microemulsions-Konzentrate, Wassrige Bautenschutzmittel auf Basis Siliciumorganischer Verbindungen*, „Bautenschutz und Bausanierung“, 1, 1990, s. 1.

²⁴ J.W. Łukaszewicz, *Związki krzemooorganiczne – silikony*, [w:] *Zabytki kamienne i metalowe, ich niszczenie i konserwacja profilaktyczna*, red. W. Domasłowski, Toruń 2011, s. 456–458.

²⁵ V. Fassina, G. Baron, M. Rossetti, *Protective Treatment on Different Type of Bricks: Preliminary Laboratory Evaluation*, [w:] *NATO-CCMS Pilot Study “Conservation of Historic Brick Structures”, Proceedings of the 5th Expert Meeting*, Berlin 1991, s. 166.

²⁶ J. Ciabach, J. W. Łukaszewicz, *Silicone Microemulsion Concentrate BSM 1311 as a Water Repellent for Natural Stone*, [w:] *Conservation of Stone and Other Materials, Proceedings of the International RILEM/UNESCO Congress*, red. M.-J. Thiel, Paris 1993, vol. 2, s. 697; J. Ciabach, *Mikroemulsje silikonowe. Wskazania i przeciwwskazania*, „Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki”, Vol. 7 No 1–2 (24–25), 1996, s. 38–41.

²⁷ J.W. Łukaszewicz, op. cit., s. 456–458.

dy morskiej. Do materiałów posiadających pory nanometrycznej wielkości, które znalazły już zastosowanie w konserwacji zabytków, należą żele. Korzyści ze stosowania żeli do oczyszczania lub usuwania przemałowań, starych werniksów czy wcześniej wprowadzanych żywic sztucznych wynikają m.in. z możliwości kontrolowania działania rozpuszczalników i ich ograniczenia ich penetracji. Często pojawiającym się problemem związanym ze stosowaniem żeli jest ich dokładne usunięcie po zabiegu oczyszczania. Badania wykazały, że resztki składników żelu mogą być obecne na powierzchni obrazu po usunięciu mechanicznym i oczyszczeniu rozpuszczalnikami²⁸.

Próba rozwiązania problemu z usuwaniem środków czyszczących z powierzchni obrazu jest zastosowanie żeli magnetycznych, czyli tzw. nanomagnetycznych gąbek. Powstają one przez połączenie magnetycznych nanocząstek ferrytu z poliakrylamidem i mają postać żelu o porowatej budowie, który może być dowolnie formowany i przycinany. Dodatkowo nanocząstki pokryte są związkiem powstałym przez estryfikację politlenku etylenu bezwodnikiem maleinowym. Nanomagnetyczna gąbka powstaje przez kopolimeryzację nanocząstek z akrylamidem i N,N'-metylenobisakryloamidem. Taki materiał może być używany jako nośnik dla mikroemulsji lub standardowych rozpuszczalników. Wówczas odgrywa rolę nośnika substancji czynnych i jednocześnie reaguje na działanie pola magnetycznego. Nanomagnetyczne cząstki rozmieszczone w całej strukturze takiego okładu mają zapewnić dokładne usunięcie resztek żelu z powierzchni obrazu. Forma żelu magnetycznego zapewnia minimalne wnikanie substancji czyszczącej w głąb malowidła. Ich usuwanie następuje poprzez przyciąganie przez magnes. Po odparowaniu rozpuszczalnika stają się tzw. kserożelem i mogą być ponownie nasączone²⁹.

Jednym z bardziej znanych nanomateriałów badanych pod kątem zastosowania w konserwacji zabytków jest rozdrobniony do wielkości nanocząstek dwutlenek tytanu TiO_2 . Ma on wyjątkowe właściwości fotokatalityczne. Promieniowanie UV (poniżej 400 nm) w nanocząstkach półprzewodnika,

²⁸ E. Carretti, M. Bonini, et al., *New Frontiers in Material Science for Art Conservation: Responsive Gels and Beyond*, "Accounts of Chemical Research" Vol. 43, No. 6, s. 753.

²⁹ M. Bonini, S. Lenz, et al. *Nanomagnetic Sponges for the Cleaning of Works of Art*, "Langmuir" 2007, 23, s. 8681–8685; E. Carretti, M. Bonini, et al., op. cit., s. 755.

jakim jest TiO_2 powoduje wybijanie elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Dzięki temu na powierzchni dwutlenku tytanu powstają elektrony, które łączą się z tlenem z powietrza, tworząc aktywny tlen oraz dziury elektronowe, które łączą się z parą otaczającego powietrza lub wodą i tworzą rodniki wodorotlenowe. Uformowany rodnik wodorotlenowy jest tak silnym utleniaczem, że pozwala na rozkład różnego rodzaju zabrudzeń organicznych, takich jak: ptasie odchody, tłuszcze, oleje, spaliny i bakterie. Po reakcjach utleniania same odpadają lub mogą być łatwo splukane wodą deszczową. Część zanieczyszczeń w kolejnych reakcjach przekształca się w wodę i dwutlenek węgla, a aktywny tlen wyzwala reakcje redukcji. Powłoki zawierające nanocząstkowy TiO_2 wykazują silne właściwości samoczyszczące, bakteriobójcze i antystatyczne³⁰.

Próby wykorzystania nanotechnologii w konserwacji zabytków zaowocowały powstaniem produktów nazywanych potocznie „nanowapnem” – nanocząstek wodorotlenku wapnia zdyspergowanych w alkoholu. Ze względu na alkaliczny charakter materiału podejmowane są próby wykorzystania go do odkwaszania papieru. Drobne cząstki nanowapna mają otaczać włókna celulozy, a po przejściu w węglan wapnia stanowić ochronę przed dalszą degradacją. Z powodzeniem prowadzone były badania nad odkwaszaniem XIV-, XVII- i XIX-wiecznych papierów, a także próbek papierów XX-wiecznych wyprodukowanych ze ścieru drzewnego, które są wyjątkowo podatne na zakwaszenie i idącą za tym depolimeryzację celulozy. Autorzy tych badań polecają nanowapno także do odkwaszania płócien³¹. Innym przykładem zastosowania nanowapna w konserwacji jest użycie go do odkwaszenia drewna. Badania prowadzono na próbkach pobranych ze słynnego galeonu „Vasa”³².

W konserwacji zabytków duże nadzieje wiązano z nanowapnem jako środkiem do konsolidacji lub prekonsolidacji obiektów zawierających węglan wapnia jako spoiwo – wapieni, piaskowców o lepszemu wapiennym,

³⁰ [Online] Protokół dostępu: http://www.nanopac.eu/podstrona_pl.php?link=nanotechnologia&t1=fotokataliza_tio2, [20.04.2012].

³¹ R. Giorgi, L. Dei, et al., *Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage: Paper and Canvas Deacidification*, „Langmuir”, Vol. 18, No. 21, 2002, s. 8198–8203.

³² R. Giorgi, D. Chelazzi, et al., *Nanoparticles of Calcium Hydroxide for Wood Conservation. The Deacidification of the Vasa Warship*, „Langmuir”, Vol. 21, No. 23, 2005, s. 10743–10748.

tynków wapiennych i malowideł freskowych. Podkreślano chemiczną kompatybilność nanowapna z oryginalnym spoiwem wymienionych powyżej materiałów i zakładano, że dzięki małej cząstce może lepiej wnikać w materiał porowaty, uzupełniać brakujące spoiwo i tym samym poprawiać kohezję i adhezję substancji zabytkowej. Dla konserwatorów dzieł sztuki dostępne były dwa produkty, oferowane pod nazwami CaLoSiL i Nanorestore.

Produkty o nazwie CaLoSiL produkowane są w Niemczech przez IBZ-Salzchemie GmbH & Co.KG. Są to dyspersje cząstek wodorotlenku wapnia, w etanolu (CaLoSiL E), izopropanolu (CaLoSiL IP) i n-propanolu (CaLoSiL NP). Poszczególne odmiany występują w różnych stężeniach, w granicach od 5 do 50 g/dm³. Według danych producenta, cząstki wapna otrzymywane są drogą syntezy chemicznej. Ich wielkość ma wahać się w granicach 50 do 250 nm, średnio 150 nm. Zgodnie z definicją, żeby zaklasyfikować ten środek jako nanomaterial, cząstki nieprzekraczające 100 nm powinny stanowić przynajmniej połowę całej objętości. Producent informuje, że po odparowaniu alkoholu typowa wielkość cząstek mieści się w zakresie kilkuset nanometrów, więc wykracza poza nanoskalę. Zgodnie z zaleceniami producenta dyspersja powinna być użyta w ciągu trzech miesięcy od momentu wyprodukowania. Po tym czasie traci swoją stabilność, następuje aglomeracja i sedymentacja cząstek. Producenci deklarują, że można odwrócić ten proces poprzez intensywne mieszanie, polecają też zastosowanie kąpeli ultradźwiękowej³³.

Międzynarodowy zespół badawczy Stonecore, którego koordynatorem są producenci CaLoSiL-u – IBZ-Freiburg, prowadzi badania nad możliwościami zastosowania CaLoSiL-u do konsolidacji kamieni i tynków, a także nad produkcją innych substancji mineralnych nanometrycznej wielkości, ukierunkowane na zastosowanie w konserwacji: siarczanu wapnia, węgla baru, węgla magnezu, czy wodorotlenku magnezu³⁴. Wynikiem realiza-

³³ Informacje ze strony IBZ Salzchemie GmbH & Co. KG [Online]. Protokół dostępu: <http://www.ibz-freiburg.de/ingenieurbuero-englisch/calosil.php>, [30.01.2012] oraz: G. Ziegenbalg, *Colloidal Calcium Hydroxide – A New Material for Consolidation and Conservation of Carbonatic Stones*, [w:] *Proceedings of the 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, 2008, s. 1109–1115.

³⁴ Informacje na temat projektu dostępne są na stronie: [Online]. Protokół dostępu: <http://www.stonecore-europe.eu/index.php>, [23.05.2012].

cji projektu są już zastosowania praktyczne przy konserwacji obiektów zabytkowych³⁵. Rezultaty badań i aplikacji przedstawiane są na spotkaniach roboczych i konferencjach. Autorzy projektu informują o stosunkowo niewielkim stopniu wzmocnienia konsolidowanych materiałów i powstawaniu zabieleń na ich powierzchni, co ukierunkowuje zastosowanie CaLoSil-u do szczególnych przypadków, np. obiektów mających biały kolor³⁶.

Niezależnie od badań Stonecore, w Instytucie Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK w Toruniu przeprowadzono wstępne badania możliwości zastosowania CaLoSil-u do konsolidacji wapienia pińczowskiego i piaskowca Żerkowice. Badano dyspersje zawierające 25 g/dm³ wodorotlenku wapnia w alkoholu etylowym (CaLoSil E25) i w alkoholu izopropylowym (CaLoSil IP25). Próbkki kamieni nasycano metodą podciągania kapilarnego. Z przeprowadzonych badań wyciągnięto wnioski, że nasycanie materiałów kamiennych metodą podciągania kapilarnego jest ograniczone i zależy od wielkości porów konsolidowanego materiału. Stwierdzono, że w pierwszych miesiącach po aplikacji środka stopień karbonatyzacji jest niewielki, oraz że zwiększa się on z upływem czasu w warunkach podwyższonej wilgotności. Zaobserwowano powstawanie nieestetycznych zabieleń na powierzchni kamienia, wynikające z gromadzenia się węglanu wapnia w powierzchniowych warstwach kamieni. Ostatecznie stwierdzono, że dyspersje wodorotlenku wapnia nie są skutecznym środkiem konserwatorskim do wzmacniania kamieni, zwłaszcza posiadających drobne pory i nie mogą być zalecane do strukturalnej konsolidacji w praktyce konserwatorskiej³⁷.

W projektowaniu nowych materiałów syntetyzowane nanocząstki mogą też być wkomponowywane w inne materiały, tworząc tzw. materiały matrycowe, dzięki czemu niektóre ich właściwości są modyfikowane. W ten sposób powstają nanokompozyty. Wprowadzenie nanocząstek do klasycznego spoiwa może zasadniczo zmienić jego właściwości mechaniczne. Zjawisko

³⁵ [Online] Protokół dostępu: <http://www.stonecore-europe.eu/workpackage4.php>, [19.10.2012].

³⁶ Informacje z wykładów na seminarium „Stone Conservation for Refurbishment of Buildings”, Toruń, 13 października 2010 r.

³⁷ J. W. Łukaszewicz, *Science for Technological Progress in the Field of Stone Conservation*, [w:] J. Olszewska-Świetlik, J. M. Arszyńska, B. Szmelter-Fausek (eds.), *Interdisciplinary Research on the Works of Art*, Toruń 2012, s. 61–62.

to zostało nieświadomie odkryte i było wykorzystywane już dużo wcześniej. W 1870 roku B. F. Goodrich, chcąc poprawić walory estetyczne produkowanych opon, wymieszał lateks z sadzą i uzyskał materiał pięć razy odporniejszy na przebicia i zużycie od czystego lateksu. Odkrycie to całkowicie zrewolucjonizowało przemysł gumowy. W ostatnich latach opracowywano również nanokompozyty do celów konserwatorskich. Przykładem może być połączenie tetraetoksylanu ze wspomnianym już nanocząstkowym TiO_2 . Uzyskano w ten sposób przezroczystą, hydrofobową powłokę półkryształiczną o samooczyszczających właściwościach, proponowaną do zabezpieczania marmurów³⁸. Nanocząstki dwutlenku tytanu łączono też z akrylowymi powłokami Paraloidu B72, uzyskując przezroczyste, nieżółknące i stabilne chemicznie powłoki, mające również właściwości samooczyszczające³⁹.

Badania właściwości nanokompozytów zawierających CaLoSiL i preparaty krzemooorganiczne zostały podjęte również przez Stonecore. Stwierdzono, że połączenie nanowapna z estrami kwasu krzemowego pozwala na uzyskanie większego stopnia wzmocnienia mineralnych materiałów porowatych. Realizatorzy projektu zalecają w pierwszej kolejności wprowadzenie nanowapna, a po odparowaniu alkoholu aplikację estrów kwasu krzemowego. Wodorotlenek wapnia ma na celu wzmocnienie osłabionego porowatego materiału i dodatkowo pełni funkcję katalizatora przyspieszającego hydrolizę estrów⁴⁰.

Nanorestore jest materiałem opatentowanym przez Cocorzio CSGI – Università degli Studi di Firenze, produkowanym i dystrybuowanym przez firmę C.T.S. Według informacji producenta jest to dyspersja nanocząst-

³⁸ C. Kaporidaki, P. Maravelaki-Kalaitzaki, *TiO₂-SiO₂-PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection*, Progress in Organic Coatings, Vol. 76, Issue 2-3, February-March 2013, s. 400–410, [Online] Protokół dostępu: <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.10.006>, [22.04.2013].

³⁹ D. Scalarone, M. Lazzari, O. Chiantore, *Acrylic protective coatings modified with titanium dioxide nanoparticles: Comparative study of Stability under irradiation*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 97, Issue 11, November 2012, s. 2136–2142, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.08.014>, [22.04.2013].

⁴⁰ E. Piaszczyński, *Kombinacja nanowapna i estrów kwasu krzemowego – nowa możliwość strukturalnej konsolidacji łuszczących się i rozwarstwionych powierzchni*, Seminarium międzynarodowego zespołu realizującego program Stonecore „Stone Conservation for Refurbishment of Buildings”, Toruń, 13 października 2010 r.

kowego wapna w denaturowanym alkoholu izopropylowym, a zawartość wodorotlenku wapnia w dyspersji wynosi zaledwie 0,5%. Zgodnie z założeniem producenta, zdyspergowane w alkoholu cząstki wapna gaszonego po przedostaniu się w strukturę materiału porowatego mają reagować z atmosferycznym dwutlenkiem węgla, tworząc sieć mikrokryształów kalcytu. Wprowadzane do obiektu spoiwo ma konsolidować i uzupełniać niedobór węglanu wapnia w powierzchniowych warstwach malowideł wykonanych w technice freskowej. Wzbogacenie zdeintegrowanych materiałów wapiennych w dodatkowy węglan wapnia ma poprawiać ich właściwości mechaniczne, cząstki te mają wnikać w szczeliny i pory jedynie bezpośrednio pod powierzchnią, powodując konsolidację powierzchniową na głębokości kilkuset mikronów oraz przywracać kohezję i adhezję zabytkowej materii. W materiałach promocyjnych producent przedstawia oczekiwane korzyści zastosowania nanotechnologicznego materiału w stosunku do dotychczas stosowanych: lepszą penetrację środka konsolidującego do warstw malarskich, zminimalizowanie ryzyka powstania zabieleń i możliwość wypełnienia mniejszych porów. Nanocząstkowe wapno było przedmiotem badań konserwatorskich we Włoszech i licznych publikacji⁴¹. We Włoszech odnotowano najwięcej zastosowań tego materiału, ale pojawiają się też informacje o wykorzystaniu Nanorestore do konserwacji malowideł ściennych w innych krajach: w Izraelu, Szwecji i Meksyku⁴². Chociaż producent podkreśla, że Nanorestore jest konsolidantem wapiennym, proponowanym do powierzchniowego wzmocnienia malowideł w technice fresku, to pojawiają się też doniesienia o jego aplikacjach na malowidłach w technikach klejowych, temperowych, wykonywanych także na tynkach ze spoiwem gipsowym⁴³.

⁴¹ Między innymi: M. Ambrosi, L. Dei, et al., *Colloidal Particles of Ca(OH)₂: Properties and Application to Restoration of Frescoes*, „Langmuir”, 17 (2001), s. 4251–4255; E. Costa, L. Dei, et al., *Studio di consolidanti nanometrici per il consolidamento della pellicola dei dipinti murali*, [w:] *Atti del V Congresso Nazionale IGIC*, Cremona 2007, s. 193–198; S. Di Gregorio, *Nanorestore® for the consolidation of wall paintings*, [Online], Protokół dostępu: <http://ceroart.revues.org/1716>, [2.04.2013].

⁴² P. Baglioni, R. Carrasco Vargas, et al., *The Maya site of Calakmul: in Situ Preservation of Wall Paintings and Limestone Using Nanotechnology*, IIC Congress, Monaco 2006, s. 162–169.

⁴³ A. S. A. Shoeb, A. I. M. Akarish, E. Roznerska, H. Suita, *The State of Conservation for the Wall Paintings of Idout Tomb: Problems and Solutions*, [w:] *Semawy Menu*, Volume 4, Institute for Conservation and Restoration of Cultural Properties, Kansai University, Japan

Od kilku lat Nanorestore jest dostępne w sprzedaży również w Polsce. W Instytucie Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK w Toruniu przeprowadzono badania nad praktycznym zastosowaniem tego materiału do konsolidacji malowideł ściennych w technikach wapiennych. Badania wykonane na odpowiednio przygotowanych modelach malowideł pokazały jednak, że środek ten nie spełnił stawianych mu oczekiwań. W porównaniu z innymi środkami mineralnymi (woda wapienna, woda barytowa, dyspersja ciasta wapiennego w izopropanolu⁴⁴) Nanorestore nie wykazało znacząco lepszych właściwości konsolidacyjnych. Środek powodował silnie zabieleń próbek malowideł w technice fresku suchego i mokrego. Stopień zabieleń był większy niż w przypadku wprowadzenia większej ilości wodorotlenku wapnia w postaci wody wapiennej. W przypadku konsolidacji „pudrujących” się malowideł freskowych jedynie jednokrotna aplikacja Nanorestore nie powodowała zabieleń, ale niewielka ilość wprowadzanego preparatu nie likwidowała zjawiska „pudrowania” się warstwy malarskiej. Rycina 2 przedstawia próbkę fresku mokrego z czerwienią żelazową, na którą naniesiono badane środki mineralne oraz strukturalnie wzmacniający środek krzemooorganiczny. Widoczne są na niej silne zabieleń spowodowane kilkukrotną aplikacją tego materiału. Zmiany barwne, widoczne „gołym okiem”, dodatkowo mierzono za pomocą spektrofotometru⁴⁵. Wyniki zmian barwnych spowodowanych wapnem Nanorestore na próbce ukazanej na rycinie nr 2 obrazują wykres refleksyjności umieszczony na rycinie 3. Równoległe ułożenie względem wykresu partii kontrolnej oznacza rozjaśnienie badanych partii.

2012, s. 16, 18, 21 oraz E. Roznerska, *Application of Nanorestore to Enhance Murals on Selected Examples in Europe and in the Tomb of Idout, Saqqara, Egypt*, International Symposium “Forefront of the restoration of the wall paintings in the World”, Osaka, Kansai University, November 11, 2012. Informacja wg [Online] Protokół dostępu: <http://www.kansai-u.ac.jp/icp/images/meeting/poster2012.pdf>, [07.04.2013].

⁴⁴ Dyspersję przygotowano wg przepisu pochodzącego z: R. Giorgi, L. Dei, *A New Method for Consolidating Wall Paintings Based on Dispersions of Lime in Alcohol*, “Studies in Conservation”, 45 (2000), s. 155.

⁴⁵ Badania z zastosowaniem spektrofotometru odbiciowego sferycznego prowadzone były pod kierunkiem dr Elżbiety Szmít-Naud w Zakładzie Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej IZK UMK w Toruniu.

Dodatkowe próby zastosowania Nanorestore wykonano na próbkach imitujących dekoracje sgraffitowe. Na powierzchniach odpowiadającym partiom „drapanym”, posiadającym szeroko otwarte pory, nie zaobserwowano zabieleń. Stało się oczywiste, że powodem powstawania zmian kolorystycznych była wielkość cząstek wprowadzanego preparatu. Definitywne rozwiązanie przyczyn powstawania zabieleń przyniosły obserwacje preparatu za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego. Badania wykazały, że cząstki używanego w doświadczeniach Nanorestore były zaglomerowane w takim stopniu, że niemożliwe było wyróżnienie pojedynczych kryształów, a tym bardziej kryształów nanometrycznej wielkości. Poddany badaniom preparat nie spełniał więc kryteriów stawianych nanomaterialom. Według informacji producenta Nanorestore, oryginalnie zamknięte opakowanie można przechowywać przez 1 roku, a przed każdorazowym użyciem pojemnik należy wstrząsać przez kilka minut. Pomimo silnego wstrząsania nie dało się uzyskać odpowiedniego rozdrobnienia. Dopiero po poddaniu dyspersji działaniu kąpieli ultradźwiękowej możliwe było zaobserwowanie charakterystycznych heksagonalnych kryształów wodorotlenku wapnia, wśród których tylko niektóre mieściły się w nanoskali. Na rycinie 4 przedstawiono widok dyspersji Nanorestore po silnym wstrząsaniu. Ryciny 5–7 przedstawiają wapno po zastosowaniu ultradźwięków⁴⁶.

Poddany badaniom materiał stosowano zgodnie z zaleceniami producenta, ale ponieważ nie umieścił on na opakowaniu daty ważności (lub produkcji), nie wiadomo było jak długo preparat był przechowywany w magazynach przed sprzedażą i czy obiecanych właściwości już nie utracił. Rozwiązaniem wątpliwości mogła być analiza świeżego materiału, który sprowadzono do badań na specjalne zamówienie. Pomiary SEM około trzytygodniowego materiału wykazały, że zawierał on więcej cząstek o nanocząsteczkowych wymiarach niż wcześniej badany, niemniej jednak stanowiły one znaczną mniejszość w stosunku do objętości dużych aglomeratów, które gromadząc się na powierzchni konsolidowanego, drobnoporowatego materiału, mogą zapychać mikropory i powodować zabie-

⁴⁶ Pełny opis badań znajduje się w pracy magisterskiej: A. Żychska, *Nanocząstkowe wapno do konsolidacji fresków i sgraffit*, Zakład Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej, IZK UMK, Toruń 2012, napisanej pod kierunkiem dr hab. Roberta Rogala, prof. UMK.

lenia. Na rycinach 8–10 przedstawiono obraz SEM cząstek świeżej (ok. 3-tygodniowej) dyspersji Nanorestore. Obserwacje preparatu Nanorestore pod mikroskopem elektronowym wykazały szybko postępujące zmiany jego właściwości. Tworzące się agregaty i aglomeraty kryształów wodorotlenku wapnia powodują, że preparat traci szczególne cechy, charakterystyczne dla materiałów nanometrycznej wielkości. Rezultaty konsolidacji fresków za pomocą zaglomeryzowanego Nanorestore są porównywalne do efektu zastosowania samodzielnie sporządzonej dyspersji z ciasta wapiennego i izopropanolu.

Nanotechnologia, będąca stosunkowo młodą gałęzią nauki i techniki, w wielu dziedzinach zanotowała już ważne osiągnięcia. Budowanie od podstaw nowych materiałów, projektowanych tak, by wykazywały odpowiednie właściwości, teoretycznie może dostarczać rewolucyjnych rozwiązań. Teoretyczne korzyści wykorzystania nanotechnologii w konserwacji dzieł sztuki mogą wynikać z możliwości uzyskiwania jednolitych materiałów o podobnej morfologii, swoistego „zaprogramowania” wielkości cząstek, uzyskania materiału wysoce reaktywnego, wykorzystania innych właściwości fizykochemicznych materiałów w nanoskali. Dla konserwacji dzieł sztuki nanotechnologia oferuje swoje możliwości od stosunkowo krótkiego czasu i jej osiągnięcia w tej dziedzinie jeszcze nie spełniają pokładanych nadziei. Można zaobserwować kilka ciekawych pomysłów, które dla wykorzystania na dużą skalę wymagają udoskonalenia. Na podstawie dokonanego przeglądu osiągnięć można wskazać na potrzebę kontynuowania badań nad likwidacją problemu szybkiego łączenia się nanocząstek w agregaty i aglomeraty. Wydaje się, że niedostatecznie wykorzystane są możliwości zastosowania „sit molekularnych” do osuszania i odsalania obiektów zabytkowych. Niezwykle cenny dla badań konserwatorskich jest rozwój mikroskopii elektronicznej, dostarczający narzędzi do analizy budowy i właściwości zabytkowych obiektów, badania przyczyn ich destrukcji i wpływu stosowanych metod i materiałów konserwatorskich.

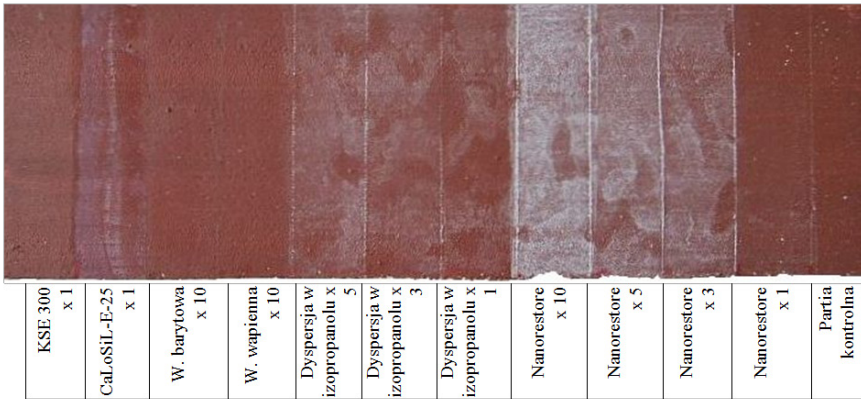
Summary

Nanotechnology – perspectives and achievements in research and conservation of the works of art

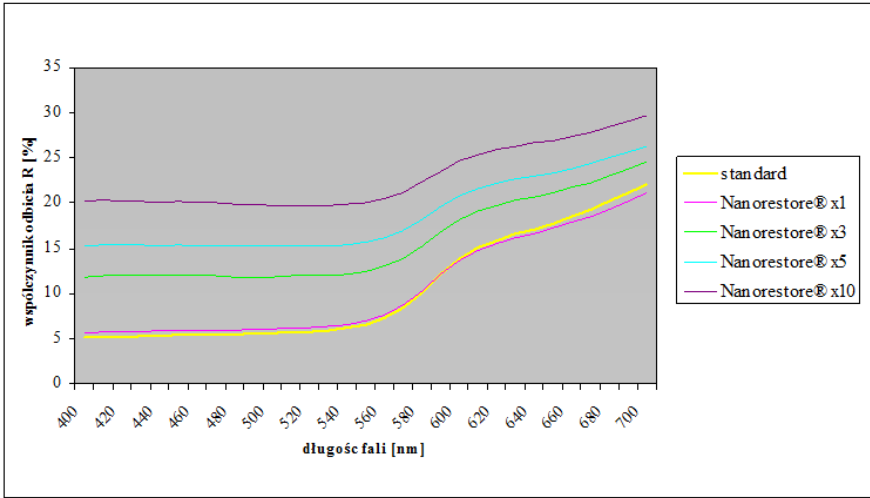
This paper is an overview discussing nanotechnology as a dynamically developing interdisciplinary field, offering in recent years new tools and materials also for conservation of the works of art. The origin and definitions of nanotechnology and nanomaterials are presented as well as classification of nanoobjects along with examples and significance of the presence of nanostructures in the nature and in historical artworks. The role of microscopy in studying and designing nanostructures is underlined. The processes of manufacturing nanomaterials with „top-down” and „bottom-up” methods are characterised. Some examples of employing nanostructures in conservation of the works of art are presented, such as using silicone microemulsions for hydrofobisation of stone materials, using filtering and magnetic gels for cleaning of paintings, using nanoparticulate TiO_2 for manufacturing self-cleaning facade paints or using nanolime for deacidification of paper and canvas and for consolidation of mineral supports and paint layers. Readers’ attention is drawn to the possibility of incorporating nanoparticles into other materials and partial modification of their properties. The results of microscopic analysis of the Nanorestore lime are presented. They have revealed, that nanoparticles of that material quickly accumulate into aggregates and agglomerates, which results in losing the properties of a nanomaterial. The present achievements of nanotechnology in the field of research and conservation of the works of art are evaluated, the perspectives are drawn and the directions of further expected research are indicated.



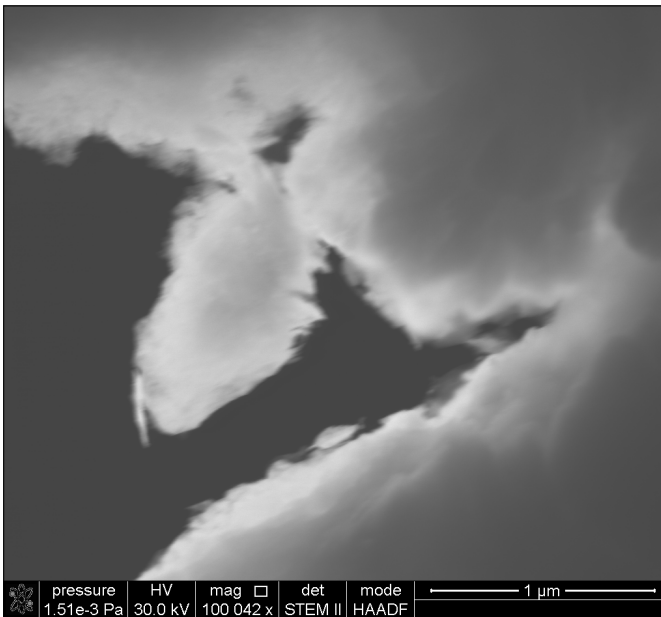
Ryc. 1. Kielich Likurga (Lycurgus Cup) – widok w świetle odbitym i w świetle przechodzącym. © Trustees of the British Museum



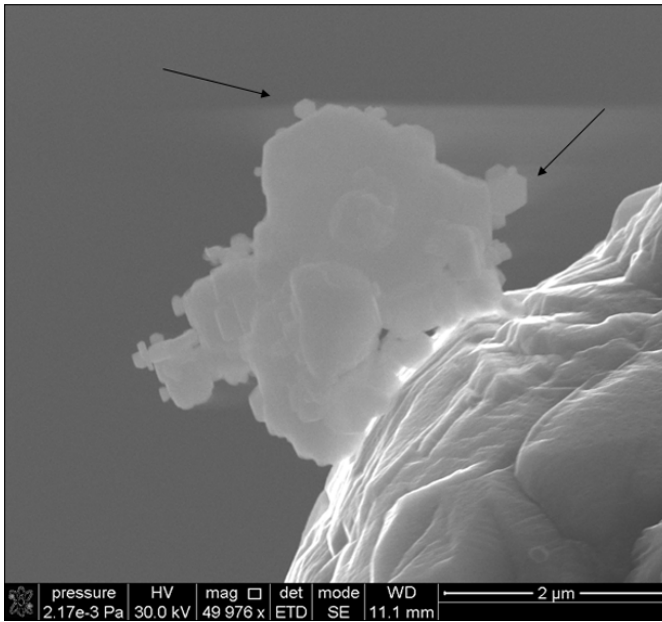
Ryc. 2. Czerwień żelazowa. Próbkę w technice fresku mokrego z naniesionymi środkami konsolidującymi (fot. A. Żychska)



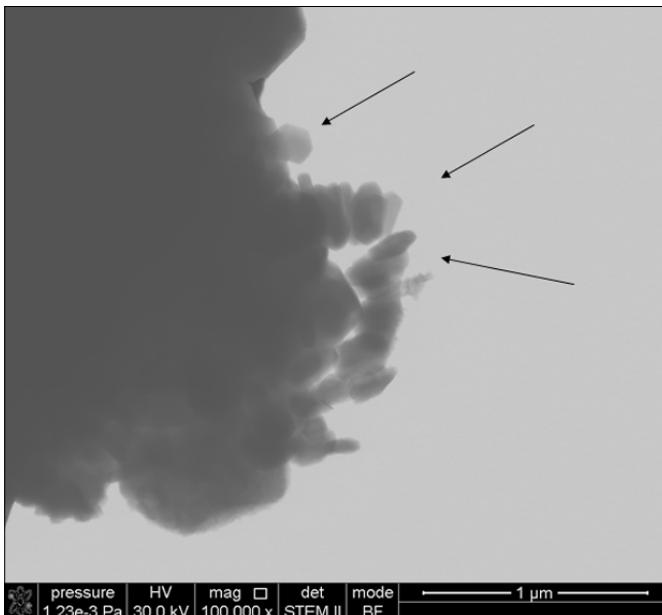
Ryc. 3. Wykres refleksyjności dla fragmentów próbki fresku mokrego z czerwiecią żelazową pokrytych środkiem Nanorestore. Kolorem żółtym zaznaczona próbka kontrolna – fragment niepokryty środkiem



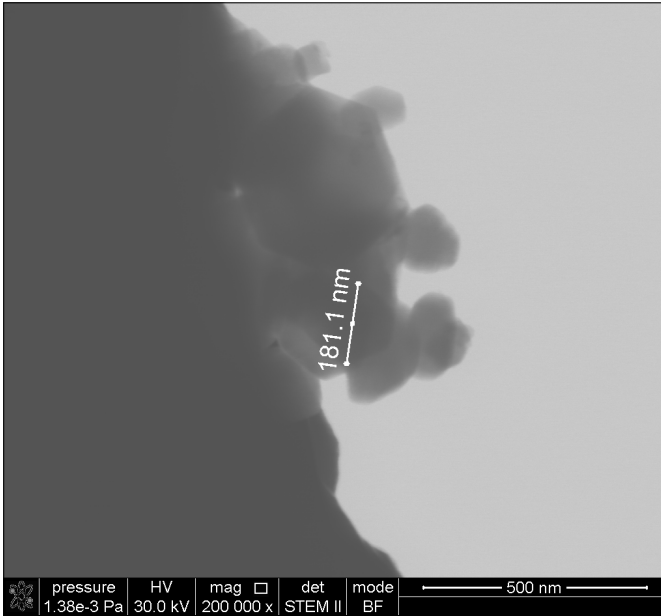
Ryc. 4. Obraz SEM. Powiększenie x 100 042. Agregat cząstek wapna. Brak wyraźnie zarysowanych kryształów (fot. G. Trykowski)



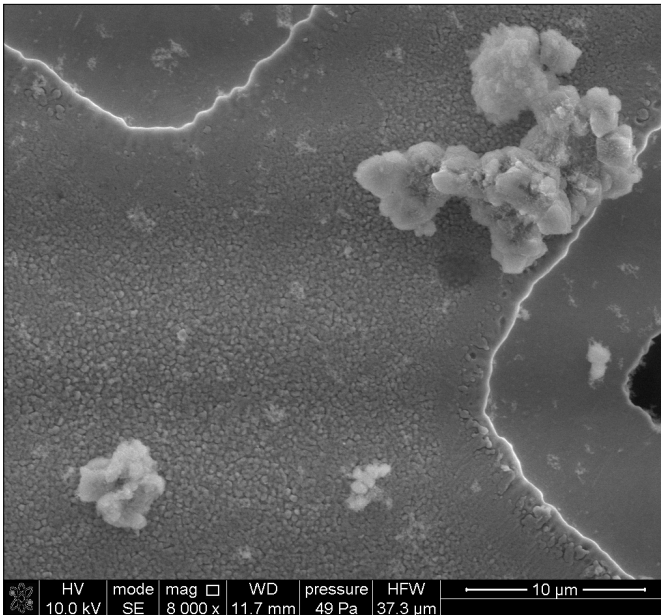
Ryc. 5. Obraz SEM. Powiększenie x 49 976. Wodorotlenek wapnia po poddaniu dyspersji działaniu kąpieli ultradźwiękowej. Aglomerat kryształów wapnia różnej wielkości na ścianie miedzianej siateczki. U góry widoczny charakterystyczny heksagonalny kryształ. Z prawej strony większy kryształ tego samego rodzaju (fot. G. Trykowski)



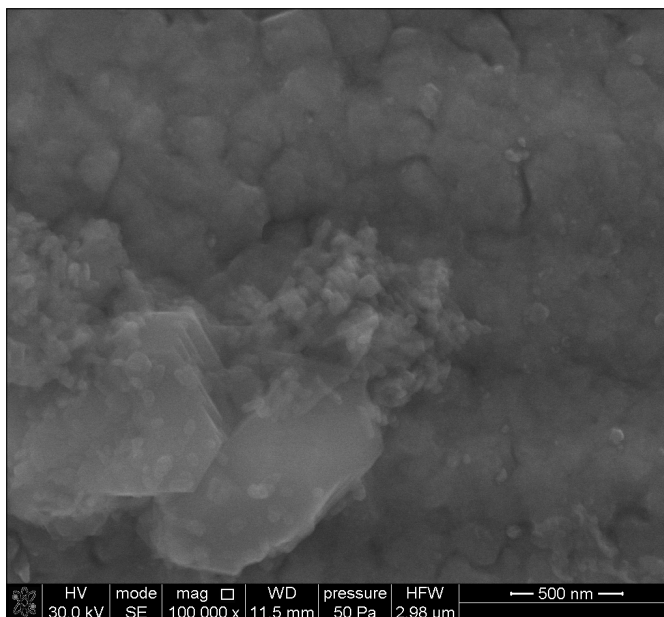
Ryc. 6. Obraz SEM. Powiększenie x 100 000. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ po poddaniu dyspersji działaniu kąpieli ultradźwiękowej. U góry heksagonalny kryształ $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Pośrodku kryształy, prawdopodobnie także heksagonalne, ułożone jeden na drugim. Niżej sześcioboczny kryształ w podobny sposób ułożony na innym kryształ (fot. G. Trykowski)



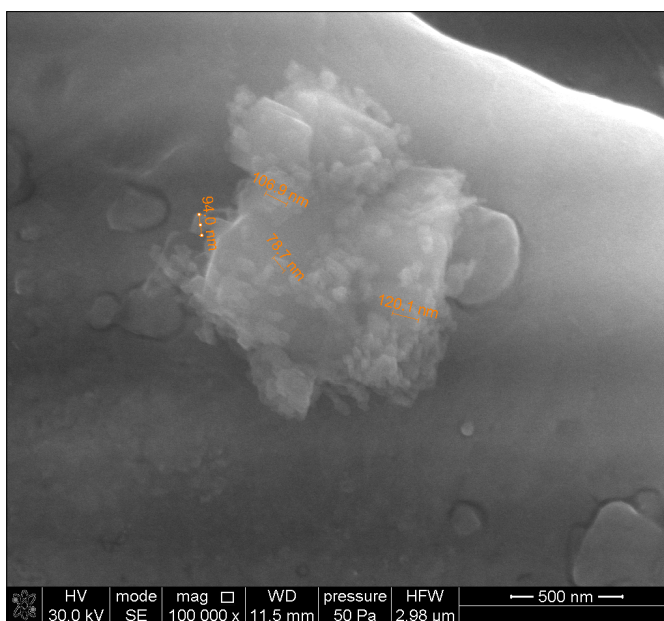
Ryc. 7. Obraz SEM. Powiększenie x 200 000. Wodorotlenek wapnia po poddaniu dyspersji działaniu kąpieli ultradźwiękowej. Kryształy wodorotlenku wapnia różnej wielkości. Widoczny średniej wielkości kryształ o średnicy ok. 181 nm (fot. G. Trykowski)



Ryc. 8. Obraz SEM. Powiększenie x 8000. Aglomeraty kryształów wapnia różnej wielkości na ścianie miedzianej siateczki (fot. A. Kmieciak)



Ryc. 9. Obraz SEM. Powiększenie x 100 000. Widoczny aglomerat kryształów wapna różnej wielkości (fot. A. Kmieciak)



Ryc. 10. Obraz SEM. Powiększenie x 100 000. Aglomeraty kryształów wapna różnej wielkości. Zaznaczono kryształy o średnicy 78,7 – 120,1 nm (fot. A. Kmieciak)