

DOPORUČENÉ PODMÍNKY APLIKACE PROSTŘEDKŮ STABILIZACE RZI NA BÁZI TANINŮ – „TANÁTOVÁNÍ“

1. ÚVOD

„Tanátování“ je jednou z nejstarších klasických konzervačních povrchových úprav, používaných při konzervaci železných předmětů. Jedná se o aplikaci jednoduchého vodného roztoku taninu na povrch předmětu, který obsahuje korozní produkty železa. Aplikační podmínky se vzhledem k různým variacím parametrů roztoku, tak i samotné aplikace, mohou lišit. Cílem metodiky je zlepšení orientace v těchto postupech a stanovení jednoduchého návodu, jak správně aplikovat roztok taninu jako účinné antikoroziční vrstvy na železných předmětech kulturní povahy.

1.1 Princip

Při aplikaci tanátovacího roztoku využíváme tvorbu stabilních komplexních sloučenin rozpuštěného taninu s ionty železa. Ionty železa se uvolní z povrchu ošetřovaného předmětu (částečným rozpuštěním korozních produktů železa, zejména lepidokrokitu nebo jiných oxidohydroxidů železa s obecným vzorcem $\text{FeO}(\text{OH})$). Proto je aplikace určena pro železné předměty s korozní vrstvou. Z tohoto hlediska je pro správnou aplikaci nutné dodržení správných podmínek pH, teploty, postupu nanášení a zejména stability železného předmětu, na který má být roztok aplikován. Stabilitou je myšlena absence přítomnosti korozi stimulujících aniontů, zejména chloridů.

1.2 Vlastnosti

Vzniklý povlak komplexů taninů se železem tvoří za předpokladu správné aplikace roztoku taninu na železný předmět souvislou černou až hnědou vrstvou s antikorozičními a částečně i konsolidačními vlastnostmi. Umožňuje vizuálně sjednotit povrch předmětu, který obsahuje různé odstíny korozních produktů železa, které jsou často barevně nerovnoměrné, a to zejména po desalinaci v destilované vodě. Tanátování, jako konzervátorský zásah, je do velké míry reverzibilní.



Obr. 1: Tanin pro přípravu tanátovacího roztoku

1.3 Výhody

- práce s netoxickými chemickými prostředky
- možnost stabilizace korozních produktů na povrchu železných předmětů různého stáří a velikosti
- jednoduchá aplikace a použití
- možnost barevného sjednocení povrchu železných předmětů s korozními produkty na povrchu
- možnost stabilizace korozních produktů železa pod různými povlaky a vrstvami, které ztrácí mechanickou přilnavost díky korozním procesům železné podložky – konsolidační vlastnosti
- dobrá korozní odolnost povlaku při vysokých hodnotách relativní vlhkosti při uložení, vhodné při kombinaci materiálů vyžadující vyšší RV pro uložení (dřevo, kůže)
- reverzibilita zásahu
- možnost odstranění povlaku, reverzibilní zásah

1.4 Nevýhody

- cenová dostupnost taninu a jeho rozdílná kvalita na trhu
- nutnost aplikace pouze na stabilizované předměty, které neobsahují chloridy nebo sírany
- diskutabilní vzhled železných předmětů po konzervaci z hlediska původnosti vzhledu
- možnost ukrytí korozních procesů pod neprůhlednou vrstvou tanátu
- vznik barevně a kvalitně nežádoucích povlaků díky širokým aplikačním možnostem a vlastnostem tanátovacího roztoku (modré nebo práškovité nekompaktní vrstvy)
- možnost snížení korozní stability korozní vrstvy zejména archeologických železných předmětů při nesprávné aplikaci tanátovacího roztoku (tanátovací roztok má kyselé pH, jeho zatečením v nadbytečné míře do objemnější korozní vrstvy může způsobit korozní nestabilitu předmětu)
- příprava tanátovacího roztoku vyžaduje přesnou úpravu a měření pH roztoku
- vícevrstvé tanátové povlaky mohou zakrýt zdobení, nebo ryté značky na povrchu předmětu
- tanátovací roztok způsobuje degradaci organických materiálů (papíru, pergamenu, kůže nebo dřeva), proto je u polymateriálových předmětů nutné tyto části chránit před kontaminací tanátovacím roztokem



Obr. 2: Tanátovací roztoky o různé koncentraci



Obr. 3: Vzhled předmětu před aplikací tanátovacího roztoku



Obr. 4: Porovnání vzhledu dvou různých tanátovacích receptur (CCI – Canadian Conservation Institute, receptura dle Pelikána - 20% roztok s úpravou pH)

2. PŘÍPRAVA ROZTOKU

Základním předpokladem vzniku stabilní a barevně stálé tanátové vrstvy je dodržení správných parametrů tanátovacího roztoku. Ty jsou definovány poměrně přesně díky znalosti mechanismu komplexačních reakcí hydrolyzovaných složek taninu s korozními produkty železného předmětu.

2.1 Důležité parametry roztoku

- **Hodnota pH** je klíčová pro oxidační stupeň železa ve vzniklé tanátové vrstvě (barva) a také pro množství iontů železa, které se uvolní z povrchu předmětu (určuje mechanické vlastnosti tanátové vrstvy jako kompaktnost nebo odolnost vůči otěru). Hodnota pH by se měla pohybovat v rozmezí **2,2 – 2,4**. Výsledné pH roztoků taninů ovlivňuje čistota výchozího taninu a jeho rostlinný původ.
- **Koncentrace tanátovacího roztoku** ovlivňuje aplikační vlastnosti zejména s ohledem na práci s různě viskózními roztoky. Má vliv na zatékavost do předmětu, rychlost schnutí (tedy i oxidaci povrchu), tloušťku tvořené tanátové vrstvy, poměr přidané kyseliny fosforečné ke komplexačním složkám a množství uvolněných iontů železa. Doporučená koncentrace roztoku pro aplikaci je **15 – 20%** taninu v destilované nebo demineralizované vodě.
- **Pomocné přídavné složky tanátovacího roztoku**, které vylepšují jeho aplikaci a výsledné vlastnosti tanátové vrstvy jsou zejména ethanol a kyselina fosforečná. **Ethanol** snižuje viskozitu roztoku, ten pak lépe smáčí povrch předmětu. Navíc také funguje jako retardér biologického napadení tanátovacího roztoku při skladování a ovlivňuje rychlost vysychání povrchu předmětu po aplikaci. Doporučuje se používat čistý ethanol (případně denaturovaný benzínem) nebo lze použít i vyšší alkoholy (např. butanol). **Kyselina fosforečná** je využívána pro úpravu pH do požadované oblasti. Je vhodnější oproti jiným kyselinám z důvodu tvorby fosforečnanů železa, které jsou nerozpustné a brání zpětné hydrolyze a vzniku kyseliny v korozní vrstvě předmětu. Navíc fosfáty patří ke korozním inhibitorům. Méně vhodná je kyselina sírová, která eliminuje tvorbu modrých železnatých komplexů tanátu, sírany však mohou být výraznými stimulatory koroze pod ochrannou tanátovou vrstvou. Kyselina chlorovodíková nebo octová pro úpravu pH tanátovacího roztoku jsou zcela nevhodné.

2.2 Trvanlivost a skladování tanátovacího roztoku

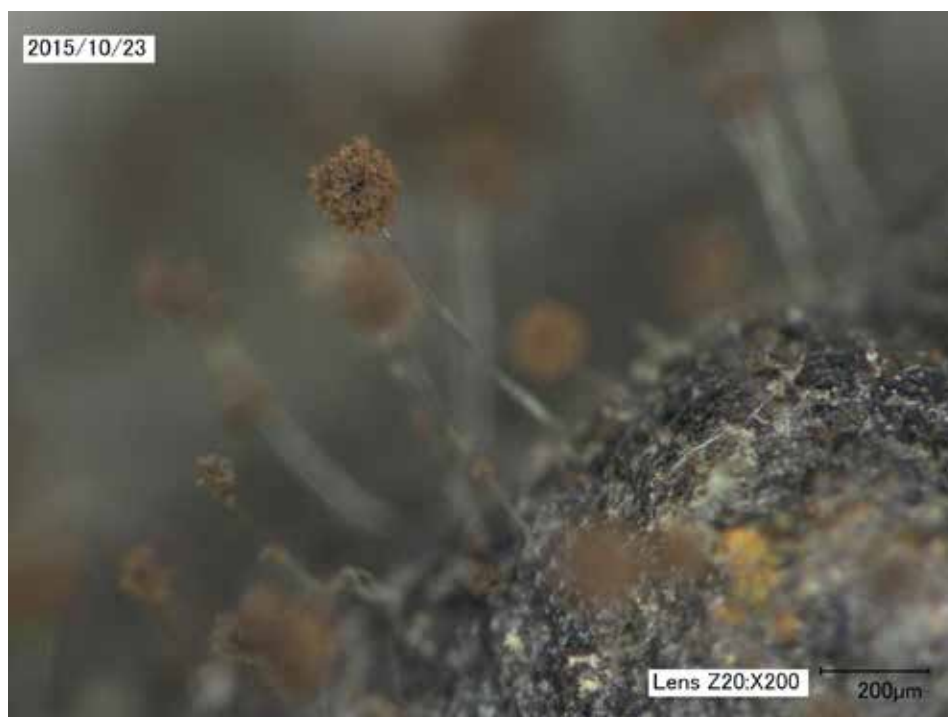
Čerstvý roztok taninu má medovou barvu, po kontaminaci ionty železa rychle tmavne do temně modré až černofialové (v procházejícím světle). Zbarvení roztoku je zapříčiněno tvorbou monokomplexů kyseliny gallové a železa a nemá podstatný vliv na kvalitu tanátového povlaku. Tanátovací roztok však obsahuje značné množství glukózy, která je vhodnou živinou zejména pro plísně. Může tak dojít k biologickému napadení tanátovacích roztoků, které se po aplikaci mohou přenést na předmět a kontaminovat depozitář nebo výstavní prostory. Rozvoj plísní v tanátovacím roztoku se projeví většinou na povrchu roztoku ve formě povlaků nebo bledých ostrůvků. Napadený roztok není vhodný pro aplikaci. Doporučuje se skladování v uzavřených nádobách ideálně v chladu a temnu a udržovat stálé množství ethanolu. Plísně mohou napadat při trvalém uložení při vysokých hodnotách RV také ošetřené předměty bez další povrchové úpravy (lak, vosk), je tedy nutné tyto předměty a tanátový povlak odstranit. Vyschlý tanátovací roztok je možné opět rozpustit ve vodě a okyselit, nemá však už ideální vlastnosti vzhledem k úplné oxidaci jeho složek.



Obr. 5: Černá plíseň na tanátovém povlaku



Obr. 6: Bílá plíseň na tanátovém povlaku



Obr. 7: Detail černé plísně na tanátovém povlaku

2.3 Příprava povrchu předmětu pro aplikaci tanátového roztoku

Základním předpokladem aplikace tanátového roztoku na povrch železných předmětů je jejich předchozí stabilizace. Bez odstranění korozi stimulujících složek (zejména chloridy a sírany) se nedoporučuje aplikace tanátového roztoku. U stabilizovaných předmětů je nutné, pokud to lze, odstranit korozi produkty s nedostatečnou přilnavostí k povrchu předmětu. Zejména půdní korozi vrstva by na povrchu neměla obsahovat jíly, kamínky nebo karbonátové usazeniny, tedy složky, které s tanátovacím roztokem reagují nebo jeho reakci brzdí. Odstraňování sekundární koroze po desalinaci (oranžovožlutý lepidokrokít) nemusí být úplné. Postačuje narušení silnějších vrstev bodově akumulovaného množství práškovitého lepidokrokítu, které by mohlo zapříčinit odloupení povlaku po aplikaci. Tanátovací roztok by měl s lepidokrokitem reagovat a zlepšit barevné sjednocení ošetřovaného předmětu. Korozi vrstva pro aplikaci by měla být řádně vysušena, zejména u předmětů s málo nebo vůbec zachovaným kovovým jádrem. Před aplikací není potřeba povrch zvlhčovat. Je však nutné zabránit kontaminaci povrchu látkami, které by mohly zapříčinit jeho hydrofobizaci. Mastnoty a jiné hydrofobní nečistoty lze před aplikací odstranit z povrchu acetonem nebo ethanolem pro zajištění odmaštění povrchu.



Obr. 8: Výsledný efekt po aplikaci tanátového povlaku bez předchozí stabilizace předmětu desalinací (koroze stimulovaná chloridy)

2.4 Postup přípravy přibližně 20% tanátovacího roztoku

Navážku **250 g taninu** přemístíme do **1 l destilované nebo demineralizované vody** za stálého míchání. Je vhodné použít magnetickou míchačku a roztok mírně zahřívát (40 – 60 °C) pro zrychlení rozpouštění taninu. Tanin přisypáváme postupně, aby se nevytvořila na dně vrstva nebo shluk vysoce viskózního lepivého nerozpuštěného taninu. Po rozpuštění necháme roztok zchladnout na laboratorní teplotu a přidáme **150 ml etanolu**. Za stálého míchání a kontroly pH pomocí pH elektrody přidáváme po kapkách (ideálně pomocí malé byrety nebo automatické pipety) **5 – 10% kyselinu fosforečnou na hodnotu pH = 2,2-2,4**. Vhodnější je okyselit tanátovací roztok na horní hranici doporučené hodnoty pH, protože hydrolyza taninu probíhá ještě přibližně 24 – 48 hod (při laboratorní teplotě). Pro indikaci správného intervalu pH nelze použít indikátorové pH papírky. Elektrodu je nutné okamžitě po měření důkladně opláchnout vlažnou destilovanou vodou, ideálně pročistit ponorem do kyselého pufru (pH 4).

3. APLIKACE TANÁTOVÉHO ROZTOKU

Reakce tanátovacího roztoku s povrchem předmětu ovlivňuje řada faktorů, jeho aplikace se tedy liší od laků nebo vosků. Tyto faktory mohou ovlivnit kvalitu výsledné vrstvy i při použití správně připraveného tanátovacího roztoku. Jednotlivé faktory jsou mezi sebou provázané, což značně komplikuje zpětnou identifikaci chyby při vytvoření nekvalitního tanátového povlaku.



Obr. 9: Tanátový povlak vytvořený s nedostatečným přístupem vzduchu



Obr. 10: Tanátový povlak s dostatečným přístupem vzduchu

3.1 Faktory ovlivňující kvalitu tanátového povlaku při aplikaci

- **Teplota** ovlivňuje rychlost reakce s povrchem a vůbec reaktivitu roztoku s povrchem. Pro zjednodušení aplikace zejména první tanátové vrstvy se doporučuje předehřátí předmětu na 40 – 90°C. Aplikace zahřátím pouze tanátovacího roztoku má nevýhodu rychlého ochlazení povrchem předmětu a jeho okolí. Vhodné je použití topných desek, které zabezpečí konstantní teplotu předmětu během celé aplikace tanátovacího roztoku. Předehřátí je vhodné u povrchů předmětů, kde díky mechanickému čištění nebo důsledkem sekundární koroze během desalinace došlo k odhalení kovového jádra. Na těchto místech tanátovací roztok reaguje pomalu a může dojít k vytvoření nežádoucího tanátového povlaku o jiných fyzikálně-mechanických vlastnostech.
- **Oxidace povrchu** je žádoucí pro eliminaci dvojmocných železnatých iontů, které zapříčiňují modré zbarvení tanátového povlaku. Ovlivnit se dá způsobem nanášení tanátovacího roztoku na povrch předmětu a zabezpečením přístupu okolní atmosféry k povrchu předmětu po aplikaci tanátového roztoku.
- **Relativní vlhkost**, je úzce spojená s možností oxidace povrchu předmětů okolní atmosférou a má vliv zejména na dodatečnou oxidaci („dozrávání“) tanátové vrstvy. Vyšší relativní vlhkost má na tvorbu tanátového povlaku paradoxně pozitivní vliv na rozdíl od běžných antikoročních povrchových úprav. Umožňuje rychlejší reakci s povrchem předmětu a tím vytvoření stabilního povlaku, který má konstantní vlastnosti i při dalším vystavením vysokým hodnotám RV. „Dozrávání“ tanátových vrstev při nízkých hodnotách RV (do 30 %) probíhá pomaleji a je vhodné aplikovat další povrchové úpravy (lak, vosk) povrchu s časovým odstupem 2 – 5 dní. Nastavení atmosféry relativní vlhkosti je problematické a záleží na charakteru a stavu ošetřovaného předmětu. U předmětů s komplikovanou objemnější korozi vrstvou (zejm. archeologické předměty) obsahující materiály náchylné k biodegradaci se „dozrávání“ ve vlhké atmosféře (70 – 100 % RV) nedoporučuje. U předmětů, kde je minimální riziko kondenzace vodních par v prasklinách a nerovnostech, je vhodné umístění do vlhké atmosféry (70 – 100 % RV) s velkým objemem vzduchu nebo možností jeho cirkulace na 3 – 12 hod.



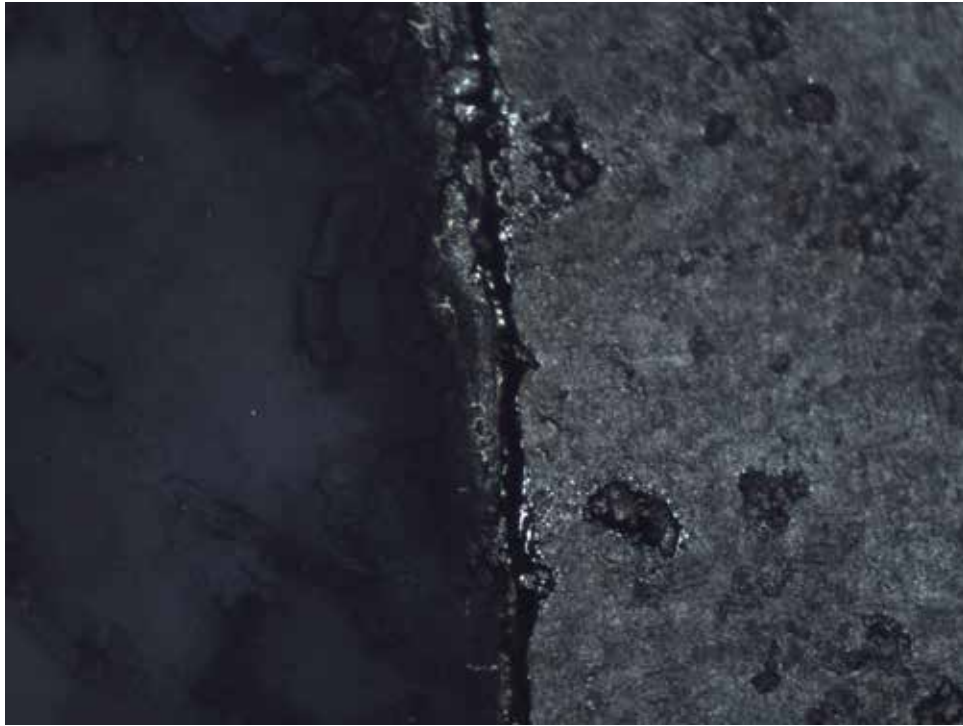
Obr. 11: Rukojeť meče před aplikací tanátovacího roztoku s odhaleným kovovým jádrem na hrušce a záštitě meče po desalinaci v demineralizované vodě



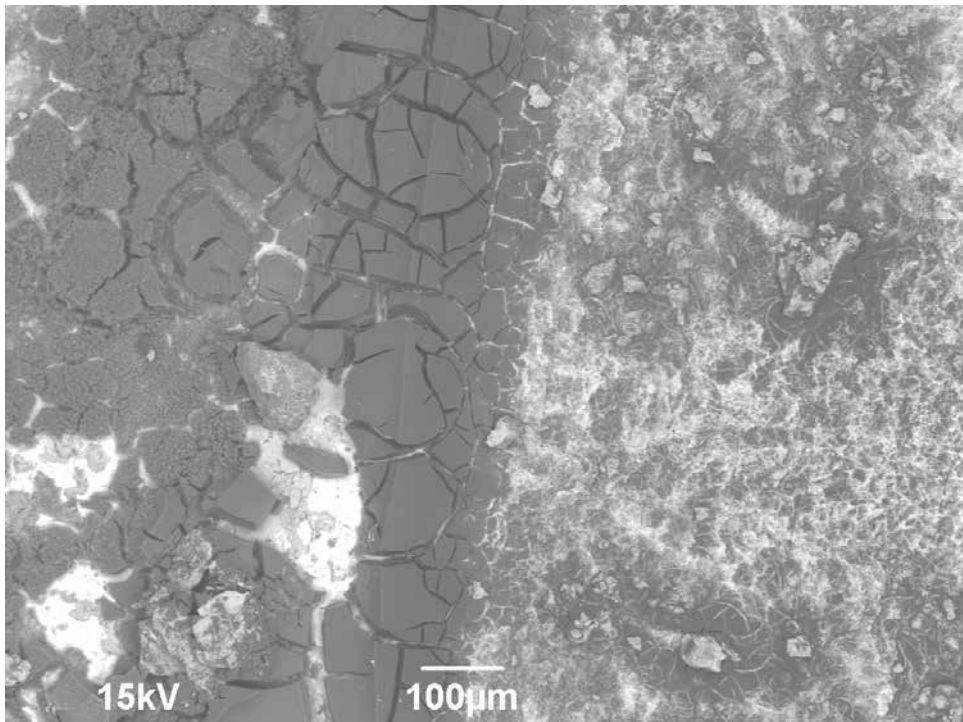
Obr. 12: Rukojeť meče po aplikaci tanátovacího roztoku, viditelné sjednocení barevnosti povrchu s využitím přehřátí meče pro zlepšení reakce tanátovacího roztoku s kovovým jádrem předmětu

3.2 Postup aplikace tanátovacího roztoku

Na připravený povrch železného předmětu aplikujeme tanátovací roztok pomocí silonových kartáčků (vhodné jsou např. zubní kartáčky) vtíráním tanátovacího roztoku do povrchu železného předmětu. Sdě-
žejní je množství roztoku, které ulpí na silonových štětinách kartáčku. Kontakt tanátovacího roztoku s po-
vrchem předmětu by měl probíhat jenom prostřednictvím kartáčku za tvorby pěny, nemělo by docházet
k zbytečnému smáčení povrchu. Dále by nemělo docházet k zatečení tanátovacího roztoku do objemu
korozní vrstvy. Celková penetrace je možná jenom u předmětů s relativně tenkou korozní vrstvou. Podobně
jako u aplikace laku nátěrem, by měla tanátová vrstva tvořit bariérový povlak s maximální homogenitou
po celém povrchu předmětu. Vhodné je použití dvou kartáčků, kdy jeden smáčíme tanátovacím roztokem,
který rychlými pohyby nanášíme za tvorby pěny na povrch předmětu a druhým vzniklou pěnu roztíráme
do sucha. Přbytek tanátovacího roztoku by měl být otrěn o hranu kádinky či filtrační papír. Doporučuje se
aplikace více vrstev s časovou prodlevou podle teploty a relativní vlhkosti prostředí. Prodleva mezi aplikací
jednotlivých vrstev by měla být přibližně 12 – 24 hod. Počet vrstev podle charakteru korozní vrstvy a stavu
předmětu by měl být 3 – 5. Aplikace tanátovacího roztoku ponorem se nedoporučuje.



Obr. 13: Porovnání vzhledu ponorové aplikace tanátovacího roztoku (vpravo) a klasickou aplikací (vlevo)



Obr. 14: Porovnání vzhledu ponorové aplikace tanátovacího roztoku (vpravo) a klasickou aplikací (vlevo), zobrazení pomocí SEM EDS

3.3 Kontrola kvality vzniklého tanátového povlaku

Před aplikací dalších povrchových úprav, jako je aplikace laku nebo vosku na tanátový povlak, je vhodné zhodnotit kvalitu vzniklé tanátové vrstvy. Nejjednodušší orientační zkouškou vypovídající o kvalitě tanátového povlaku je její odolnost vůči mechanickému otěru. Vzniklá tanátová vrstva po jednoduchém otěru za pomoci bílé rukavice nezanechává stopy. Podobně je možné testovat za pomoci otěru např. filtračním papírem. Pokročilejší možností zkoumání kvality tanátové vrstvy umožňuje spektrofotometrické stanovení železných iontů uvolněných do vody v čase.



Obr. 15: Tanátový povlak s požadovanými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, nezanechává stopu po otěru



Obr. 15: Tanátový povlak vytvořený z tanátovacího roztoku o vysokém pH nemá dostatečnou stabilitu a zanechává výraznou stopu po otěru

4. OPRAVY A MOŽNOSTI ODSTRANĚNÍ TANÁTOVÉHO POVLAKU

U aplikace tanátovacího roztoku může dojít k vytvoření povlaku s nežádoucími fyzikálně-chemickými vlastnostmi z různých důvodů. Navíc se často stává, že stabilizace korozní vrstvy nebyla dostatečná nebo došlo ke kontaminaci povrchu těsně před aplikací tanátovacího roztoku. Nedostatečná stabilizace se nejčastěji projeví při „dozrávání“ tanátového povlaku ve vlhké atmosféře v podobě mechanického defektu tanátového povlaku, způsobeného tlakem korozních produktů stimulovaných chloridy, případně sírany. Defekt v korozní vrstvě se projeví povrchovou prohlubeninou vyplněnou oranžovo-žlutými korozními produkty (tanátový povlak je v těchto místech vytlačen krystalizačním tlakem korozních produktů až do úplné lokální ztráty tanátové vrstvy).

4.1 Možnosti oprav tanátového povlaku

V případě projevu malé korozní aktivity, (jednotlivé korozní body pozorovatelné v defektech tanátového povlaku) je možné jednotlivá místa lokálně mechanicky očistit bez sejmutí celého tanátového povlaku. Tato místa zbavená korozních produktů obsahujících stimulatory koroze mohou být opětovně lokálně ošetřena tanátovacím roztokem. Stejně tak lze ošetřit i defekty způsobené mechanickým namáháním tanátové vrstvy (praskliny, odřeniny, odlomeniny). Pro lokální opravy je výhodné použít koncentrovanější tanátovací roztoky do 40%.

4.2 Odstranění tanátového povlaku

V případech nedostatečné stabilizace předmětu, která se projeví vizuálně defekty tanátového povlaku s viditelnými korozními produkty, je doporučeno předmět bez jiných povrchových úprav opětovně desalinovat v destilované vodě bez odstraňování tanátového povlaku. V místech korozní aktivity desalinační roztok penetruje do míst korozního napadení přes defekty tanátového povlaku. Zbytek povrchu předmětu je chráněn vůči sekundární korozi a inhibuje rozpuštění magnetitu a kovového jádra předmětu během desalinace. Po ukončení stabilizačního procesu a vysušení předmětu (2 – 3 hod při 135°C) lze tanátový povlak snadno odstranit mechanicky. Mechanicky se dá odstraňovat tanátová vrstva otryskáním i bez sušení nebo po částečném rozpuštění ve vodě. Chemicky lze tanátový povlak odstranit částečným rozpuštěním v destilované vodě s alkalickou úpravou (pH 8 – 12) s přídavkem ethanolu a saponátu. Pro urychlení procesu je možno lázeň zahřát v ultrazvukové vaně (40 – 100°C) nebo spojit s mechanickým čištěním za pomoci zubního kartáčku. Je potřeba počítat že rozpuštěný tanát při odstraňování bude mít schopnost zabarvovat a může dojít ke změně barevnosti, dřeva, papíru, textilu.

5. LITERATURA

MAZÍK, M. - SELUCKÁ, A. - ŠEVČÍK, R.: Stabilizace rzi prostředky na bázi taninů II. In: *Fórum pro konzervátory -restaurátory 2015*, Brno: Technické muzeum v Brně, 2015. ISSN18050050 ISBN 18050050, 54 – 60.

SELUCKÁ, A. – MAZÍK, M. – PELÍŠKOVÁ, R.: Stabilizace rzi prostředky na bázi taninů. In: *Fórum pro konzervátory-restaurátory 2011*, Brno: Technické muzeum v Brně, 2011. ISSN 1805-0050, ISBN 978-80-86413-80-8, s. 65–72.

STOULIL, J. – KŘEČANOVÁ, E. – MUNDIL, R. – JAMBOROVÁ, T.: Alternativní povlaky pro stabilizaci železných archeologických nálezů. In: *Sborník z Konference konzervátorů-restaurátorů*, 7 – 9. 9. 2010 Uherské Hradiště, Brno: Technické muzeum v Brně, 2010, ISBN 978-80-86413-72-3, ISSN 1801-1179, s. 36–42.

BELTRAN, J. J. – NOVEGIL, F. J.: On the reaction of iron oxides and oxyhydroxides with tannic and phosphoric acid and their mixtures. In: *Hyperfine Interactions* (2010) 195., Article: DOI10.1007/ s. 133–140.

KUZNETSOV, Yu. I.: Corrosion Inhibitors in Conversion Coatings II. In: *Protection of Metals*, Vol. 36, No 2, 2000, s. 128–134.

ROSS, T. K. – FRANCIS, R. A.: The treatment of rusted steel with mimosa tannin. In: *Corrosion Science*, 1978, Vol. 18, s. 351–361.

PELIKÁN, J. B.: Conservation of Iron with tannin. In: *Studies in Conservation*, vol. 11, no. 3, 1966, s. 109–114.

NĚMEC, M. – KOS, J.: Stabilizátory rzi a životnost nátěrů. In: *Koroze a ochrana materiálu* 29, 1985, s. 72–73.

TULKA, J.: Nové přístupy k modifikaci rzi. In: *Sborník přednášek ze semináře Nové metody muzejní konzervace*, 7. – 9. září, 1987. Praha: Národní technické muzeum, 1988. s. 133–149. Tannic Acid Treatment, *CCI Notes* 9/5, Canadian Conservation Institute, 2007.

SCOTT DAVID, A. – EGGERT, G.: *Iron and Steel in Art*. Archetype Publications Ltd., 2009, ISBN 978-1-904982-05-0, s. 87–88.

Vydalo: Technické muzeum v Brně,
Metodické centrum konzervace, 2017
Purkyňova 105, 612 00 Brno / www.mck.tmbрно.cz
Zpracoval: Mgr. Michal Mazík
Oponovali: Ing. Jan Stoulil, Ph.D., RNDr. Richard Ševčík, Ph.D.