

## Remmers Arte Mundit® – Peeling zur Reinigung von Innenbereichen

### 1. Einleitung

Zur Reinigung historischer Fassaden ist eine große Zahl unterschiedlicher Reinigungsverfahren im Einsatz. Obwohl die Entwicklung dieser Reinigungsverfahren sowohl durch geographische Traditionen als auch durch die örtlichen Entscheidungsträger beeinflusst wurde, ist in Europa eine vergleichbare Chronologie bei der Entwicklung zu beobachten.

Von Trocken- und Nassstrahlverfahren, der Verwendung von Chemikalien, von Hoch- und Niederdrucktechniken, von Spezialtechniken wie "Gommage" und Wirbelstrahlssystemen bis zur Reinigung mit Laser, sind alle Verfahren noch heute im Einsatz. Keines dieser Systeme wird jedoch systematisch zur Reinigung größerer Flächen im Innenbereiche historischer Gebäuden verwendet. Hierfür gibt es unterschiedliche Gründe:

Bei einigen Verfahren muss viel Wasser verwendet werden, was andere Bereiche schädigen oder zumindest belasten kann (Parkett, Möbel etc.). Bei anderen Verfahren kommt es zu einer starken Staubentwicklung. Einige Innenbereiche wurden mit solchen Verfahren gereinigt, wobei die Entfernung aller Möbel und das

sorgfältige Abdecken sensibler Bereiche mit Plastikfolie oder sogar die Aufstellung von fast luftdichten Zelten die Kosten auf ein manchmal unakzeptables Maß erhöht haben. Die Reinigung mit Laser wird immer häufiger für die Reinigung von Statuen verwendet, für große, ebene Oberflächen aber ist das Preis-/Leistungsverhältnis zu ungünstig. Zudem treten in manchen Fällen durch das Zusammenwirken des Hochenergielaserstrahls mit farbigen Elementen, wie dem in manchen Baustoffen enthaltenen Glaukonit, unannehmbare Farbveränderungen auf.

Das bisher einzig brauchbare Verfahren, um Innenbereiche in großem Umfang und zu einem akzeptablen Preis zu reinigen, besteht in der Verwendung von EDTA-haltigen Pasten. Sie ermöglichen die Entfernung von dünnen Gipsschichten sowie Kupfer- und Eisenverfärbungen. Über die Jahre wurden mehrere Produkte, im Wesentlichen auf der Grundlage der sogenannten Original-"Mora-Paste" [1], auf den Markt gebracht. Sie bestanden bzw. bestehen aus einer wässrigen EDTA-Lösung, die mit einem Zellulosederivat angedickt wird. Weiter wurde ein „Puffer“ hinzugefügt, um ein alkalisches Medium zu erhalten. Es wurden

EDTA-Konzentrationen zwischen 1,65 und 16,7 Masse-%, mit einem pH-Wert zwischen 7,8 und 11 verwendet. Mehrere

Untersuchungen [2, 3] haben gezeigt, dass Calcituntergründe ebenfalls mit EDTA reagieren. Bei einigen dieser Untergründe ist die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen der Paste und dem Calcit sogar höher als bei Gips oder Metallverfärbungen. Ist die EDTA-Konzentration zu hoch oder die Reaktionszeit zu lang, kann es zu einer angegriffenen, d.h. aufgerauten Oberfläche führen. Abbildung 1 zeigt den Einfluss der EDTA-Konzentration auf das Lösevermögen von  $Ca^{2+}$  an identischen Untergründen. Abbildung 2 zeigt das Lösevermögen von  $Ca^{2+}$  an verschiedenen Untergründen, die mit derselben EDTA-Packung behandelt wurden.

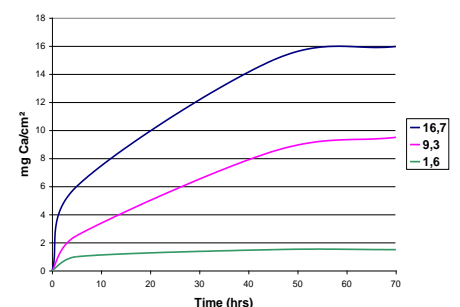


Abb. 1: Einfluss der EDTA-Konzentration (1,6 – 9,3 – 16,7 Gewichtsprozent) und Reaktionszeit auf das Lösevermögen von  $Ca^{2+}$ .

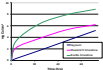


Abb. 2: Einfluss des Untergrunds auf das Lösevermögen von  $Ca^{2+}$ .

Eine neuere Entwicklung zur Reinigung von Innenbereichen sind abziehbare Pasten (Peelings) zur Entfernung von Oberflächenverschmutzungen. Diese Produkte basieren auf einer besonders formulierten Naturlatexdispersion. Während das Wasser verdunstet, verwandelt sich das Polymer in einen elastischen Film, der fest an der Oberfläche haftet. Dieser Film kann leicht auf mechanische Weise entfernt werden, ohne dass Wasser eingesetzt werden muss. Der Oberflächenschmutz klebt an dem Film - nach dessen Abziehen bleibt eine gereinigte Oberfläche zurück.

### 2. Physische Eigenschaften des Peelings

Das Standardpeeling Arte Mundit® Typ I ist eine besonders formulierte, wässrige Dispersion eines Naturkautschuks. Die erste Generation dieses Produkts beinhaltete etwa 0,5 % Ammoniak zur Stabilisierung. Die zweite Generation beinhaltet nahezu

keinen Ammoniak mehr, wodurch es möglich wurde, die Produkte ohne Absaugung in öffentlichen Bereichen zu verwenden. Zur Entfernung von chemisch anhaftenden Verschmutzungen, kann das Grundmaterial mit geringen Anteilen EDTA versetzt werden. Die Zugabe von EDTA hat Einfluss auf die Viskosität der Latex-Dispersion, die dann neu eingestellt werden muss, um die gewünschten Verarbeitungseigenschaften zu erhalten. Je nach EDTA-Konzentration sind unterschiedliche Typen erhältlich (Typ II, III und V).

#### 2.1. Trocknung

Das Peeling wird entweder mit einem Pinsel oder mit besonders konstruierten Sprüngeräten aufgebracht. Während des Trocknungsvorgangs verdunstet das Wasser und das dispergierte Polymer vernetzt zu einem festen, aber sehr elastischen Film. Da das Produkt für die Anwendung in historischen Gebäuden konzipiert wurde, in denen sich das Raumklima nicht immer kontrollieren lässt, wurde der Einfluss von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit auf die Trocknungszeit untersucht. Dazu wurden die verschiedenen Formulierungen des Produktes mit

einem Pinsel auf Glasplatten aufgebracht und dann unter genau kontrollierten klimatischen Bedingungen gelagert. Die Verdunstung des Wassers kann durch regelmäßiges Wiegen verfolgt werden. Abbildung 3 zeigt die Trocknung des Standardprodukts bei 65% relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur zwischen 5 und 30 °C.

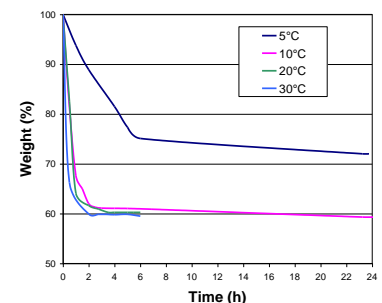


Abb. 3: Einfluss der Temperatur auf die Trocknung der Standard-packung bei 65% relativer Luftfeuchtigkeit

Bei Temperaturen zwischen 10 und 30°C ist das Peeling nach 2 – 3 Stunden praktisch trocken. Bei 5°C ist die Gleichgewichtsfeuchte nach ca. 6 Stunden erreicht. Der feste Film enthält noch ca. 10 % Wasser. Ähnliche Prüfungen bei 20°C und anderen relativen Luftfeuchtigkeiten zeigen z.B., dass sich die Trocknungszeit bei 95 % relativer Luftfeuchtigkeit auf 22 Stunden erhöht, bevor die Gleichgewichtsfeuchte erreicht wird. Unter normalen Arbeitsbedingungen ist die

Reaktion zwischen Peeling und Untergrund nach maximal 2 Stunden beendet, da keine chemische Reaktion zwischen zwei Festkörpern (trockener Film – Untergrund) stattfindet. Man kann sogar davon ausgehen, dass die Reaktion viel früher aufhört, da der Latex während der Trocknungsphase hochviskos wird, was die Migration von EDTA durch den Film verhindert.

### 2.2 Elastizität

Um die Elastizität des Trockenfilms zu beurteilen, wurden Spannungs/Dehnungsprüfungen durchgeführt. Nach Trocknung des Basisproduktes (Typ I) sowie den Typen mit Komplexbildnern wurden Reißdehnung und Dehnung bei einer Dehnungsgeschwindigkeit von 250 mm/min gemessen.

- Die Reißdehnung des bei 20 °C und 65% relativer Luftfeuchtigkeit getrockneten Films beträgt mehr als 1500%;
- die Reißdehnung eines bei 20 °C und 80% relativer Luftfeuchtigkeit getrockneten Films mehr als 1000%.

Bei höherer relativer Luftfeuchtigkeit (bis zu 95%) besteht das potentielle Risiko, dass der Film nicht den

endgültigen Kohäsionsgrad erreicht und beim Abziehen zerreißt. Eine schädliche Auswirkung auf den gereinigten Untergrund scheint das nicht zu haben, aber das Abziehen des Films wird dadurch sehr arbeitsintensiv.

### 2.3 Wirksamkeit

Um die Wirksamkeit von Arte Mundit zu bewerten, wurden künstlich verschmutzte Oberflächen hergestellt. Gips- und Calcitplatten wurden entweder Dieselabgasen oder brennenden Kerzen ausgesetzt bzw. mit einer  $\text{CuSO}_4$  oder  $\text{FeCl}_3$ -Lösung behandelt. Die mit Diesel und Kerzenruß bedeckten Platten wurden mit dem Standardprodukt, die mit  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{FeCl}_3$  verschmutzten Platten mit einem EDTA enthaltenden Produkt behandelt. Die Abbildungen 4 - 12 zeigen die künstlich verschmutzten Oberflächen vor und nach der Reinigung mit dem jeweiligen Peeling.



Abb. 4: Eine mit Diesel verschmutzte Gipsoberfläche (rechts),

eine ähnliche Oberfläche nach der Reinigung (Mitte) und das Peeling, das mit der Verschmutzung in Kontakt gekommen war (links)

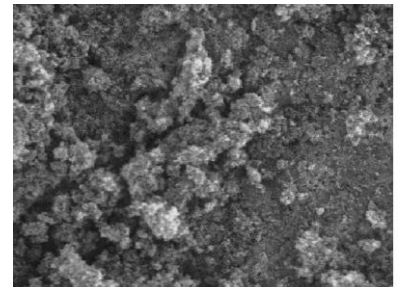


Abb. 5: SEM-Aufnahme einer mit Diesel verschmutzten Gipsoberfläche

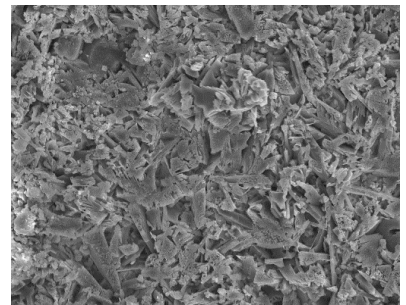


Abb. 6: gleiche Oberfläche wie in nach der Reinigung. Nach der Entfernung der Verschmutzung sind die Gipskristalle wieder sichtbar.

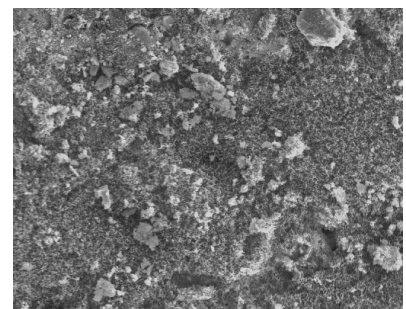


Abb. 7: SEM-Aufnahme einer mit Kerzenruß verschmutzten Calcitoberfläche



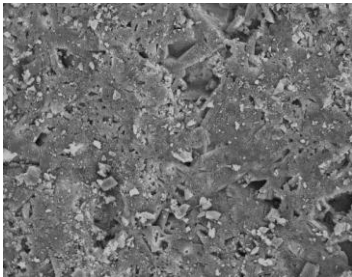


Abb. 8: gleiche Oberfläche wie in Abb. 7 nach der Reinigung. Nach der Entfernung der Verschmutzung sind die Calcitkristalle wieder sichtbar.

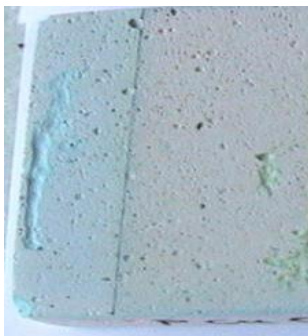


Abb. 9: Eine mit einer  $\text{CuSO}_4$  verschmutzte Gipsoberfläche



Abb. 10: Ein mit einer  $\text{CuSO}_4$  verschmutzter Euville-Kalkstein. Die linke Seite wurde gereinigt.

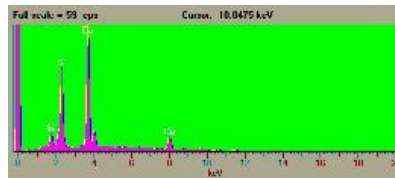


Abb. 11: EDX-Spektren einer mit einer  $\text{CuSO}_4$ -Lösung behandelten Gipsoberfläche

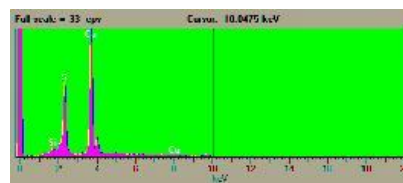


Abb. 12: EDX- Spektren der gereinigten Oberfläche. Kupfer ist im Spektrum nicht mehr feststellbar.

Eine SEM-EDX-Analyse der Kontaktfläche des Peelings mit dem Untergrund zeigt das Vorhandensein von Cu-EDTA-Komplekristallen (Abb. 13). Nachdem der Film in flüssigem Stickstoff pulverisiert, das Pulver mit deionisiertem Wasser extrahiert wurde und das Extraktionslösemittel verdunstet war, wurde ein FTIR- Spektrum aufgezeichnet (Abb. 14). Das erhaltene Spektrum zeigt alle Peaks des Cu- $\text{Na}_2$ -EDTA-Komplexes.

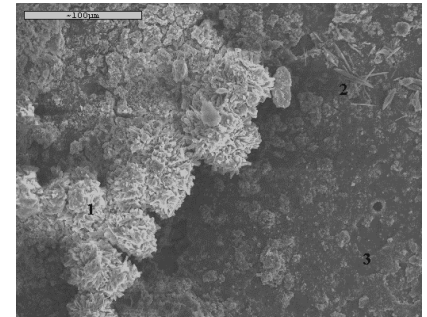


Abb. 13:  $\text{Cu-Na}_2$ -EDTA-Kristalle auf der Oberfläche der Peeling

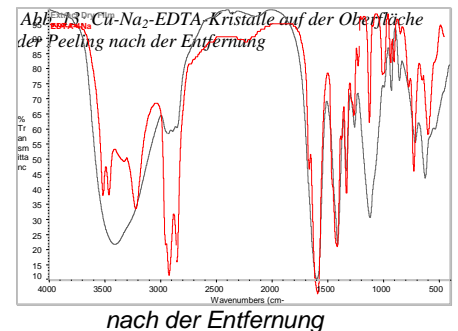


Abb. 14: FTIR-Spektrum des  $\text{Ca-Na}_2$ -EDTA Komplexes (rot) und des aus einem getrockneten Filmextrahierten Materials (schwarz).

### 2.4 Kontaminierung des Untergrunds

Wenn ein Produkt auf eine historische Oberfläche aufgebracht wird, besteht immer die Gefahr einer Kontaminierung. Lösliche Wirkstoffe im Peeling könnten möglicherweise in den Untergrund gelangen und zu einer Quelle für spätere Schäden werden. Um die Wahrscheinlichkeit dieser Gefahr zu untersuchen, wurden zwei frisch geschnittene französische Kalksteine (Migré und Tuffeau) sowie eine frisch erstellte Gipsplatte mit Arte Mundit® Typ V, dem Peeling mit der größten

EDTA-Konzentration behandelt. Die Oberflächen der Untergründe wurden vor und nach der Behandlung mit SEM-EDX untersucht. Die Analyse der behandelten Oberflächen wurde nach einmonatiger Lagerung bei Raumtemperatur wiederholt. Mit dieser Methode konnten keine Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der nicht behandelten und der behandelten Proben festgestellt werden.

Zusätzlich wurden einige Milligramm Material von der Oberfläche einer nicht behandelten und einer behandelten Probe mit einem Skalpell abgekratzt, mit KBr gemischt und einer FTIR-Analyse unterzogen.

Abb. 15 - 17 zeigen die Spektren für Migné, Tuffeau und Gips. Es sind keine relevanten Unterschiede feststellbar.

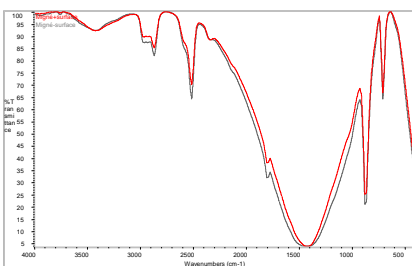


Abb. 15: Migné-Kalkstein, FTIR-Spektrum einer nicht behandelten (schwarz) und einer behandelten (rot) Oberfläche

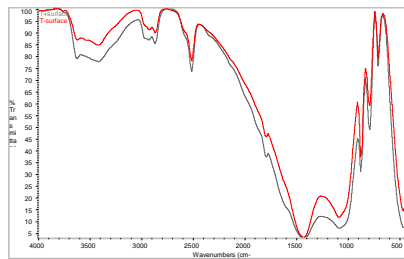


Abb. 16: Tuffeau-Kalkstein, FTIR-Spektrum einer nicht behandelten (rot) und einer behandelten Oberfläche

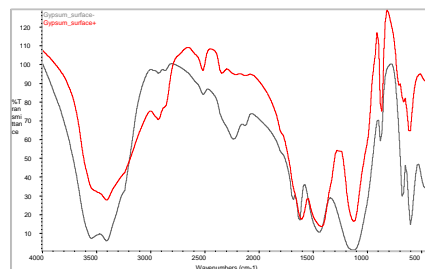


Abb. 17: Gips, FTIR-Spektrum einer nicht behandelten (rot) und einer behandelten (schwarz) Oberfläche

### 3. Zusammenfassung

Das Reinigungsprinzip von Reinigerpeelings auf Basis von Naturkautschuklatex wurde untersucht. Es basiert entweder auf der mechanischen Entfernung der festhaftenden Verschmutzungen oder der chemischen Entfernung durch Chelatisieren (Komplexieren) mit EDTA. Mehrere unterschiedliche Typen sind erhältlich; der Hauptunterschied liegt in der Konzentration von EDTA und nicht-aktiven Zusatzstoffen, die zur Anpassung der Viskosität an den Auftrag mit dem Sprühgerät verwendet werden. Der Film

trocknet unter normalen Bedingungen relativ schnell. Die Migration von EDTA in den Untergrund ist wegen des schnellen Anstiegs der Viskosität während der Trocknungsphase auf weniger als eine Stunde begrenzt. Beide Phänomene begrenzen die mögliche Reaktion zwischen EDTA und dem Untergrund. Der Film kann nach vollständiger Durchtrocknung durch Abziehen entfernt werden. Dies geschieht im Allgemeinen innerhalb von 24 Stunden nach dem Aufbringen, wobei es technisch möglich wäre, diese Zeit zu verkürzen. Längere Wartezeiten haben keinen Einfluss auf den Untergrund, da der trockene Film völlig inaktiv ist. Zu lange Wartezeiten (mehr als eine Woche) sollten vermieden werden, da die Elastizität des Films verloren gehen kann, was das Abziehen erschwert. Auch mehrere Monate nach der Behandlung war es nicht möglich, Ausblühungen ursprünglich im Produkt enthaltener Komponenten festzustellen. Aus bisher unerklärlichen Gründen wird offensichtlich etwas von dem nicht reagierten EDTA im Stein festgehalten. Es gibt jedoch bis jetzt kein Anzeichen dafür, dass dieses langfristig eine schädigende Auswirkung haben könnte. Hierzu werden weitere Untersuchungen vorgenommen. Das Aufbringen

des Peelings auf mechanisch beschädigte Oberflächen sollte sehr vorsichtig erfolgen. Ein Aufbringen auf Oberflächen mit Schalenbildung oder auf sandende Oberflächen muss vermieden werden, da die losen Teile im trockenen Film kleben bleiben können. Obwohl das Prinzip der Reinigungswirkung bekannt ist, lässt sich nur schwer vorhersagen, welcher Typ Arte Mundit® (I, II, III, V) die besten Ergebnisse erzielen wird. Die beste Vorgehensweise besteht darin, kleine Prüfflächen (ca. 100 cm<sup>2</sup>) anzulegen und dementsprechend das Produkt auszuwählen, das die niedrigste EDTA-Konzentration hat, aber dennoch ein befriedigendes Ergebnis erzielt. Zahlreiche großflächige Anwendungen haben bereits bewiesen, dass dieses Verfahren ein leistungsstarkes Mittel zur Reinigung historischer Innenbereiche ist.

### Artikel I. Literatur

- [1] P. Mora, L. Mora, A method for the removal of incrustations from limestone and mural paintings. *Problemi di Conservazione*, 1973, pp. 339 - 344
- [2] E. De Witte, M. Dupas, Cleaning poultices based on E.D.T.A. 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Lisbon 15-18 June 1992, pp. 1023-1031
- [3] J. Lauffenburger; C. Grissom; A.E. Charola, Changes in gloss of marble surfaces as a result of methylcellulose poulticing, *Studies in conservation* 37 (1992) pp. 155 - 164



*Abb. 18: Liedekerke St.Niklaas, Belgien, Reinigung des Ziegelgewölbes mit Remmers Arte Mundit®*