



# Geelid konserveerimises

Heige Peets

SA EVM Konserveerimis- ja digiteerimiskeskus Kanut

Eesti Konservatorite Ühing 24.oktoober 2019

# Mõisted

geel ja tarre - sültjas mass [ÕS]

varem eristati neid mõisteid eesti keeles : tarret käsitleti ühefaasilise süsteemina.

Iseloomustab süsteemi olemust: geel e tarre on materjal, mille omadused on vedele ja tahke oleku vahel.



# Kasutusvaldkonnad

Tarre-toiduvalmistamine

Geel – farmaatsia, meditsiin,  
kosmeetika, puhastusained,  
analüüsimeetodid.....



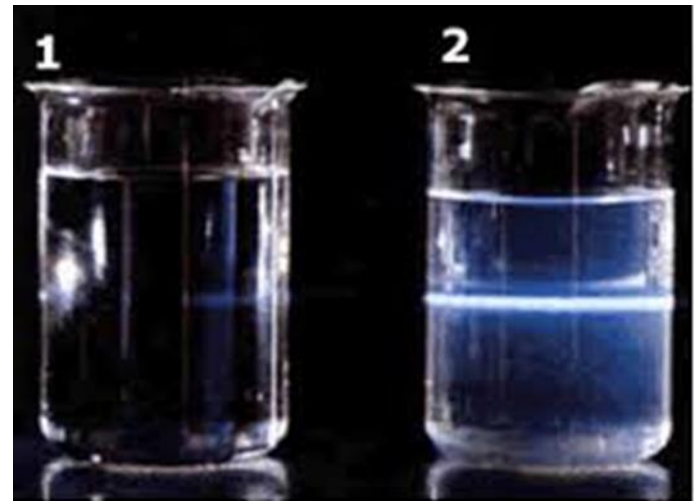
# Kolloidlahus...

.. on pihussüsteem, milles on aine (kolloidi) osakeste mõõtmed  $10^{-7} \dots 10^{-9}$  m.

[nanoosakeste mõõtmed on  $10^{-9}$  ]

Mida väiksemad on kolloidi osakesed, seda püsivamad on lahused.

Kolloidlahused on ühtlased läbipaistvad erineva viskoossusega.



# Kolloidosakeste iseloomulik omadus

...on võime kontsentreerida oma pinnale teisi aineosakesi (ioone, lahusti molekule).

Aineosakeste kogunemist faaside piirpinnale nimatakse adsorptsiooniks.



# Geel

.....moodustub kolloidlahuse koaguleerumisel.

Koaguleerumine e kalgendumine on kolloidsüsteemi osakeste liitumine suuremateks osakesteks, mis kas settivad lahuses või moodustavad erilise struktuuri koageeli.



# Geeli tüübid: kolloidlahuse keskkond

- Vesi hüdrogeelid



- Orgaaniline lahusti orgaanogeelid

- Õhk aerogeelid



# Puhastusprotsessid konserveerimises

Töolahused – puudused

- Pindade lahustitundlikkus
- Liigne märgumine
- Lahuste kontrollimatu liikumine materjalisse
- Oreoolide teke

.....

Lahustite püsimine paberis

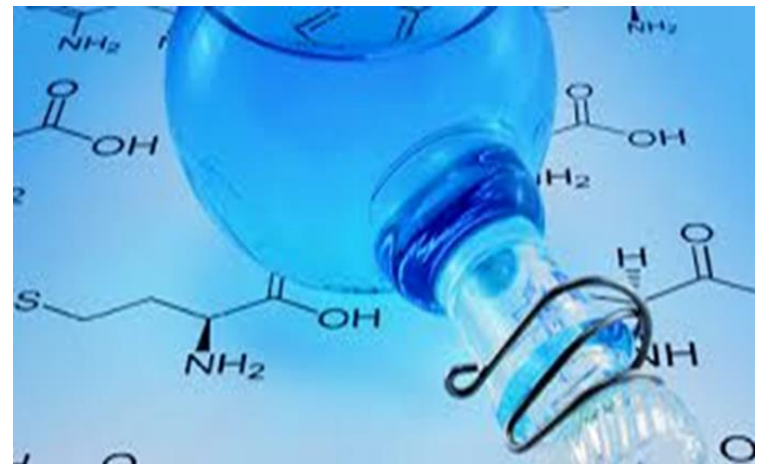
White spirit 1 päev

Atsetoon 2 päeva

Etanool 31

Vesi 30 (40)

Etüülatsetaat 15





# Materjalid töölahuste kandjana

Metüütselluloos

MC; Methocel

Hüdroksüpropüütselluloos

Klucel, HPMC

Laponite

Filterpaber

Tselluloosipulber

Jäigad ja viskoossed  
geelid

Lahuste paksendajad

Viskoossuse tõstjad

Kompressid



# Puhastamine: Laponit kompressid



# Puhastamine: Laponit kompressid



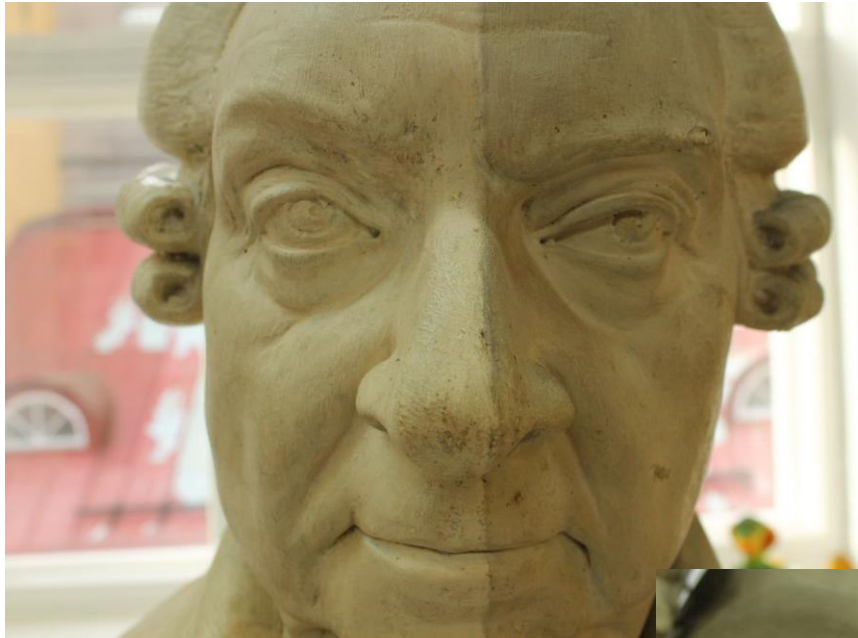
# Puhastamine: MC, Klucel (E, G...)



# Puhastamine: MC, Klucel (E, G...)



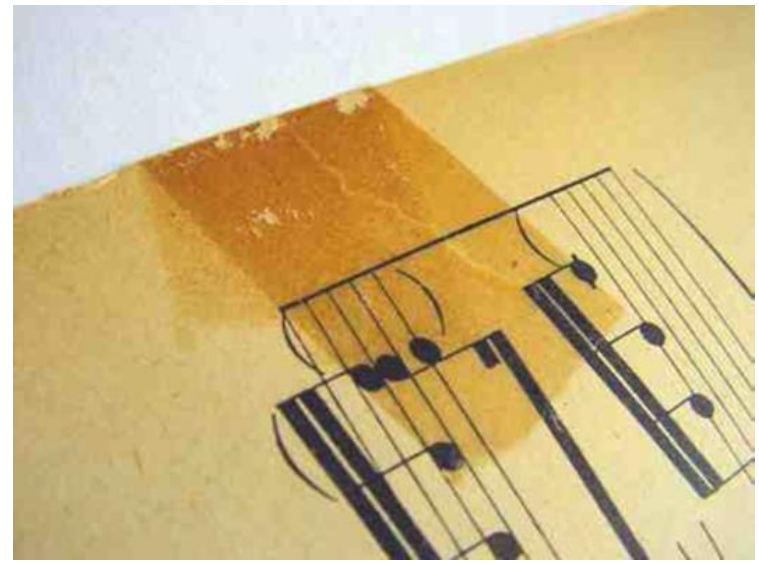
# Puhastamine: MC, Klucel (E, G...)



# Geelid konserveerimises

...lahustitundlike pindade kontollitud puhastamine

- Pinnamustuse sh tahma eemaldamiseks
- Kattekihtide, liimide, teipide eemaldamiseks....



# pindade kontrollitud puhastamine...

....geel suudab endas kantavat lahust väga väikestes kogustes aeglaselt vabastada ja töödeldav pind ei märgu liigselt.

- väheneb töötlusel kasutatav lahuse hulk
- mõnedel juhtudel suudab geel adsorbeerida oma pinnale osa materjalist mida ta lahustab või pehmendab (foxing, oreoolid, mustus)

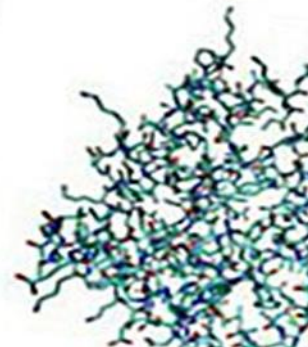
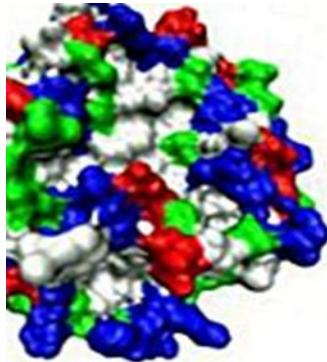




# Geelide tüübid

Füüsikalised geelid (looduslikud materjalid)

- valgud (želatiin, kollageen)
- polüsahhariidid (tärklis, agar, agaros, gellan)
- Geeli struktuuris on muutuv (omavahel takerdunud) polümeerahelate võrgustik (vesiniksidemed)

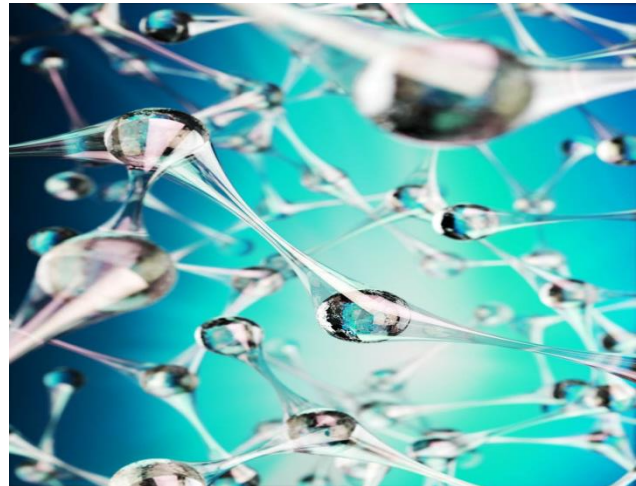


# Geelide tüübid

## Keemilised geelid

### Carbopol, Velvesil Plus

- geeli struktuuris on püsiv ristseotud polümeeriahelate võrgustik
- on pikemaajalise säilivusega
- ei jäta pinnale jääke



# Geelide tüübid

## Sünteetilised keemilised geelid

- ristseotud polümeeridest valmistatud geelid

## Peggy 5 ja Peggi 6

- uute geelide arendustegevus sh pinnajääkide minimaliseerimine

## Nanoforart ja NanRestArt projektid



# Füüsikalised geelid

## AGAR (agar-agar)

Agar on merepunavetikate (*Gracilaria*, *Gelidium* ja *Pterocladia* liigid) rakuseintes biosünteesitud hüdrokolloid.

Punavetikat kasvatatakse Aasias ja USAs



# Agar-agar

Koosneb homogeensete polüsahhariidide segust: 70% agarosist ja 30% agaropektiinist.

Nimetused: Kanten, jaapani klaas, Ceylon sammal või Jaffna sammal. Agar - E 406



# Agar-agar

Retsept : 2% geel (massiprotsent)

2 g agari pulbrit lahustada 100 ml keevas vees  
ja lasta jahtuda tasapõhjalises anumask.

Säilitada külmikus.

Võib leotada u 24 tundi külmask vees ja lahustada kergel  
kuumutamiskel



# Agar-agar

- on jäik geel
- valmistatakse u 3 mm paksused lehed
- kasutatakse vee ja polaarsete lahustite „konteinerina“.

puudus:

- töödeldavale pinnale võivad jääda jäägid



# Agari kasutamine pinna puhastamisel

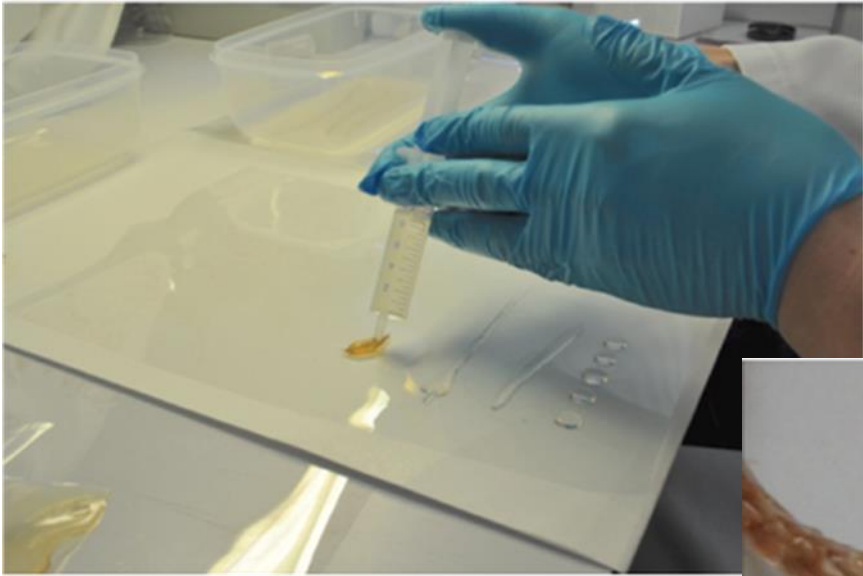
- geeli saab lõigata sobiva kuju ja suurusega tükkideks.
- veel tardumata geeli võib pinnale kanda süstlaga
- paksu geelikihi võib moodustada nn karkassile (sooja geeliga immutatud nöör, pillikeeled), mida saab kasutada kõverjoonelistel pindadel.

<https://uclconservation.wordpress.com/2015/06/05/material-spotlight-agar-gel/>



# Agari kasutamine pinna puhastamiseks

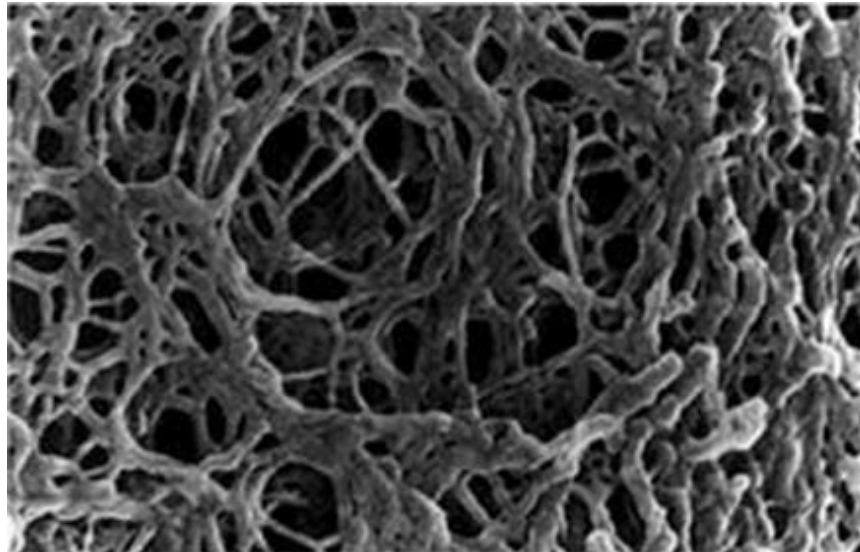
<https://uclconservation.wordpress.com/2015/06/05/material-spotlight-agar-gel>



# Agaroos...

... saadakse agarist eraldamisel.

Keevas vees lahustamisel agarooosi „sassis“ polümeeriahelad eralduvad üksteisest ja jahtumisel keerduvad ahelad võrguks ning moodustub jäik kolmemõõtmeline poorne polümeerivõrk (geel)

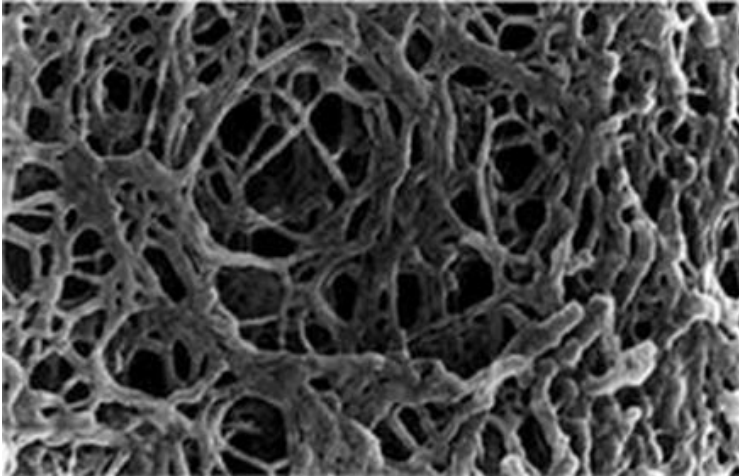


# Geeli struktuur

...geele on nagu lahuste „mahuti“

... geeli poorne struktuur hoiab lahuseid, mida saab kombineerida kelaatide (EDTA, triammooniumtsitraat), ensüümide ja veega segunevate orgaaniliste lahustitega.

Fotod teksti näitlikustamiseks



# Agaroods

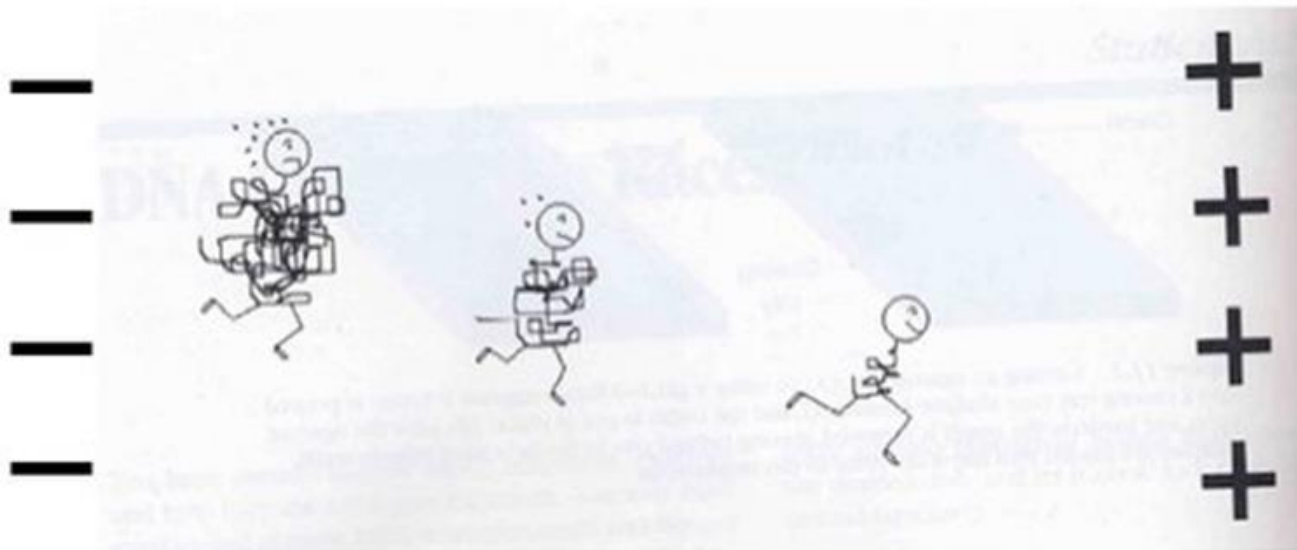
- geelistumistemperatuur on 30 - 40 C (oleneb toote tüübist)
- lihtne käsitseda (lõigata tükke)
- on taaskasutatav
- on aga kallim kui agar-agar (tihti asendatakse agariga)

<https://sflac.net/paintings-conservation/agarose-gels-at-work>

[https://www.researchgate.net/publication/286354632\\_ENZYMES\\_IN\\_CONSERVATION\\_Separating\\_the\\_Triumphal\\_Arch\\_by\\_Albrecht\\_Durer\\_with\\_alpha-amylase\\_embedded\\_in\\_Agarose\\_gels](https://www.researchgate.net/publication/286354632_ENZYMES_IN_CONSERVATION_Separating_the_Triumphal_Arch_by_Albrecht_Durer_with_alpha-amylase_embedded_in_Agarose_gels)

# Agaroos

... üks peamisi rakendusi on agarooosgeeli kasutamine elektroforeesil, protsess, mida kasutatakse valkude eraldamiseks ja DNA uurimiseks.

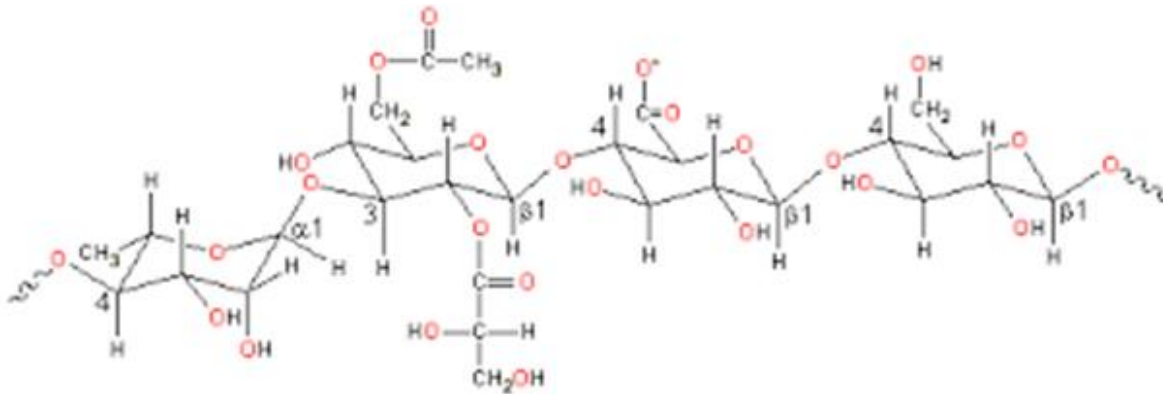


# Gellan

... vesiroosi lehtedel leiduvast bakterist *Sphingomonas elodea* saadav aine.

Gellangummi (inglise) Gellangummi (saksa)

Gellan(kummi) (eesti ?)



# Gellan

E 418 - tootenimedga Nanogel-TC, Grovgel, AppliedGel, Phytigel või Gelrite...

on saadaval kahes vormis:

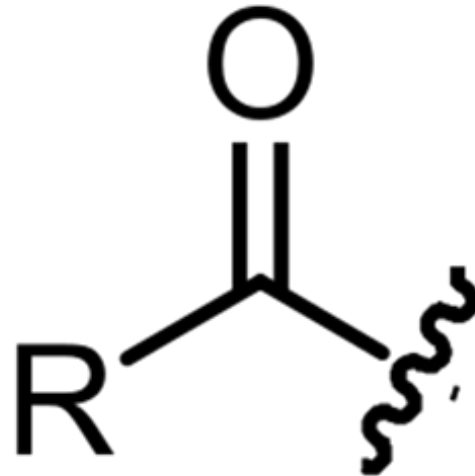
madala atsüüli- ja kõrge atsüüლისaldusega toode



# Gellan

Atsüülrühmadel on oluline mõju geeli omadustele.

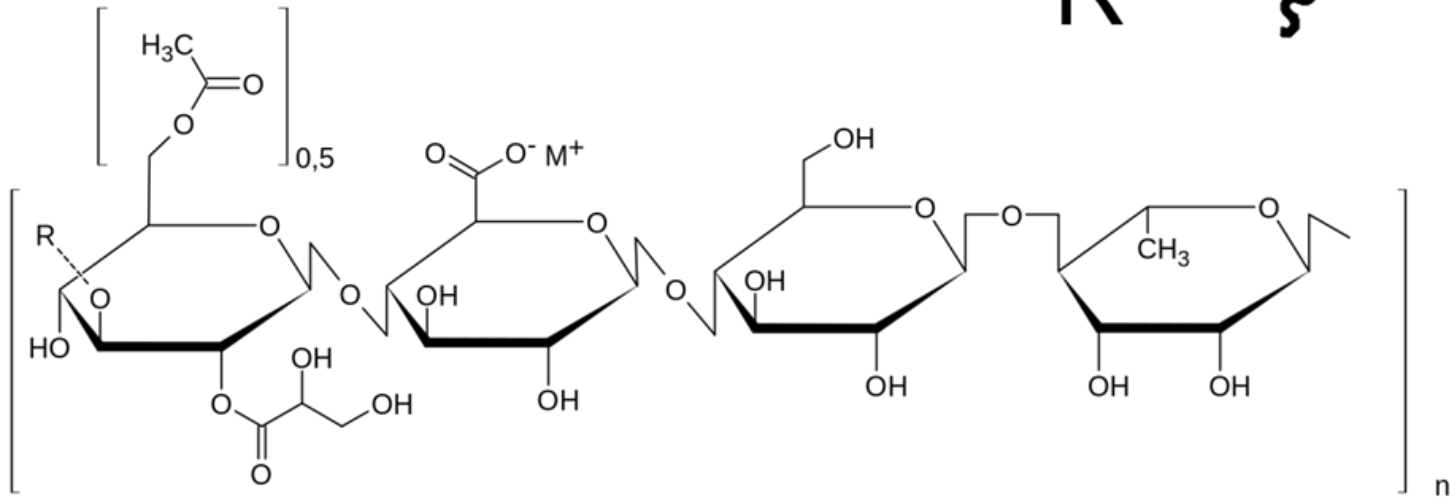
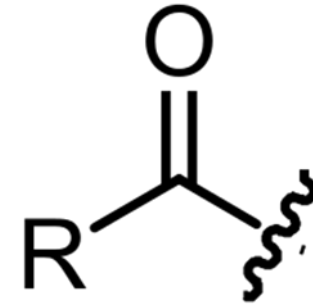
Atsüülrühmaks ehk alkanooülrühmaks nimetatakse orgaanilises keemias rühma  $\text{RC}(=\text{O})+$ , kus R on alküülrühm, kas funktsionaalrühmana või lihtsalt molekuli osana.





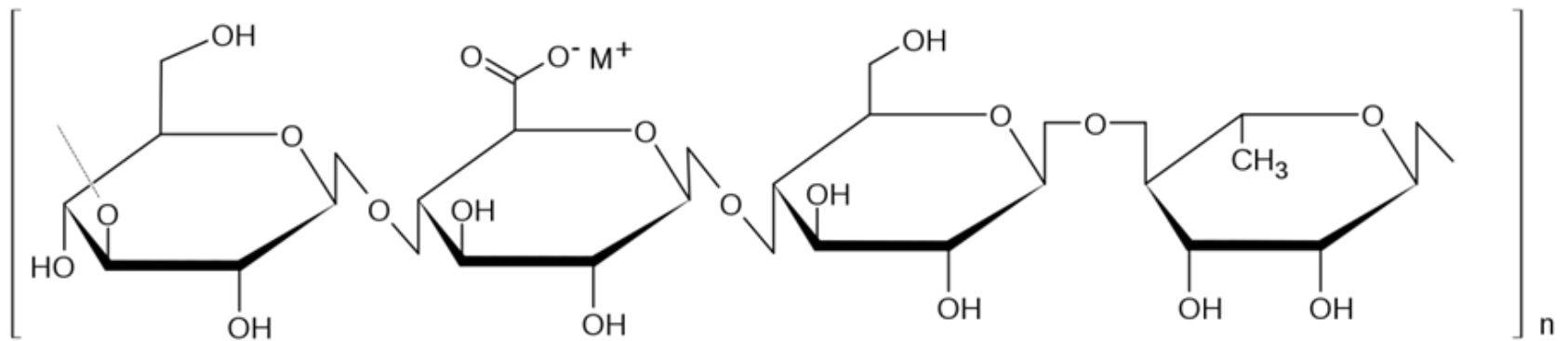
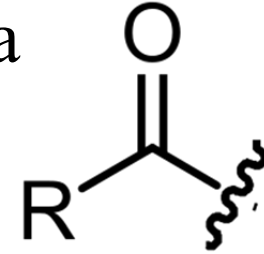
# Gellan

kõrge atsüülisisaldusega toode sisaldab



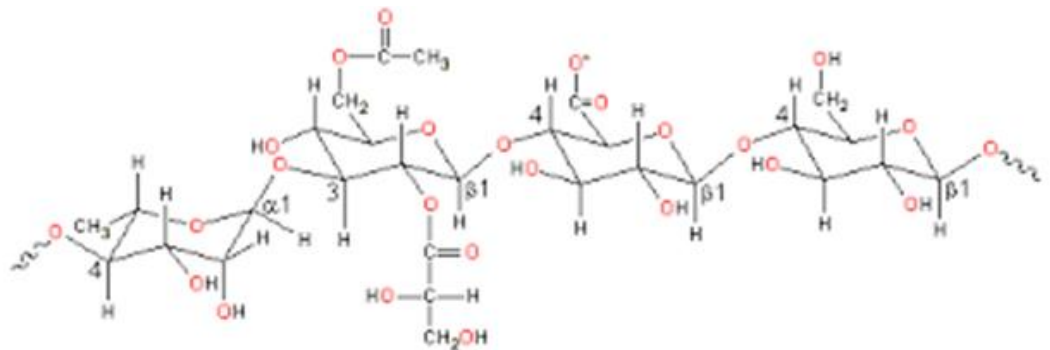
# Gellan

madala atsüüლისaldusega toode ei sisalda



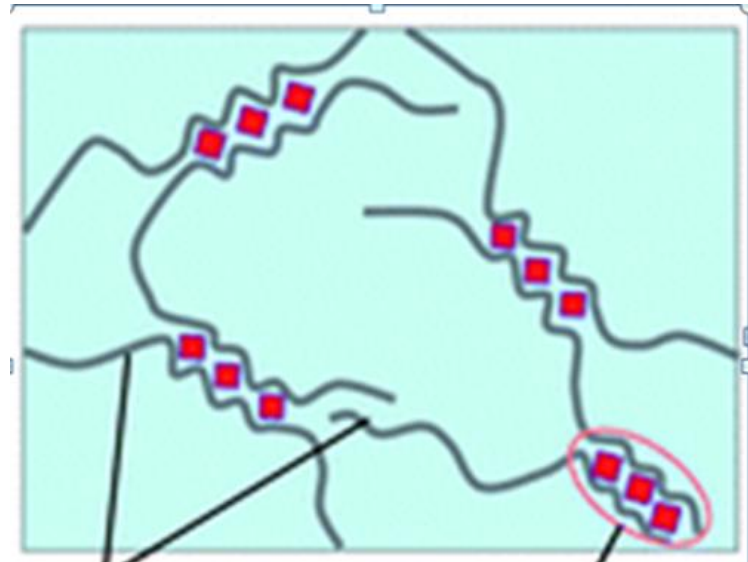
# Gellan

- lahustub keevas vees ja temp alla 40 C moodustub geel
- Atsüülrühmadel on oluline mõju geeli omadustele. madala atsüülisisaldusega geel on jäigem ja rabe. kõrge atsüülisisaldusega geel on pehmem ja suurema elastsusega



# Gellan

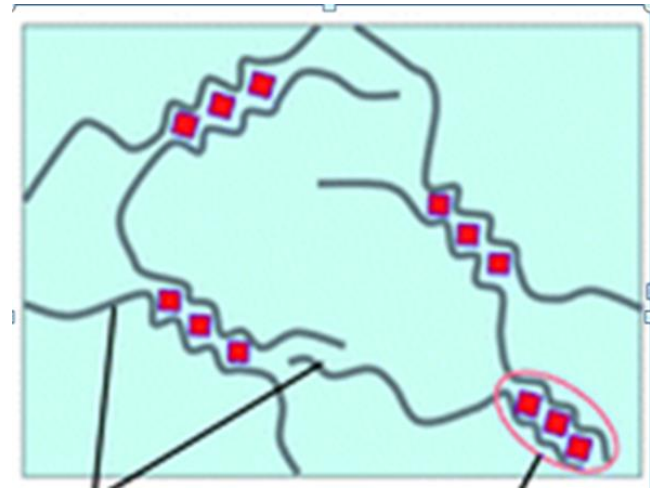
- Kõrge atsüülisisaldusega gellangeel moodustub lihtsalt lahuse jahutamisel.
- Madala atsüülisisaldusega gellangeeli moodustumine ja tekkiva geelvõrgu tugevus sõltub lahuses leiduvate monovalentsete või kahevalentsete katioonide esinemisest (lisamisest).



# Gellan

- Divalenttsed katioonid nagu kaltsium ja magneesium on geeli moodustamiseks kõige tõhusamad, kuid ka naatrium ja kaalium toimivad geeli moodustamiseks.
- Lokaliseeritud geelistumise vältimiseks on kõige parem lisada katioone siis, kui lahus on kuum. Seejärel geel jahutatakse.

- kaltsiumkloriid
- kaltsiumatsetaat



# Gellan

Mõlemad geelid on termopööratavad ja võivad vastu pidada arvukatele kuumutus-jahutustsüklitele, liikudes vedela lahuse ja tahke geeli vahel.

- KELCOGEL® LT100 (High Acyl) lahustub kuumas vees, töötemp 70 -80 C
- KELCOGEL (low Acyl) lahustub kuumas ja külmas vees, töötemp 30 -50 C

<https://sites.northwestern.edu/northwesternlibrary/2017/11/29/behind-the-scenes-conservation-gellan-gum-workshop>

# Gellan

Retsept / töökäik

<https://sites.northwestern.edu/northwesternlibrary/2017/11/29/behind-the-scenes-conservation-gellan-gum-workshop>

2% (3%) gellangeeli valmistamine (massiprotsent)

1 liiter vett

0,4 g kaltsiumatsetaati

20 (30) g gellani pulbrit

Loe: Cross-Disciplinary Uses for Gellan Gum in Conservation

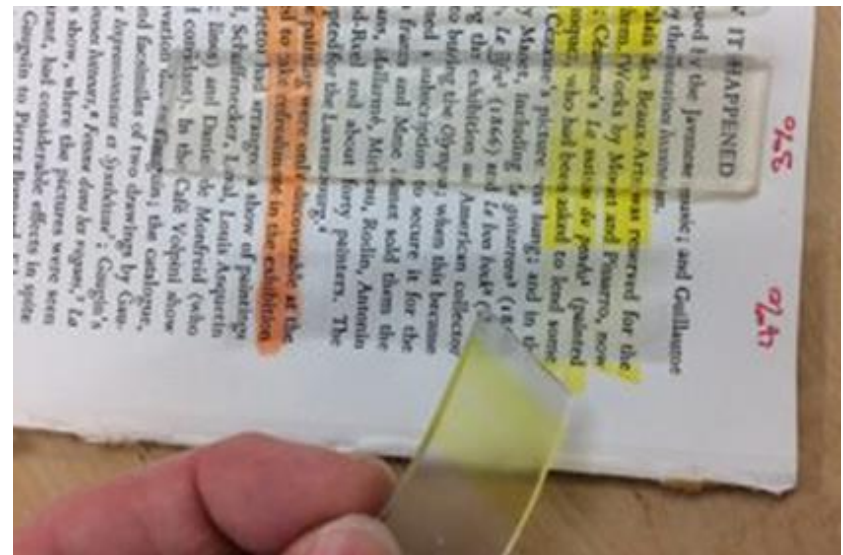
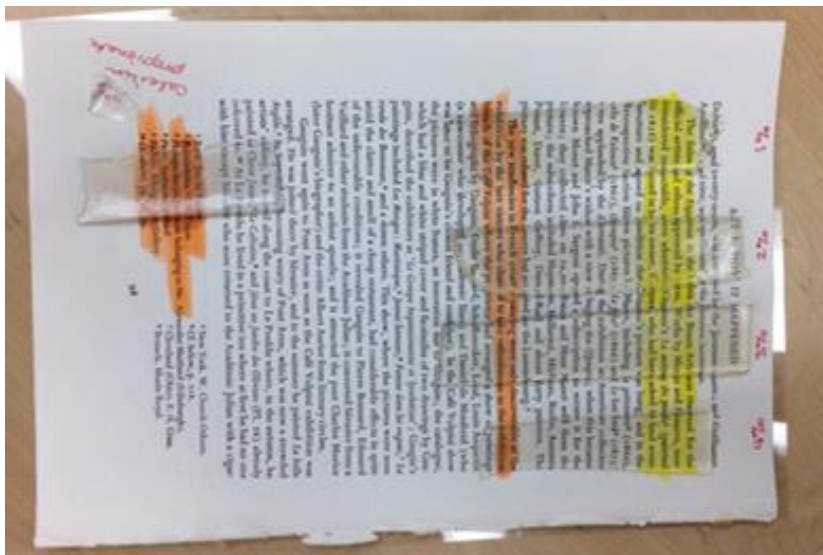
<http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v34/bp34-11.pdf>

# Gellan

## Geeli kasutamine

<https://sites.northwestern.edu/northwesternlibrary/2017/11/29/behind-the-scenes-conservation-gellan-gum-workshop>

Markeri (pasta) eemaldamine - vees lahustuv kollane materjal eemaldus peaaegu täielikult. Samuti eemaldusid oranži ja rohelise markeri kollased komponendid.





# Keemilised geelid

- neis on polümeeriahelate vahel kovalentsed sidemed, mis muudavad tooted stabiilsemaks
- keemilised hüdrogeelid sobivad kokku vesipuhastuslahuste, polaarsete lahuste ja õli-vesi emulsioonidega.
- keemilised geelid (e lahustigeelid) sobivad orgaaniliste lahustitega.

<https://www.talasonline.com/Persist-Solvent-Gels>



# Lahustigeelid

Lahustigeel on põhimõtteliselt süsteem: lahusti-polümeer-pindaktiivne aine. Geel ei moodustu ilma veeta, kuid tekkeks piisab väga vähesest.

## **Carbopol**

- on kasutatav kõigi lahustitüüpide geelistajana (vesi ja org lahustid)
- võib laguneda, kui puhastataval pinnal on liiga palju soolasid ja metalle.



# Carbopoli geel

- Carbopolile lisatakse ethomeen segatakse ja lisatakse tööks valitud lahusti, loksutatakse ja lisatakse vesi. raputatakse ja mõne sek jooksul moodustub geel. ...geeli ei ole otstarbekas kasutada ebahürtlase pinnaga objektidel. Geelijäägid jäävad pinna õõnsustesse valkja kihina.



# Carbopoli geel

saab kasutada kõigi lahustitega

- mittepolaarne lahusti

ksüleen                      100 ml

Carbopil 954 (EZ2)    2 g

Ethomeen C-12        25 ml

Vesi                        1 – 2 ml

- polaarne lahusti

atsetoon                    100 ml

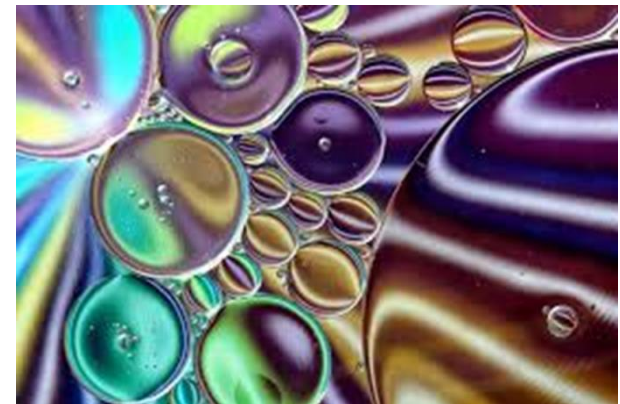
Carbopol 954            2 g

Ethomeen C-25        10 ml

Vesi                        20 ml

Carbopol® EZ 2

<https://www.kremer-pigmente.com/de/carbopol-ez-2-63812.html>



# Carbopoli geel

...teipide ja liimaine eemaldamisel paberilt, ei teki oreoole, kuid plekk lahustiga ei eemaldu.

- Carbopol on Klucel-st tugevam geel, hoiab lahustit voolamast, aeglustab lahusti toimet.

... värvilised plekid peab saama vees lahustuvaks ja eemaldama veega pesemisel või kasutades vesilahusel geele (agaroos, gellan)



# Pemulen

- ...on polümeer, mis võimaldab moodustada väga tugevaid geele, hoiab kuni 30% lahusteid.
- Pinnamustuse puhastamiseks, korjab endasse mustust.

100 ml dest vett + 5 ml trietanoolamiini (TEA), raputada, lisada 1 g Pemuleni.

Tekib geel, lasta seista u 1 tund.

Netzmittel PM - Pemulen®

<https://www.kremer-pigmente.com/de/netzmittel-pm-pemulen-78039.html>

# Velvesil Plus

... on silikoonpolümeer, millega on võimalik teha emulsioongeel, kus on lahusti enamuses ja väga vähe vett.

...hoiab väikest kogust vett geelis ja seda võib kasutada veetundlike materjalide pinnapuhastamisel.

... võib hoida struktuuris atsetooni, isopropanooli või bensüülalkoholi ja ka nende lahustite segusid.

... järeltöötluks, aga ka lahustina geelis kasutatakse tsüklometikooni (*cyclomethicone*)

<https://www.kremer-pigmente.com/de/velvesil-plus-87082.html>

# tsüklometikoon

...on väga väikese polaarsusega lahusti

- ei tekita oreoole
- ei ole tervist kahjustav ?? (kasutatakse kosmeetikatoodetes)
- kasutatakse niiskustundlike värvide ja tintide töötlemiseks enne märgpuhastust.

<https://www.kremer-pigmente.com/de/cyclomethicone-d5-87081.html>





# Velvesil Plus

.... sobib tahma eemaldamiseks.

...geel määratakse pinnale ja hõõrutakse pintsliga, geel korjab endasse tahmaosakesed. Tumenenud geel pühitakse pinnalt ja vajadusel korratakse. Lõpuks pestakse pind tsüklometikooniga, mis aurustub täielikult u 1 h möödudes.

...paberi kollasus geeliga ei eemaldu ja vajab töötlust veega. Võib kasutada järeltöötlust valgendavate ühenditega.

Mixing and Using Velvesil Plus

<https://www.youtube.com/watch?v=i6cet8sa-6Y>



# Tuleviku geelid



<http://www.nanorestart.eu/>

<http://www.nanoforart.eu/>

<https://www.fastcompany.com/3059122/european-museums-are-using-nanotechnology-to-preserve-and-restore-modern-artworks>

- uuenduslike geelide väljatöötamine

# Tuleviku geelid

Puhastusprobleemid - kaasaegne kunst.

Karedad, faktuursed ja staatiliselt laetud pinnad ning nende tundlikkus samaaegselt veele ja lahustitele.

- akrüülvärvid, plastikmaterjalid...
- survetundlike teipide ja liimijääkide eemaldamine
- välisfassaadide (tänavakunst), skulptuuride ja monumendide puhastamine sobimatust grafitist (akrüül-, vinüül- ja alküüdvärv).
- .....



# Tuleviku geelid

- NanoRestARTis välja töötatud uuenduslikud hüdrogeelid ja organogeelid ei jäta objekti pinnale jääke ja vabastavad kontrollitud viisil puhastusvedelikke.
- väljatöötatud hüdrogeelid on väga elastsed ja võimaldades nende kasutamist karedatel ja ebakorrapärastel pindadel.
- kleepuvad orgaanilised geelid ei sisalda lahustit ja neid saab kasutada tolmu eemaldamiseks väga lahustitundlikelt pindadelt.



# Tolmu eemaldamine lahustitundlikult pinnalt

[http://www.nanorestart.eu/index.php?option=com\\_content&view=article&id=427&Itemid=829](http://www.nanorestart.eu/index.php?option=com_content&view=article&id=427&Itemid=829)



# Tuleviku geelid

Hüdrogeele või kleepuvaid orgaanilisi geele saab kasutada pinnapealse mustuse eemaldamiseks ka ülitundliku kustutuskummina.



# Geelid, tooted

<http://www.csgi.unifi.it/products/about.html>

mõned näited:

Nanorestore Cleaning® Polar Coating S

Nanorestore Cleaning® Polar Coating B

...on ette nähtud sünteetiliste akrüül- ja vinüülpolümeeride ning (vananenud) looduslike ja sünteetiliste lakkide eemaldamiseks.



# Geelid, tooted

- Nanorestore Cleaning® Test Kit – komplekt, mis sisaldab 100 ml kõiki Nanorestore Cleaning® seeria preparaate. Seda saab kasutada sobivaima geeli valikul eelkatseteks.

<http://www.csgi.unifi.it/products/about.html>





# Geelid, tooted

Nanorestore Gel® Peggy 5

Nanorestore Gel® Peggy 6

... on polüvinüülalkoholi (PVA) polümeervõrgustikul põhinevad **hüdrogeelid**.

... väga elastsed ja kleepuvad hästi karedatele ja ebakorrapärastele pindadele

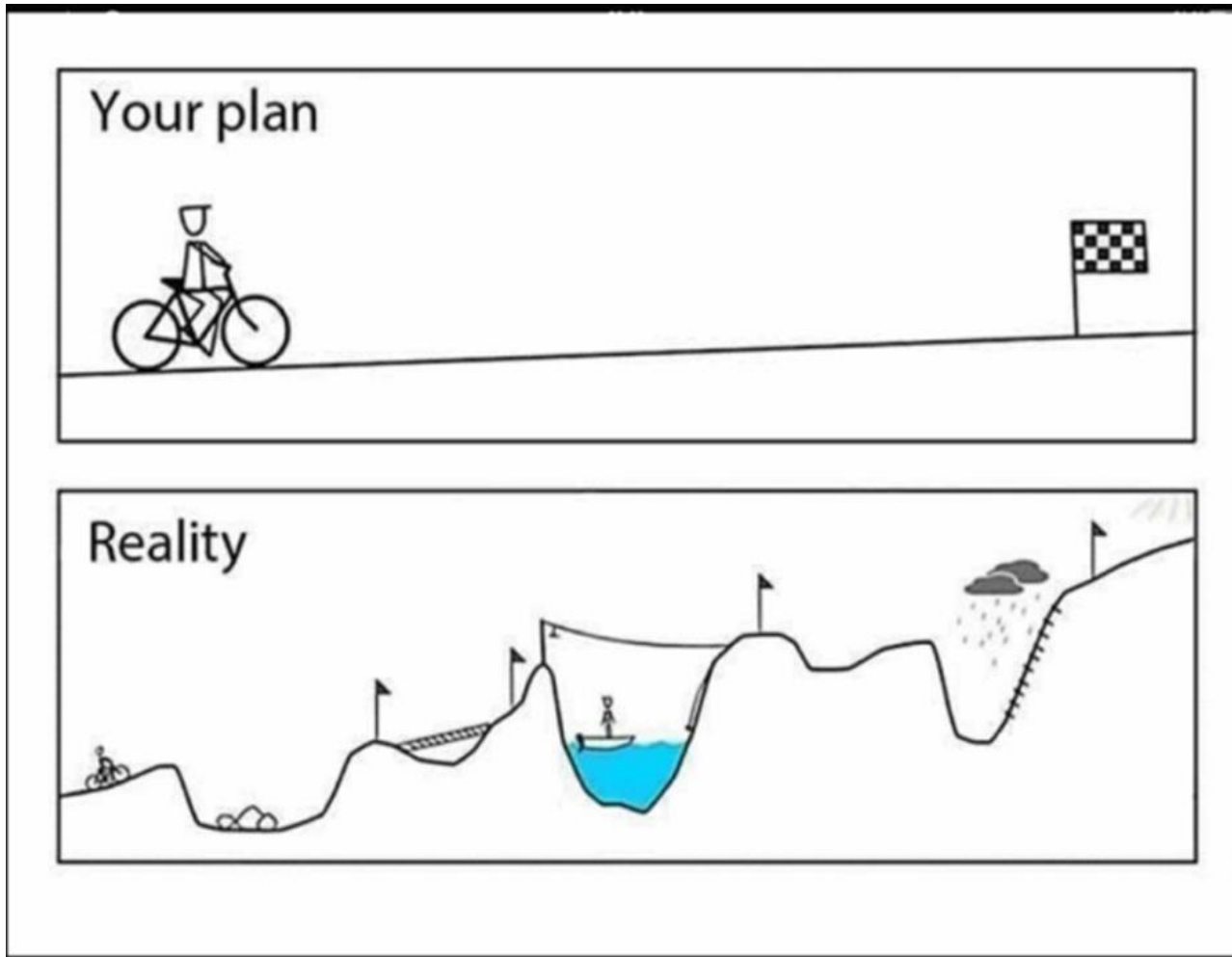
...toote pakendis on geel-leht (umbes 10 cm x 15 cm x 2 mm), mida saab olenevalt konkreetsest juhtumist kasutada kuni 5 korda.

<http://www.csgi.unifi.it/products/peggy.html>



# “Gels in Conservation” conference London, October 2017

<https://themrcg.wordpress.com/2018/02/19/a-review-of-the-gels-in-conservation-conference-london-october-2017-part-1>



# Edukaid meetodi valikuid!

