

Puhastuslahused konserveerimises

Konserveerimiskeemia loengud (1-13)

<https://evm.ee/est/kanut-/spetsialistile/juhendid/keemia>

<https://evm.ee/uploads/files/loeng13.pdf>

Heige Peets

SA EVM Konserveerimis- ja digiteerimiskeskus KANUT

heige.peets@evm.ee

Konserveerimises kasutatavad lahused

↔ **objekt** lahuse õige valik lähtudes
objekti materjalist

Lahuste valik

↔ **konservaator** töökaitse

↔ **eesmärk** konserveerimisülesanne





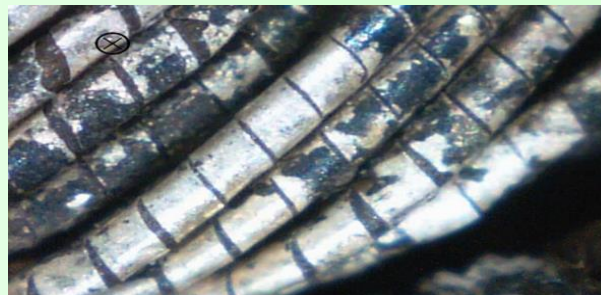
Kuidas mõista ?

..... soovitav on kasutada mittepolaarsete (eelistatavalt alifaatsete ja aromaatsete süsivesinike) ning polaarsete solventide segu, mis põhjustaks kattekihi koostises olevate lipiidide hüdrolüüsi. Töölahuse pH hoida vahemikus 8,0-8,5, milleks lisada puhvriks 2,0 ml TEA –d, mis tagab ka parema puhastusefekti.....

Puhastamine: mida puhastada?

Mustust defineeritakse, et mustus on materjal, mis asub vales paigas.

- Mustus on:
 - **võõrkehad**, mis ei ole originaalmaterjali osad- tahm, rasu, plekid, liimid, parandusmaterjalid jms
 - **vananemise produktid**, mis on teisenenud originaalmaterjal



- Mustus kinnitub objektile ühe või teise sekundaarse sidemetüübi abil:

van der Waalsi jõud

vesiniksidemed

dipoolsed jõud



Adhesioon

Adhesioon on erinevat tüüpi osakeste (molekulid või aatomid) üksteise külge „kinnijäämine“.

tahkete kehade vaheline adhesioon on nõrk, vedelike kihtide või vedeliku ja tahke keha vahel on tugev

Tolmumune, märgumine, tindi ja grafiidi kinnitumine paberile jms.



Kohesioon

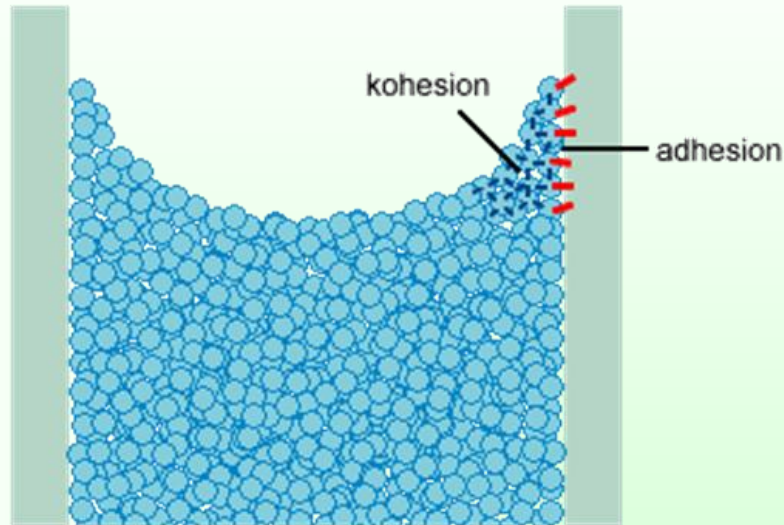
Kohesioon on molekulaarjõududest tingitud seos **ühe ja sama** aine molekulide vahel.

Kohesioon on tugev tahkete ainete vahel.



© Can Stock Photo

Objektiga tugevalt liitunud **mustusel** on "ebasobivad" sidemed:



adhesioonijõud, mis hoiab mustust objektile on tugevam kui **kohesioonijõud**, mis hoiab koos mustuse molekule.

Puhastusmeetodid

Puhastusprotsessis tuleb leida **adhesiooni** ja/
või **kohesioonijõule** võrdne jõud:

- konserveeritava objekti materjalist ja kahjustusest lähtuv puhastusmetoodika (*parim praktika*)



Puhastusmeetodid

— puhastada ainult (lahtine) pinnamustus

kuivpuhastus surface cleaning/ dry

— töötlus vesilahustega **märg**

wet cleaning

— lahustitega töötlus

keemiline

solvent cleaning/ dry*

— mitte midagi teha



Üldmõisteid lahustest

Lahus (üldjuhul vedelik) koosneb lahustist ja lahustunud ainest.

Lahusti on see aine, mis lahuse moodustumisel ei muuda oma agregaatolekut.

Lahust, milles lahustiks on vesi, nimetatakse vesilahuseks

Lahusti ja lahustunud aine ühendit nimetatakse solvaadiks.



Puhastuslahused: üldmõisteid lahustest

- **Lahuseks** nim. kahest või enamast komponendist koosnevat homogeenet süsteemi.
- Lahuste füüsikaline teooria käsitleb lahust kui mehhaanilist segu, keemiline teooria aga kui keemilist ühendit.



Üldmõisteid lahustest

- Lahuste füüsikaline teooria:
lahus on ainete mehhaaniline segu
- Lahuste keemiline teooria:
lahus on vaadeldav keemilise ühendina



Üldmõisteid lahustest

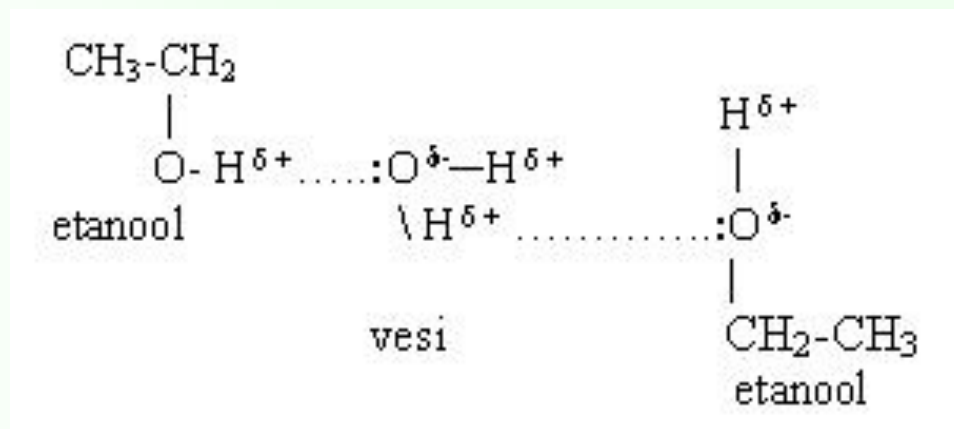
Omaduste poolest asub **lahus** mehhaniliste segude ja keemilise ühendi vahepeal

- segades 1 ml vett ja 1 ml etanooli saame 1,93 ml ja lahus soojeneb
- temperatuuri ja ruumala muutus on keemilise reaktsiooni tunnused.



Vastastikune toime erisuguste molekulide vahel lahuses:

vesiniksidemed **etanooli** ja **vee** molekulide vahel



Üldmõisteid lahustest

Lahustunud aine osakeste suurusest sõltub lahuse **püsivus**.

Sõltuvalt keskkonnast ja pihustatud aine iseloomust eristatakse järgmisi süsteeme:

		suspensioon	
		emulsioon	
<u>Tõeline lahus</u>	<u>kolloidlahus</u>	<u>aerosool</u>	<u>osakeste suurus kasvab →</u>
10^{-9}		10^{-7}	10^{-5} meeter



		suspensioon		
		emulsioon		
Tõeline lahus	kolloidlahus	aerosool	osakeste suurus kasvab →	
10^{-9}		10^{-7}	10^{-5}	m/ meeter

"**tõeline lahus**" e. ioonilis-molekulaarne süsteem, milles on lahustunud aine jaotunud molekulideks, aatomiteks või ioonideks.

Sellised lahused on termodünaamiliselt püsivad süsteemid (soola- ja suhkrulahus).



		suspensioon		
		emulsioon		
Tõeline lahus	kolloidlahus	aerosool	osakeste suurus kasvab →	
	10^{-9}	10^{-7}	10^{-5}	m/ meeter

- **Kolloidlahus** e pihus e sool (*sooli*) on heterogeenne lahus, mis silmaga vaadates tundub ühtlane. Lahuse osakesed on tekkinud paljude molekulide või aatomite liitumisel.

Kolloidlahused on suhteliselt püsivad. $T >$ ja elektrolüüdid põhjustavad lahuse koagulatsioon: hägustumine, sademe teke.

- Seep vees – kolloidlahus
- Seep etanoolis – tõeline lahus



		suspensioon	
		emulsioon	
Tõeline lahus	kolloidlahus	aerosool	osakeste suurus kasvab →
10^{-9}		10^{-7}	10^{-5} meeter

- **suspensioon** tekib tahke aine segamisel või pihustamisel teda mittelahustavasse vedelikku.

Kriidipulbri või tärklise lahus vees.



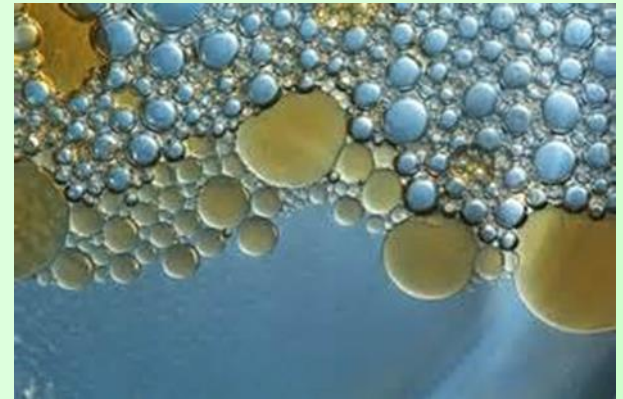
suspensioon

emulsioon

Tõeline lahus	kolloidlahus	aerosool	osakeste suurus kasvab →
10^{-9}		10^{-7}	10^{-5} meeter

Emulsioon tekib kahe teineteises *mittelahustuva* vedeliku segamisel. Looduslik emulsioon on piim, sünteetiline emulsioon on margariin. Emulsioonid on ebapüsivad; toimub aeglane vedelike kihistumine.

- Puidu puhastussegu - vesi : tärpentin : white spirit



		suspensioon	
		emulsioon	
Tõeline lahus	kolloidlahus	aerosool	osakeste suurus kasvab →
	10^{-9}	10^{-7}	10^{-5} meeter

- **aerosool** tekib tahke aine või vedeliku pihustamisel gaasi: udu tüüpi aerosool, milles vedelik on pihustatud gaasi ja suitsu tüüpi, kus gaasis on jaotunud tahke aine
- **vahud** tekivad gaasi pihustamisel vedelikku.
Aerosoolid ja vahud on ebapüsivad süsteemid

Pihustatavd lakid, fiksiivid.....

Tarded ja geelid on kolloidlahused, mis sisemise struktuuri moodustumise tõttu on kaotanud voolavuse ja omandanud osalise elastsuse või kõvaduse.

- looduslikud geelimoodustajad on valkained (nahk, kõhred, luud), tärklis, tselluloos, kautsuk, jahu, juust, leib, sült, hapupiim jms
- *haprad geelid* eiundu ja lahusti eraldumisel või imendumisel geelide ruumala ei muutu - **silikageel**
- *elastsed geelid* punduvad ja lahustit imades võib nende ruumala suureneda kümneid kordi – **laponit, CMC...**
- geelide vananemisprotsessi, mille käigus geel jaotub kaheks faasiks- tahkeks ja vedelaks - nim. **sünereesiks**

Geeltüüpi puhastuslahused

- Puhastuslahuse valmistamisel lisatakse geelile sobilik kemikaal.
- Geellahuseid kasutatakse **kompessina**: mustuse kiht-kihilt pehmendamine
- geelisüsteemis on lahusti nagu "vangis" ja
 - ei imendu liialt sügavale pinda
 - lahusti kasutamine on selektiivsem
 - lahusti aurumine süsteemist on aeglasem ja sellega töötamine ohutum.



Geeltüüpi puhastuslahused

Geeli moodustajad:

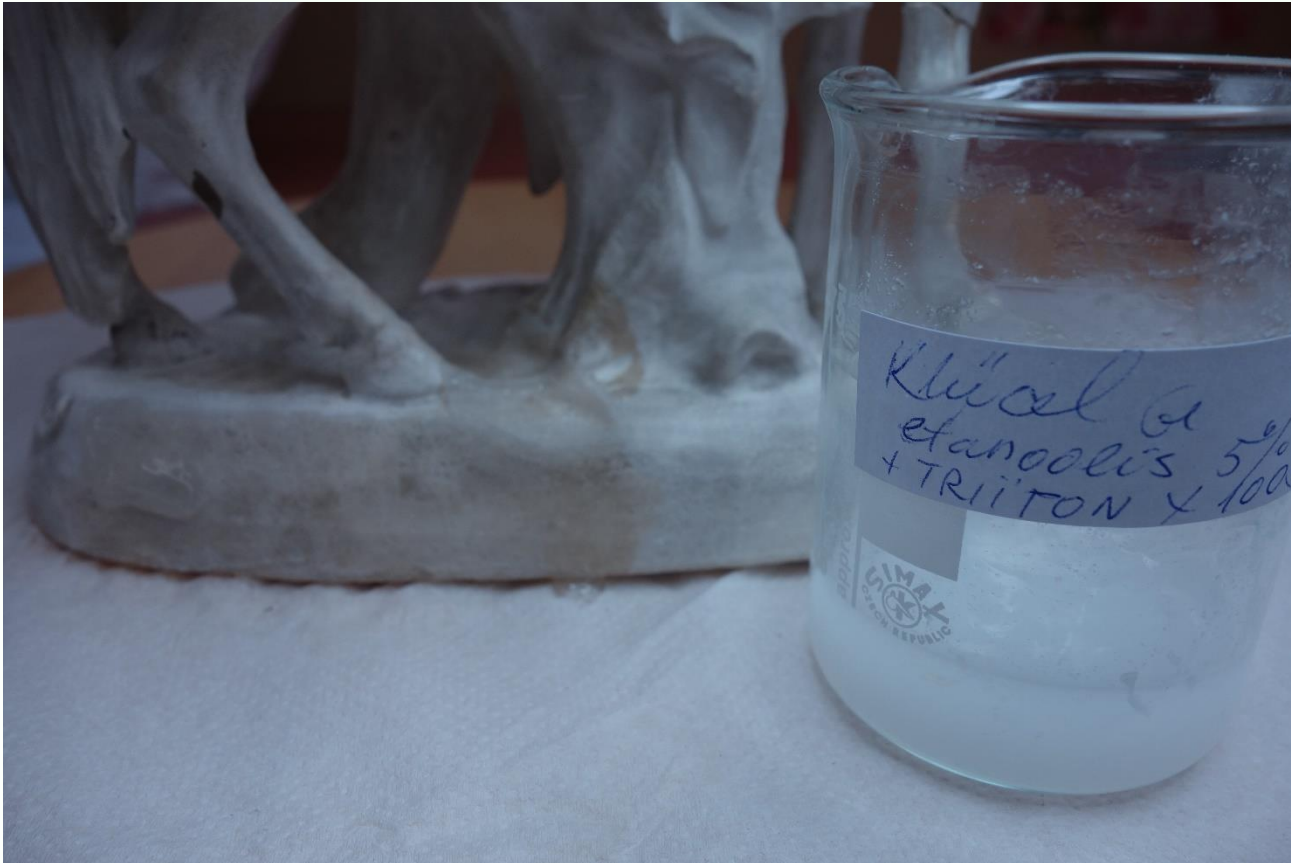
- KMTs (tapeediliim) : vesi
- MC (metüültselluloos) : vesi /alkohol
- Klucel- E ja G : vesi/alkohol
- Laponiit (sünteetiline ränioksiid) : vesi
- Agar-agar

Geelpuhastus: laponiidi ja lakibensiini kompressiga



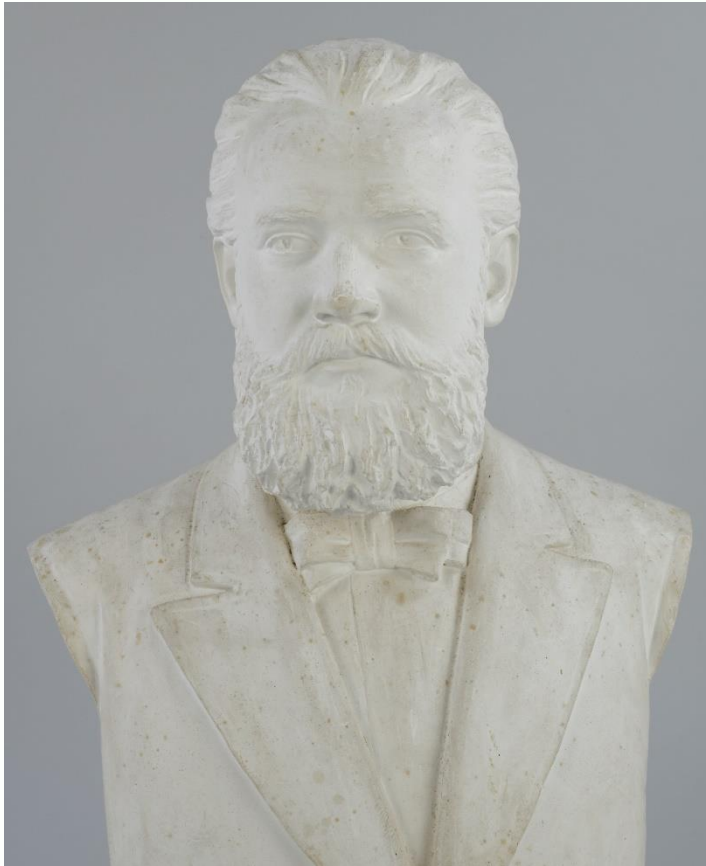
Geelpuhastus

Klucel- G : etanool: pindaktiivne aine

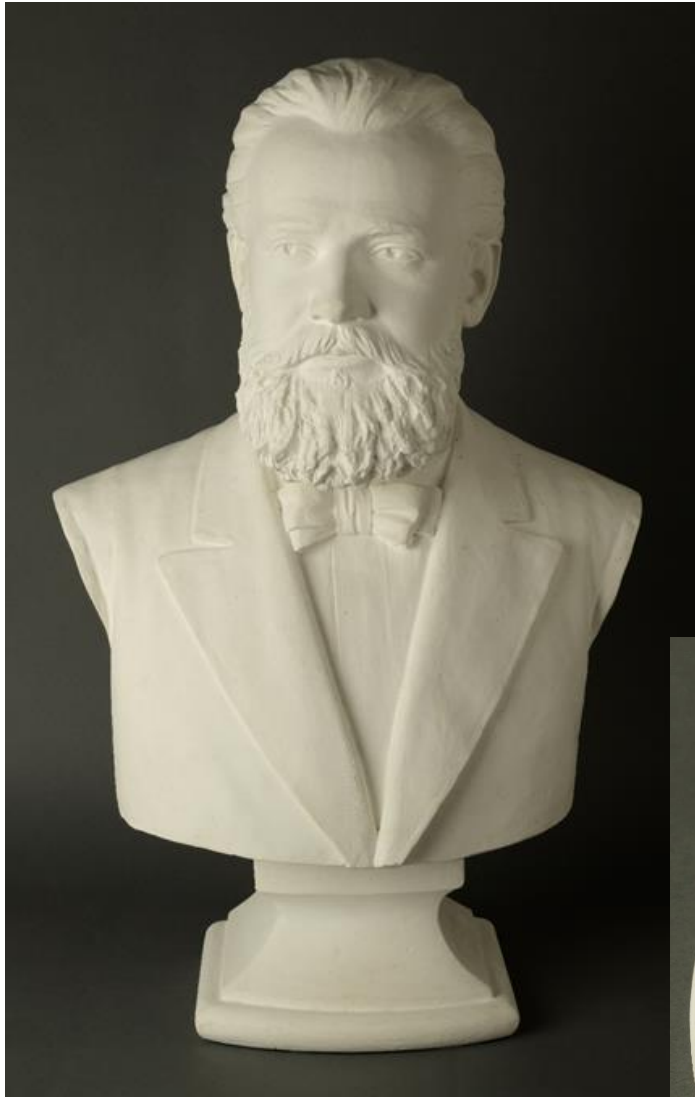




Geelpuhastus Agar-agar lahus







Ainete lahustuvus

Ainete lahustuvuse järgi **vees** jaotatakse need:

- **hästi lahustuvad**; ~10g ainet lahustub 100 g vees (soolad, mineraalhapped, ammoniaak)
- **vähe lahustuvad**; vähem kui 1g ainet lahustub 100 g vees; (Ca(OH)_2)
- **praktiliselt lahustumatud**; vähem kui 0,01 g ainet lahustub 100 g vees (klaas, metallid, õli)



Lahustumisprotsessi olemus (1)

Lahustumisel katkeb side lahustuvas aines kui ka lahusti osakeste vahel.

keedusoola (NaCl) lahustumisel vees (H_2O) esinevad osakeste vahel järgmised mõjud:

— *ioon: ioon*

esineb nii soolakristallis kui lahusesse läinud ionide vahel $\text{Na}^+ \dots \text{Cl}^-$

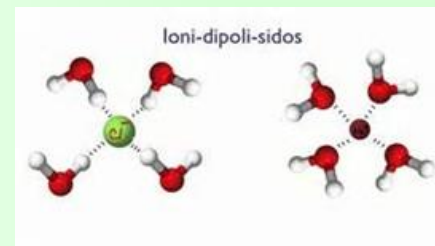
dipool-dipool külgetõmbe jõud (*dipole-dipole attraction force*)



Lahustumisprotsessi olemus (2)

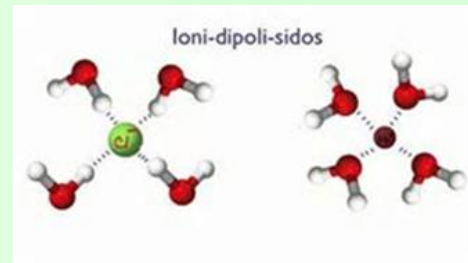
- — ioon: lahusti molekul

NaCl kristalli pinnal paiknevad Na^+ ja Cl^- ioonid reageerivad vee polaarsete molekulidega ja tekivad **hüdratiseerunud ioonid**. Vee molekulid (H^+-OH^-) orienteeruvad lahuses ja pöörduvad hapniku poolse osaga Na^+ -ioonide suunas ning vesiniku poolse osaga Cl^- -ioonide suunas $\text{Na}^+\dots\text{OH}$, $\text{Cl}^-\dots\text{H}^+$

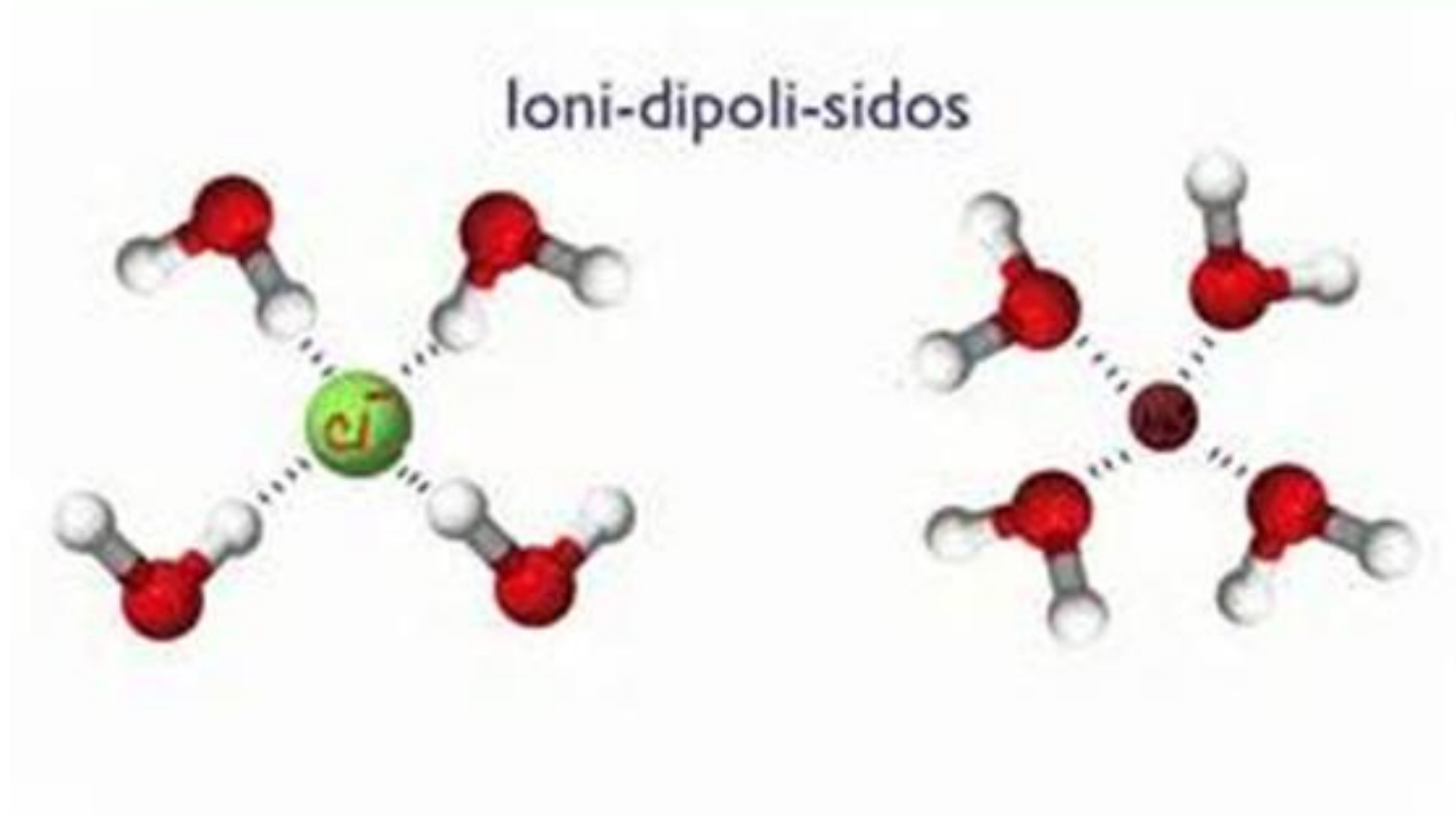


Ioonide hüdratatsioon

Vee **dielektriline läbitavus** on 81 st et keedusoola ioonvõres nõrgeneb ioonidevaheline (Na^+ ja Cl^-) külgetõmbejõud vee keskkonnas 81x ja ioonid saavad kergemini minna lahusesse. Ioonvõresse kuuluvad ioonid hüdraatuvad vee molekulidega ja eralduvad lahusesse. Võrreldes veega väheneb alkoholides külgetõmbejõud 25 korda.



Ioonide hüdratatsioon



Lahustid

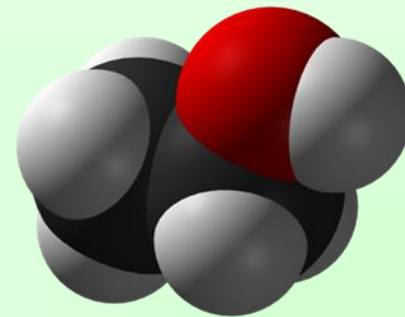
- Keemiliste ühendite puhul kasutatakse nn "*triviaalnimesid*", kõrvuti on vanad -ja uued (IUPAC) *süstemaatilised* nimetused ja *kaubanduslikud* nimed.

<u>Näiteks:</u>	atsetoon	- <i>triviaalnimi</i>
	dimetüülketoon	- <i>vana süstemaatiline nimi</i>
	2-propanoon	- <i>uus süstemaatiline nimi</i>
	white-spirit / lakibensiin	- <i>triviaalnimi</i>
	3- dekeen	- <i>süstemaatiline nimi</i>
	<i>Stoddard solvent</i>	- <i>kaubanduslik nimi</i>



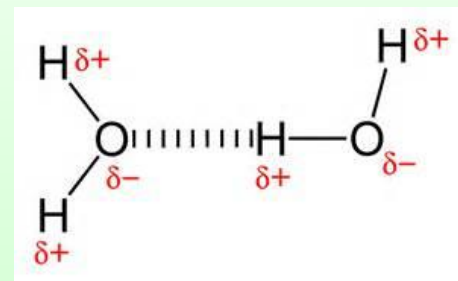
etanool

- etüülalkohol
- viinapiiritus
- piiritus
- metüülkarbinool
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ehk
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ehk $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$



Lahusti polaarsus

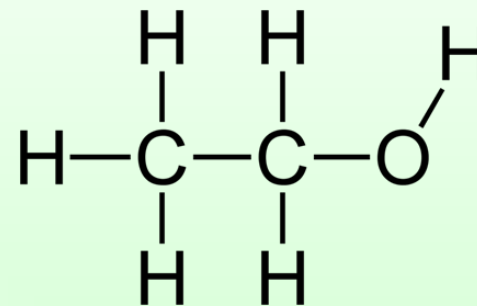
- Lahustite molekulid on omavahel seotud eritüüpi jõududega, mille tugevus ja vahekord määrab lahusti polaarsuse.
- **Dipool-dipool jõud** kuivpolaarsus (*dry polarity*)
- **Vesiniksidemed** märg polaarsus (*wet polarity*)
- **van der Waalsi jõud** mittepolaarne (*dispersion or no polarity*)



Lahuste teooria: sarnane lahustab sarnast

Kampol sisaldab -OH ja =CH- gruppe, mis sisalduvad ka alkoholides ja white spirit'is.

- etanool /funktsionaalrühm -OH

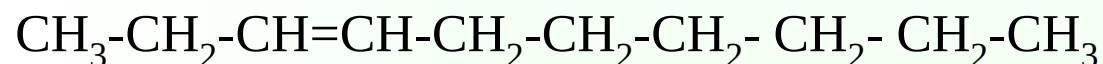


- white spirit / -CH=CH-CH-



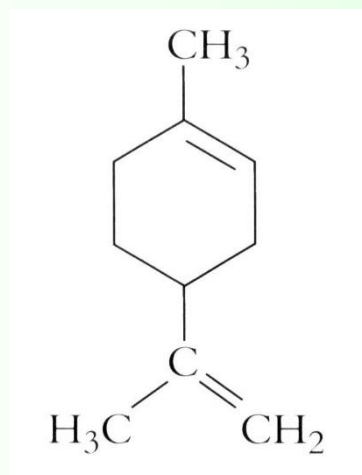
Lahusti aktiivsus sõltub ühendi struktuurist

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10



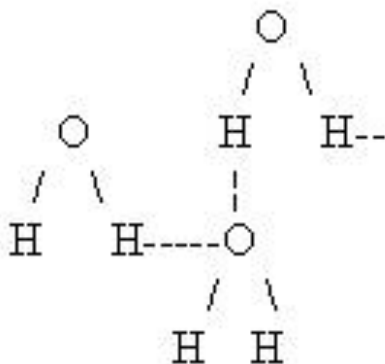
3- dekeen e. **white-spirit** / lakibensiin –lineaarne struktuur

tärpentin (10 C –aatomit, kaks kaksiksidet, tsükliline ehitus)

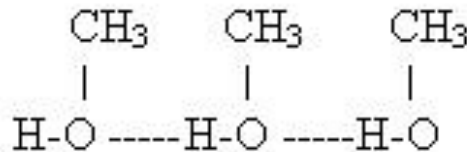


Tugeva polaarsusega lahustid

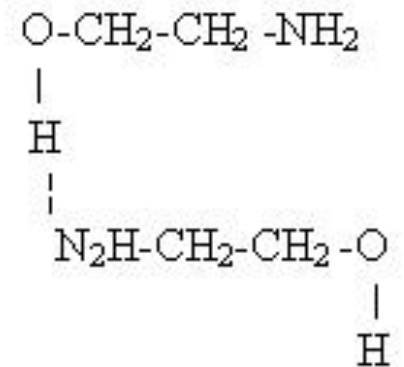
- Enamus polarseid lahusteid nagu vesi, alkoholid või lämmastikorgaanilised ühendid moodustavad sekundaarseid **vesiniksidemeid** (---), mis tekivad *hüdrokxiid*- (-OH) ja *amino*-(-NH₂) rühmade juures.



vesi



metanool



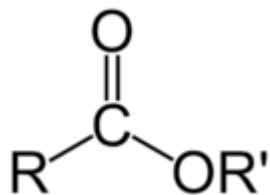
etanoolamiin

Keskmise polaarsusega lahustid

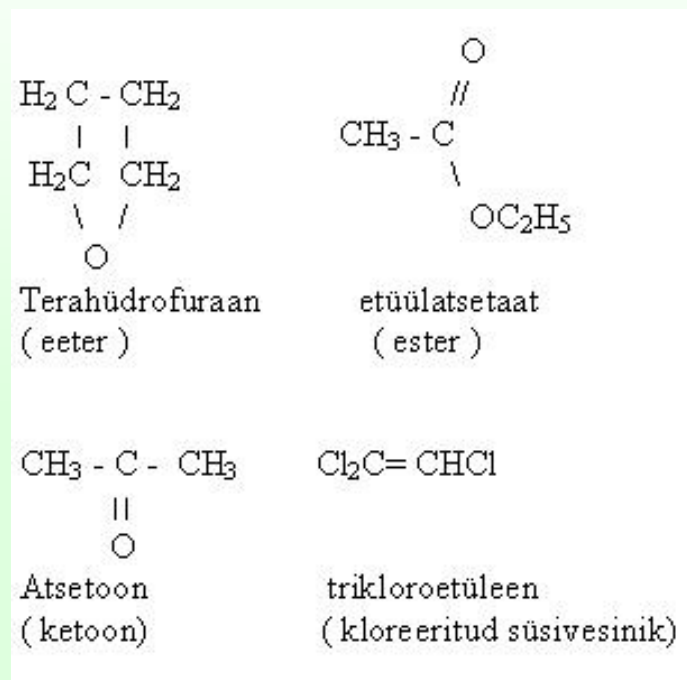
Lahustid, mille molekulides on **dipoolsed sidemed** Lahustavad materjale, mis sisaldavad lahustitega analoogseid funktsionaal-gruppe: rasvad, õlid, kummid ja vahad.

Rasvad e lipiidid on glütseriini ehk propaantrioli ja kõrgemate karboksüülhapete(rasvhapete) **estrid**.

Vahad on aineklass **estrite** rühmast



karboksülaatestri üldvalem



Vesi

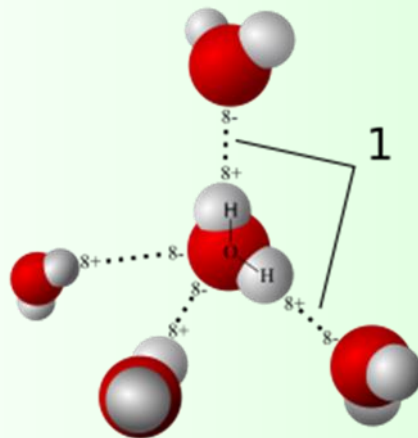
H₂O on:

- tähtsaim lahusti; lahuseid nim vesilahusteks
- on odav ja kättesaadav
- lahustab väga paljusid ühendeid, vähem mittepolaarseid (rasv, vaha...)
- on vedelas agregaatolekus küllalt sobivas temperatuuripiirkonnas



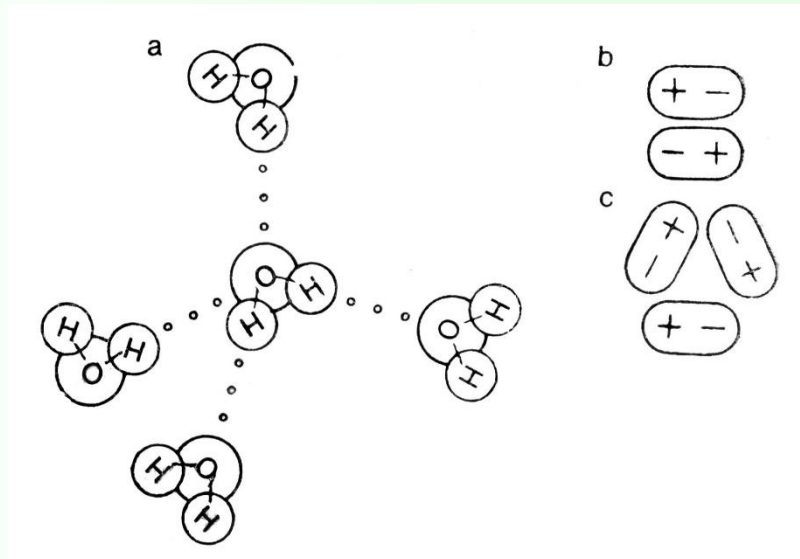
Vesi

- vee molekulis esinevad hapniku ja vesiniku aatomite vahel **polaarsed kovalentsed sidemed**. Vee molekul- **dipool**- on polaarse ehitusega ja vee suur dielektriline läbitavus (81) põhjustab vee hea lahustamisvõime.
- Vedelas ja tahkes olekus esineb vee molekulide vahel **vesinikside**, mistõttu tekivad assotsiaadid $(H_2O)_n$, kus n väärtus on 2-8.



Vesi

- a) jääkristallis esinevad peamiselt $(\text{H}_2\text{O})_4$
- b) veeaurus esinevad peamiselt molekulid H_2O
- c) toatemperatuuril on vees peamised assotsiaadid $(\text{H}_2\text{O})_3$



Vesi

- Vesinikside põhjustab vee kõrge keemistemperatuuri. Teoreetiliselt peaks keemistemperatuur sellisel ühendil perioodilisuse tabeli seaduspärasuste järgi olema - 80⁰C, on aga +100 ⁰C, sest vesiniksidemed takistavad molekulide üleminekut auruks
- kahjuks ei ole vesi **inertne reaktsioonikeskkond**, sest ainete omadused vees muutuvad ja juba
- tühine veekogus (ka õhuniiskuse üle 70%) on keemiliste reaktsioonide katalüsaatoriks ja materjalide lagunemist soodustavate **hüdrolüüsireaktsioonide** põhjustaja.

Vesi

- Looduslik vesi ei ole täiesti puhas.
- **karbonaatne e mööduv karedus** on tingitud vees lahustuvatest CaHCO_3 ja MgHCO_3 (Ca-ja Mg-vesinikkarbonaatidest).
- **jääv karedus** on põhjustatud Ca -ja Mg-sulfaatidest, kloriididest, nitraatidest. Seda karedust ei saa eemaldada vee keetmisega.

Vee karedusastmed on:

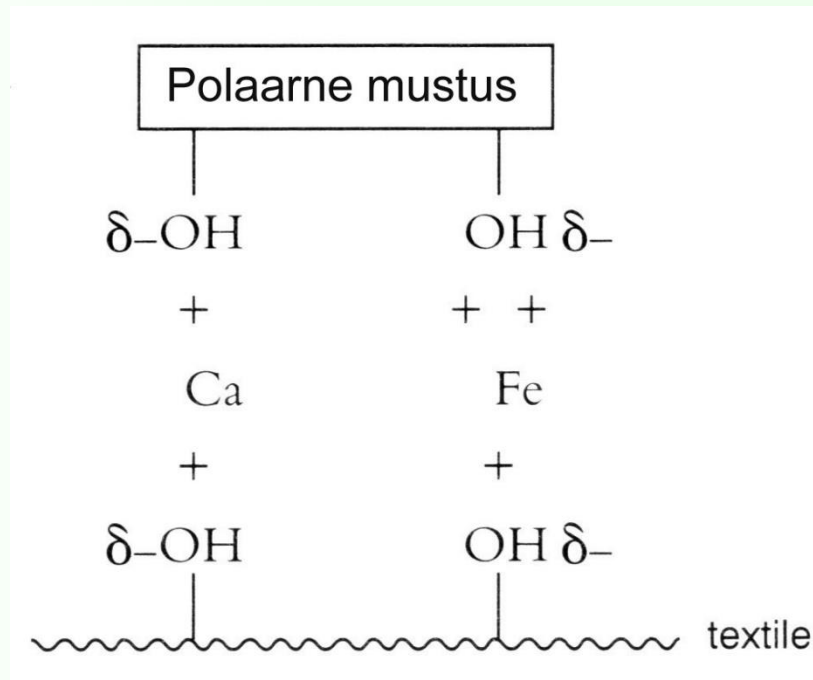
0 - 4	väga pehme
4 - 8	pehme
8 - 12	keskmiselt kare
12 - 18	üsna kare
18 - 30	kare
üle 30	väga kare

Vesi

- Katioonid Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}
- toatemperatuuril on lahustunud ioonide hulk vees piiratud. Kui pesuvesi sisaldab liialt palju katioone, siis pesemisel mustuses olevad ühendid ei lahustu, sest vesi on juba **küllastunud**.
- Fe, Cu, Mn jt. raske- ja üleminekumetallide ühendid on keemiliste reaktsioonide katalüsaatoriteks
Raud tekitab materjalis värvuse muutusi juba väga väikestes kontsentratsioonides. Max. raua sisaldus vees, mis võib esile kutsuda silmanähtavaid muutusi on **0,208 mg/ dm³**.

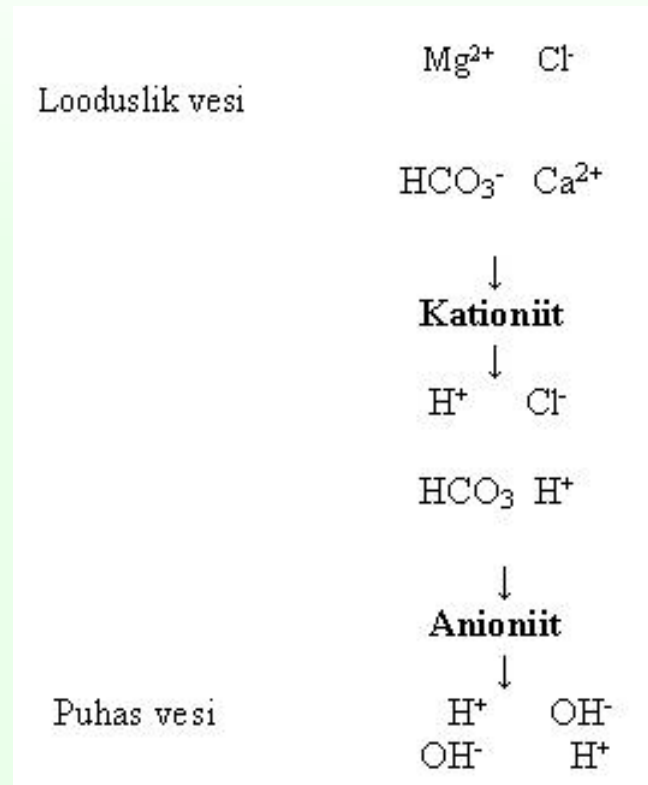
Katioonide negatiivne toime puhastusprotsessis

- metalliioonid (laenguga +2 ja +3) moodustavad mustuse negatiivselt laetud osadega sidemeid. Analooogne side tekib peitsvärvide kinnitumisel tsellulooskiududele (väga pesukindlad värvid).



Vee puhastamine ja pehmemdamine e kareduse vähendamine

- destillatsioon
- ioonvahetus



Mis on ülilahusti?

- Puhas vesi on agresiivne lahusti
- puhas vesi on pigem happelise kui neutraalse reaktsiooniga ja tal on suurem aktiivsus viia materjalidest välja lahustuvaid Ca^{2+} -ja Mg^{2+} ühendeid (töötab nagu ioonvahetaja).

dimetüülformamiid (DMFA) $\text{HCON}(\text{CH}_3)$

dimetüülsulfoksiid (DMSO) $(\text{CH}_3)_2\text{S} = \text{O}$

Need on lahustid, milles keemiliste reaktsioonide kiirus kasvab miljoneid kordi. Seepärast neid lahusteid nimetataksegi ülilahustiteks. Ülilahustites puuduvad tugevad **vesiniksidemed**.



Orgaanilised lahustid

- **Alifaatsed süsivesinikud** e alkaanid e parafiinid ($C_6 - C_{12}$); tsükloalkaanid; isoalkaanid (*aliphatic hydrocarbons*)

Alifaatsed süsivesinikud on **mittepolaarsed lahustid**



Isomeersed ühendid sisaldavad negatiivse osalaenguga **kvaternaarset süsinikku** (süsinik on seotud kolme süsiniku ja ühe vesiniku aatomiga) ja reageerivad kergemini polaarsete ühenditega.

Alifaatsed süsivesinikud e alkaanid e parafiinid

lahustavad:

rasvad, õlid, vahad, vaigud,

bituumen, parafiin, kautsuk-lateks, kummid,

osaliselt orgaanilisi värvineid (naturaalsed),

sünteetilisi polümeere (PBMA)

....lahused on veest kergemad ja ei segune veega.

Alifaatsed süsivesinikud e alkaanid e parafiinid

- Bensiini fraktsioon

Petroleum ether 40 - 60⁰ C

Benzine 60 - 120⁰

Mineral spirit 80 - 130⁰

VM and P Naphtha 100 - 160⁰

White spirit e Stoddard solvent 150 - 190⁰

Shellsol 140 - 185⁰

Kaubanduslik nimetus *Shellsol A,B,G,T* märgistab spetsiifilisi parafiine (alkaanid), iso-parafiine (isoalkaanid), tsükloalkaane ja aromaatsed ühendeid.

Aromaatsed süsivesinikud (*aromatic hydrocarbons*)

Need on piiratud polaarsusega ühendid: **tolueen**, **ksüleen**,

Lahustavad samu ühendeid mida alifaatsed süsivesinikud;

lisaks veel tselluloosiderivaate, kuivanud ja vananenud õlisid, kõiki värskaid
vaikaineid (shellak, kopaal, sandarak) ja enamust sünteetilistest polümeeridest va
atsetaattselluloosi.

Tsüklilised süsivesinikud (cyclic hydrocarbons)

Mittepolaarsed või väga nõrga polaarsusega ühendid. Tuntumad on tsükloheksaan (C_6H_{12}) ja tärpentin (α -pineen).

Tärpentin lahustab naturaalseid vahasid ja õlisid, kuid ei toimi hästi nende vananenud kihtidele.

Lahustab mõnda sünteetilist polümeeri nagu etüütselluloos ja n-butüülmetakrülaati.

Alkoholid (*alcohols*)

Üldvalemiga R-OH osalaengute jaotus aatomis: $-\text{C}^{\delta+} - \text{O}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$

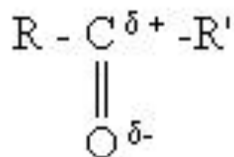
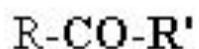
Alkoholid on **polaarsed** ühendid

- Tööstuslik kemikaal **IMS**- metüleeritud alkohol on segu :95 %etanooli ja 5% metanooli. Kaubanduslik produkt IMS koosneb 90% etanool, 9,5% metanool, 0,5 % püridiin, värvaine -metüülviolet.

Alkoholides lahustuvad: rasvad (sh lanoliin), õlid, "rasvane" mustus, shellak, sandarak, värske kopaal, vahad, mõned värvained, etüütselluloos, polüvinüülakohol, polüvinüülatsetaat; pehmendavad õli sisaldavaid kattekihte.

Ketoonid (*ketones*)

Ketoonid on keskmise polaarsusega ühendid: **atsetoon, diatsetoonalkohol,...**
Võivad põhjustada sarnaselt alkoholidega kiudainete veetustamist.

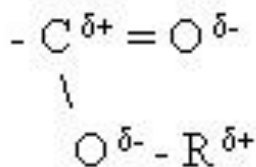
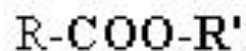


Ketoonides lahustuvad: vahad, vaigud, mõned värvid, tindid, värsked õli-sideained, sünteetilised polümeerid nagu atsetaatselluloos, nitraatselluloos, polüvinüülatsetaadid ja akrülaadid.

Diatsetoonalkohol lahustab hästi shellakit ja teisi naturaalseid vaike.

Estrid (*esters*)

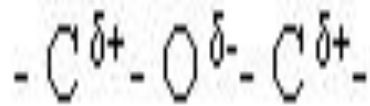
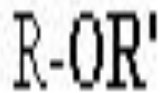
Estrid on keskmise polaarsusega ühendid: etüülatsetaat, butüülatsetaat,...



Estrites lahustuvad: rasvad, õlid, naturaalsed vaigud, mõned värvid ja sünteetilised polümeerid näit polüvinüülbutüraal.

Eetrid (*ethers*)

Keskmise polaarsusega : dietüüleeter (eeter), tsellosolv, dioksaan,...



Eetrites lahustuvad: rasvad, õlid, mõned naturaalsed vaigud, vahad ja sünteetilised polümeerid.

Dioksaan on heaks lahustiks naturaalsele vaigudele ja nende lakkidele.

Süsivesinike halogeenderivaadid (*chlorinated solvents*)

Keskmise polaarsusega ühendid: metüleenkloriid, kloroform, tetraklorometaan, trikloroetaan(*Genklene*), (perklooretüleen ($\text{Cl}_2\text{CH}=\text{CHCl}_2$, *Perklone*))

Neis lahustuvad: "rasvane" mustus ja vanad kuivanud õlikatted.

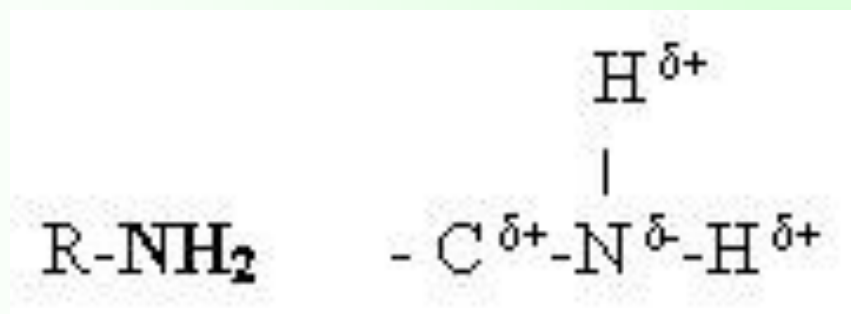
Bensiinifraktsiooni lahustitega võrreldes töötavad halogeenderivaadid kiiremini ja tõhusamalt.



Lämmastikku sisaldavad süsivesinikud (*nitrogen compounds, bases*)

Amiinid on tugevad orgaanilised alused: püridiin, dietanoolamiin (**DEA**), Trietanoolamiin (**TEA**). Need on **väga polaarsed ühendid**, moodustades lahuses vesinikioonidega koordinatiiv-sidemeid hoides seeläbi lahuses aluselist reaktsiooni. Need kemikaalid kutsuvad esile rasvade, õlide ja "rasvase" mustuse seebistumise, millega kaasneb hea puhastusefekt.

Dimetüülformamiid [HCON(CH₃)₂] on väga polaarne ühend. Lahustab (seejuures oksüdeerides) naturaalseid vaike, polüuretaane, polükarbonaate ja epoksiidvaike.



Orgaaniliste lahustite valik

Ainete lahustumisel kehtib reegel - sarnane lahustub sarnases:
polaarsed ühendid lahustuvad polaarsetes lahustites ja mittepolaarsed komponendid lahustuvad mittepolaarsetes lahustites.

Mustuse lahustuvus sõltub :

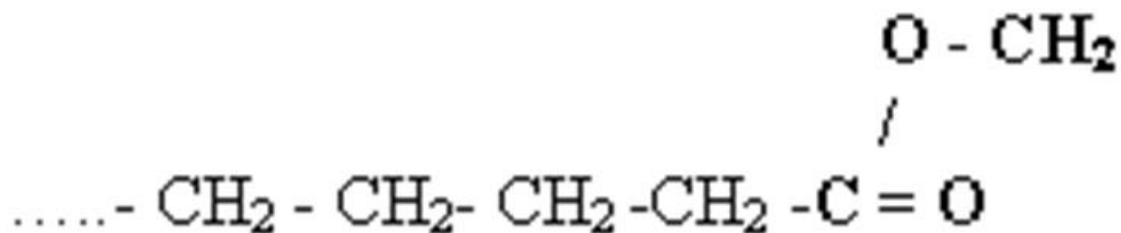
— mustuse **keemilisest koostisest ja molekulide polaarsusest.**



Orgaaniliste lahustite valik

Enamuse orgaaniliste ühendite lahustuvus sõltub nende **polaarsete (hüdrofiilsete)** ja **mittepolaarsete (hüdrofoobsete)** osade vahekorra-st molekulis.

Õlide ja rasvade molekulis on samaaegselt **mittepolaarsed** süsivesinikahelad ja **polaarsed** ester-grupid- COOR'. Mittepolaarne süsivesiniku ahel on pikem ja molekulis domineerib hüdrofoobne osa, mis muudab ühendi vees mittelahustuvateks.



Polaarsus

Keemilise sideme polaarsust iseloomustab aatomite **elektronegatiivsuse** erinevus: mida suurem see erinevus on, seda **polaarsem** on side. Polaarse sideme korral on ühine elektronipaar nihutatud ühe sideme moodustamises osaleva aatomi poole.

Polaarse sidemega ühendeid nimetatakse **polaarseteks aineteks**.

Polaarne aine koosneb dipoolsetest (kahepooluselistest) molekulidest (+ —)



Orgaaniliste lahustite valik

Mustuse lahustuvus ei ole ainuke mõjuv faktor, milleks puhastamisel valida just orgaaniline lahusti.

Väga olulised on **lahusti enda omadused**.



Orgaaniliste lahustite valik

Lahuse pindpinevus (*surface tension*) on vedeliku pinnakihi püüe võimalikult kokku tõmbuda.



Orgaanilise lahusti (või nende segude) pindpinevus erineb nende polaarsusest, tavaliselt on see madal ning lahusti imbib materjali väga hästi.

Kui soovitakse reguleerida puhastussüsteemi pindaktiivsust, tuleb lahustile lisada **pindaktiivseid aineid** (PAA) või nn kaaslahustajaid (vesi, alkohol)

Orgaaniliste lahustite valik

Lahuse diffusioon mustusesse ja materjali (*penetration*) sõltub materjali olemusest. Polümeeride lahustumine algab pundumisega ja lahustumine on aeglane:

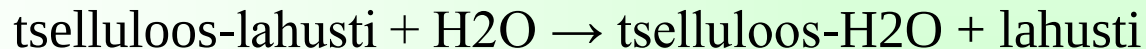
- võrkpolümeerid punduvad vaid pindmiselt ja lahusti ei difundeeru materjali (epoksiidid).
- pikaahelaga polümeerid (looduslikud liimained)
- **mittepolaarsed solvendid** (bensiinifraktsiooni lahustid) ei põhjusta tekstiilide nagu puuvill, lina, merseriseeritud puuvill, rayon, siid ja vill **pundumist**, aga **polaarsed lahustid** (vesi, alkoholid) võivad seda põhjustada.

Orgaaniliste lahustite valik

Lahusti püsimine (*retention*) **materjalis.**

Lahusti *aurustumine* sõltub materjali tihedusest, struktuurist, kiu tüübist; lahusti aururõhust, aurustumistemperatuurist, õhu relatiivsest niiskusest jms

Tselluloos (paber) moodustab sekundaarseid sidemeid orgaaniliste lahustitega ja lahustite *aurumine* võib kesta pikka aega. Vesiniksidemete moodustamine veega on tselluloosile energeetiliselt meeldivam kui sekundaarsete sidemete moodustamine org lahustega. Lahusti „lendumine“ on kiirem kõrgemal õhuniiskusel.



Orgaaniliste lahustite valik

- Lahusteid jaotatakse **lenduvuse** järgi kolme gruppi:
 - kergesti lenduvad: alifaatsed ühendid, benseen, toluen, halogeenitud süsivesinikud, estrid, ketoonid, metanool, etanool - nende **aurustumiskiirus** (*evaporation rate*) on **üle 1,5**.
 - keskmise lenduvusega: ksüleen, perklooretüleen, tsellosolv, butanool , aurustumiskiirus on vahemikus **1,5-0,4**.
 - raskesti (aeglaselt) lenduvad: vesi, tsükloheksanoon; aurustumiskiirus on **alla 0,4**.
- Lahustite segud ja segud veega omavad erinevamat aurustumiskiirust kui puhtad lahustid, sest lahustumisel moodustuvad **aseotroopsed** segud (*azeotropic mixtures*).

Lahustite aurustumiskiirus

Test: lahustitega immutatud kaltsupaber, kuivatamine toatemperatuuril
analüüsimeetod: gaaskromatograafia (Lösungsmittel in der Restaurierung, Wien 1984)

lahusti	proov lahustivaba / päevad
atsetoon	7
white spirit	1
etanool	31
dimetüülformamiid DMF	15
etüülatsetaat	15

Veetustamine

Materjalide veetustamine e kuivatamine on tingitud kiudude **füüsikaliselt seotud** vee sidumisega lahusti poolt.

- Alkoholid ja ketoonid moodustavad materjalist ekstraheeritud veega azeotroopseid segusid ja põhjustavad vee eraldumise (arheoloogiliste klaasileidude kuivatamine).
- Tundlike materjalide korral lisatakse veetustamise vähendamiseks lahustile väike kogus vett.
- **Dehüdraatimine e veetustamine** - kuivamisprotsess, kus vesi eraldub materjalist keemilises reaktsioonis (materjali keemiline muundumine, pöördumatu kahjustus).

Lahustuvuskolmnurk

Lahustuvuskolmnurga võttis kasutusele 1968. aastal J.P.Teas.

Diagrammis on näidatud lahustite segunemisel tekkida võivad omavahelised sekundaarsed sidemetüübid:

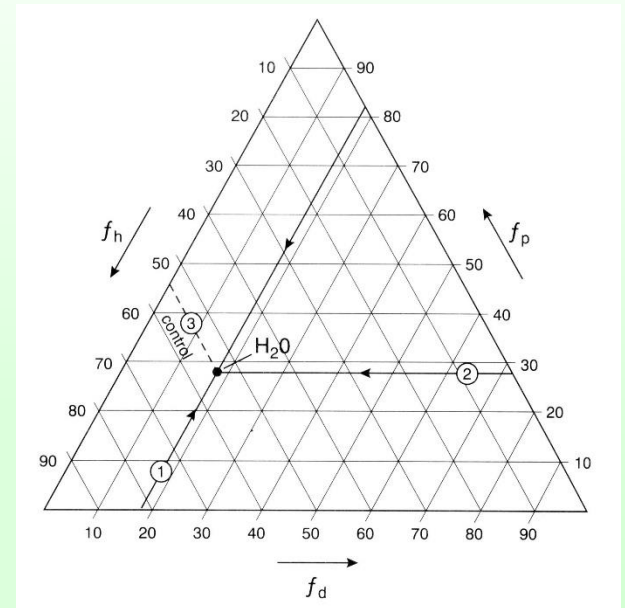
— van der Waalsi jõud e dispersioonjõud	- <i>mittepolaarne</i> ja diagrammil	N (f_d)
— dipoolsed jõud	- <i>kuivpolaarsus</i>	D (f_p)
— vesiniksidemed	- <i>märgpolaarsus</i>	W (f_h)



Vee lahustuvusdiagramm

vee molekulide vahel tekkivate sidemete vahekord :

Van der Waals' i sidemed	N (f_d)	18%
Dipoolsede sidemed	D (f_p)	28
Vesiniksidemed	W (f_h)	54%
Kokku		100%



Lahustite segunemine

White spirit	N 90	D 4	W 6
Vesi	N 18	D 28	W 54

ei segune

White spirit	N 90	D 4	W 6
Etanool	N 36	D 18	W 46

segunevad osaliselt

White spirit	N 90	D 4	W 6
Tärpentin	N 77	D 18	W 5

segunevad hästi

Lahustisegu parameetrite leidmine

metüülisobutüülketoon (30% V/V): metüülsellosolv (30% V/V):
dimetüülformamiid/DMF (40% V/V)

- **Lahustite parameetrid**

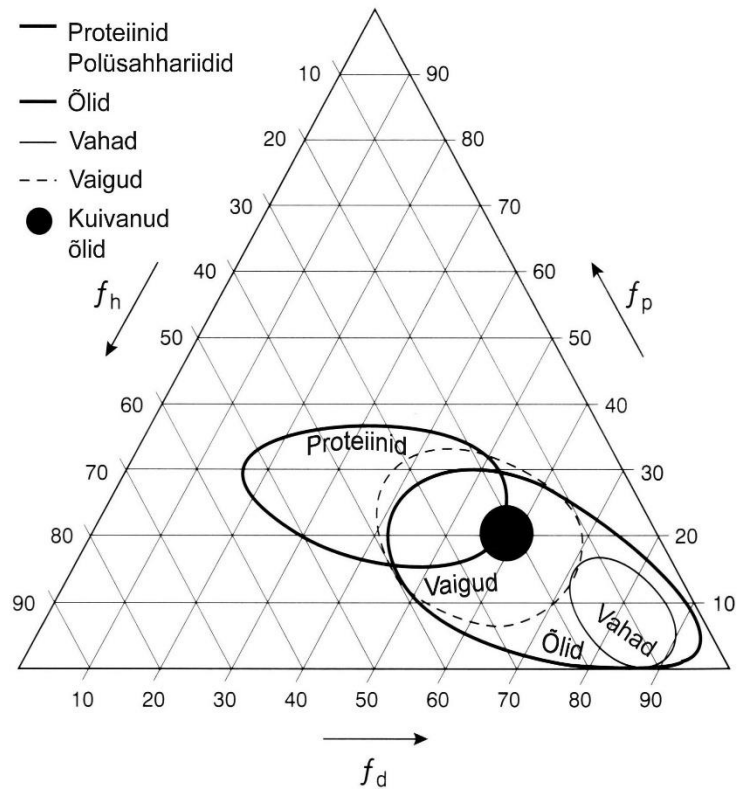
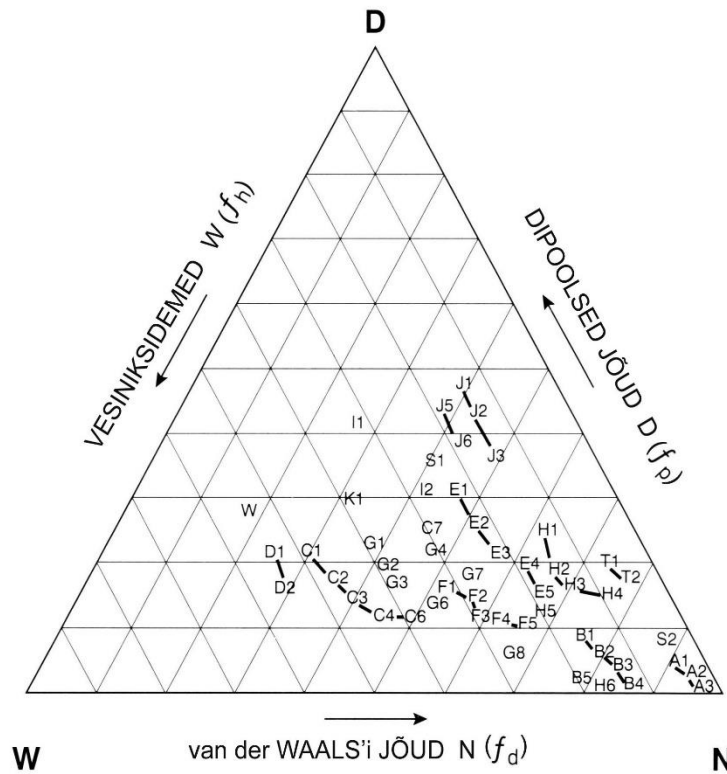
	N	D	W
Metüülisobutüülketoon	58	22	20
Metüülsellosolv	39	22	39
DMF	41	32	27
- Parameetrid ümberarvestatunad seguvahekorrale

Metüülisobutüülketoon	(30%)	58x 30/100	22 x 30/100	20 x 30/100
Metüülsellosolv	(30%)	39 x 30/100	22 x 30/100	39 x 30/100
DMF	(40%)	41 x 40/100	32 x 40/100	27 x 40/100

Lahusesegu parameetrid

	N	D	W	
Metüülisobutüülketoon	17,4	6,6	6,0	
Metüültsellosolv	11,7	6,6	11,7	
DMF	16,4	12,8	10,8	
	45,5	26,0	28,5	= 100

- Parameetrite järgi saab määrata antud segu täpse asukoha lahustuvuskolmnurgas.
- Erinevad materjalid, vahad, õlid, polüsahhariidid jms konserveerimises tuntud traditsioonilised ja sünteetilised ühendid, saab paigutada lahustuvusdiagrammile.
- Diagrammi kasutades saab määrata **võimaliku lahusti** "mustuse" eemaldamiseks või vastavalt toimivale lahustisüsteemile määrata **mustuse olemuse**



lahustite paiknemine diagrammil

traditsiooniliste materjalide lahustuvus-
piirkonnad

Lahustite parameetrid

— **aururõhk** (mmg Hg °C; hPa)

vapour Pressure, Dampfdruck

Aururõhu väärtuse järgi saab hinnata kemikaalide **lenduvust**; kemikaali aururõhk antakse tavaliselt toatemperatuuril. Mida madalam on aururõhu arvuline väärtus, seda aeglasemalt kemikaal lendub.

— **keemistemperatuur** (C°)

boiling point (B.P), Siedepunkt

mida madalam on keemistemperatuur, seda kiiremini lahusti **lendub**.

Konserveerimises peetakse parimaks kasutusvahemikuks **mittepolaarse** **süsivesinike** korral kt° 130 - 170°C. **Polaarse lahustite** korral kasutatakse pigem madalama kt°-ga lahusteid:

etanool (kt° 78°C) on küll väga "kiire" lahusti, aga siiski laialt kasutatav.

Lahustite parameetrid

Lahustite süttivust ja tuleohtlikkust saab määrata nende **leekpunkti** kaudu.

- **Leekpunkt** (*flash point*) on minimaalne temperatuur, mille puhul kuumutatud vedeliku pinnalt eralduv aur moodustab leegiga kokku puutudes hetkeks süttiva keskkonna.
- **Süttimistemperatuur** on madalaim temperatuur, mille puhul kuumutatava vedeliku pinnal eralduv aur leegiga kokku puutudes süttib ja jääb põlema. Kui vedelik keemistemperatuurini kuumutatuna ei sütti, ei loeta teda põlevaks.
- Kui leekpunkt on allpool toatemperatuuri või selle väärtuse lähedal on tegemist tuleohtlike kemikaalidega ja töötama peab vastavalt ettevaatusabinõuetele
- R-eririskid : **R-10 tuleohtlik**

Lahustite parameetrid

— **toksilisus** (ppm)

toxicity (TLV Euroopa maades) Toxizität (*MEK* kasutusel Saksamaal)

TVL	1- 25	väga mürgised
TVL	25 - 100	keskmiselt mürgised
TVL	100 - 100	vähe mürgised
TVL	üle 1000	mittemürgised

Indeksid:

R-21	ohtlik kokkupuutel nahaga
R-20/21	ohtlik sissehingamisel
S-2	hoida laste eest
S-28	nahaga kokkupuutel pesta (veega).....

Keemilised protsessid puhastuses

- pH mõiste

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{ioonkorrutis } [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log c[\text{H}^+]$$

Sõltuvalt keskkonna iseloomust on pH väärtused erinevad:

- neutraalne keskkond $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ $\text{pH} = 7$
- happeline keskkond $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ $\text{pH} < 7$
- aluseline keskkond $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ $\text{pH} > 7$



Lahuste reaktsioon

- töölahuste pH 5,5 - 8,5

Vesilahused on samaaegselt polaarsete -ja mittepolaarsete omadustega, sest vesi põhjustab orgaaniliste ühendite polaarsete gruppide aktiveerumise. Seda saab reguleerida töölahuse pH-ga.

aluselises kk-s

— toimub rasvade, õlide, vahade ja vaikude **aluseline hüdrolyüs** e estersidemete $R-O-R'$ lõhustumine (seebistumine, *saponification*) ja moodustuvad **veeslahustuvad ühendid**

— saavutatakse kolmekordne puhastav toime **vesi: alkohol: aluselisus**

Töölahuste aluselisust saab reguleerida: ammoniaagi vesilahus, NH_4Cl , $Ca(OH)_2$, $NaHCO_2$ orgaanilised lahused TEA, Ethomeen, polüfosfaadid jms.

Lahuste reaktsioon

happelises kk-s

- polüsahhariidid (kummivaigud) aga ka naturaalvaigud, vahad, õlid ja rasvad lagunevad (**happeline hüdroolüüs**)
- Ca-ja Mg ühendid – (lubiseep/ vee karedus; Pb –seep) lagunevad
- korrosiooniproductid (raua-ja vaseühendid) lahustuvad

Töölahuste happelisust saab reguleerida: orgaanilised happed (äädikhape, sidrunhape, oblikhape), fosforhape.



Puhastuslahuste puhverd(amine)us

Puhver on kindla pH väärtusega lahus, mis lahjendamisel ning väikese koguse happe või aluse lisamisel säilitab oma pH ja puhastuslahustes aitab optimeerida puhastusefekti (ensüümpuhastus).

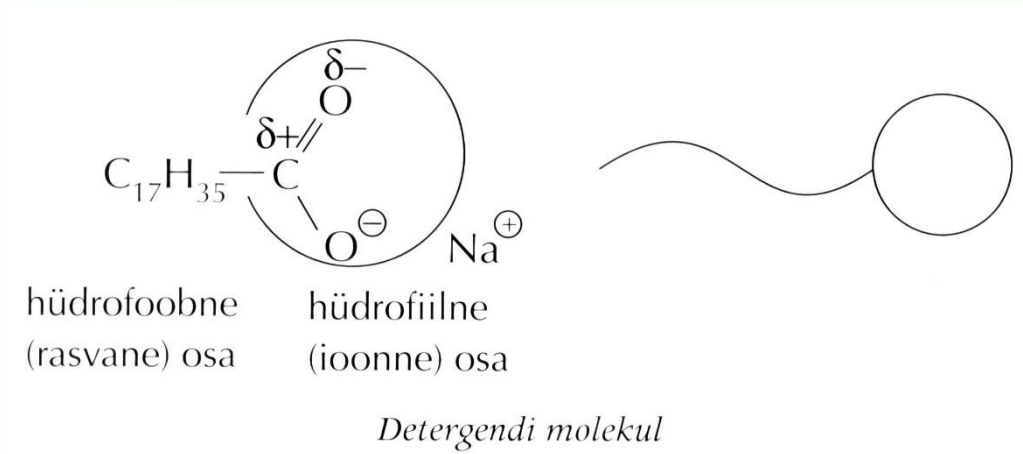
Puhverdamine on neutraliseerimisest erinev protsess.

Neutraliseerimine on protsess kus hape ja alus seotakse neutraalse reaktsiooniga soolaks ja vesinik ja hüdroksiidioonid kombineeruvad veeks.



Pindaktiivsed ained

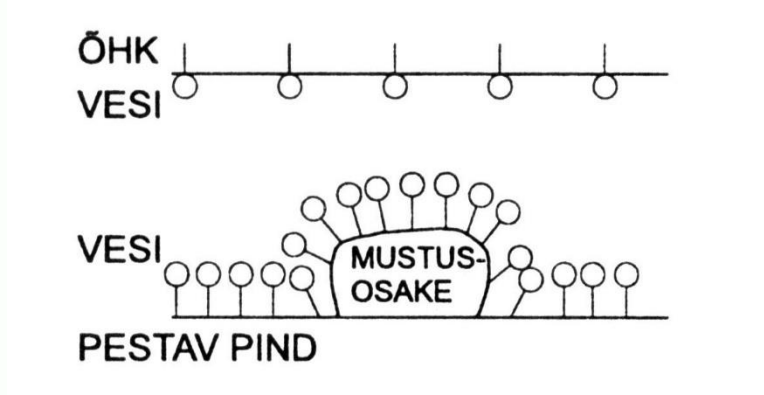
Detergendid on puhastusained, millede peakomponent (-id) on pindaktiivne aine e tensiid (**PAA**)



PAA süsivesinikahela üks ots on vett tõrjuv e **hüdrofoobne** "rasvasaba" ja teine veelembene e **hüdrofiilne** "pea"

Pindaktiivsed ained

PAA-d osalevad puhastusprotsessis kolmel viisil:

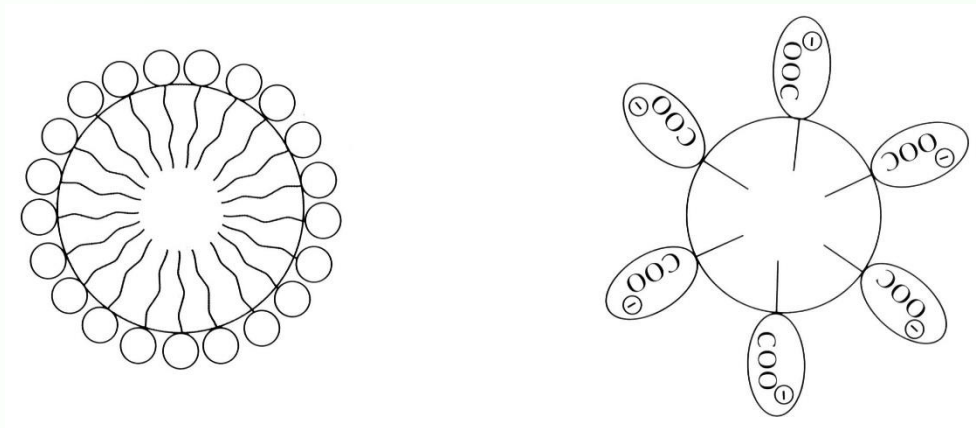


- PAA polaarne rühm on pööratud vee kui polaarse keskkonna poole ja mittepolaarne osa vastasuunas. Selline suunatus **vähendab pinna pindpinevust** e vedeliku pinnakihi püüet kokku tõmbuda.

Siiski saab pindpinevust alandada vaid teatava piirini sel lihtsal põhjusel, et piirpindadele mahub ainult piiratud arv PAA molekul.

Pindaktiivsed ained

— PAA-d aitavad mustuse pinnalt eemaldada



PAA molekulid paigutuvad (rasvase) mustuse pinnale nii, et laetud ots oleks väljaspool ja " rasvasaba" seespool. Nüüd **muutub mustus** palju **hüdrofiilsemaks** (veesõbralikumaks) ja läheb vette, kuhu ta jääb hõljuma.

Pindaktiivsed ained

— PAA **takistab mustuseosakeste tagasisadestumist** puhastatavale pinnale.

PAA molekulid ümbritsevad kohe mustuseosakese, moodustades kogumeid (mitselle), mille keskele mustuseosake jääb. Moodustunud mitsellid takistavad mustuseosakesi omavahel ühinemast ja sadenemast pinnale tagasi. Nii emulgeerivad PAA-d mustuse pesulahusesse.



Pindaktiivsed ained

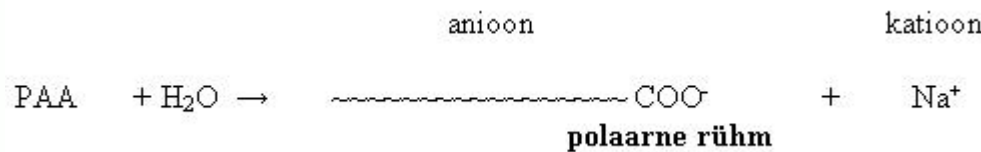
- Kõige enam tuntud PAA-d on **seebid**: pikaahelaliste - tavaliselt 12-18 süsinikuaatomit sisaldavate rasvhapete naatrium- ja kaaliumsoolad
Seep ei pese lahuses, mille pH on alla 9
- **Süntetiliste PAA-de** tooraine erineb seepide toorainest ja nende molekul on pikem, 8 - 20 süsinikuaatomist koosnev ahel. Süsinikuahela pikkusest sõltub PAA lahustumistemperatuur - mida lühem on süsinikuahel, seda madalamal temperatuuril see lahustub.
- PAA-de jaotatakse **ionogeenseteks** (polaarsed) ja **mitteionogeenseteks**. Hüdrofiilne rühm võib saada kas positiivse või negatiivse elektrilaengu ja PAA molekulist saab **ioon**. PAA iooni laeng mõjutab mustuse eraldumist ja püsimist pesulahuses.



Pindaktiivsed ained

- **Anioonaktiivsed**

Aine hüdrofiilne osa dissotsieerub positiivseks metalliooniks (katioon) ja hüdrofoobne osa omandab negatiivse laengu (anioon).



Hüdrofiilseteks (polaarseks) rühmadeks võivad olla :

— **sulfonaatrühm** - SO_3^- PAA üldvalemiga $\text{R} - \text{SO}_3\text{Na}$,

kus R võib olla aromaadne (benseen, ksüleen, toluen) ja enamasti on selle koosseisus ka pikk alifaatse süsivesiniku ahel (*alküülarüülsulfonaadid*), näiteks $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ - *Na-dodetsüülbenseensulfonaat* (konserveerimises kasutatav detergent **SDS**). Sulfonaadid lahustuvad hästi vees ja nad ei sadesta Ca^{2+} - ja Mg^{2+} - sooli.

Pindaktiivsed ained

— **sulfaatrühm** - OSO_3^- PAA üldvalem $\text{R-OSO}_3\text{Na}$.

Sulfaadid pesevad ka karedas vees. Nende töölahused tuleb valmistada pehmes või deioniseeritud vees.

Kaks sagedamini konserveerimises kasutatavat **anioonaktiivset PAA-d**:

— **Orvus WA Paste** (Procter and Gamble), Na -lauraat (lauriinhappe seep)



— **Vulpex Liquid Soap** (*Potassium Methyl Cyclohexyl Oleate*), modifitseeritud K-oleaat (oleiinhappe seep) $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{K}$

Vulpex'i mitte segada teiste detergentidega ja PAA-dega, sest ta on juba optimaalne puhastussüsteem.

Pindaktiivsed ained

- **Katioonaktiivsed** PAA-d on peamiselt kvaternaarsed ammooniumiühendid, kus ammoniaagi (NH_3) kõik kolm vesinikku on asendatud orgaanilise radikaaliga. **Seda tüüpi PAA-sid kasutatakse happelistes pesuvahendites ja kuna ühenditel on desinfitseerivad omadused kasutatakse ka antiseptikutena.**
- Konserveerimises sagedamini kasutatav kemikaal on *bensalkooniumkloriid* (Fluka Chemie GmbH), mis esineb erinevate toode koostises ***Katamiin AB*** (endine N-Liit), ***Boracol*** (Pest-Chemical OÜ), ***Deftotal***, (Patricol OÜ), ***Remal***.
- Katioonaktiivseid PAA-sid ei sobi kasutada koos anioonaktiivsetega, sest nad sadestavad üksteist.

Pindaktiivsed ained

- **Mitteionogeensed** PAA-d on enamuses glükooleetrid, mille hüdrofiilseks osaks on eetriaHEL (C-O-C) ja hüdroksiidrühmad (-OH).

Mitteionogeensed PAA-d ei moodusta vesilahustes ioone, lahustumine toimub PAA hapnikuaatomite ja veemolekulide vaheliste vesiniksidemet arvel.

- Konserveerimises leiavad kasutust:
 - ***Triton X-100***. Minimaalne kontsentratsioon, mille juures ta veel toimib on 0,0158 %. (amfoteerne)
 - ***Triton XL-80 N***, analoogne Triton X-100 le, kuid on vees kergemini lahustuv
 - ***Ethomeen C12***, cocobis(2-hüdroksüetüül)amiin ja ***Ethomeen C25***, polüoksüetüleen(15)cocoamiin

Puhastuslahused

mittepolaarne lahus

ksüleen	100 ml
Carbopol 954	2 g
Ethomeen C-12	25 ml
Vesi *	1-2 ml

polaarne lahus

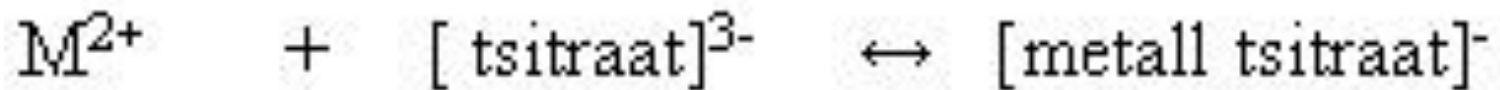
atsetoon	100ml
Carbopol 954	2 g
Ethomeen C-25	10ml
vesi	20 ml

Tugevatoimeline geel vanade ülemaalingute eemaldamiseks:

Atsetoon	200 ml
Bensüülakohol	200 ml
Carbopol 934	4 g
Ethomeen C-25	15 l

Kelaadid (*sequestering agents*)

Kelaadid on ühendid, mis moodustavad metalliioonidega **veeslahustuvaid komplekssooli**.



metalli
ioon

kelaat

veeslahustuv
komplekssool



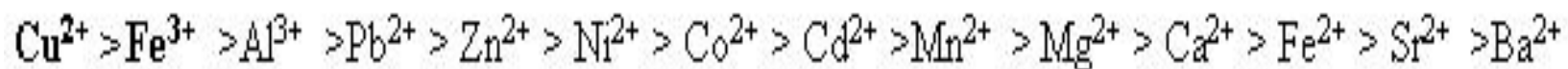
Kelaadid

- Tuntumad kelaadid konserveerimises on Na- tri-, heksa- ja polüfosfaadid (*calgon*), EDTA, trietanoolamiin [2,2,2-nitriilotrietanool (HOCH_2CH_2)₃N, **TEA**], nitriilotriatsetaat (**NTA**), viinhape (*tartaric acid*, $\text{HOOC}(\text{CHOH})_2\text{COOH}$) ja nende soolad (K-Na tartraat), **sidrunhape** ($\text{HOOC}\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$) ja selle soolad naatrium-, ja kaalium-**ammooniumtsitraadid**.
- Kelaadid ioniseeruvad vesilahustes hästi: nende dissotsiatsiooniate ja lahustuvate komplekssoolade moodustumine sõltuvad **lahuse pH-st**.



Kelaadid

Jada näitab milline on tritsitraatide aktiivsus metalliioonidega reageerides:



Järgneva metalliga jadas ei astu tritsitraadid reaktsiooni enne kui eelnevad on kompleksi seotud ja kui lahuses on veel vabu kelaadi molekule.



Kelaadid

Puhastamisel kasutatakse tsitraate meelsasti just seepärast, et nad on kasutatavad toatemperatuuril, madalal kontsentratsioonil (~2,5 %- line töölahus) ja moodustavad komplekse laias pH skaalas:

<u>ioon</u>	<u>pH</u>
Fe^3	< 8
Cu^{2+}	2 - 9
Al^{3+}	2 -14
Zn^{2+}	5
$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	2 -10

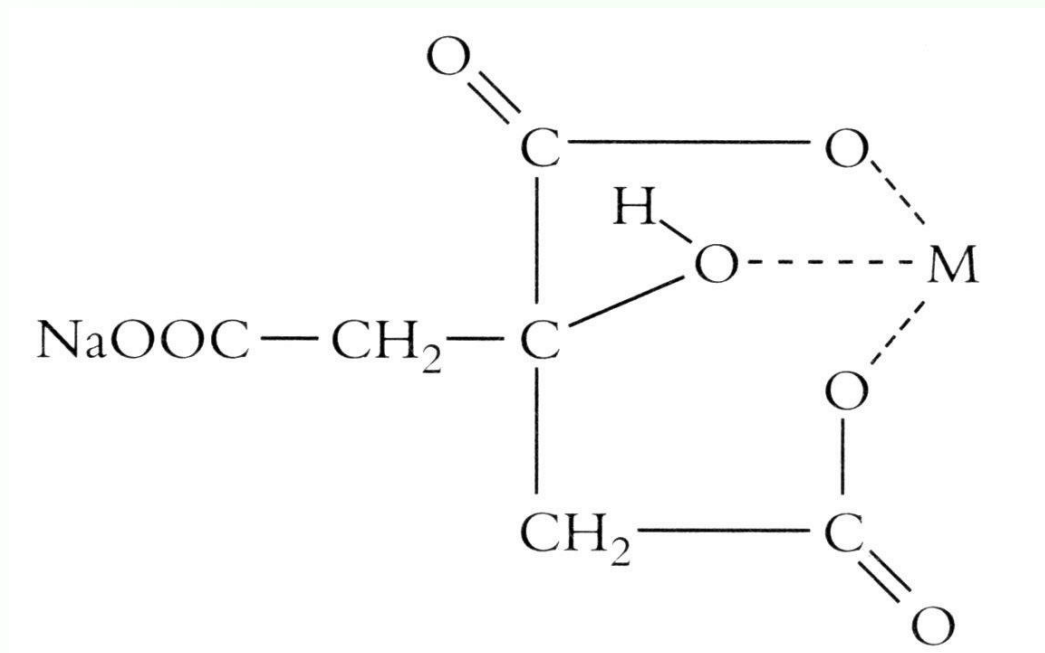


Kelaadid

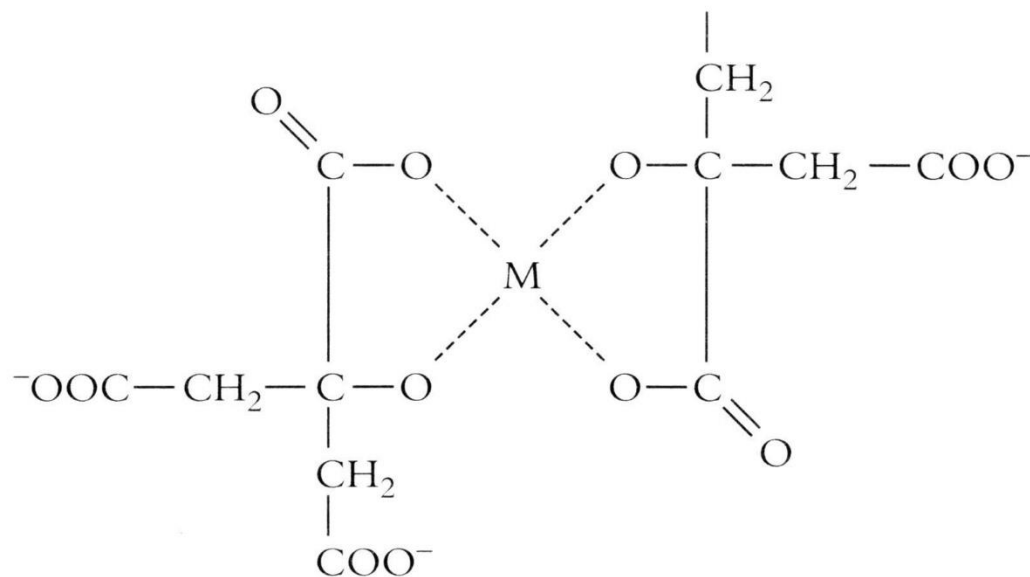
Kelaatide 5%-liste lahuste pH

Triammooniumtsitraat	6,0 - 7,5
Diammooniumvesiniktsitraat	4,9 - 5,4
Trinaatriumtsitraat	7,5 - 9,0
Dinaatriumvesiniktsitraat	6,0 - 7,0
Dinaatrim-EDTA	4,3 - 4,7
Tetranaatrium- EDTA	11,0

nõrgalt happelises ja neutraalses kk-s seotakse metalliioon
(M^{3+}) ühe kelaadi molekuliga



aluselises keskkonnas seotakse metalliioon kahe
kelaadi molekuliga



Kuidas mõista ?

..... soovitav on kasutada mittepolaarsete (eelistatavalt alifaatsete ja aromaatsete süsivesinike) ning polaarsete solventide segu, mis põhjustaks kattekihi koostises olevate lipiidide hüdrolüüsi. Töölahuse pH hoida vahemikus 8,0-8,5, milleks lisada puhvriks 2,0 ml TEA -d ja mis tagab ka parema puhastusefekti.....



Retseptid (6)

"raskesti eemalduva mustuse" sh valguliste komponentide (kaseiin) eemaldamine:

Storrs'i lahus

deioniseeritud vesi	100 ml	polaarne lahusti
triammooniumtsitraat	5g	kelaat
0,5 ml Triton XL-80 N	0,5 ml	mitteionogeenne PAA
TEA lisatakse pH 8,0- 8,5-ni		puhverdus

Loputatakse veega, solventidega (mineraalalkoholid jne.) või vee ja etanooli seguga.

Retseptid (7)

Vaiguliste komponentide eemaldamiseks

Keck I

8,5 osa petrooleumbensiini

1 osa atsetooni

0,5 osa diatsetoonalkoholi

Pomeranz I

10% atsetooni

10% *Shellsol'i*

80% tsellosolvi

Ruhemann I

25% atsetooni

75% VM& P nafta

või

7,7% etanooli

92,3 % VM&P nafta

Retseptid (8)

Õlilakkide eemaldamine

9 osa isopropanooli

1 osa ammoniaaki

1 osa vett