

Gélek alkalmazási lehetőségei a papír- és bőrrestaurálásban

Orosz Katalin – Várhegyi Zsuzsanna

Az oldószeres tisztítás, szennyeződések, ragasztók, bevonatok eltávolítása vizes vagy szerves oldószeres kezeléssel komoly kockázatot jelentő, ugyanakkor gyakran alkalmazott restaurátori beavatkozás. Az elmúlt évtizedekben számos kutatást végeztek kíméletes módszerek kifejlesztésére és a kezelések hatékonyságának ellenőrzésére. Az ún. „zöld kémia” irányelveihez alkalmazkodva egyre inkább kívánatosá vált a környezetre és a kezelést végző személyre kevésbé veszélyes oldószerek használata és a vegyszerek mennyiségének csökkentése. Így terelődött a figyelem a géleknek a restaurálási folyamatban történő alkalmazására. A legtöbb tapasztalat a festményrestaurálásban gyűlt össze, erről már bőséges szakirodalom áll rendelkezésre. A papír- és bőrrestaurálás területén a gélek használatáról még viszonylag kevés információ látható napvilágot. Az alábbiakban a szerzők a témakörben szerzett saját tapasztalataikat teszik közzé, kiegészítve a hozzáférhető szakirodalom vonatkozó adataival.

A hidrogélek általános tulajdonságai

A gélek nagy viszkozitású kolloid diszperziók, melyekben kellően magas a kolloidális részek (polimerek) közti kölcsönhatás ahhoz, hogy fizikailag többé-kevésbé szilárd formát alkossanak. Átmenetet képeznek a szilárd és a folyadék halmazállapot között.¹ A részecskéiket összetartó vonzóerők alapján beszélhetünk fizikai és kémiai gélekről. A fizikai gélekben – mint például a zselatin, a gellán és az agar – a polimer molekulákat másodlagos fizikai vonzóerők (pl. van der Waals, hidrogénkötés) tartják össze, amit a hosszú molekulaláncok összekuszálódása is segít. A fizikai géleket többnyire oldatukból hűtéssel állíthatjuk elő, a kritikus gélesedési hőmérséklet az a pont, ahol kialakul a háromdimenziós gélállapot.²

A kémiai gélekben erős elsődleges kémiai kötések rögzítik a részecskéket többnyire térhálót alkotva, mint például a festmények tisztításában alkalmazott Carbopolban.³ A kémiai géleket monomerjükből polimerizációval állítják elő egy vagy két lépésben, illetve két térháló egyesítésével

(interpenetrációs gélek, IPN) az utóbbira példa a Nanorestore márkanévű anyag. A gélek tehát egy szilárd és egy folyadék fázisból állnak. Amennyiben a folyadék víz, akkor hidrogélnak, ha szerves oldószer akkor organogélnak nevezzük az anyagot.⁴ A restaurátorok által alkalmazottak kémiai összetételüket tekintve lehetnek szénhidrátok (pl. gellán, agar, xantán⁵), cellulóz származékok (metil-cellulóz, karboximetil-cellulóz, etil-hidroxietil-cellulóz), szintetikus polimerek (polivinil-alkohol, polivinil-pirrolidon, stb.) és szilikátok (pl. magnézium-lítium-szilikát). Állaguk alapján megkülönböztetünk rideg porózus és viszkózus géleket. A rideg gélek (agar, gellán) vághatóak, alaktartók, a viszkózus gélek sűrűn folyósak, egy részük tixotróp.⁶

A cellulóz származékokat régóta alkalmazzák a papírrestaurátorok pakolásként lokálisan pl. ragasztók felpuhítására, kihasználva az anyagnak azt a tulajdonságát, hogy sűrű (paszta-szerű) oldata lassan engedi át az oldószert a papírba, így annak nedvesedése kontrollálható. A viszkózus gélek hátránya azonban az, hogy beülnek a porózus anyagok felületi üregeibe és onnan csak oldószerral távolíthatók el. Ez a gyakorlatban azt jelenti, hogy az ilyen géles pakolás után a papír hordozó nedves, oldószeres kezelésére van szükség. A rideg gélek ezzel szemben az eddigi kutatások szerint nyom nélkül eltávolíthatók a kezelt felületről, ezért használatuk előnyösebb nedves kezelésekre érzékeny papírtárgyak esetében. A porózus anyagok tisztításában leginkább az agar és a gellán használata terjedt el, ezért ezekkel foglalkozunk részletesebben.

Agar gél⁷

Az agar a Agarophytes tengeri algák családjába tartozó fajok sejtfalában található anyag, amit két fő szénhidrát az agaropektin és az agaróz alkot. Természetes állapotban, a sejtfalban nagyjából 1:2=agaropektin:agaróz tömegarányban található meg, ami fajoként némileg változik. A finomítatlan agar két alkotója közül az agaróz a gélesedő frakció, ami tisztítás után elméletileg teljesen tiszta és semleges, szobahőmérsékleten nem vízdoldható.

¹ A szol és gél megnevezés a kolloid koncentráció két végletére utal: a szolok nagyon alacsony koncentrációjú kolloidok és tulajdonságaik nagyon közel állnak a folyadékokéhoz, a gélek magas koncentrációjúak, szilárdak és nem folynak.

² Csetneki 2006. pp. 3-5.

³ A Carbopol kémiailag karboxivinil polimer, melyet akrilsavak polimerizációjával és térhálósításával képeznek.

⁴ Csetneki 2006. pp. 6-7.

⁵ A xantán élelmiszeripari és kozmetikai segédanyag (E 415).

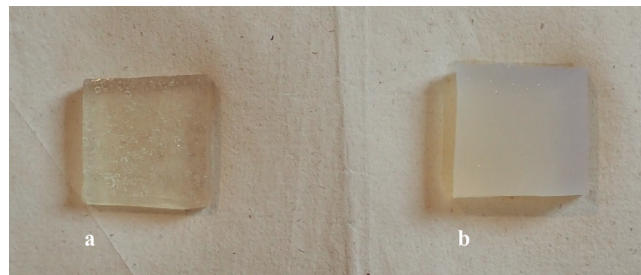
⁶ A tixotrópia a gélnek az a tulajdonsága, hogy az állás közben hosszabb-rövidebb idő alatt felépülő, alaktartó szilárd-szerű szerkezet mechanikai behatásra (pl. nyírás, gyors keverés) összeomlik, folyékonyá válik, majd a nyugalomban újra felépül.

⁷ Wolbers 2017. pp. 381-382.

Az agar gél kereskedelmi forgalomban többnyire részben finomított, tehát valamennyi agaropektint tartalmazó formában kapható.⁸ Az agaropektin alkotóban lévő ionizálható csoportok miatt vizes oldatban negatív töltést hordoz, enyhén savas kémhatású. Már nagyon alacsony (1%-os) koncentrációjú oldatából is készíthető gél, ami rideg, merev kissé opak tömbbé szilárdul. Készítésekor a port hideg vízbe keverjük, 85 °C fölötti hőmérsékletre melegítjük (a legegyszerűbben mikrohullámú sütő közepes fokozatán többször kivéve és megkeverve) majd kiöntjük és hagyjuk kihűlni. A gélesedési pont (az a hőmérséklet, ahol a gél szilárdulni kezd) a két alkotó arányától függ, de általában 32-45 °C között van. A gél szilárdságát a pH, az agar koncentrációja és a hozzáadott cukrok, ionok határozzák meg. Az agar úgynevezett termoreverzibilis gél, ami azt jelenti, hogy a megszilárdult anyagot felmelegítve az ismét folyékony, majd lehűlve újra szilárd állagú lesz, tulajdonságai változatlanok maradnak. Alacsony (kb. 5 alatti) kémhatás tönkreteszti a gél szerkezetet, csakúgy, mint a tartósan magas hőmérséklet, enyhén lúgos közegben azonban stabil marad. Műtárgyak kezeléséhez 2-6%-os koncentrációban alkalmazzák. Az agar koncentráció növekedésével csökken a gélben a pórusok átmérője, ezáltal lassul az anyag oldószerleadása. Vízrel elegyedő oldószerekkel bizonyos százalékban keverhető, ilyenek pl. az etilalkohol, aceton, etilén-glikol, propilén-glikol.

Gellán gél⁹

A gellán gél egy vízoldható magas molekulatömegű poliszacharid, amit a Sphingomonas elodea baktérium fermentáció útján állít elő. Elsősorban az élelmiszeriparban alkalmazzák stabilizáló, emulgeáló, sűrítő és gélesítő anyagként.¹⁰ Egyenes láncában a következő négy cukoregység ismétlődik: β -D-glükóz, β -D-glükuronsav, β -D-glükóz, β -L-ramnóz. Természetes formájában két függelék lehet még jelen az első β -D-glükóz egységen: acetát és glicerát csoport. Az utóbbi ún. acil csoportok erőteljes hatással bírnak a gél tulajdonságaira. A magas acil tartalmú gél (HAGG) puha, rugalmas, opak, míg az alacsony acilezésű (LAGG) merev, rugalmatlan, törékeny, de áttetsző.¹¹ Készítése az agar géllal azonos módon történik. A por beoldása után a diszperziót 85-95 °C közé kell melegíteni, majd kiöntve hűlés közben megszilárdul. A gélesedési pont az összetételtől függően 80 °C és szobahőmérséklet között van.¹² A keletkezett gél nem



1. kép. Az áttetsző gellán (a) és az opak agar (b) gélkocka rongypapíron.

termoreverzibilis. A gellán a benne lévő Ca és Mg ionok mennyiségétől függően puhább vagy keményebb, de mindenképpen rideg, vágható és áttetsző gélt képez. Az agarhoz hasonlóan 2-6%-os koncentrációban alkalmazzák, oldószerleadása a koncentráció növekedésével csökken. Oldószerelvése rossz, tulajdonképpen csak vízzel működik megfelelően, ugyanakkor az enyhén savas és lúgos tartományban egyaránt megőrzi gél szerkezetét (1. kép).

A hidrogélek szerepe a restaurálásban és működési mechanizmusuk

A géleket főként tisztítási céllal alkalmazzák (szennyeződések, lebomlási termékek le- és kioldására), ragasztók, bevonatok felpuhítására és eltávolítására, illetve kezelőszerek bevitelére. Mindegyik eljárás esetében a cél egy oldószernak a kezelt anyagba juttatása, majd az ott általa feloldott termékek eltávolítása. Az oldószerek behatolását és az eltávolítani kívánt anyagok kioldását meghatározza a papír és bőr porózus szerkezete, kolloidkémiai tulajdonságai, fizikai folyamatok (ozmózis, kapilláris nyomás, gravitáció), a részt vevő molekulák mérete és polaritása, valamint befolyásolják a környezeti paraméterek (pH, hőmérséklet, légnedvesség). A bonyolult kolloidkémiai folyamatok megértéséhez érdemes közelebbről megvizsgálni a gélek működési mechanizmusát, valamint a papír és bőr szerkezetét és vízfelvételt.

A rideg vizes, vagy oldószeres gélek nem csupán az oldószernak sűrítésében és ezáltal a porózus anyagba hatolás lassításában, lokalizálásában játszanak szerepet, hanem részt vesznek a tisztítási mechanizmusban is. Elméletileg két különböző folyamat megy végbe: ion diffúzió és ozmózis¹³, melyek alapja a két anyag közti ionkoncentráció gradiens (különbség). Ha vizes gélt teszünk porózus felületre, a gélből víz fog diffundálni (áramlani) a tisztítandó anyagba, onnan pedig ionok, poláros molekulák vándorolnak a gélbe. A vizes gél és a nedves felület között tehát megindul egy ionkiegyenlítődesi folyamat. Az ozmózis jelensége akkor jelentkezik, ha féligáteresztő hártya választja el az eltérő ionkoncentrációjú oldatokat,

⁸ Az élelmiszeriparban sűrítő-, állagjavító anyagként elterjedten használt, por formában szerezhető be (E 406).

⁹ Wolbers 2017. p. 386.

¹⁰ A gellán gélt először 1988-ban kezdték használni az élelmiszeriparban Japánban. Ma már ezen kívül a kozmetikai és gyógyszeripar is alkalmazza szerte a világon és nem mérgező anyagnak tekintik, szintén por formában szerezhető be (E 418).

¹¹ HAGG: high acil gellan gel, LAGG: low acil gellan gel. Maitland 2020. p. 5.

¹² Ca és Mg ionok jelenlétében a gél szerkezet módosul, a gélesedés alacsonyabb hőmérsékleten történik, ezért a csapvíz használata előnyös lehet. Nickerson et al. 2003. pp. 577-583.

¹³ Ozmózis: két féligáteresztő hártával elválasztott nem egyenlő koncentrációjú oldat, vagy egy oldószernak és oldat esetén az oldószernak molekulák féligáteresztő hártán történő diffúziója a nagyobb koncentráció felé. Hajtóerő a koncentrációk kiegyenlítődeséje.

anélkül csak víz- és iondiffúzió történik. Ez a membrán lehet egy vékony szerves filmréteg a vizes gél és a műtárgy nedves anyaga között (az utóbbi felületén, pl. egy zsíros szennyeződés).¹⁴ Cremonesi és munkatársai ugyanakkor modellkísérletekkel igazolták, hogy a zselatin, az albumin, a kazein, a poliszacharid mézgák és a cellulóz is féligáteresztő hártaként viselkedik, sőt maga a gél is ilyen tulajdonságokkal bír.¹⁵ Ez tehát azt jelenti, hogy a papír és kollagén műtárgyalkotók, a bennük és rajtuk lévő ragasztók, kötőanyagok, valamint a gél egyaránt képes ozmózison keresztül elősegíteni az ionok áramlását víz jelenlétében. A tisztítási folyamatot befolyásolja a porózus anyagokban a folyadékok spontán felszívódásáért felelős kapillaris nyomás is, ami a papír, illetve bőr és a vele érintkező víz, valamint a levegő határfelületein jelentkezik és nagysága függ az anyag nedvesíthetőségének mértékétől. A vízben oldódó szennyeződések kioldása a porózus anyagokból tehát egy meglehetősen bonyolult és sok tényező által befolyásolt folyamat, amelyben nagy szerepe van a gél és a tárgy ionkoncentrációjának, valamint polaritásának. A gél iontartalmát és ezzel tisztító hatását fokozni lehet sók, illetve elektrolitok hozzáadásával, ami a papír nedves kezelésénél is bevett gyakorlat.¹⁶

A papír kolloidkémiai tulajdonságai és nedvesíthetősége

A papír nedvességfelvételét befolyásolja a rostalapanyag típusa, összetétele, a feltárás módja, a lapszerkezet kialakulása (a rostok irányultsága), a segédanyagok (töltő- és enyvezőanyag), valamint a felületkezelések (pl. simítás) módja és mértéke. A víz (és egyéb oldószerek) behatolása a papírba annak makro és mikro felületein történik. A cellulóz rostok közel hengeres alakú, néhány milliméter hosszú részecskék, melyeknek a fala réteges szerkezetű. A rostfal rétegeiben helyezkednek el eltérő összetételben és lefutási szöggel (irányultsággal) a mikro fibrillákba rendeződő cellulóz láncok, valamint az egyéb kísérőanyagok, mint a poliózok (hemicellulóz¹⁷), viasz, gyanták, pektin és a lignin. A cellulóz és a hemicellulóz a nagy mennyiségű hidroxilcsoport jelenléte miatt poláris jellegű, hidrofil tulajdonságú. A rost rugalmasságát adó víz a cellulóz láncok közé (az amorf tartományban) és a mikro fibrillákat körülvevő hemicellulóz láncjai közé épül be monomolekuláris (kötött) és multimolekuláris (szabad) vízréteg formájában. A lignin ezzel szemben hidrofób tulajdonságú és nagy mennyiségben helyezkedik el a rost külső sejtfalában, csökkentve ezzel annak nedvszívó képességét.

A papíripari rostfeltárás során a hemicellulóz és a lignin egy részét eltávolítják, így helyükön üregek keletkeznek. A rost üregei a csőszerű sejt belsejében futó lumen (rostüreg), és a rostfal rétegei között kialakuló gömb formájú, valamint keskeny csőszerű üregek (kapillarisok), melyek fontos szerepet játszanak a vízfelvitelben. A papírhálóban ezen kívül az összekuszálódott rostok között is léteznek kisebb-nagyobb pórusok, melyek mérete függ a rostfeltárás módjától (fibrillálás, vágás) és mértékétől (rosthosszúság). A papír készítése vizes közegben történik, amikor az üregek tágak, a rostok erősen duzzadt állapotban vannak, majd a lapképzést követő szárítás során elveszítik víztartalmuk túlnyomó hányadát, ami a pórusok egy részének bezáródásával¹⁸ és a rost keresztirányú zsugorodásával jár. Az eredetileg hengeres papírostok a száraz papírban kollapszált, lapos szalagszerű állapotban találhatóak, víztartalmuk kb. 6-10% (50% körüli légnedvesség esetén). A restaurálás során végzett nedves kezeléskor a víz a cellulózzrost mikropedéseibe, pórusaiba hatol be és a fibrillák eltávolítását, részleges felhasadását okozza, ezzel pedig a rostfal és a teljes rost anizotrop duzzadását eredményezi, vagyis a rost keresztmetszete akár 50%-ban is megnő, de a hossza nem változik. A lignintartalmú rostok duzzadása minimális, mert a sejtfal külső rétegében elhelyezkedő lignin akadályozza a cellulóz vízfelvitelét.¹⁹ Részben ez az oka a facsiszolatot tartalmazó papírok nehéz nedvesedésének.

A mechanikai rostfeltárás, vagyis az őrlés módjával és mértékével is befolyásolható a papír nedvesedése. Minél rövidebbek és fibrilláltabbak²⁰ a rostok, annál kisebb üregek, pórusok képződnek köztük a lapképzés során, egyben annál több rostközi kapcsolat alakul ki, ami rögzíti a szerkezetet. Nedvesítéskor az erősen fibrillált rostszerkezetű papír (pl. pausz) nagymértékű méretváltozást szenved.

A papír nedvszívó képességét gátolhatja az enyvezés módja és mértéke is. A zselatinnal végzett felületi enyvezés során egy fehérje filmréteg alakul ki a papír felületén, ami megakadályozza a por és szennyeződések bejutását a pórusokba és korlátozza a savak és az oxigén hozzáférését a papírhoz. A vízfelvitelt és leadást kiegyensúlyozó szerepe is van, hiszen először a zselatin (enyv) veszi fel a nedvességet, duzzad, s csak lassan enged be a vizet a papírba. Fokozottan igaz ez timsós enyv használata esetén, mivel a timsó alumínium ionjai kereszt-kötéseket alakítanak ki a fehérjével, keményítve és nedvességgel szemben többé-kevésbé ellenállóvá téve a filmet. Ez az oka a felületi enyvezéssel ellátott rongypapírok sokszor

¹⁴ A természetben az élő sejtek felületén levő dupla lipidréteg lehet jó példa egy ilyen membránra.

¹⁵ Cremonesi – Casoli 2017. p. 22.

¹⁶ Jó példa erre a desztillált víz dúsítása kalcium-karbonát, vagy kalcium-hidroxid hozzáadással. Ebben az esetben a tisztító hatást a lúgos kémhatás is fokozza, a vízben nem oldható savak semlegesítésével.

¹⁷ A hemicellulóz (poliózok) többfajta szénhidrát egységből felépülő elágazó láncú, általában a cellulóznál alacsonyabb polimerizációs fokú, könnyen hidrolizálható polimer, ami lúgokban oldódik. Koltai 2009. p. 23.

¹⁸ A papírkészítés során a rostok ismételt nedvesítés-száritás ciklusokon mennek keresztül, ami a pórusaik egy részének végleges bezáródását eredményezi, ezt nevezik a szakirodalomban elszarusodásnak. A folyamat (ha jóval kisebb mértékben is), de a restaurálás során végzett nedvesítés-száritás ciklusokban is megtörténik, különösen a lúgos kezelések során, melyek erőteljesebb rostduzzadást okoznak.

¹⁹ Koltai 2009. p. 43.

²⁰ Az ún. zsíros őrlés során az őrlőberendezés kései többé-kevésbé ronszolják, megbontják a rostfelületet, fibrillakötegeket szabadítanak ki a sejtfalból, ezzel megnő a rost felülete és erőteljesebbé válik a fizikai összekuszálódás, valamint jóval több másodlagos hidrogénkötés kialakulására van lehetőség az összefüzdő rostok között.

tapasztalt lassú és olykor egyenetlen nedvesedésének.²¹ Az úgynevezett anyagában enyvezés esetén a rostszuszpenzióhoz keverik az enyvezőanyagot, így annak molekulái a rostok felületén kötődnek meg, és teszik azokat különböző mértékben hidrofóbbá. Az 1807-ben bevezetett gyanta enyvezésnél a lúggal elszappanosított, ezáltal vízdoldhatóvá tett gyantaszuszpenzió a hozzáadott timsó hatására finom részecskeméretben kicsapódik a rostokra, ott másodlagos vonzóerőkkel kötődik, majd a papír száradásakor belezsugorodik a rostfelületbe. Az ily módon készült papír a felhasznált timsótól savas kémhatású.²² Az 1953-ban szabadalmaztatott alkil-ketén-dimer (AKD), majd az 1974-ben szintetizált alkil-borostyánkősav-anhidrid (ASA) úgynevezett reaktív enyvezőanyagok, melyek semleges közegben alkalmazhatók, így lehetővé tették semleges és lúgos kémhatású papír előállítását. Az AKD és az ASA egyaránt nagy molekulású, hosszú apoláros szénláncokat (hidrofób rész) és kis reaktív csoportot tartalmaz. A reaktív csoport észterképzéssel kapcsolódik a cellulózhoz a rostfelületen, ezáltal kémiaiilag teszi azt hidrofóbbá. Míg a gyantamolekulák szerves oldószerrel kioldhatók a papírból, a reaktív enyvezőanyagok nem távolíthatók el oldással, mert kovalens kötéssel kapcsolódnak a rostokhoz.²³ Általánosságban azt mondhatjuk, hogy a legerőteljesebb enyvező hatást (ezáltal a legalacsonyabb nedvszívó képességet) a reaktív enyvezőanyagok (AKD, ASA) eredményezik, ezt követi a gyanta, majd a legkisebb enyvező hatással a zselatin bír. Ugyanakkor meg kell említeni a facsiszolat tartalmú papíroknak a nedvesedés szempontjából fontos tulajdonságát, az ún. önenyvezési mechanizmust. Ezt a jelenséget a mechanikai facsiszolatból a gyártás során részben kioldódott zsírsavak és természetes gyanták okozzák, amik hidrophil és hidrofób részeket egyaránt tartalmaznak. A kész papírban a rostfelületre vándorolnak és ott a hidrophil részükkel hidrogénkötést létesítenek a cellulózzal, a hidrofób (tehát víztaszító) részük pedig a papírfelület felé fordul, plusz enyvezőhatást okozva. Ez az oka annak, hogy a facsiszolat papírok jól nyomtathatók olajos kötőanyagú nyomdafestékekkel, azonban még akkor is nehezen nedvesíthetők, ha nem, vagy kevésbé enyvezettek. A 19-20. századi papírok esetében találkozhatunk az anyagában enyvezés és egy felületi, gyakran keményítő kezeléssel kombinálásával (pl. transzparens papírokon), ami tovább nehezíti a víz bejutását a rosthálóba.

A papír természetes öregedése során az amorf régiókban végbemenő hidrolitikus és oxidációs reakciók eredményeként a cellulózláncok tördelődnek, nő a kris-

tályos részek aránya, csökken a rost rugalmassága. Ezzel egyidejűleg a hidroxil oldalcsoportok átalakulása a papír nedvszívó képességének csökkenéséhez is vezet.

A bőr kémiai tulajdonságai és viselkedése nedvesség hatására

A bőr nedvesedés szempontjából sokban hasonlít a papírhoz, de különbségeket is mutat, ami a rostszerkezetét felépítő fehérje kémiai tulajdonságainak következménye. A kollagént alkotó fehérjelánc poláris és apoláris oldalláncú aminosavainak sorrendje és elhelyezkedése lehetővé teszi a molekula spirállá csavarodását (hélix-formáció), majd három lánc összekapcsolódását tropokollagénné. A tropokollagén molekulák egymás mellé rendeződésével kialakuló mikrofibrillákból és fibrillákból keletkeznek a bőrrostok. Ezek különböző szögű és irányú összefűződésével jön létre a bőr háromdimenziós szerkezete. A fenti folyamatok során kialakuló térbeli formákat a fehérjeláncok között képződő kovalens-, só-, hidrogénkötések vagy van der Waals erők rögzítik. Az oldalláncokon található aminos- és karboxil csoportok okozzák a bőr úgynevezett amfoter²⁴ tulajdonságát, vagyis a környezeti pH függvényében kialakuló változó töltésállapot, speciális esetben az ikerionos állapot létrejöttét.

A bőr rugalmasságát biztosító víz a rostokon belül kialakuló amorf tartományban és a rostok között kötődik hidrogénkötéssel (kötött víz), ez a víztartalom csak nagyon extrém körülmények között távozik. Mivel koloidméretű, fonal alakú óriásmolekulákból áll, a kollagén is gél szerkezetű anyag, ami nagy fajlagos felülete révén adszorpcióval jelentős mennyiségű vizet képes megkötni (szabad víz) a rostjaiban és azok között. A kollagénlánc poláris oldalcsoportjai miatt sav- és lúgmegkötő képessége is jó, ezen alapul a cserzés és színezés folyamata. A vízfelvétel és a nedvességre való érzékenység szempontjából különbséget kell tennünk a cserzetlen és cserzett, valamint a jó állapotú és a már öregedett, lebomlott szerkezetű bőrök között.

A cserzetlen bőr és a pergamen nedvességre érzékeny voltát a készítés során történő feszítés hatására a felülettel párhuzamosan elrendeződött és szorosan összetapadt rostszerkezetének köszönheti, valamint annak, hogy – pergamen esetében – meszezéskor a nyersbőr zsírtartalmának jelentős részét eltávolították. A rostokat nem védi sem a cserzőanyag, sem a zsírozóanyag, a legkisebb páratartalom – emelkedésre duzzadnak, ami jelentős térfogatnövekedéssel jár. Méretváltozásuk hasonlóan a papírrostokhoz anizotrop, vastagságuk erősen növekszik, hosszirányban viszont rövidülnek. Dehidratálás következtében először a szabad víz távozik, a kollagénrostok vékonyodnak és 1-5%-kal megrövidülnek, a rostnyalábok térfogata csökken.²⁵ A cserzetlen bőr és pergamen tárgyak

²¹ Az egyenetlen nedvesedést okozhatja a zselatinfilm, vagy a papír sérülése (a rostok megtörése hajtásban, szakadás), esetleg bizonyos szennyanyagok jelenléte is.

²² A gyantaenyvezést 1807-1980 között alkalmazták a papírgyártásban, azonban egy technológiai fejlesztésnek köszönhetően az 1930-as évektől kisebb mennyiségű timsó adagolására volt szükség, ami lehetővé tette kalcium-karbonát töltőanyag hozzáadását, csökkentve ezáltal a kész papír savasságát.

²³ Banik 2011. pp. 162-164.

²⁴ Olyan vegyületek, melyek savként és bázisként egyaránt képesek viselkedni.

²⁵ B. Kozocsa et al. 2013. p. 87.

különösen érzékenyek a folyadék állapotú vízre, ami az anyag hullámosodását, deformációját, maradandó méretváltozását okozhatja.

A cserzett bőrök érzékenysége függ a cserzőanyagok típusától és a kikészítéstől. A cserzés a kollagénfehérje és a cserzőanyag közötti kémiai reakció eredménye, amely vizes közegben történik. A párhuzamosan futó polipeptid láncokat a cserzőanyagok többsége keresztirányban összeköti. Mivel a bőrt nem feszítve szárítják, a rostok megőrzik a háromdimenziós elrendeződésüket. Az ásványi cserzőanyagok közül a leggyakrabban használt a timsó és a króm.²⁶ Előbbi főként néprajzi viseletek, használati tárgyak, könyvkötések anyagában fordul elő. A timsó csak gyenge fizikai kötással kapcsolódik a kollagén karboxil csoportjaihoz²⁷, vízzel később könnyen kimosható. Ráadásul a bőrbe nem visznek zsírozóanyagokat a gyártás során, a világos, puha timsós bőr tehát érzékeny a nedvességre, foltosodhat, megkeményedhet. Ezzel szemben a krómcserzés során a króm kovalens kötással kötődik a bőr savas karboxil oldalcsoportjaihoz, így vízzel nem lehet onnan eltávolítani.²⁸ A kikészítéskor a krómos bőroket többnyire zsírozzák, ami tovább növeli a vízzel szembeni ellenállásukat.

A növényi cserzőanyagok elsősorban a hidroxil csoportjaikon keresztül (H-híd kötással) kötődnek a kollagén peptid kötéseikhez kapcsolódó oxocsoportokhoz, valamint az amino és karboxil oldalcsoportokhoz. A kondenzált cserzőanyagok emellett aldehid csoportok segítségével keresztirányban is összekötik, mintegy térhálósítják a fehérjét.²⁹ Ezek a kémiailag kötött cserzőanyagok nedvességgel nem távolíthatók el. Ugyanakkor a bőrökben található csak fizikailag kötődő cserzőanyagok is, melyek víz hatására vándorolnak a bőr keresztmetszetében foltosodást, a felület megkeményedését okozva. A felhasználástól függően a bőrt zsírozhatják (pl. táskák, cipők) ami vízzel szemben ellenállóbbá teszi. A zsírozóanyagok bevonják a rostokat, rögzítik a cserzőanyagokat, rugalmasságot biztosítanak, egyben hidrofóbbá téve a bőrszerkezetet.

A zsírcserzés többszörösen telítetlen olajokkal (pl. halolajok) történik, s bár a folyamat nem teljesen ismert, az bizonyosnak tűnik, hogy az olaj aldehid reakciók és polimerizáció segítségével kapcsolódik a bőrhöz. A nedvességfelvétel szempontjából kiemelendő a zsírcserzésű bőr erős hidrophil tulajdonsága, aminek következtében a bőr száraz súlyára számítva 600%-nyi vizet képes megkötni, melynek nagy része facsarással kinyomható belőle (mintegy 180%-nyi marad benne). Száradás után a folyamat megismételhető, tehát a vízmegkötő képesség nem változik, ezeket a bőroket mosóbőrnek is nevezik.³⁰ A zsírcserzést sokszor kombinálják más cserzési eljárásokkal (pl. aldehid, timsó). Jó példa erre a glaszé cserzés,

ami a timsós és a zsírcserzés kombinációja és puha, vízzel szemben ellenálló bőrt eredményez.

A bőr műtárgyak nedvességre való érzékenységét nagymértékben befolyásolják a cserzés utáni műveletek is (színezés, zsírozás, barkázás, vasalás, appetálás), valamint az alapanyag és a tárgy egyéb alkotóinak állapota. A bőr károsodásának két fő folyamata a hidrolízis és az oxidáció, melyek mechanizmusukban és hatásukban nagyban eltérnek. A növényi cserzésű bőrök hidrolitikus lebomlását a légszennyező anyagok közül a kén-dioxid és a nitrogén-dioxid irányítja. Az oxidációs lebomlást az elektromágneses sugárzás okozta nagy energiájú gyökök, az oxigén, ózon, olajok, valamint az öregedett bőrszerkezet önfenntartó reakciói okozzák. Egyéb környezeti tényezők, mint a hő, nedvesség, savas gázok jelenléte szintén szerepet játszik a reakciókban. A bőrben levő kénvegyületek és fémek befolyásolják a hidrogénion koncentrációt, csökkentve az anyag kémhatását. Vizsgálatok azt mutatják, hogy a fenti hatások a cserzőanyagokban változásokat okoznak, oldhatatlanná téve, illetve monomerekké, majd végül cukrokká és fenolokká bontva azokat. A fenolok pedig tovább oxidálódnak szerves savakká. A kondenzált cserzőanyagok erőteljesebb károsodást szenvednek, mint a hidrolizálható cserzőanyagok. Hasonló hatások mutathatók ki a bőr kollagénjében is, ami peptidekké majd aminosavakká bomlik a hidrolízis során. Az aminosavak bonyolult reakciókon³¹ keresztül más aminosavakká oxidálódnak, végül szerves savak és ammónia keletkezik. A károsodott bőrben megnő a savas aminosavak aránya, ami az izoelektromos pont eltolódását, egyben a szerkezet stabilitásának csökkenését eredményezi. A folyamatot bonyolítja a bőrbe vitt telítetlen olajok, melyek az elektromágneses sugárzás és oxidáló anyagok hatására gyökös autooxidációs reakcióban károsodnak, ragadóssá válnak vagy megkeményednek és újabb gyökök illetve peroxidok termelésével a fehérje lebomlását is elősegítik. A timsós cserzésű bőrök oxidációs lebomlása kisebb mértékű, mert az alumínium antioxidáns hatású. Bizonyos fémek ugyanakkor elősegíthetik a fehérje oxidációját, amire jó példa a vassóval színezett bőrök repedezése és savasodása. Összességében megállapítható, hogy a bőrök károsodása rendkívül összetett folyamat, melyet sok tényező befolyásol.³² A bőrtárgyak fizikai és kémiai tulajdonságaira hatással van a rájuk rakódott szennyeződés, illetve az egyéb anyagok (fém, textil, fa, papír) jelenléte is.

A hidrogélek alkalmazásának gyakorlati tapasztalatai

Ahogy korábban említettük, hidrogéleket a restaurálásban porózus műtárgyalkotók tisztítására, víz és egyéb oldó-

²⁶ A krómcserzés a 19. század végén terjedt el, majd a növényi, és a 20. század elején megjelenő szintetikus cserzés mellett meghatározó eljárássá vált. Tóth 1982. p. 179.

²⁷ Covington 2006. p. 29.

²⁸ Covington 2006. pp. 27-28.

²⁹ Ez elsőrendű kovalens kötés. Covington 2006. p. 26.

³⁰ Covington 2006. pp. 30-31.

³¹ Az aminosavak jellemző reakciói az amino- és karboxil csoportjaik átalakulása transzaminációs, dezaminációs és dekarboxilációs folyamatokban, melyek végeredményeként aminok, ammónia, szerves savak keletkeznek.

³² Florian 2006. pp. 36-57.

szerek, vegyszerek, komplexképzők, enzimek bejuttatására, valamint szennyeződések eltávolítására használják. A szakemberek kiemelik, hogy lassú, kontrollálható, ezért kíméletes működésük alkalmassá teszi őket nedvességre érzékeny, porózus anyagú műtárgyak kezelésére. Azt azonban mindig szem előtt kell tartani, hogy a hidrogélek folyadék állapotú vizet (olykor egyéb oldószereket, illetve oldatokat) juttatnak a tárgy anyagába, ami bizonyos esetekben komoly kockázatot jelent. Az alábbiakban arra teszünk kísérletet, hogy behatároljuk a gélek használatának előnyeit, feltárjuk a lehetséges kockázatokat és javaslatokat tegyünk a biztonságos alkalmazás feltételeinek megteremtésére.

Általános megfigyelések

Az agar és gellán gél tulajdonságainak összehasonlítására 2 és 4 tömeg%-os koncentrációjú³³ géleket készítettünk. Minden esetben hideg vízben kevertük el a poliszacharid port egy főzőpohárban, majd mikrohullámú sütőben felforraltuk közepes energiaszint mellett, többször kivéve és megkeverve. Az oldatot ezután lapos üvegtálba öntöttük és hagytuk kihűlni a kb. 3-4 mm vastag gél.³⁴ A gellán teljesen víztiszta áttetsző gél adott, a forralás-kor és kevergetéskor felhabzott és a buborékok egy része a megszilárdult anyagban is megmaradt. Az agar kicsit opak volt, nem teljesen víztiszta, de kevésbé habzott, nem buborékosodott. Forraláskor a kis mennyiségű, hígabb (2%-os) oldatok jobban felhabzottak és különösen kisebb mennyiség esetén ki is futottak az edényből.³⁵ Kipróbáltuk a vízfürdőn történő felmelegítést is, ez az agar gél esetében elegendő volt, szépen feloldódott és egynemű folyadékká vált, ami kiöntve jól terült és gélesedett. A gellán (különösen a magasabb koncentráció esetén) azonban nem tudott a vízfürdőn eléggé feloldódni, magasabb hőmérsékletre volt szüksége. Ezt olyan módon lehetett biztosítani, hogy a szükséges vízmennyiség kb. 80-85%-ában kevertük el a port és vízfürdőbe tettük, majd amikor az oldat felmelegedett, a fennmaradó vízmennyiséget felforraltuk és hozzáadtuk, ilyen módon egyneművé, áttetszővé vált és kiönthető, gélesíthető volt. Bár a szakirodalom szerint a gellán gél nem termoreverzibilis, tapasztalataink alapján a kész gél melegítéssel ismét folyékonyra tehető volt, majd kihűtve újra gélesedett. A keletkező gél víztiszta és buborékmentes, ugyanakkor kicsit nedvesebb tapintású és rugalmasabb volt, mint az első gélesedés után. Feltehetően módosult valamelyest a gél szerkezete, mert erőteljesebben nedvesített és több lebomlási terméket oldott ki a kísérletek során a mintapapírokból.

A géleket elkészítettük desztillált vízzel (pH=6), csapvízzel (pH=7) és kalcium-hidroxid oldattal (pH=8)³⁶ is, hogy összehasonlítsuk a különböző ionkoncentrációjú és kémhatású gélek nedvesítő és tisztító hatását. Az elkészült gélek kémhatása enyhén savas volt (pH=5,5-6,5), egyedül a lúggal készített agar és gellán pH-ja haladta meg kissé a semleges kémhatást (pH=7,5). A kiöntött lapokból 2x2 cm-es kockákat vágunk, és jó nedvszívó képességű milliméterpapírra helyeztük, majd megfigyeltük, hogy mekkora vízfoltot képeztek 10, illetve 25 perc elteltével. A kísérletet rosszul nedvesedő, lignintartalmú papíron is megismételtük. A tapasztalat megerősítette a szakirodalmi adatokat, a 2%-os agar gélek nedvesítettek a legerőteljesebben. A gélből oldalirányban is szétszívódott a nedvesség, és mindkét papíron nagy, kb. 60 mm átmérőjű vízfoltot eredményezett. A gellán gélekből kevésbé szívódott szét a víz, azonban az alacsonyabb koncentrációjú anyag itt is erőteljesebben nedvesített, a keletkező vízfolt átmérője kb. 40 mm volt. A gél enyhe lesúlyozása elősegítette a víz papírba szívódását, kissé nagyobb foltot okozva. Texturáltabb felületre (kézi mérítésű rongypapír) helyezve nem érintkezett egyenesen a papírral, így a nedvesítés is egyenetlen volt. A tapasztalatok szerint a csapvízzel, illetve az ionokban gazdagabb vízzel készített gélek jobb hatásfokkal tisztítanak, több lebomlási terméket távolítanak el, amire a gél elszíneződéséből következtethetünk.³⁷ Az agar a savas közegre érzékeny, enyhe szerves savval (pl. ecetsav) keverve is roncsolódik a szerkezete, ezáltal pedig erősödik a nedvesítő képessége.

A vizes, oldószeres tisztítás hatékonyságát és kockázatait meghatározza az oldószer behatolása (penetráció) és visszamaradásának ideje (retenció) a kezelt anyagban. A folyamatokat az oldószer illékonyága befolyásolja. A gélbe zárt oldószer kevésbé párolog, az oldószerkeverékek stabilabbak maradnak a gélben, és a tapasztalatok szerint lassabban jutnak be a rosthálóba, ezáltal kontrollálhatóbb a folyamat, mint bemerítés vagy tamponálás esetén. Ugyanakkor bizonyos kockázatok a géles kezelés-kor is felmerülnek (pl. foltképződés, sötétedés, deformáció, megkeményedés, íróanyagok és festékek oldódása, leválása, cserzőanyag kioldódása, szennyeződések vándorlása az anyagban, stb.). A fentiekből kiderül, hogy bár a papír és a bőr nedvességgel szembeni viselkedése sokban hasonlít, érzékenységük és ezáltal a nedves, oldószeres kezelésük lehetősége nagymértékben eltér egymástól, ezért e két anyagfajtát külön tárgyaljuk.

A papírtárgyak nedves kezelésének célja általában a színes anyagok (lebomlási termékek, szennyeződések) kioldása és a kémiai stabilizálás (semlegesítés, pufferozás, fémionok blokkolása). A papír öregedése, hidrolitikus

³³ Az 5-6%-os gellán gél nagyon sűrű, nehézségekbe ütközik az egyenetlen lapképzés.

³⁴ A vastagságot az edény térfogatának kiszámításával lehet kiszámolni. Minél vastagabb a gél, annál több oldószert juttat a kezelt anyagba.

³⁵ A mennyiségtől függően a melegítéshez 20-30 másodperc általában elegendő volt.

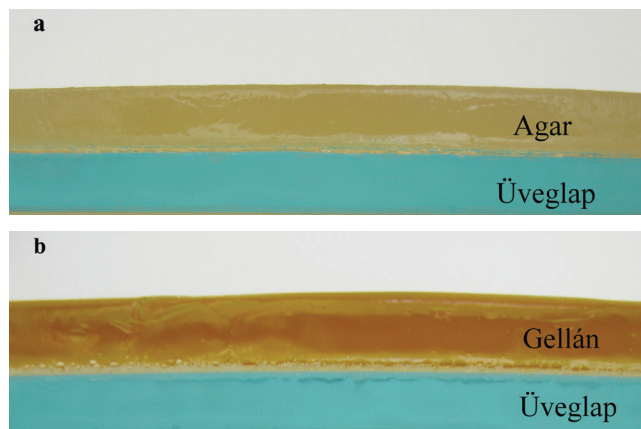
³⁶ A kémhatás mérését Merck finomskálás (2-9) pH papírral végeztük, a desztillált víz kémhatása pH=6 volt.

³⁷ Wolbers megjegyzi, hogy vizsgálatok szerint a gellán gélben a pórusok átmérője változik a kalcium koncentráció függvényében. Ez hatással lehet a gél nedvesítőképességre, így tisztító hatására is. Wolbers 2017. p. 387.

és oxidációs lebomlása során szintelen (glükóz, ecetsav, oxálsav, citromsav, furfurol) és színes (szénhidrátok, gyanták, fehérjék töredékei, lignin származékok³⁸) lebomlási termékek keletkeznek, melyek egy része vízben oldható, ezek távolíthatók el nedves kezelésekkel.³⁹ A színes anyagok kioldása diffúziós folyamatok során történik három lépésben: a színes anyag távozása a rostok belsejéből a rostfelületre, a rostfelületről a papír felületre, a papír felületről a mosóvízbe. A folyamatot elősegíti a hőmérséklet emelése (ekkor csökken a víz viszkozitása és gyorsul a molekulák mozgása), valamint a kioldott anyagok eltávolítása a papírfelületről (a koncentráció gradiens fenntartása a mosóvíz keverésével vagy cseréjével). Gélek használatakor a kezelési idő a tapasztalatok szerint a többszöröse a bemelegítéssel történő mosásnak. A tisztítás a gél időnkénti cseréjével némileg gyorsítható⁴⁰, de a hőmérséklet emelése ebben az esetben korlátozottan alkalmazható, bár történtek kísérletek erre, főként enzimes kezelések során.⁴¹ A kezelés alatt a gél kiszáradása (a víz/oldószer elpárolgása) letakarással akadályozható meg.

Vizes tisztítás, vízfolt eltávolítás

Az első tapasztalatok után a kísérleteket 3-4%-os csapvízes gellán és agar gélekkel folytattuk, mivel a 2%-os gélek túlzottan gyorsan és erőteljesen nedvesítettek, a papír erőteljes deformációját okozva. 20. századi, lignintartalmú, enyvezett, nyomtatott könyvlapokon⁴² vizsgáltuk a gellán és agar gélek tisztító hatását. A 3%-os gélekből 4 mm vastag lapokat öntöttünk, melyek mérete meghaladta a kezelendő papírok méretét. Egy üvegfelületre helyeztük a géleket majd a felületükre kerültek a könyvlapok, melyeket egy polietilén fóliával letakartunk. Kontrollként egy könyvlapot csapvízben áztattunk 15 percig. A kezelés összesen 90 percig tartott, ekkor eltávolítottuk a papírlapokat és megvizsgáltuk tisztulásukat, valamint a gélek elszíneződését. Összehasonlítva a kezelt lapokat a vizes áztatással tisztított és a kontroll papírral, az agar géllal kezelt lap egy kicsit kevésbé világosodott, a gellánnal kezelt lap tisztulása hasonló volt a bemelegítettéhez. A gélek elszíneződtek, úgy tűnt, hogy az agar gélben egyenletesen



2. kép. Az üveglapra helyezett agar gél keresztmetszete (a) és az üveglapra helyezett gellán gél (b) keresztmetszete 90 perc után.

oszlott el, a gellán gélben viszont mélyebbre szívódtak a lebomlási termékek (2. kép).

A polietilén fólia alatt páralecsapódás jelentkezett, ennek elkerülésére a továbbiakban a letakarást üvegbúrával oldottuk meg. Így magas páratartalmú tér alakult ki, amiben nem párologott a gél víztartalma, de nem történt lecsapódás sem.⁴³ A gél lenehezítése (pl. üveglappal) tapasztalataink szerint a nedvesítő hatást fokozta, mintegy kiszorítva a vizet a gélből, ami megnehezítette a folyamat kontrollálhatóságát.⁴⁴ Ugyanakkor az enyhén lesúlyozott gélek jobban felfeküdtek a kezelendő felületre, így egyenletesebben nedvesítették azt.

A gélek előnyeként említik a vízfoltok lokális kezelésének lehetőségét, ezt ellenőriztük egy kísérlettel, melyhez 3%-os gellánt használtunk. Azért választottuk ezt a gélét, mert ebből kevésbé szívódott szét a nedvesség oldalirányban, mint az azonos koncentrációjú agarból. A tisztítási próbát két 19. századi gépi gyártású papíron végeztük. Az egyik egy Szent Andrást ábrázoló metszet, melynek papírja ligninmentes, enyvezetlen, a nyomólemezteljes területén simább, tömörebb rostszerkezetű és teljes felületen foltos, elszíneződött volt. A rácseppentett vizet gyorsan és teljes mértékben beszívta, erőteljes peremű vízfolt keletkezésével. A másik mintalap egy lignintartalmú, mindkét oldalán simított és teljes felületén elszíneződött, rossz nedvszívó képességű papírra írt irat, melyen barnás színű vízfoltok voltak megfigyelhetők. Arrighi és munkatársai⁴⁵ ciklododekán alkalmazását javasolják a víz papírban történő szétszívódásának megakadályozására, ezért, a vízfoltok körül védőgyűrűt képeztünk ciklododekán telített benzines oldatával (mindkét oldalról egyszer felkenve). A mintalapokat üveglapra fektettük, a gellán gélből a vízfolt méretével és formájával egyező darabot vágunk és a foltokra helyeztük, majd egy üvegedény-

³⁸ A színes lebomlási termékeket még nem azonosították, tartalmazhatnak furán, sztilbén és kinon molekulákat. Közéjük tartoznak azok a molekulák, melyek a cellulózból, hemicellulózból származó redukáló cukrok és az állati enyv reakciója, az ún. Maillard reakció során keletkeznek, és a keményítő-nyv ragasztókeverékek barnulásáért is felelősek. Banik 2011 p. 291.

³⁹ A vízben nem oldódó színes anyagok kémiai úton roncsolhatók (fehérítés), illetve semlegesíthetők (lúgos kezelés) így részben eltávolíthatóvá válnak. A gélek alkalmazását a fehérítésben egyelőre nem vizsgáltuk, ez egy következő tanulmány témája lehet.

⁴⁰ A szennyeződés kimosható a gélekből, azok vízbe áztatásával, ezután szívópapírra téve eltávolítható a felesleges nedvesség, majd újra felhasználható a lap.

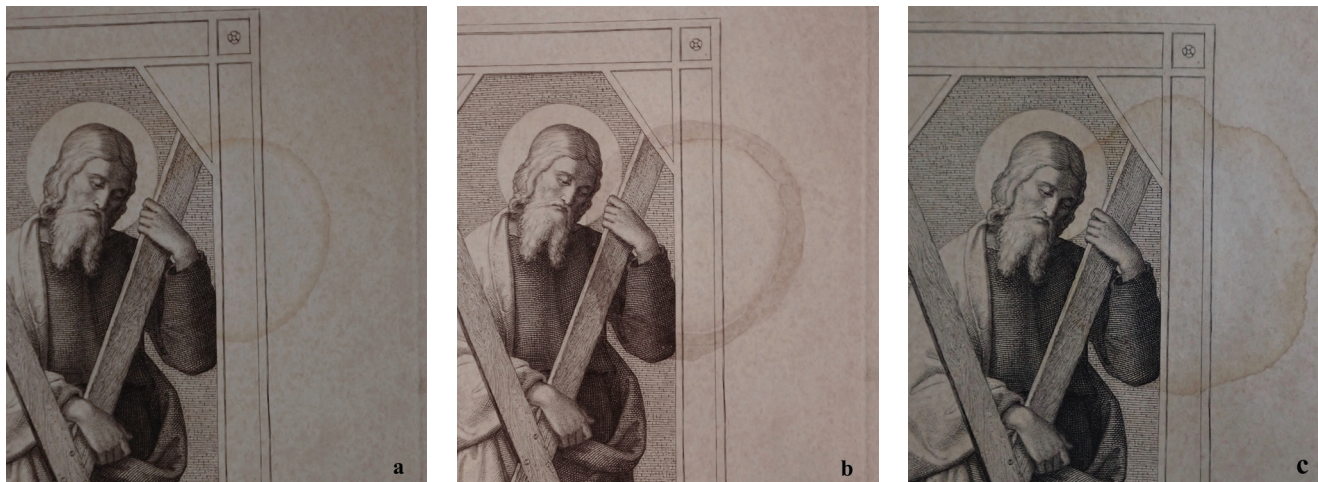
⁴¹ Markevicius 2017. pp. 67-72.

⁴² A cikkben bemutatott kezelésekhez használt mintalapok nem műtárgyak, mind a szerzők tulajdonában levő történelmi értékkel nem bíró dokumentumok.

⁴³ A géles kezelés végezhető pára kamrában is a környezeti páratartalom 60%-on vagy ennél magasabban tartásával.

⁴⁴ A kolloid gélekre jellemző az ún. szinerézis (tömörödés) jelensége, ami azt jelenti, hogy nyomás hatására elvesztik szabad víztartalmukat. Wolbers 2017. p. 391.

⁴⁵ Arrighi et al. 2017. pp. 110-112.



3. kép. Vízfolt kezelés előtt (a), a ciklododekán védőgyűrűvel (b), a vízfolt kezelés után (c).

nyel letakartuk 30 percre. A metszeten a víz beszívódott a papírba és erősen átnedvesítette. Keresztmetszetében és oldalirányban is szétszívódott, a ciklododekán nem volt képes meggátolni a víz terjedését, a vízfolt mérete megnőtt. Az irat papírja is átázott, és ott is megfigyelhető volt a víznek némi oldalirányú áramlása, a vízfolt ebben az esetben is megnőtt, de sokkal kisebb mértékben. A ciklododekán védő hatása tehát egyik esetben sem bizonyult elegendőnek.⁴⁶ A metszeten megismételtük a kísérletet ciklododekán olvadékát alkalmazva, az előzőhöz hasonló eredménnyel. A víz oldalirányú szétszívódását, a lebomlási termékek vándorlását nem tudta megakadályozni a „védőgát” (3. kép).

A gélek tisztító hatását a hozzáadott ionok növelik, azáltal, hogy megnő a vezetőképesség és ezzel felgyorsul a diffúzió. Ionokat sók, savak, vagy bázisok segítségével juttathatunk a gélbe.⁴⁷ A papír tisztítása során a lúgok alkalmazása a leggyakoribb, mert a savak és szennyeződések fizikai és kémiai oldódását egyaránt elősegítik.⁴⁸

A kalcium-hidroxid oldattal készített géleket sikeresen alkalmazták⁴⁹ papír tisztításához, ezért mi is ezt választottuk. 4 mm vastag 4%-os gellán géllapokat készítettünk csapvízzel és pH=9 kémhatású kalcium-hidroxiddal, az utóbbi kémhatása közel semleges (pH=6,5) lett. A gépi gyártású, jó nedvszívó képességű mintalapot 4 részre vágtuk, két darabját Sympatex félígáteresztő membrán segítségével előpárasítottuk 15 percig (100% RH eléréséig), a másik két darabot szárazon tartottuk (kb. 40%-os páratartalmú térben). Egy műanyaglapra Hollytex segédanyagot terítettünk, erre kerültek a mintalapok, rájuk a géllapok,

majd egy plexi búrát borítottunk rá, hogy ne párologjon a víz a gélekből. A kezelés 90 percig tartott, ekkor eltávolítottuk a géleket és hagytuk a mintalapokat megszáradni (4. kép).

A gélek a kezelés során elszíneződtek, sok lebomlási terméket felszívtak, a vízfoltok láthatóan eltűntek a papírból és kisebb-nagyobb intenzitással a géllapokban jelentek meg (5. kép). Szabad szemmel nem volt látható különbség a tisztulásban a száraz és előpárasított, sőt a vizes és lúgos papírok között sem. Ugyanakkor a pH változás különbséget mutatott, a száraz lapokból mintha több lebomlási termék és sav távozott volna, mind a víz, mind a lúg hatására, mert magasabb pH-t mértünk⁵⁰ rajtuk, mint a párasan kezeltéken. A papír tartalmazott még lebomlási termékeket, mert a pH méréskor újabb vízfoltok keletkeztek rajta. A teljes tisztításhoz tehát hosszabb kezelés volna szükséges, esetleg a géllapok cseréjével. A mintalapokra grafit ceruzával írt jelölések kis mértékben áttapadtak a gélekbe, ami felhívja a figyelmet arra, hogy grafit, szén és egyéb gyengén kötődő pigmentek, írónyagok esetében a gél csak hátoldalról alkalmazható.

A fenti kísérletet 18. századi kézi merítésű rongypapírokon és az első kísérlethez használt savas könyvlapokon is elvégeztük, kontrollként kezeletlenül hagyva egy-egy mintát. Az eredmény a fentiekhez hasonló volt, mindegyik papírlap világosodott a kontrollhoz képest, kémhatásuk emelkedett, de feltehetően sokkal hosszabb idejű kezelésre volna szükség ahhoz, hogy egy bemerítéses mosás hatékonyságát, tisztító erejét elérjük. A rongypapír lapfelülete a gél eltávolítása után érdesebbnek, texturáltabbnak tűnt, feltehetően a rostok és a teljes lap duzzadása vastagságban erősebb volt, mint a gépi papíré. A mintalapok a szabad levegőn történő száradás közben ívesen meggyűrődtek.

A vízfoltos, elszíneződött papír tisztításához a szakirodalomban ún. gél szendvics alkalmazását is javasolják, amikor két oldalról történik egyidejűleg a kezelés. A fenti metszet egy párdarabján kipróbáltuk a kétoldali tisztítást a következő módon: a papír két darabját egy-egy 4%-os

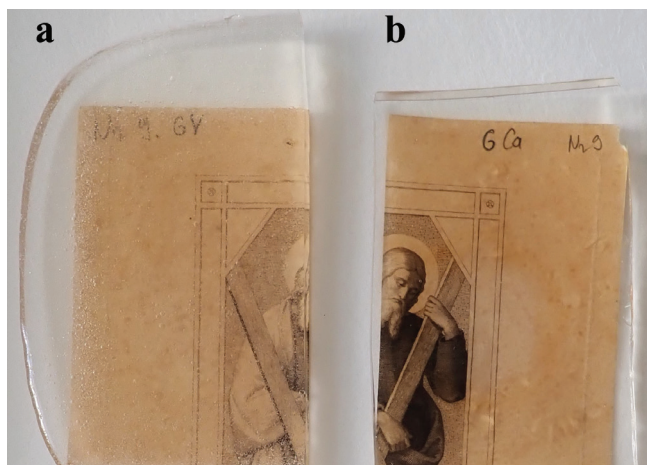
⁴⁶ Barbisan és munkatársai ciklotetrasziloxánt és ciklopentasziloxánt alkalmaztak a vízfolt körül a víz migrációjának megakadályozására, beszámolójuk szerint sikerrel.

⁴⁷ Hughes-Sullivan 2016. p. 35.

⁴⁸ A fizikai oldódást a rostok erőteljesebb duzzadása segíti, a kémiai oldódás pedig a savak semlegesítésével történik, melynek során sók keletkeznek.

⁴⁹ Barbisan et al. 2017. pp. 113-115.

⁵⁰ Sajnos a pH-méréshez használt desztillált víz kémhatása 5,6 volt, emiatt csak a tendenciák figyelhetők meg, pontos érték nem mérhető.



4. kép. Egy csapvizés (a) és egy lúgos (b) gellán gél a metszet egy-egy darabján.

gellánlapra fektettük (melyek mérete a mintalapokét kissé meghaladta), majd az egyik mintán a vízfoltra (színoldalról) is gellán géldarabot helyeztünk. Arra voltunk kíváncsiak, hogy mutatkozik-e különbség a vízfolt kioldásának és a lap tisztulásának mértékében. 30 perc után eltávolítottuk a géleket és a papírmintákat hagytuk megszáradni. Mindkét lapról eltűnt a vízfolt és világosodtak. A gélek elszíneződtek, a vízfolt körvonala megjelent az alsó géllapokban, a felső gél azonban nem színeződött el. A kísérletet elvégeztük úgy is, hogy a papír mindkét oldalára teljes felületen géllapot helyeztünk 30 percre. Ebben az esetben erőteljesebb tisztulást figyeltünk meg és mindkét géllapban megjelentek a lebomlási termékek.

Tintamarás kezelése komplexképzős gélekkel

Kutatók és restaurátorok több kísérletről számolnak be a tintamarásos lapok stabilizálására komplexképzőt tartalmazó gélekkel.⁵¹ A módszer előnye lehet a lokális kezelés, valamint az, hogy elkerülhető a meggyengült papír mozgatásával és a bemerítéssel járó fizikai megterhelés.⁵² Ugyanakkor a ma ismert egyetlen biztonságosan és hatékonyan működő anyag, a Ca-fitát vizes oldata savas (5-5,5 körüli) kémhatású, e fölött csapadék képződik. A stabilizáló eljárás tehát több lépcsőben történik: vizes mosás, Ca-fitátos kezelés (bemerítéssel, vagy permetezéssel), öblítés és lúgos pufferolás. A gélekkel ez valószínűleg túlzottan hosszadalmas és bonyolult volna, ezért Bazemore semleges közegűre emelt komplexképzős gél javasol öblítés nélkül. A kísérletek ellenőrzésére egy 1823-ból származó levelet választottunk, ami kézi merítésű, vízjeles rongypapíron, barna tintával írott. A papír

⁵¹ Miller et al. 2017. pp. 77-81., Bazemore 2017. pp. 116-118.

⁵² Közismert jelenség a vas-gallusz tinta okozta károsítás, mely során az íranyag savas kémhatása és vas(II)ion tartalma okozza a papír hidrolitikus és oxidációs lebomlását. A kezelés során a savak semlegesítése és az oxidációt katalizáló vas(II)ionok megkötése szükséges. Utóbbira kalcium-fitát oldat a leghatékonyabb bemerítéssel alkalmazva, azonban ez a sérült papír számára erős fizikai megterhelést jelenthet.



5. kép. A vízfolt pereme megjelent a géllapban.

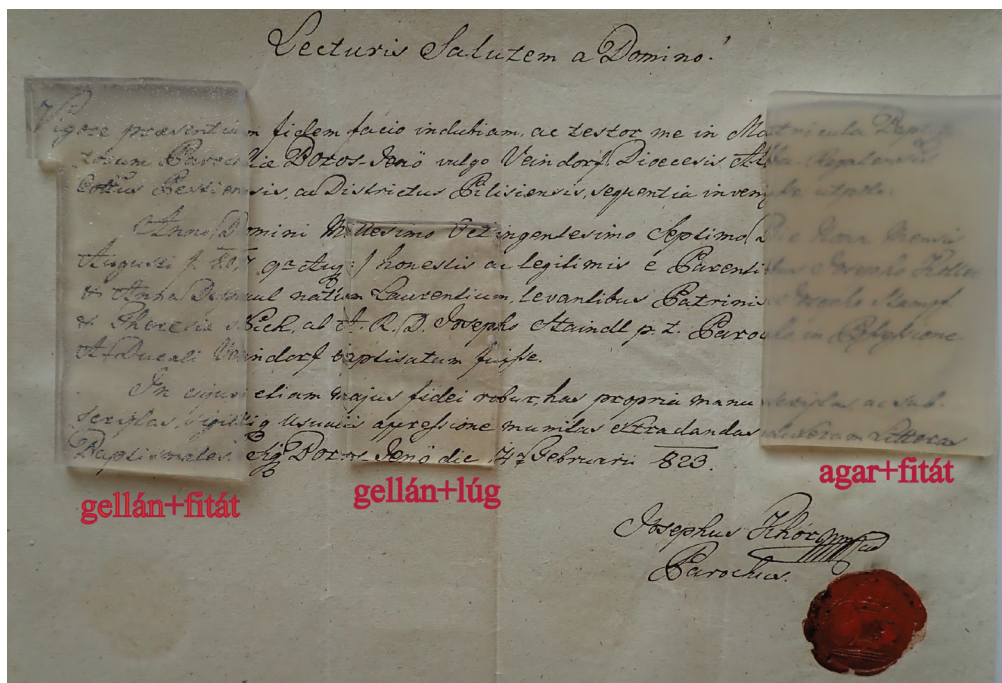
teljes felülete barnás, mindkét oldalon elszíneződött, a tinta átütött a hátoldalra. A batofenantrolin teszt⁵³ nagy mennyiségű vas(II)ion tartalmat mutatott ki, ugyanakkor a papír jó mechanikai szilárdságú, a tintamarás az 1-2. stádiumban volt. A papír viszonylag jó nedvszívó, de lassan nedvesedett át. A mintalapon a vasionok blokkolását Ca-fitát tartalmú 5%-os gellán és agar géllal, valamint Ca(OH)₂-dal készített 5%-os gellán géllal próbáltuk ki. Először a Ca-fitát oldatot készítettük el. 0,56 g 40%-os fitinsavat összekevertünk 0,08g CaCO₃-tal és kevergettük, amíg pezsgett, majd hozzáadtunk 20 ml desztillált vizet, végül az oldat kémhatását pH=5-re emeltük csepenként adagolva 10%-os ammónium-hidroxidot.⁵⁴ Mivel a pH növekedésre erőteljes csapadékképződés volt megfigyelhető, nem emeltük tovább a kémhatást. Ezután 5 g agar port elkevertünk 90 ml desztillált vízzel és mikrohullámú sütőben időnként megkeverve felforraltuk, majd hozzáadtunk 10 ml Ca-fitát oldatot, jól elkevertük, kiöntöttük egy üvegtálba és hagytuk megszilárdulni. Az agar szépen gélesedett, kicsit sárgás, de a csapvizeshöz képest áttetszőbb és viszonylag rugalmas gél keletkezett, ami nedves tapintású volt (kémhatása 5,2 a desztillált víz pH-ja 5). A gellán gél esetében is ugyanígy jártunk el. A gellán kemény, rideg gél képzett, az áttetszősége a csapvizeshöz hasonló volt, tapintásra kevésbé tűnt nedvesnek, kémhatása 4,9 volt. Harmadikként egy Ca(OH)₂-os 5%-os gellán gél alkalmaztunk (pH=6,5). A fitátos géleket és egy Ca(OH)₂-os gellán gél a rongypapíron a szöveg egy-egy részére helyeztük elegendő helyet hagyva a géllapok között, hogy az esetleges oldalirányú nedvesedés is megfigyelhető legyen (6. kép).

Az irat egy plexilapon feküdt, a gélek közvetlenül kerültek a tintával írt papírfelületre⁵⁵, kicsit rányomkod-

⁵³ A batofenantrolin indikátor anyag a vas(II)ionokkal málnavörös színű vízdoldhatlan csapadékot képez. A tesztcsík elszíneződésének mértéke utal a vasionok mennyiségére.

⁵⁴ A Ca-fitát oldatos gél Bazemore leírása alapján készítettük el. Bazemore 2017. p. 116.

⁵⁵ A gél tehát közvetlenül érintkezett a tintával, amitől a hatékony működést, a kezelési idő csökkentését reméltük.



6. kép. Tintamarásos lap kezelése különböző gélekkel.

tuk azokat, majd egy üvegtállal letakartuk, hogy ne párologjon a nedvesség, de nem nehezítettük le. A kezelés 10 percig tartott, ekkor eltávolítottuk a géleket és hagytuk szabad levegőn megszáradni a papírt. A rongypapír erősen szívta a nedvességet, nyúltni, hullámosodni kezdett, a merev Ca-fitátos és a lúgos gellán gél ezért nem érintkezett mindenhol a papírfelülettel. A rugalmasabb agar gél erősen nedvesítette a papírt, ami nyúltni kezdett, a gél rátapadt a felületre. A géleken 10 perc elteltével szín-, vagy tónusváltozás nem volt megfigyelhető, ugyanakkor az agar és a lúgos gellán gél mintha kicsit oldotta volna a tintát, a gélen halványan meglátszott az írás lenyomata. A papír erősen deformálódott a kezelt területeken, és ez a száradás után is megmaradt. Úgy tűnik, mintha a szöveg a kezelt területeken kicsit erősebben átütne a lap túloldalára. Végül ismét elvégeztük a vasion tesztet, ami a kezeletlen területen a tintában nagyon sok vasionot mutatott ki. Azokon a területeken, ahol a Ca-fitátos gélek teljesen érintkeztek a papírral, a teszt negatív lett, viszont ott, ahol nem feküdt fel rendesen a gél, nagyon enyhén pozitív eredményt mutatott. A lúgos gél is nagymértékben csökkentette a vasion tartalmat, csak enyhén lett pozitív a teszt eredménye. Ez arra utal, hogy a lúgos gél maga is képes a vasionok egy részének eltávolítására.⁵⁶ A komplexképzővel végzett kezelés tehát 10 perc alatt is

hatékony volt, ugyanakkor a jó nedvszívású papírt érdemes előpárasítani, hogy megnyúljon, így a gél mindenütt érintkezzen a felülettel. A gél alacsony kémhatása azonban károsíthatja a papírt, ezért mindenképpen javasolt egy lúgos géllel történő „öblítés” is a savak eltávolítása és lúgos puffer képzése érdekében.

Ragasztók eltávolítása enzimes gélekkel

A keményítő-, csiriz- és enyvrétegek, maradványok eltávolításához alkalmazhatók amiláz és proteáz enzimeket tartalmazó agar és gellán gélek. Ebben az esetben alacsony koncentrációjú, többnyire 1-1,5%-os géleket használnak. Van Dyke megjegyzi, hogy 2%-os koncentráció fölött az enzimes gél hatékonysága a vizes gélével azonos.⁵⁷ A szerzők tapasztalatai szerint a 2%-os agar és gellán gélbe felszívható az előre elkészített enzimoldat, pontosabban érdemes a géllapot az enzimoldatba áztatni kb. 1 órára, majd szűrőpapíron leitatni és úgy helyezni a kezelendő papírra 10-15 percre. A kezelést befolyásolja a hőmérséklet, az enzim típusától függően körülbelül 40 °C biztosítása⁵⁸ eredményez hatékony működést. Tapasztalataink szerint a kezelt papír alatt, illetve a gél és a melegítőlap között páralecsapódás keletkezhet, valamint az alacsony gélesedési hőmérsékletű gél a meleg hatására felpuhulhat és túl sok enzimoldatot engedhet a papírba deformációt és foltot okozva. Az enzimes gélek használata még további kísérleteket igényel.

⁵⁶ Cremonesi és munkatársai (2017. p. 23.) agar géllel sikeresen távolítottak el rozsdafoltot, amit a gél komplexképző hatásának tulajdonítanak. A magyarázat szerint a fenolos hidroxil csoportok lúgos közegben ionizálódnak, így képesek megkötni a vas(II)ionokat. A nem fenolos hidroxil csoportok ugyan kisebb mértékben, de szintén képesek lehetnek egy ilyen komplexképző reakcióra, ami a gellán gél vasion megkötő tulajdonságát is magyarázhatja. Emellett az is elképzelhető, hogy a lúgos gélben a kalcium-hidroxid a vas(II)ionokkal vasoxid-hidroxid csapadékot képez, ezzel vonva ki a vasionokat a papírból. (Kiss György szóbeli közlése.)

⁵⁷ van Dyke 2017. pp. 101-106.

⁵⁸ Markevicius az egyenletes kezelési hőmérsékletet IMAT intelligens textíllel biztosította, (IMAT= Intelligent Mobile Accurate Thermo-Electrical Device). Ennek hiányában zselés kézmelegítő is alkalmazható, ami kb. 45 °C-ra melegszik, ezt azonban érdemes textíllel beburkolva használni, és megoldani, hogy ne nehezdedjen a géltre.



7. kép. Pergamen kézirat egy papírcímke eltávolítása (a) előtt és (b) után.

A cserzetlen és cserzett bőr hidrogéles kezelésének lehetőségei és kockázatai

Ahogy korábban kifejtettük, a bőrtárgyak nedvességre való érzékenységét sok tényező befolyásolja (cserzés típusa, károsodás mértéke, szennyeződések, stb.), de a cserzetlen bőrök, a pergamen és a lebomlott, savas (pl. vörösbomlásos) cserzett bőrök különösen érzékenyek a vizes kezelésekre. Mivel folyadék állapotú víz még szobahőmérsékleten is bizonyos bőrök zselatinálódását okozhatja, a géles kezelés lehetősége korlátozott és csak alapos vizsgálat és mérlegelés alapján végezhető. A döntés meghozatala előtt érdemes azonosítani a cserzőanyagot, megvizsgálni a bőr kémhatását és lebomlottságának mértékét (zsugorodási hőmérsékletét), valamint a szennyeződés típusát és a felület nedvszívó képességét.⁵⁹ Az öregedett bőr szerkezete kevésbé tolerálja a folyadék állapotú vizet, ezért tapasztalataink szerint az erősebben nedvesítő agar gél alkalmazása a felületi tisztításban nem javasolt. A nedvességet lassabban kibocsátó 4-5%-os koncentrációjú⁶⁰ gellán gél használható, ha a bőr barkája ép, rostszerkezete jó állapotú. Fontos, hogy nem szabad lenehézíteni, vagy a felületre nyomni a gélt, mert akkor erőteljesebben nedvesít, így nagyobb a károsodás kocká-

zata. A timsós cserzésű (különösen a szörmés), valamint a vörösbomlásos bőrök géles kezelését kerüljük, mert ezek szinte bizonyosan károsodnak a folyadék állapotú víz bevitelétől. Fontos azonban megjegyezni, hogy a jó megtartású bőrökön is okozhat foltot, deformációt a gél, ha a bőr kevésbé zsírozott. A cserzett bőrök és pergamen esetében bizonyos szennyeződések eltávolítása, ragasztó felpuhítása, esetleg a felületre ragasztott papír (pl. címke) leválasztása lehet a cél. Ekkor a szennyeződés és a ragasztóréteg féligáteresztő hártaként működik, a gél nem érintkezik közvetlenül a bőrrel, ha pontosan a folt méretére vágjuk.⁶¹ A víz fellazítja, duzzasztja a szennyeződést, vagy ragasztót, ami mechanikus úton eltávolíthatóvá válik.⁶² Ha vastag a réteg, akkor több lépésben, a gél többszöri felhelyezésével történhet a fellazítás és sorvasztás. A szerzők sikerrel alkalmazták másodlagosan könyvborításra felhasznált pergamen kéziratokról ragasztómaradványok és papírdarabok eltávolítására a 4-5%-os gellán gélt. A 4 mm vastag gellából kis darabokat vágva és a ragasztórétegre helyezve 2-3 perc alatt elegendő nedvesség jutott az anyagba ahhoz, hogy mechanikusan eltávolíthatóvá váljon. A műveletet 60%-os pára kamrában végeztük, hogy a pergamen egyenletesen nyirkos és ezáltal rugalmasabb legyen, és kevésbé hullámosodjon (7. kép). Oklevelek pergamen anyaga általában jóval érzékenyebb a nedvességre (a lecsiszolt barkaréteg, krétázás, írás, festés, aranyozás miatt), ezért géles kezelésük nem javasolt. A könyvborításra használt pergamenek a zárt barkaréteg, valamint a rostok közé vitt ragasztóanyag mi-

⁵⁹ A mikrokémiai tesztek, a pH mérést és a zsugorodási hőmérséklet mérését (Kovács 2009.) egyaránt néhány bőrost leválasztásával mikroszkóp alatt javasolt végezni és ellenőrizni, semmiképp ne cseppentsünk reagenst vagy vizet a műtárgy felületére. A bőr nedvszívóképességét úgy ellenőrizhetjük, ha egy eldugott felületére 2-3mm² nagyságú benyirkosított szívópapír darabot helyezünk, és mikroszkóp alatt figyeljük a nedvesség beszívódását. Ekkor megfigyelhetjük a cserzőanyag esetleges kioldódását is.

⁶⁰ Az alacsonyabb (1-3%-os) gellán gél használata bőrök, pergamen esetén nem javasolt, mert túlzottan nedvesít, foltot okoz, vagy megkeményítheti az anyagot.

⁶¹ Bőrök géles kezelését kizárólag lokálisan végezzük.

⁶² Puoti et al. 2017. Cserzetlen vízilóbbó pajzsok vastag felületi szennyeződésén történt gellán géles kezelés, rövid ideig (2-3 percig). A kezelést modellkísérletek előzték meg új, illetve mesterségesen öregített bőrön, és aranyozott bőrön.



8. kép. Korrózió eltávolítása komplexképzős agar géllal (a), a felület a kezelés után (b).

att kevésbé érzékenyek, de a fokozott óvatosság ez esetben is javasolt.

A bőrrel összeépített fém alkatrészek (réz szegek) korróziós termékeinek eltávolítására eredményesen alkalmaztuk az agar gélt komplexképzővel (EDTE-Na). Az agar gélt termoreverzibilis tulajdonsága miatt választottuk, ami lehetővé tette, hogy még gélesedés (szilárdulás) előtt, folyékony állapotban kenjük a réz szegekre. Így a gél tökéletesen felvette a szegek formáját és megszilárdulva könnyen és maradéktalanul eltávolítható volt. A komplexképző anyagból 5%-os oldatot készítettünk, majd ebben oldottuk az agart (úgy, hogy 4%-os koncentrációjú legyen a gél). A felmelegített gélt ecsettel vittük fel a fémfelületre, ahol az gyorsan kihűlt és megszilárdult. A fém körüli bőrterületet letakartuk, de tapasztalatunk szerint a gél melegen is elég viszkózus ahhoz, hogy ne csöpögjön a bőrre. A gél elszíneződése jelezte a rézionok megkötését, ekkor a gélt könnyedén le lehetett emelni a fémről (8. kép). Ha több fém alkatrészt szükséges kezelni, akkor a megszilárdult gél újra folyékonyra tehető felmelegítéssel, vagy vízfürdőn a gélesedési hőmérséklet fölött tartható.⁶³ Figyelembe kell azonban venni, hogy minden

⁶³ Kerülni kell a gél hosszú ideig magas hőmérsékleten tartását, mert a szakirodalmi adatok szerint károsodik a szerkezete. Az agar gélesedési hőmérséklete 40-45 °C-nál általában nem magasabb.

felmelegítéskor párolog valamennyi nedvesség a gélből, így az sűrűsödik és a komplexképző is egyre töményebb lesz, ezért érdemes a vizet néha pótolni, illetve csökkenteni a kezelési időt. Ezzel a módszerrel a gél domború és függőleges felületekre is könnyen felvihető, és a folyamat jól kontrollálható. A kezelés után a fém felületét át kell törölni desztillált vízzel.

Konklúzió, a két gél tulajdonságainak és használatuk lehetőségeinek összehasonlítása

A szerves porózus anyagok hidrogélekkel végzett vizes, oldószeres tisztítása nagyon bonyolult, sok tényező által befolyásolt folyamat. Az összefüggések nem teljes mértékben tisztázottak, azonban a szakirodalmi adatok és a fent leírt saját tapasztalataink alapján néhány következtetést levonhatunk a papír és bőr lehetséges kezelésével kapcsolatban. Az agar és a gellán gél tulajdonságait és alkalmazási tapasztalatait foglaltuk össze az 1. táblázatban. A hidrogélek papíron történő alkalmazását alapvetően meghatározza a papír nedvszívó képessége és vízérzékenysége. Egy papírtárgy nedvességre érzékeny lehet a rajta lévő íróanyagok miatt (vízoldható tinták, festékek duzzadó, oldódó kötőanyagok, lazán kötődő pigmentek pl. pasztell, szén, grafit), vagy a hordozó meggyengült állapota miatt (savas, penészes, tintamarásos papír). Bár a szakirodalomban gyakran javasolják a géleket a vízre érzékeny papírtárgyak kezelésére, ez azonban a fenti eseteket nézve gyakran túlzottan kockázatos. A vízben oldódó tintákat, festékeket tartalmazó papír kezelésére nem tűnik alkalmasnak a gél, és lokális kezeléskor is kockázatos lehet, mert a víz oldalirányú szétszívódását nehéz megakadályozni. A pasztell, szén és grafit rajzok esetében csak hátoldal felől alkalmazható, úgy, hogy a grafikát helyezzük a géllapra. Ekkor érdemes előpárásítani a papírt, hogy megnyúljon és így egyenletesen érintkezzen a géllal. Mivel a műtárgy kerül ebben az esetben a géllapra, eltávolításakor sérülhet, amennyiben a papír nedves szilárdsága nem elég nagy. Ilyenkor a mozgathoz használhatunk japánpapírt (ami a tisztítás során is a grafika és a gél között helyezkedik el). Hasonlóan járhatunk el savas, penészes lapok esetén is. Meg kell jegyezni, hogy a poliészter segédanyagok (pl. Hollytex) nem alkalmasak erre a célra, mert nagyon kevésbé engedik át a nedvességet.

Bőrök esetében a hidrogélek alkalmazása több kockázatot jelent, timsós cserzésű, cserzetlen, vörösbomlásos, meglazult, sérült, repedezett barkájú, valamint aranyozott, festett bőrfelületen nem javasolt a használatuk. A jó megtartású, zárt barkafelületű, cserzett bőrök és kötőpergamének kezeléséhez 4-5%-os gellán gél megfelelő lehet, azonban az erőteljes nedvesítése miatt az agar gél ekkor sem javasolt. A fémmel kombinált bőrtárgyakon a réz alkatrészek kezeléséhez a termoreverzibilis agar gél komplexképzővel keverve alkalmas.

Mivel a hidrogélek diffúzió és ozmózis segítségével távolítják el a szennyeződéseket, lebomlási termékeket a porózus anyagokból, amik nagyon lassú folyamatok,

1. táblázat. Az agar és gellán gél tulajdonságainak összehasonlítása.

AGAR GÉL	GELLÁN GÉL
a géllap vastagsága, formája alakítható, méretre szabható, a kezelt felületről maradék nélkül eltávolítható	a géllap vastagsága, formája alakítható, méretre szabható, a kezelt felületről maradék nélkül eltávolítható
opak rideg lap, a kezelt terület kevésbé jól ellenőrizhető alatta	átlátszó rideg lap, a kezelt felület jól kontrollálható a kezelés alatt
vízzel és bizonyos poláris szerves oldószerekkel keverhető, gélesíthető	csak vízzel és vizes oldatokkal gélesíthető, szerves oldószerekkel nem
savra érzékeny, lúggal gélesíthető	savval és lúggal egyaránt gélesíthető
termoreverzibilis (az újramelegítés nem változtatja meg a gél tulajdonságait)	nem termoreverzibilis (az újramelegítés részben megváltoztatja a gél tulajdonságait)
EDTE-Na, triammónium-itrát, Ca-fitát komplexképzőkkel gélesíthető	EDTE-Na és Ca-fitát komplexképzővel gélesíthető, a triammónium-citrát roncsolja a gélszerkezetet
az 1-1,5%-os koncentrációjú gél enzimmal átítható és használható	az 1-1,5%-os koncentrációjú gél enzimmal átítható és használható
erősebben/gyorsabban nedvesít, a víz/oldószer oldalirányban is szétszívódik a gélből	kevésbé/lassabban nedvesít, a víz/oldat oldalirányban kevésbé szívódik szét a gélből
vízoldható lebomlási termékeket, színes anyagokat jól old és szállít	vízoldható lebomlási termékeket, színes anyagokat jól old és szállít
az elszennyeződött gél vízbe áztatva kimosható és újra felhasználható	az elszennyeződött gél vízbe áztatva kimosható és újra felhasználható
a gél néhány nap alatt megpenészedik, ez meggátolható, ha aromavízben* tároljuk	a gél néhány nap alatt megpenészedik, ez meggátolható, ha aromavízben tároljuk

* Aromavíz: hidrolátum, a vízgőz desztillációval nyert illóolajok mellékterméke, minimális mértékben illóolajokat is tartalmaz.

Csak a 100%-os aromavíz lehet alkalmas a gél tárolására (pl. levendula, teafa).

ezért az eredményes kezeléshez sokszor órákra, akár egy napra is szükség lehet. A folyamat kissé gyorsítható a gél időnkénti cseréjével, de számolnunk kell azzal, hogy a műtárgy hosszú ideig vizes környezetben van. A szerves oldószerek használata a hidrogélekkel erősen korlátozott, erre a kémiai gélek inkább alkalmasak. Ilyen pl. a Nano-restore gél⁶⁴, melyből különböző oldószer átadású lapok vásárolhatók. Ezek sokkal kevésbé nedvesítenek, bizonyos poláris szerves oldószerekkel is jól használhatók, azonban még kevés tapasztalatunk gyűlt össze az alkalmazásukról.

A felvételeket a szerzők készítették.

IRODALOM

ARRIGHI, C. – QUARATO, M.F. – ROSSI, L. (2017): Treating chromatic alterations on barkcloth with agar

⁶⁴ Nano-restore gél: polihidroxietilmetakrilát és polivinilpirolidon anyagu szeminterpenetrációs háló, a vízvisszatartó képessége alapján megkülönböztetünk Medium Water Retention (MWR, közepes vízvisszatartású) és High Water Retention (HWR, nagy vízvisszatartású) típust.

gel. In: Gels in Conservation of Art. Angelova, L.V. – Ormsby, B. – Townsend, J.H. – Wolbers, R. (Eds.) Archetype Publications, London, pp. 110-112.

BANIK, G. – BRÜCKLE, I. (2011): Paper and water. A guide for conservators. Elsevier Ltd.

BAZEMORE, A. (2017): Chelating soluble iron(II) from iron-gall ink using calcium-phytate in agar gel. In: Gels in Conservation of Art. Angelova, L.V. – Ormsby, B. – Townsend, J.H. – Wolbers, R. (Eds.), Archetype Publications, London, pp. 116-118.

BARBISAN, S. – DUPONT, A-L. (2017): Local cleaning of tidelines on paper using rigid gels: the influence of pH and conductivity. In: Angelova, L.V. – Ormsby, B. – Townsend, J.H. – Wolbers, R. (Eds.), Archetype Publications, London, pp. 113-115.

BEÖTHYNE KÖZOCSA I. – KISSNÉ BENDEFY M. – OROSZ K. – ÉRDI M. (2013): A pergamen és a cserzetlen bőr felépítése, viselkedése, károsodása a műtárgyrestaurálás tükrében. In: ISIS Erdélyi Restaurátor Füzetek 13. Szerk. Kovács Petronella, Haáz Rezső Múzeum, Székelyudvarhely, pp. 85-98.

COVINGTON, A.D. (2006): The chemistry of tanning materials. In: Conservation of leather and related materials. Kite, M. – Thomson, R. (Eds.). Butterworth-Heinemann, Oxford, pp. 22-35.

- CREMONESI, P. – CASOLI, A. (2017): Thermo-reversible rigid agar hydrogels: their properties and action in cleaning. In: *Gels in Conservation of Art*. Angelova, L.V. – Ormsby, B. – Townsend, J.H. – Wolbers, R. (Eds.), Archetype Publications, London, pp. 19-28.
- CSETNEKI I. (2006): *Kolloid polimer gélek szerkezetének és tulajdonságainak kapcsolata*, (PhD értekezés), Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Budapest.
- van DYKE, Y. (2017): Agarose-enzyme gels in paper conservation. In: *Gels in Conservation of Art*. Angelova, L.V. – Ormsby, B. – Townsend, J.H. – Wolbers, R. (Eds.), Archetype Publications, London, pp. 101-106.
- FLORIAN M-L.E. (2006): The mechanisms of deterioration in leather, In: *Conservation of leather and related materials*. Kite, M. – Thomson, R. (Eds.), Butterworth-Heinemann, Oxford, pp. 36-57.
- HUGHES, A. – SULLIVAN, M. (2016): Targeted cleaning of works on paper: Rigid polysaccharide gels and conductivity in aqueous solution, In: *The Book and Paper Group Annual 35*. pp. 30-41.
- KISSNÉ BENDEFY M. – TORMA L. – BAKAYNÉ PERJÉS J. (2002): Bőrtárgyak tisztítása. In: *Műtárgyvédelem 28*. Szerk. Török Klára, Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest, pp. 143–153.
- KOLTAI L. (2009): *Papíripari rostok kolloidkémiai szerkezetének vizsgálata* (PhD értekezés). Nyugat-Magyarországi Egyetem – Faipari Mérnöki Kar.
- KOVÁCS P. (2009): Zsugorodási hőmérséklet - a bőrök lebomlási fokának értékmérője. In: *Műtárgyvédelem 34*. Szerk. Békési-Gárdánfalvi Magdolna, Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest, pp. 83-97.
- LARSEN, R. – AXELSSON, K.M. – SOMMER, D.V.P. (2012): Transformation of Collagen into Gelatine in Historical Leather and Parchment Caused by Natural Deterioration and Moist Treatment. In: *Postprints of the 10th Interim Meeting of the ICOM-CC Leather & Related Materials Working Group*, Offenbach, Germany, pp. 61-68.
- MAITLAND, C. (2020): Gellán gum and its uses in treatment on parchment and rawhide (Part 1-3.). *ICOM Leather and Related Materials Working Group Newsletter 9*. 2020. pp. 5-8.
- MARKEVICIUS, T. (2017): Use of precise heat transfer in the optimization of hydrolytic enzyme and hydrogel cleaning systems. In: *Gels in Conservation of Art*. Angelova, L.V. – Ormsby, B. – Townsend, J.H. – Wolbers, R. (Eds.), Archetype Publications, London, pp. 67-72.
- MILLER, Z. – WHITBY, G. – GARSIDE, P. (2017): Investigating the ability of phytate gel systems to treat iron-gall ink at the British Library. In: *Gels in Conservation of Art*. Angelova, L.V. – Ormsby, B. – Townsend, J.H. – Wolbers, R. (Eds.), Archetype Publications, London, pp. 77-81.
- MÜLLER, W. (2015): Reduction of extensive staining with enzymatic gel sheets. In: *Journal of Paper Conservation*. Vol. 16. No. 4. pp. 133-137.
- NICKERSON, M.T. – PAULSON, A.T. – SPEERS, R.A. (2003): Rheological properties of gellan solutions: effect of calcium ions and temperature on pre-gel formation. In: *Food Hydrocolloids*, Vol. 17. pp. 577–583.
- PUOTI, F. – JERVIS, A.V. – CIABATTONI, R. – COSSA, E. – Di GOVANNI, A. – GIULIANI, M.R. – GUIDA, G. – IOELE, M. (2017): Evaluation of leather cleaning with a rigid hydrogel of gellan gum on two composite Amharic shields from the Museo Nazionale Preistorico Etnografico „Luigi Pigorini”, Rome. In: *Gels in Conservation of Art*. Angelova, L.V. – Ormsby, B. – Townsend, J.H. – Wolbers, R. (Eds.), Archetype Publications, London, pp. 82-86.
- ROSSATO, S. – ROBINET, L. – LATTUATI-DERIEUX, A. (2020): Evaluation of leather cleaning with rigid gels on the Faust’s Bible from the French Cinémathèque (Paris): Comparison between Agarose and HWR/Nanorestore Gel®. In: *ICOM Leather and Related Materials Working Group Newsletter 9*, 2020., pp. 9-10.
- TÍMÁRNÉ DR. BALÁZSY Á. (1993): *Műtárgyak szerves anyagainak felépítése és lebomlása*. Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest.
- TÓTH B. (1982): A magyar tímárságok bőrgyárakká alakulásának folyamata (1848-1918) In: *Technikatörténeti Szemle 13*. pp. 179-181.
- TÍMÁRNÉ DR. BALÁZSY Á. (1994): Komplexképzők a festett műtárgyak tisztításában. In: *Műtárgyvédelem 23*. Szerk. Török Klára. pp. 31-40.
- YARNPAKDEE, S. – BENJAKUL, S. – KINGWASCHARAPONG, P. (2015): Physico-chemical and gel properties of agar from *Gracilaria tenuistipitata* from the lake of Songkhla, Thailand. In: *Food Hydrocolloids*, Vol. 51., pp. 217-226.
- WOLBERS, R.: Terminology and properties of selected gels. In: *Gels in Conservation of Art*. Angelova, L.V. – Ormsby, B. – Townsend, J.H. – Wolbers, R. (Eds.), Archetype Publications, London, pp. 381-394.

Orosz Katalin DLA

papír-bőrrestaurátor művész

Magyar Nemzeti Múzeum

Országos Restaurátor és Restaurátorképző Központ

1088 Budapest Múzeum krt. 14-16.

Tel.: +36-20-423-4769

E mail: orosz.katalin@hnm.hu

Várhegyi Zsuzsanna

papír-bőrrestaurátor művész

Magyar Nemzeti Múzeum

Országos Restaurátor és Restaurátorképző Központ

1088 Budapest Múzeum krt. 14-16.

Tel.: +36-70-457-6018

E-mail: varhegyizsu@gmail.com