



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ**  
**ΤΜΗΜΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ**

## **Πτυχιακή Εργασία**

**Συντήρηση επιζωγραφισμένης μεταλλικής πινακίδας**

**Βαρβάρα Μαραζιώτη**

**ΑΜ: 18676093**

**Επιβλέπουσα:**

**Βασιλική Αργυροπούλου**

**Αθήνα, Σεπτέμβριος 2022**



**UNIVERSITY OF WEST ATTICA  
SCHOOL OF APPLIED ARTS AND CULTURE  
DEPARTMENT OF CONSERVATION OF ANTIQUITIES  
AND WORKS OF ART**

**Diploma Thesis**

**Conservation of painted metal sign**

**Varvara Marazioti**

**Registration Number: 18676093**

**Supervisor name and surname:**

**Vassiliki Argyropoulos**

**Athens, September 2022**



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ**  
**ΤΜΗΜΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΩΝ**  
**ΤΕΧΝΗΣ**

**Συντήρηση επιζωγραφισμένης μεταλλικής πινακίδας**

**Μέλη Εξεταστικής Επιτροπής συμπεριλαμβανομένου και του Εισηγητή**

Η πτυχιακή/διπλωματική εργασία εξετάστηκε επιτυχώς από την κάτωθι Εξεταστική Επιτροπή:

<b>A/α</b>	<b>ΟΝΟΜΑ ΕΠΩΝΥΜΟ</b>	<b>ΒΑΘΜΙΔΑ/ΙΔΙΟΤΗΤΑ</b>	<b>ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ</b>
1	ΒΑΣΙΛΙΚΗ ΑΡΓΥΡΟΠΟΥΛΟΥ	ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ / ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ	
2	ΣΤΑΜΑΤΙΟΣ ΜΠΟΓΙΑΤΖΗΣ	ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ / ΜΕΛΟΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ	
3	ΜΑΡΙΑ ΓΙΑΝΝΟΥΛΑΚΗ	ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΣΥΝΕΡΓΑΤΗΣ / ΜΕΛΟΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ	

## Δήλωση συγγραφέα πτυχιακής/διπλωματικής εργασίας

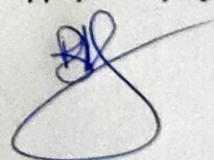
Η κάτωθι υπογεγραμμένη Βαρβάρα Μαραζιώτη του Δημητρίου, με αριθμό μητρώου 18676093, φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Τεχνών και Πολιτισμού του Τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής/διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Η Δηλούσα

Βαρβάρα Μαραζιώτη



## **Ευχαριστίες**

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Τριμελή Εξεταστική Επιτροπή της πτυχιακής εργασίας που απαρτίζεται από την κα. Αργυροπούλου, την κα. Γιαννουλάκη και τον κ. Μπογιατζή, για την εμπιστοσύνη που επέδειξαν στο πρόσωπό μου.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Καραμπότσο για την πολύτιμη βοήθειά του στις μετρήσεις SEM/EDS, τον κ. Μαστροθεόδωρο για τις μετρήσεις του φορητού XRF και την κα. Θεοχάρη για τον προσδιορισμό της. ανοδίωσης στα διακοσμητικά στοιχεία από αλουμίνιο.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την ανοχή και την υπομονή τους.

## Λίστα εικόνων

Εικόνα 1: Το γλυπτό <i>Three Brushstrokes</i> (1984) του Roy Lichtenstein. © Estate of Roy Lichtenstein. .....	23
Εικόνα 2: Στρωματογραφική απεικόνιση της διάβρωσης του αλουμινίου (Selwyn 2019, 6). ....	24
Εικόνα 3: Το γλυπτό <i>Eros</i> (Liverpool). ....	32
Εικόνα 4: Ίδρυτικό διάταγμα Χωροφυλακής. ....	34
Εικόνα 5: Φωτογραφία μελών Ελληνικής Βασιλικής Χωροφυλακής. ....	34
Εικόνα 6: Εμπρόσθια όψη αντικειμένου (πριν τις δοκιμές καθαρισμού). ....	35
Εικόνα 7: Πίσω όψη του αντικειμένου όπου διακρίνονται οι μεταλλικοί σύνδεσμοι σταυροειδούς διάταξης (πριν τις δοκιμές καθαρισμού). ....	35
Εικόνα 8: Φωτογραφία από το φορητό μικροσκόπιο, όπου διαφαίνεται η στρωματογραφία των προστατευτικών επιστρώσεων. ....	35
Εικόνα 9: Φωτογραφική τεκμηρίωση στρωματογραφίας χρωματικών στρωμάτων που διακρίνεται η επικάλυψη του γκρι χρωματικού στρώματος από το κιτρινωπό στρώμα. ....	35
Εικόνα 10: Εμπρόσθια όψη μεταλλικής πινακίδας χωρίς τα διακοσμητικά στοιχεία. Στη φωτογραφία διακρίνεται η στρωματογραφία των επικαλυπτικών υλικών. ....	36
Εικόνα 11: Σχεδιαστική αποτύπωση της μεταλλικής πινακίδας. ....	36
Εικόνα 12: Το πρώτο σήμα της Ελληνικής Βασιλικής Χωροφυλακής. ....	37
Εικόνα 13: Έμβλημα Ελληνικής Βασιλικής Χωροφυλακής 1833-1964. ....	37
Εικόνα 14: Έμβλημα Ελληνικής Χωροφυλακής κατά τα έτη 1969-1984. ....	37
Εικόνα 15: Εμπρόσθια όψη εθνόσημου που περιβάλλεται από στεφάνι δάφνης (πριν τις δοκιμές καθαρισμού). ....	38
Εικόνα 16: Πίσω όψη εθνόσημου (πριν τις δοκιμές καθαρισμού). ....	38
Εικόνα 17: Εθνόσημο μετά τη πτώση της δικτατορίας (1974) (Δανούσης 1990, 10). ....	38
Εικόνα 18: Εμπρόσθια όψη βοιωτικής ασπίδας (πριν τις δοκιμές καθαρισμού). ....	39
Εικόνα 19: Πίσω όψη βοιωτικής ασπίδας (πριν τις δοκιμές καθαρισμού). ....	39
Εικόνα 20: Φωτογραφική τεκμηρίωση ύπαρξης κίτρινου χρώματος κάτω από το πράσινο της ελιάς. .....	39
Εικόνα 21: Λεπτομέρεια πράσινων κλαδιών ελιάς όπου διαπιστώνεται η ύπαρξη υποστρώματος κίτρινου χρώματος. ....	39
Εικόνα 22: Εμπρόσθια όψη μπλε ταινίας (πριν τις δοκιμές καθαρισμού). ....	40
Εικόνα 23: Πίσω όψη μπλε ταινίας (πριν τις δοκιμές καθαρισμού). ....	40
Εικόνα 24: Θυρεός Χωροφυλακής που εκτίθεται στο Αστυνομικό Μουσείο Βόλου. ....	41

Εικόνα 25: Μικροφωτογραφία προϊόντων οξειδωσης στην επιφάνεια της σιδερένιας βάσης.....	42
Εικόνα 26: Μικροφωτογραφία διάβρωσης λευκού στρώματος προετοιμασίας σιδερένιας βάσης. ....	42
Εικόνα 27: Ανάπτυξη προϊόντων οξειδωσης πάνω από το στρώμα προετοιμασίας που χαρακτηρίζεται από εκτενές δίκτυο μικρο-ρηγματώσεων (κρακελάρισμα).....	42
Εικόνα 28: Παρουσία επικαθίσεων στην επιφάνεια του κιτρινωπού στρώματος επικάλυψης. ....	42
Εικόνα 29: Αποκόλληση του κιτρινωπού στρώματα επικάλυψης.....	42
Εικόνα 30: Πίσω όψη λευκού στρώματος προετοιμασίας, όπου παρατηρείται έντονο κρακελάρισμα. ....	43
Εικόνα 31: Ρηγματώσεις και αποκολλήσεις στο κιτρινωπό στρώμα επικάλυψης. ....	43
Εικόνα 32: Απώλεια χρωματικών στρωμάτων με αποτέλεσμα την έκθεση του υποκείμενου μετάλλου (σίδηρος). ....	43
Εικόνα 33: Λεκέδες χρώματος στην επιφάνεια της σιδερένιας πινακίδας. ....	43
Εικόνα 34: Λεκέδες χρώματος στην επιφάνεια της σιδερένιας πινακίδας. ....	43
Εικόνα 35: Λεκέδες χρώματος στην επιφάνεια της σιδερένιας πινακίδας. ....	43
Εικόνα 36: Φωτογραφική τεκμηρίωση δοκιμών τετραγώνου καθαρισμού.....	44
Εικόνα 37: Φωτογραφική τεκμηρίωση τετραγώνου καθαρισμού με φορητό μικροσκόπιο. ....	44
Εικόνα 38: Φωτογραφική τεκμηρίωση δοκιμών στερέωσης στρώματος προετοιμασίας. ....	44
Εικόνα 39: Πίσω όψη θυρεού όπου διακρίνεται η ανάπτυξη προϊόντων διάβρωσης του σιδήρου κάτω από το μπεζ χρωματικό στρώμα, καθώς και αποκολλήσεις, απώλεια χρωματικού στρώματος και κηλίδες/δυσχρωμίες. ....	44
Εικόνα 40: Αποκόλληση και ρηγματώσεις μπεζ χρωματικού στρώματος στο πίσω μέρος του θυρεού περιμετρικά μίας οπής.....	45
Εικόνα 41: Ανάπτυξη προϊόντων διάβρωσης του σιδήρου κάτω και πάνω από το μπεζ χρωματικό στρώμα, αποκολλήσεις, ρηγματώσεις και απώλεια υλικού.....	45
Εικόνα 42: Απώλεια χρωματικών στρωμάτων αφήνοντας εκτεθειμένο το μέταλλο (αλουμίνιο).....	45
Εικόνα 43: Παρουσία επικαθίσεων στο εμπρόσθιο τμήμα της ταινίας της Χωροφυλακής. ....	46
Εικόνα 44: Παρουσία επικαθίσεων, αποκόλληση και απώλεια του μπλε χρωματικού στρώματος στη ταινία της Χωροφυλακής.....	46
Εικόνα 45: Λευκά προϊόντα διάβρωσης αλουμινίου στην εμπρόσθια όψη της ταινίας Χωροφυλακής. ....	46
Εικόνα 46: Λευκά προϊόντα διάβρωσης αλουμινίου στην οπίσθια όψη της ταινίας Χωροφυλακής. ....	46
Εικόνα 47: Φωτογραφική τεκμηρίωση ρηγματώσεων στο μπλε του μαιάνδρου. ....	47
Εικόνα 48: Φωτογραφική τεκμηρίωση κατάστασης διατήρησης μπλε χρωματικού στρώματος στο εθνόσημο.....	47

Εικόνα 49: Ρηγματώσεις, αποκολλήσεις και απώλεια υλικού στο λευκό μαιάνδρου. ....	47
Εικόνα 50: Φωτογραφική τεκμηρίωση κατάστασης διατήρησης λευκού εθνόσημου. ....	47
Εικόνα 51: Επικαθίσεις, αποκόλληση, κύρτωση κα απώλεια χρωματικού στρώματος στη Βοιωτική ασπίδα. ....	47
Εικόνα 52: Επικαθίσεις, και απώλεια χρωματικών στρωμάτων στη Βοιωτική ασπίδα. ....	47
Εικόνα 53: Φωτογραφία δειγμάτων για τις αναλύσεις SEM/EDS. ....	52
Εικόνα 54: Βαθμονόμηση οργάνου μέτρησης χρησιμοποιώντας δύο πρότυπα αλουμινίου (ανοδιωμένο και μη). ....	73
Εικόνα 55: Φωτογραφική τεκμηρίωση μέτρησης πάχους οξειδίου του αλουμινίου στην οπίσθια όψη του Εθνόσημου. ....	73
Εικόνα 56: Μέτρηση πάχους οξειδίου του αλουμινίου στην οπίσθια όψη της Βοιωτικής ασπίδας....	73
Εικόνα 57: Αφαίρεση χαλαρών επικαθίσεων με πινέλο και πουάρ.....	74
Εικόνα 58: Αφαίρεση επικαθίσεων με απιονισμένο νερό και οδοντόβουρτσα. ....	74
Εικόνα 59: Φωτογραφική τεκμηρίωση περιοχών και υλικών από τις δοκιμές καθαρισμού. ....	75
Εικόνα 60: Φωτογραφική τεκμηρίωση πίσω όψης Βοιωτικής ασπίδας μετά τις δοκιμές καθαρισμού. ....	76
Εικόνα 61: Αφαίρεση χρώματος με TAC 5 % w/v.....	77
Εικόνα 62: Αφαίρεση χρώματος με απιονισμένο νερό:ακετόνη (80:20). ....	77
Εικόνα 63: 1) Ημίρρευστο άγαρ-άγαρ 3 %w/v σε απιονισμένο νερό και 2) ημίρρευστο 3 % AgarArt και 5 % w/v TAC. ....	79
Εικόνα 64: Αποτελέσματα δοκιμών καθαρισμού με 1) ημίρρευστο άγαρ-άγαρ 3 %w/v σε απιονισμένο νερό 2) ημίρρευστο 3 % AgarArt και 5 % w/v TAC.....	79
Εικόνα 65: Ημίρρευστο άγαρ-άγαρ 3 %w/v σε απιονισμένο νερό.....	79
Εικόνα 66: Ημίρρευστο άγαρ-άγαρ 3 %w/v σε απιονισμένο νερό, μετά τον καθαρισμό. ....	79
Εικόνα 67: Ημίρρευστο AgarArt 3 %w/v σε απιονισμένο νερό και 2.5 % w/v TAC (Gel D).....	80
Εικόνα 68: Ημίρρευστο AgarArt 3 %w/v σε απιονισμένο νερό και 2.5 % w/v TAC (Gel D), μετά τον καθαρισμό. ....	80
Εικόνα 69: Ημίρρευστο AgarArt 3 % w/v σε απιονισμένο νερό και 2.5 % w/v TAC (Gel E). ....	80
Εικόνα 70: Ημίρρευστο AgarArt 3 % w/v σε απιονισμένο νερό και 2.5 % w/v TAC (Gel E), μετά τον καθαρισμό. ....	80
Εικόνα 71: Εφαρμογή Gel C στην περιφέρεια της Βοιωτικής ασπίδας. ....	81
Εικόνα 72: Παρουσία υπολειμμάτων γέλης που έχει διεισδύσει μέσω τους δικτύου μικρο-ρωγμών των χρωματικών στρωμάτων. ....	81
Εικόνα 73: Παρουσία υπολειμμάτων κάτω από τα χρωματικά στρώματα.....	81



Εικόνα 74: Υπολείμματα άγαρ-άγαρ κάτω από τα χρωματικά στρώματα. ....	81
Εικόνα 75: Μικρο-εκδορές στην επιφάνεια του αλουμινίου με τη χρήση ξέστρου υπερήχων. ....	81
Εικόνα 76: Φωτογραφική τεκμηρίωση εμπρόσθιας όψης Βοιωτικής ασπίδας μετά τις δοκιμές καθαρισμού. ....	82
Εικόνα 77: Φωτογραφική τεκμηρίωση περιοχών και υλικών καθαρισμού. ....	84
Εικόνα 78: Φωτογραφική τεκμηρίωση Εθνόσημου μετά τις δοκιμές καθαρισμού με Gel C. ....	85
Εικόνα 79: Φωτογραφική τεκμηρίωση Εθνόσημου μετά τις δοκιμές καθαρισμού με Gel D. ....	85
Εικόνα 80: Επιλεκτική αφαίρεση μπλε χρώματος μετά τη χρήση του Gel D. ....	86
Εικόνα 81: Φωτογραφική τεκμηρίωση εμπρόσθιας όψης Εθνόσημου μετά τις δοκιμές καθαρισμού. ....	86
Εικόνα 82: Φωτογραφική τεκμηρίωση οπίσθιας όψης Εθνόσημου μετά τις δοκιμές καθαρισμού. ....	87
Εικόνα 83: Δοκιμή αφαίρεσης των προϊόντων διάβρωσης του σιδήρου από το γκρίζο χρωματικό στρώμα με: 1) TAC 5 % w/v, 2) TAC 2.5 % w/v, 3) EDTA 5 % w/v, 4) NaOH 1 % w/v και 5) φυτικό οξύ 5 % w/v. ....	88
Εικόνα 84: Δοκιμή αφαίρεσης προϊόντων διάβρωσης από τον σίδηρο και το λευκό υπόστρωμα χρησιμοποιώντας EDTA 5 % w/v. ....	88
Εικόνα 85: Δοκιμή αφαίρεσης προϊόντων διάβρωσης από τον σίδηρο με κατιονική ρητίνη Ionex H. ....	89
Εικόνα 86: Αποτελέσματα δράσης κατιονικής ρητίνης Ionex H. ....	89
Εικόνα 87: Δοκιμή αφαίρεσης των προϊόντων οξειδωσης του σιδήρου από το γκρι χρωματικό στρώμα με: EDTA 5% w/v, NaOH 1 % w/v, κατιονική ρητίνη και ηλεκτροκίνητο τροχό. ....	89
Εικόνα 88: Δοκιμή αφαίρεσης των προϊόντων οξειδωσης του σιδήρου από το λευκό χρωματικό στρώμα με: ηλεκτροκίνητο τροχό, κατιονική ρητίνη και EDTA 5 % w/v. ....	89
Εικόνα 89: Φωτογραφική τεκμηρίωση εμπρόσθιας όψης σιδερένιας πινακίδας μετά τις δοκιμές καθαρισμού. ....	90
Εικόνα 90: 3 <sup>η</sup> περιοχή δοκιμών: 1) φυτικό οξύ 10 % w/v, 2) μυρμηκικό οξύ 5 % w/v και 3) EDTA 5 % w/v. ....	112
Εικόνα 91: 4 <sup>η</sup> περιοχή δοκιμών: 3) φωσφορικό οξύ 5 % w/v, 4) άκαμπτο άγαρ άγαρ 3 % w/v - κιτρικό τριαμμώνιο 5 % w/v, 5) άκαμπτο άγαρ άγαρ και μυρμηκικό οξύ 5 % w/v. ....	112
Εικόνα 92: 1 <sup>η</sup> περιοχή δοκιμών: 1) κιτρικό οξύ 2.5 % w/v, 2) κιτρικό τριαμμώνιο 5 % w/v, 3) φυτικό οξύ 5 % w/v, 4) μυρμηκικό οξύ 5 % w/v και 5) καυστικό νάτριο 5 % w/v. ....	112
Εικόνα 93: 2 <sup>η</sup> περιοχή δοκιμών: 1) κιτρικό οξύ 5 % w/v, 2) φυτικό οξύ 10 % w/v, 3) και 4) κιτρικό τριαμμώνιο 5 % w/v και 5) φυτικό οξύ 5 % w/v. ....	112
Εικόνα 94: 3 <sup>η</sup> περιοχή δοκιμών: 1) φυτικό οξύ 10 % w/v, 2) μυρμηκικό οξύ 5 % w/v και 3) EDTA 5	

% w/v .....	113
Εικόνα 95: 4 <sup>η</sup> περιοχή δοκιμών: 3) φωσφορικό οξύ 5 % w/v, 4) άκαμπτο άγαρ-άγαρ 3 % w/v - κιτρικό τριαμμώνιο 5 % w/v, 5) άκαμπτο άγαρ άγαρ και μυρμηκικό οξύ 5 % w/v.....	113
Εικόνα 96: Δοκιμές καθαρισμού με άκαμπτο άγαρ-άγαρ 3 % w/v - κιτρικό τριαμμώνιο και 5 % w/v και μυρμηκικό οξύ 5 % w/v.....	113
Εικόνα 97: Δοκιμή καθαρισμού με ημίρευστο AGARART 3 % w/v και 5 % w/v - κιτρικό τριαμμώνιο. ....	113
Εικόνα 98: Ξηρός μηχανικός καθαρισμός με σπόγγο στο κάτω αριστερά τετράγωνο. ....	113
Εικόνα 99: Ξηρός μηχανικός καθαρισμός με Absorene Book and Paper Cleaner.....	113
Εικόνα 100: Gel A και Gel B.....	114
Εικόνα 101: Gel C.....	114
Εικόνα 102: Gel D. ....	114
Εικόνα 103: Gel E.....	114

## Λίστα πινάκων

Πίνακας 1: Κράματα και σειρές σφυρήλατου αλουμινίου (Selwyn 2004, 44).....	21
Πίνακας 2: Κράματα και σειρές σφυρήλατου αλουμινίου (Selwyn 2004, 44).....	21
Πίνακας 3: Συνήθεις ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται κατά την ανοδίωση (Selwyn 2019, 17)..	22
Πίνακας 4: Αριθμός, ονομασία και προσδιορισμός δειγμάτων που ελήφθησαν το 2022. ....	50
Πίνακας 5: Αριθμός, ονομασία και προσδιορισμός δειγμάτων που ελήφθησαν το 2019 από την φοιτήτρια Ιωάννα Γιόλλα.....	51
Πίνακας 6: Παράμετροι SEM/EDS .....	52
Πίνακας 7: Παράμετροι p-XRF. ....	53
Πίνακας 8: Παράμετροι ATR-FTIR. ....	53
Πίνακας 9: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση λευκού στρώματος προετοιμασίας σιδήρου .....	58
Πίνακας 10: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση γκρι στρώματος σιδήρου.....	59
Πίνακας 11: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση κίτρινου στρώματος επικάλυψης σιδήρου.....	59
Πίνακας 12: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση μπεζ στρώματος επικάλυψης σιδήρου. ....	59
Πίνακας 13: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση μπλε εθνόσημου. ....	60
Πίνακας 14: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση λευκού εθνόσημου. ....	60
Πίνακας 15: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση πράσινου δάφνης.....	61
Πίνακας 16: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση κόκκινων καρπών δάφνης.....	61
Πίνακας 17: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση μπλε μαιάνδρου.....	62
Πίνακας 18: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση λευκού μαιάνδρου.....	62
Πίνακας 19: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση κίτρινου ασπίδας.....	63
Πίνακας 20: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση ανοιχτού γκρι ασπίδας.....	63
Πίνακας 21: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση σκούρου γκρι ασπίδας.....	63
Πίνακας 22: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση μπλε ζώνης χωροφυλακής.....	64
Πίνακας 23: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης p-XRF στα μεταλλικά υποστηρίγματα.....	64
Πίνακας 24: Αποτελέσματα ATR-FTIR λευκού στρώματος προετοιμασίας σιδήρου.....	65
Πίνακας 35: Είδη δεσμών και κορυφές του αλκυδικού συνδετικού μέσου (COA_3). ....	65
Πίνακας 25: Αποτελέσματα ATR-FTIR γκρι στρώματος σιδήρου. ....	66
Πίνακας 26: Αποτελέσματα ATR-FTIR κίτρινου στρώματος επικάλυψης σιδήρου. ....	66
Πίνακας 27: Αποτελέσματα ATR-FTIR μπεζ στρώματος σιδήρου. ....	67
Πίνακας 28: Αποτελέσματα ATR-FTIR μπλε εθνόσημου. ....	67
Πίνακας 29: Αποτελέσματα ATR-FTIR πράσινου δάφνης.....	68
Πίνακας 30: Αποτελέσματα ATR-FTIR κόκκινου καρπών δάφνης.....	69

Πίνακας 31: Αποτελέσματα ATR-FTIR μπλε μαιάνδρου. ....	70
Πίνακας 33: Αποτελέσματα ATR-FTIR λευκό μαιάνδρου. ....	70
Πίνακας 32: Αποτελέσματα ATR-FTIR σκούρο γκρι ασπίδας. ....	71
Πίνακας 34: Αποτελέσματα μπλε χωροφυλακής. ....	71
Πίνακας 36: Γέλες καθαρισμού Βοιωτικής ασπίδας. ....	78
Πίνακας 37: Συνταγές πηκτών. ....	78
Πίνακας 38: Μέσα δοκιμών καθαρισμού στο Εθνόσημο. ....	83
Πίνακας 39: Υλικά και εργαλεία δοκιμών αφαίρεσης προϊόντων οξείδωσης από τη σιδερένια βάση. .....	88

## Περιεχόμενα

Δήλωση συγγραφέα πτυχιακής/διπλωματικής εργασίας .....	3
Ευχαριστίες .....	4
Λίστα εικόνων.....	5
Λίστα πινάκων .....	10
Περιεχόμενα.....	12
Περίληψη .....	14
Abstract .....	15
1. Εισαγωγή .....	16
1.1 Σκοπός και στόχοι.....	17
2. Βιβλιογραφική έρευνα .....	18
2.1 Σίδηρος.....	18
2.1.1 Στοιχεία τεχνολογίας.....	18
2.1.2 Διάβρωση.....	19
2.2 Αλουμίνιο.....	20
2.2.1 Στοιχεία τεχνολογίας.....	20
2.2.2.1 Επιφανειακή προστασία του αλουμινίου και των κραμάτων του.....	22
I.  Ανοδίωση .....	22
2.2.2 Διάβρωση.....	24
2.3 Χρωματικά στρώματα.....	26
2.3.1 Στοιχεία τεχνολογίας.....	26
2.3.2 Διάβρωση.....	30
2.4 Συντήρηση επιζωγραφισμένων μετάλλων (μελέτες περιπτώσεων).....	31
3. Τεκμηρίωση αντικειμένου .....	33
3.1 Περιγραφή αντικειμένου.....	33
3.2 Παθολογία αντικειμένου.....	41
4. Μεθοδολογία συντήρησης .....	48

4.1. Καθορισμός προβλήματος .....	48
4.2. Σκοπός και στόχοι.....	49
4.3. Μεθοδολογική προσέγγιση.....	49
4.3.1. Μέθοδοι και υλικά .....	50
4.3.1.1. Μέθοδοι ανάλυσης.....	50
4.3.2. Καθαρισμός και στερέωση .....	53
4.3.2.1 Θέματα ηθικής και δεοντολογίας.....	53
4.3.2.2 Μέσα και μέθοδοι καθαρισμού και στερέωσης.....	55
4.3.2.3 Νανοϋλικά στη συντήρηση.....	57
5. Αποτελέσματα αναλύσεων υλικών και τεχνικών κατασκευής .....	58
5.1 Αποτελέσματα SEM/EDS.....	58
5.2 Αποτελέσματα p-XRF .....	64
5.3 Αποτελέσματα ATR-FTIR.....	65
5.4 Αποτελέσματα μέτρησης πάχους οξειδίου αλουμινίου .....	72
6. Αποτελέσματα δοκιμών καθαρισμού.....	74
6.1 Δοκιμές καθαρισμού Βοιωτικής ασπίδας .....	74
6.2 Δοκιμές καθαρισμού Εθνόσημο .....	83
6.3 Δοκιμές καθαρισμού σιδερένιας πινακίδας .....	88
7. Συζήτηση - Συμπεράσματα.....	91
8. Επίλογος.....	93
Βιβλιογραφία .....	95
Παράρτημα I. SEM/EDS Mapping.....	105
Παράρτημα II. Φωτογραφική τεκμηρίωση κατά τη διάρκεια των δοκιμών καθαρισμού .....	112
Παράρτημα III. Ασφάλεια και Υγεία (MSDS) .....	115

## Περίληψη

Η παρούσα εργασία αφορά στη μελέτη των υλικών κατασκευής και στις επεμβάσεις συντήρησης μίας μεταλλικής πινακίδας κατασκευασμένης από χάλυβα, στην επιφάνεια της οποίας εδράζονται τρία ένθετα επιζωγραφισμένα διακοσμητικά στοιχεία από κράμα αλουμινίου.

Βάσει της μακροσκοπικής παρατήρησης διαπιστώθηκε πως, η σιδηρούχα βάση καλύπτεται από ένα στρώμα προετοιμασίας λευκού-κιτρινωπού-γκριζωπού χρώματος, ενώ στα περιθώρια της, όπως και στα σημεία που καλύπτονταν από τα ένθετα διακοσμητικά στοιχεία, παρατηρήθηκε η ύπαρξη ενός ημιδιαφανούς, στιλπνού, κιτρινωπού υλικού επικάλυψης με μικρό πάχος. Επιπρόσθετα, διαπιστώθηκε η ύπαρξη ενός ακόμα χρωματικού στρώματος γκρι χρώματος στον κατακόρυφο άξονα που σε ορισμένα σημεία καλύπτεται από το κιτρινωπό υλικό επικάλυψης.

Για τον προσδιορισμό των υλικών διεξήχθησαν εργαστηριακές αναλύσεις με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων X (SEM/EDS), φορητή Φθορισμομετρία Ακτίνων-X (pXRF) και Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR-FTIR). Για τον προσδιορισμό της επιφανειακής κατεργασίας του αλουμινίου διεξήχθησαν μετρήσεις του πάχους του οξειδίου του αλουμινίου.

Ο χρωματικός διάκοσμος των διακοσμητικών στοιχείων όπως και τα στρώματα του σιδηρούχου πεδίου αποτελούνται από αλκυδική ρητίνη (συνδετικό μέσο), χρωστικές και διάφορα υλικά πλήρωσης, ανάμεσά τους το λευκό του τιτανίου ( $TiO_2$ ), το ανθρακικό ασβέστιο ( $CaCO_3$ ), το θειούχο ασβέστιο ( $CaSO_4$ ), το ένυδρο πυριτικό αργίλιο-καολίνης ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ) και ενδεχομένως το ένυδρο πυριτικό μαγνήσιο-ταλκής ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) και το θειούχο βάριο ( $BaSO_4$ ). Επιπλέον, από τις αναλύσεις ATR-FTIR διαπιστώθηκε η ύπαρξη οξαλικών αλάτων και άλλων διαβρωτικών παραγόντων.

Η ζωγραφική επιφάνεια σώζεται σε κακή κατάσταση εξαιτίας της διάβρωσης των υποκείμενων μεταλλικών υποστηριγμάτων: 1) ανάπτυξη των προϊόντων οξείδωσης σιδήρου πάνω από τα χρωματικά στρώματα (και στις δύο όψεις) και 2) ανάπτυξη των προϊόντων διάβρωσης του αλουμινίου στη διεπιφάνεια μεταξύ του μεταλλικού υποστρώματος και του χρωματικού στρώματος, με αποτέλεσμα το κρακελάρισμα, την αποκόλληση και των απώλεια των χρωματικών στρωμάτων.

Δεδομένου ότι η βιβλιογραφία για τη συντήρηση επιζωγραφισμένων μετάλλων και δη του αλουμινίου είναι εξαιρετικά μικρή και στοχεύει κατά βάση στην αποκατάσταση των χρωματικών στρωμάτων (αφαίρεση των υπαρχόντων χρωματικών στρωμάτων, καθαρισμός μετάλλων και εφαρμογή νέου χρωματικού στρώματος) πραγματοποιήθηκε, για εκπαιδευτικούς σκοπούς, πληθώρα δοκιμών καθαρισμού με διάφορα υλικά και μεθόδους. Ιδιαίτερα αξιοποιήθηκαν οι γέλες άγαρ-άγαρ και AgarArt με TAC που είχαν ως αποτέλεσμα τη διεύθυνσή τους στη μικροδομή των χρωματικών στρωμάτων. Οι δράσεις που πραγματοποιήθηκαν έχουν ως στόχο τη διάχυση της πολύτιμης γνώσης

που αποκομήθηκε και την αποφυγή ίδιων σφαλμάτων στο μέλλον.

## **Abstract**

The current thesis concerns the investigation of the materials of and the conservation treatments a metal sign made of steel embellished with three inset painted decorative elements made of aluminum alloy.

The iron sign is covered with a white-yellowish-gray preparation layer, while at its margins, as well as at the areas covered by the inset decorative elements, it was found another translucent, glossy, yellowish coating. In addition, there is another gray color layer on the vertical axis, partially covered by the yellowish coating.

To determine the characterisation of the materials, a multi-analytical approach was developed using Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM/EDS), portable X-ray Florescence (pXRF), and Attenuating Total Reflection Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR). Aluminum oxide thickness measurements were carried out to determine the surface treatment method.

Based on the analyses, the binding medium of the paint layers of both ferrous sign and aluminum alloy elements, is based on alkyd resin, while a wide variety of inorganic components were detected among them: titanium white ( $\text{TiO}_2$ ), calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ), calcium sulphide ( $\text{CaSO}_4$ ), hydrated aluminum silicate ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), and possibly hydrated magnesium talc silicate ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) and barium sulfide ( $\text{BaSO}_4$ ). In addition, the ATR-analyses revealed the presence of metal salts.

The painted surfaces are in poor condition due to corrosion of the underlying metal supports: 1) growth of iron oxidation products over the protective paint layer (in both sides) and 2) development of aluminum corrosion products at the interface between the metal substrate and the paint layer, resulting in cracking, delamination, detachment, and loss of the paint layers.

Since the literature on the conservation of painted metals, and aluminium in particular, is extremely sparse and mainly aimed at the restoration of the paint layers (e.g. removal of the paints, metal cleaning and repainting), a large number of cleaning attempts using different materials and methods was performed for educational purposes. The agar-agar and AgarArt gels with TAC, which led to penetration into the microstructure of the paint layers, were particularly used. The cleaning tests aimed at spreading the valuable knowledge gained to the academic community to minimize the risk of error in the future.

Key-words: steel, aluminium alloy, painted, cleaning, gels



## 1. Εισαγωγή

Η παρούσα πτυχιακή εργασία αφορά στη μελέτη των υλικών κατασκευής, καθώς και στις επεμβάσεις συντήρησης μίας επιζωγραφισμένης μεταλλικής πινακίδας της Εθνικής Χωροφυλακής. Η πινακίδα είναι κατασκευασμένη από κράμα σιδήρου-άνθρακα (χάλυβα) και έχει επικαλυφθεί με επιμέρους στρώματα προστασίας. Φέρει τρία ένθετα, ανάγλυφα διακοσμητικά στοιχεία από κράμα αλουμινίου, στην επιφάνεια των οποίων υπάρχουν ποικίλα χρωματικά στρώματα.

Ιδιαίτερα προβληματική αποτελεί η κατάσταση διατήρησης του αντικειμένου και συγκεκριμένα: 1) η ανάπτυξη των προϊόντων οξειδωσης σιδήρου πάνω από το προστατευτικά χρωματικά στρώματα και 2) η ανάπτυξη των προϊόντων διάβρωσης του αλουμινίου στη διεπιφάνεια μεταξύ του μεταλλικού υποστηρίγματος και των χρωματικών στρωμάτων. Για την καλύτερη κατανόηση της παθολογίας, πραγματοποιήθηκε βιβλιογραφική έρευνα για: 1) τα στοιχεία τεχνολογίας και διάβρωσης του σιδήρου και των κραμάτων του, 2) τα στοιχεία τεχνολογίας και διάβρωσης του αλουμινίου και των κραμάτων του, 3) τα στοιχεία τεχνολογίας και διάβρωσης των σύγχρονων χρωματικών στρωμάτων, 4) τις επεμβάσεις συντήρησης (αφαίρεση προϊόντων διάβρωσης) από το αλουμίνιο και τον σίδηρο, και 5) τις επεμβάσεις συντήρησης (αφαίρεση επικαθίσεων) από τα χρωματικά στρώματα. Ιδιαίτερη σημασία δόθηκε στις σύγχρονες οικολογικές πρακτικές συντήρησης (γέλες). Αξίζει να τονιστεί, πως το αλουμίνιο και τα κράματά του αποτελούν ένα σχετικά νέο υλικό, με αποτέλεσμα η βιβλιογραφία αναφορικά με τη συντήρησή του να είναι ελλιπής. Επιπλέον, παρότι έχει πραγματοποιηθεί αρκετή έρευνα όσον αφορά στις φυσικο-χημικές ιδιότητες, στη παθολογία και στις επεμβάσεις συντήρησης των νεότερων χρωμάτων π.χ. ακρυλικά, εντούτοις παρατηρείται πως η έρευνα έχει εστιάσει στη διερεύνηση μεθόδων και υλικών για τη συντήρηση των χρωματικών στρωμάτων σε πίνακες και τοιχογραφίες.

Ακολούθως, παρουσιάζεται η μεθοδολογική προσέγγιση που ακολουθήθηκε για την δειγματοληψία και τις τεχνικές αναλύσεις του αντικειμένου με σκοπό: 1) την κατανόηση των τεχνολογικών χαρακτηριστικών του αλουμινίου (προετοιμασία επιφάνειας) και 2) τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης α) της σιδηρούχας βάσης, β) του κράματος αλουμινίου και γ) των χρωματικών στρωμάτων. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων X (SEM/EDS), φορητή Φθορισμομετρία Ακτίνων X (pXRF), Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR-FTIR) και μετρήσεις του πάχους του οξειδίου του αλουμινίου. Οι μετρήσεις (SEM/EDS, pXRF και ATR-FTIR) πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, ενώ οι μετρήσεις του πάχους οξειδίου του αλουμινίου διεξήχθησαν στο Τμήμα Ναυπηγών Μηχανικών. Οι επεμβάσεις συντήρησης πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Συντήρησης Μεταλλικών

Αντικειμένων.

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί πως η παρούσα μελέτη αποτελεί συνέχεια μίας παλαιότερης πτυχιακής εργασίας (Ιωάννα Γιόλλα 2019). Ορισμένα από τα δεδομένα, όπως για παράδειγμα μετρήσεις SEM/EDS αξιοποιήθηκαν και επεξεργάστηκαν, ώστε να μη πραγματοποιηθεί νέα δειγματοληψία και να αποτραπεί η περαιτέρω φθορά του αντικειμένου.

## **1.1 Σκοπός και στόχοι**

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η προσπάθεια αφαίρεσης των προϊόντων διάβρωσης και η διατήρηση των χρωματικών στρωμάτων κατά το μέγιστο δυνατό, δεδομένου ότι αποτελούν στοιχεία του αντικειμένου.

Οι στόχοι είναι:

- Ο προσδιορισμός των υλικών κατασκευής
- Η κατανόηση της φέρουσας παθολογίας
- Η διερεύνηση διαφόρων υλικών και μεθόδων καθαρισμού για τη διατήρηση του αντικειμένου

## 2. Βιβλιογραφική έρευνα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα βασικά στοιχεία τεχνολογίας και διάβρωσης 1) του σιδήρου, 2) του αλουμινίου, 3) των σύγχρονων χρωματικών στρωμάτων και 4) των επεμβάσεων συντήρησης του επιζωγραφισμένου αλουμινίου. Η βιβλιογραφική έρευνα αποτελεί το πρώτο στάδιο συντήρησης και έχει στόχο τη κατανόηση των υλικών/τεχνικών κατασκευής των αντικειμένων και τη μελέτη της παθολογίας που παρουσιάζουν. Επιπλέον, είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον καθορισμό των επεμβάσεων συντήρησης.

### 2.1 Σίδηρος

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται τα βασικά στοιχεία τεχνολογίας του σιδήρου και των κραμάτων του. Επιπλέον, αναφέρονται οι βασικοί παράγοντες και οι μορφές φθοράς των σιδηρούχων αντικειμένων.

#### 2.1.1 Στοιχεία τεχνολογίας

Ο καθαρός σίδηρος είναι ένα σχετικά μαλακό μέταλλο με αργυρολευκό χρώμα (Selwyn 2004, 89). Ωστόσο, ο σίδηρος σπάνια είναι καθαρός και συνήθως συναντάται με άλλα στοιχεία, το καθένα από τα οποία επηρεάζει τις τελικές μηχανικές ιδιότητες (Cronyn 1990, 176). Η παραγωγή του αποτελεί προϊόν αναγωγής από τις πιο συνήθεις ενώσεις του στη φύση, όπως του αιματίτη ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), του λειμονίτη ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), του μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) και του σιδερίτη ( $\text{FeCO}_3$ ) (Barker 2006, 126).

Σε αντίθεση με τα περισσότερα μέταλλα που έχουν χαμηλό σημείο τήξης (βλ. μόλυβδος στους  $327^\circ\text{C}$ ), ο σίδηρος έχει σημείο τήξης στους  $1535^\circ\text{C}$ , ενώ η προσθήκη άνθρακα (0-5 %) μειώνει τη θερμοκρασία τήξης στους  $1150\text{-}1200^\circ\text{C}$  και ταυτόχρονα οδηγεί στην αύξηση της σκληρότητας και της μηχανικής αντοχής (Barker 2006, 122; Selwyn 2004, 91, 93). Οι χάλυβες (κράμα σιδήρου-άνθρακα) περιέχουν, επίσης, προσμίξεις μαγνησίου (1,1-1,65 %), πυριτίου (< 0,3 %), νικελίου, χαλκού, χλωρίου, κασσιτέρου, χρωμίου κ.ά. (Σκουλικίδης 2000, 14). Ανάλογα με την χημική σύσταση, οι χάλυβες διακρίνονται σε: ανθρακοχάλυβες (carbon steels), κραματοποιημένους χάλυβες (alloy steels) και ανοξείδωτους χάλυβες (stainless steels) (Selwyn 2004, 96). Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα κράματα σιδήρου-άνθρακα (ιχνοστοιχεία φωσφόρου, θείου και μαγγανίου), ενώ στις άλλες δύο κατηγορίες υπάρχουν δευτερεύοντα κραματικά στοιχεία, όπως το νικέλιο, το χρώμιο και το μολυβδαίνιο (alloy steels) ή το χρώμιο > 10% (ανοξείδωτοι χάλυβες) (Selwyn 2004, 97). Οι καθαροί χάλυβες διακρίνονται περαιτέρω σε: low-carbon (0-0.3 %), medium-carbon (0.3-0.6%) και σε high-carbon steels (0.6-1%) (Selwyn 2004, 96; Cronyn 1990, 177). Με περιεκτικότητα 2.5-4/5 % άνθρακα

και 1-3 % πυρίτιο κατασκευάζονται τα χυτά σιδηρούχα αντικείμενα (Cronyn 199, 177), που περιέχουν επίσης θείο, φώσφορο, μαγγάνιο, χρώμιο, νικέλιο, μολυβδαίνιο και χαλκό. Αναλόγως την περιεκτικότητα σε άνθρακα κατηγοριοποιούνται περαιτέρω σε: γκρι, λευκά, ελατά και όλκιμα (Selwyn 2004, 99).

### 2.1.2 Διάβρωση

Διάβρωση ονομάζεται η ηλεκτροχημική διαδικασία που πραγματοποιείται παρουσία υγρασίας και οξυγόνου και προκύπτει εξαιτίας της τάσης των μετάλλων να επιστρέψουν στην αρχική κατάστασή τους, αυτή των ορυκτών (Paterakis, 2018). Η διάβρωση εξαρτάται από τη χημική σύσταση, τη μέθοδο κατασκευής, τη χρήση, τις περιβαλλοντικές συνθήκες, τον χειρισμό, ακόμα και προηγούμενες επεμβάσεις συντήρησης (Paterakis, 2018) και διακρίνεται σε ενεργή και μη ενεργή (Logan, 2007a).

Η ενεργής διάβρωση του σιδήρου μπορεί να αναγνωριστεί σχετικά εύκολα εξαιτίας των διογκωμένων προϊόντων οξειδωσης που μεταξύ άλλων επιφέρουν ρηγματώσεις λόγω των ισχυρών τάσεων που αναπτύσσονται (Logan, 2007a). Επιπλέον, προκαλεί απολέπιση, κονιοποίηση, και απώλεια υλικού σε συνεχόμενη βάση, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται το φαινόμενο δάκρυσμα ή εφίδρωση (sweating, weeping) (Logan, 2007a). Αντιθέτως, η μη ενεργή διάβρωση περιγράφεται ως ένα σταθερό στρώμα οξειδίων (πατίνα) που επιφέρει χρωματική αλλοίωση, αλλά προστατεύει το υποκείμενο υγιές μέταλλο (Logan, 2007a).

Σε εσωτερικό περιβάλλον με ατμόσφαιρα απαλλαγμένη από ρύπους, ο σίδηρος καλύπτεται από ένα στρώμα οξειδίων που είναι σταθερό σε σχετική υγρασία < 65%. Σε περιβάλλον με υψηλή υγρασία σχηματίζονται πορτοκαλί προϊόντα οξειδωσης, συνήθως λεπιδοκροκίτης (Selwyn 2004, 104). Η διαδικασία αυτή επιταχύνεται όταν υπάρχουν στην ατμόσφαιρα ρύποι και άλατα π.χ. ιόντα χλωρίου, θειικά ιόντα, που προσελκύουν την υγρασία και σχηματίζουν νέα στρώματα διάβρωσης, προκαλώντας περαιτέρω διάβρωση στο μέταλλο (Selwyn 2004, 104).

Σε εξωτερικό περιβάλλον με υψηλή υγρασία ο σίδηρος και οι χάλυβες τείνουν να διαβρώνονται γρήγορα, σχηματίζοντας πορώδη προϊόντα οξειδωσης. Η διάβρωση συνεχίζεται σε βάθος, εκτός αν το μέταλλο έχει επικαλυφθεί με κάποιο προστατευτικό χρωματικό στρώμα ή είναι επιμεταλλωμένο (Selwyn 2004, 104). Αρχικά σχηματίζεται ένα ομοιόμορφο στρώμα μαγνητίτη με άμορφα προϊόντα οξειδωσης, ενώ στην πορεία σχηματίζονται τα οξυδροξείδια του σιδήρου, συνήθως ο λεπιδοκροκίτης και ο γκαιτίτης (Selwyn 2004, 104). Η διάβρωση με βελονισμούς είναι μία από τις συνήθεις μορφές διάβρωσης σε εξωτερικό περιβάλλον για τον σίδηρο και τους χάλυβες. Εμφανίζεται με τη μορφή μικρών κοιλοτήτων ή ρωγμών (Selwyn 2004, 104). Η παρουσία χλωριόντων στην ατμόσφαιρα

επιδεινώνει αυτή τη μορφή διάβρωσης (Paterakis, 2018). Οι όξινοι αερομεταφερομένοι ρύποι, όπως το διοξείδιο του θείου παρουσία υγρασίας σχηματίζουν όξινα διαλύματα που οδηγούν σε περαιτέρω διάβρωση του μετάλλου (Selwyn 2004, 104). Άλλες μορφές διάβρωσης που συναντώνται είναι οι φυσικές φθορές όπως οι ρηγματώσεις και οι αποφλοιώσεις, καθώς και οι βιολογικές φθορές εξαιτίας της δράσης των βιολογικών παραγόντων (Paterakis, 2018). Μία ενδεδειγμένη λύση για τη μερική αντιμετώπιση της διάβρωσης σε εξωτερικό περιβάλλον είναι η επικάλυψη του μετάλλου με κάποιο χρωματικό στρώμα ή κάποιο προστατευτικό υλικό (Selwyn 2004, 105). Με το πέρας του χρόνου, τα προστατευτικά επικαλυπτικά επιτρέπουν την πλήρη είσοδο οξυγόνου και υγρασίας, με αποτέλεσμα τη διάβρωση του σιδήρου κάτω από το προστατευτικό στρώμα. Αυτή η μορφή διάβρωσης ονομάζεται νηματοειδής και ξεκινά από τις περιοχές που υπάρχουν ατέλειες στο επικαλυπτικό (Selwyn 2004, 109).

## **2.2 Αλουμίνιο**

Στο κεφάλαιο αυτό, παρατίθενται τα βασικά στοιχεία τεχνολογίας και διάβρωσης του αλουμινίου και των κραμάτων του. Ιδιαίτερη σημασία δίνεται στις μεθόδους επιφανειακής προστασίας του μετάλλου.

### **2.2.1 Στοιχεία τεχνολογίας**

Το αλουμίνιο ανακαλύφθηκε από τους επιστήμονες στα τέλη του 18<sup>ου</sup> – αρχές 19<sup>ου</sup> αιώνα (Selwyn 2019, 3), ενώ απομονώθηκε ως στοιχείο για πρώτη φορά το 1825 (Weritz 2019, 35). Το 1886 αξιοποιήθηκε η ηλεκτρολυτική αναγωγή για την παραγωγή αλουμινίου από το οξείδιό του, ενώ λίγα χρόνια αργότερα κατέστη δυνατή, μέσω μίας χημικής διαδικασίας, η εξαγωγή της αλούμινα (οξείδιο του αλουμινίου) από τον βωξίτη (Weritz 2019, 35). Η κύρια πηγή του αλουμινίου είναι το μέταλλευμα βωξίτης όπου συναντάται με τη μορφή των ορυκτών γιββσίτη και βοημίτη (Selwyn 2004, 43). Βρίσκεται στη φύση σε μορφή των ιόντων ( $Al^{3+}$ ) μαζί με άλλα στοιχεία όπως οξείδια και πυριτικά ορυκτά (άστριοι, μαρμαρυγίες και άργιλοι) (Selwyn 2019, 3).

Το αλουμίνιο συναντάται συχνά σε κράματα καθότι, στη καθαρή μορφή του είναι αρκετά μαλακό μέταλλο με μειωμένη μηχανική αντοχή (Selwyn 2004, 43). Το μαγγάνιο, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος ενισχύουν τη μηχανική αντοχή, ενώ το μαγνήσιο και το πυρίτιο αυξάνουν την αντίσταση στη διάβρωση (Selwyn 2004, 44). Ορισμένες από τις ιδιότητές του όπως: η χαμηλή πυκνότητα, η υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, η ολκιμότητα και η ελατότητα, το χαμηλό σημείο τήξης, η μειωμένη διαπερατότητα των υδρατμών και η δυνατότητα κραμάτωσης με άλλα μέταλλα έχουν καταστήσει τα κράματα αλουμινίου ιδιαίτερα δημοφιλή (Selwyn 2019, 2-3). Ενδεικτικά αναφέρεται

πως τα κράματα σφυρήλατου αλουμινίου ξεπερνούν τα 500 (Weritz 2019, 36). Για τον προσδιορισμό των κραμάτων σφυρηλάτησης (πιν. 1) και χύτευσης (πιν. 2) ο οργανισμός Aluminum Association χρησιμοποιεί ένα τετραψήφιο αριθμό ο οποίος πλην της σύστασης προσδιορίζει επίσης τη σκληρότητα, την αντοχή και το φινίρισμα της επιφάνειας (Selwyn 2019, 4; Selwyn 2004, 44).

**Πίνακας 1: Κράματα και σειρές σφυρήλατου αλουμινίου (Selwyn 2004, 44).**

Σφυρήλατα κράματα Al	Σύσταση % κ.β.	Αριθμός AA
Αλουμίνιο	> 99 % αλουμίνιο	1xxx
Αλουμίνιο + χαλκός	1-6 % χαλκός	2xxx
Αλουμίνιο + μαγγάνιο	0.5-1.5 % μαγγάνιο	3xxx
Αλουμίνιο και πυρίτιο	5-12 % πυρίτιο	4xxx
Αλουμίνιο και μαγνήσιο	0.5-5 % μαγνήσιο	5xxx
Αλουμίνιο + μαγνήσιο +πυρίτιο	0.5-1.5 % μαγνήσιο 0.5-1.5 % πυρίτιο	6xxx
Αλουμίνιο + ψευδάργυρος	3-7 % ψευδάργυρος	7xxx

**Πίνακας 2: Κράματα και σειρές σφυρήλατου αλουμινίου (Selwyn 2004, 44)**

Χυτά κράματα Al	Σύσταση % κ.β.	Αριθμός AA
Αλουμίνιο	> 99 % αλουμίνιο	1xxx
Αλουμίνιο + χαλκός	4-8 % χαλκός	2xxx
Αλουμίνιο + πυρίτιο + χαλκός ή μαγνήσιο	5-22 % πυρίτιο 0.5-4.5 % χαλκός 0.3-1 % μαγνήσιο	3xxx
Αλουμίνιο και πυρίτιο	5-12 % πυρίτιο	4xxx
Αλουμίνιο και μαγνήσιο	4-10 % μαγνήσιο	5xxx
Αλουμίνιο + ψευδάργυρος	3-7 % ψευδάργυρος	7xxx
Αλουμίνιο + κασσίτερος	6 % κασσίτερος	8xxx

Τα υπόλοιπα κράματα που δεν ανήκουν στις ανωτέρω κατηγορίες διακρίνονται στις σειρές 8xxx όταν πρόκειται για σφυρήλατα και 9xxx για χυτά (Weritz 2019, 38). Τα κράματα διακρίνονται περαιτέρω βάσει του εάν έχουν υποστεί ή όχι θερμική επεξεργασία (Selwyn 2004, 45).

Όσον αφορά στις τεχνικές κατασκευής, το αλουμίνιο και τα κράματά του κατασκευάζονται με σφυρηλάτηση ή χύτευση, όπως η πλειονότητα των μετάλλων (Selwyn 2019, 5; Selwyn 2004, 44). Αξίζει να τονιστεί πως το αλουμίνιο αποτελεί το δεύτερο πιο χρησιμοποιούμενο μέταλλο παγκοσμίως μετά τον σίδηρο. Η χρήση του γενικεύτηκε στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα κυρίως στη βιομηχανία μεταφορών (αεροπλάνα) λόγω της χαμηλής πυκνότητάς του (Rocca, Mirambet and Tilatti 2010, 345).

Παρόλα αυτά, δεν έχει πραγματοποιηθεί ενδελεχής έρευνα ως προς τη συντήρηση ιστορικών και σύγχρονων αντικειμένων από αλουμίνιο (Rocca, Mirambet and Tilatti 2010, 345).

### 2.2.2.1 Επιφανειακή προστασία του αλουμινίου και των κραμάτων του

Οι κύριες μέθοδοι επιφανειακής προστασίας των κραμάτων αλουμινίου είναι: η ανοδίωση, η επίστρωση χημικής μετατροπής (chemical conversion coatings), η εφαρμογή οργανικών επικαλυπτικών και η επιμετάλλωση (Brunet et al. 2019, 8-9; Selwyn 2019, 2, 17).

#### I. Ανοδίωση

Η ανοδίωση χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1911, ενώ έγινε περισσότερο εμπορική τη δεκαετία του 1920 για την παραγωγή βιομηχανικών φινιρισμάτων (Selwyn 2019, 18). Πρόκειται για μία ηλεκτρολυτική διαδικασία μέσω της οποίας σχηματίζεται ένα παχύ στρώμα οξειδίου στην επιφάνεια του αλουμινίου που αυξάνει την αντίσταση του μετάλλου στη διάβρωση και βοηθά στη διατήρηση της στιλπνότητάς του (Selwyn 2019, 17-18; Selwyn 2004, 46). Πραγματοποιείται με ποικίλους ηλεκτρολύτες (πιν. 3) ανάλογα το επιθυμητό αποτέλεσμα (Selwyn 2019, 17). Τα λεπτά, πορώδη, ανοδιωμένα υμένα παρέχουν μία εξαιρετική βάση για την εφαρμογή χρωματικών στρωμάτων (Selwyn 2019, 18).

Η επιφάνεια του ανοδιωμένου αλουμινίου αλλοιώνεται σε εξωτερικό περιβάλλον μετά από μικρό χρονικό διάστημα (μήνες-λίγα χρόνια) προκαλώντας ιριδισμούς, κιμωλίαση, κονιοποίηση, διάβρωση με βελονισμούς και αποχρωματισμό (Selwyn 2019, 19).

**Πίνακας 3: Συνήθεις ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται κατά την ανοδίωση (Selwyn 2019, 17).**

Ηλεκτρολύτης	Πάχος οξειδίου
Ουδέτερα διαλύματα	1.3 - 1.6 $\mu\text{m}$
Θεικό οξύ	2 - 4 $\mu\text{m}$
Θεικό οξύ	5 - 8 $\mu\text{m}$
Θεικό οξύ	10 - 25 $\mu\text{m}$
Χρωμικό οξύ	5 $\mu\text{m}$
Θεικό οξύ (κρύο)	50 - 100 $\mu\text{m}$

#### II. Χημική μετατροπή

Οι επιστρώσεις χημικής μετατροπής αποτελούν στρώματα που έχουν προκύψει από την αντίδραση των χημικών που εφαρμόζονται στην επιφάνεια του αλουμινίου (Selwyn 2019, 19; Selwyn 2004, 49).

Τα στρώματα αυτά υποβοηθούν την πρόσφυση των χρωμάτων, των λακών και των συγκολλητικών ουσιών (Selwyn 2019, 19). Συνήθως, τα διαλύματα έχουν βάση τα άλατα χρωμίου ή φωσφόρου και μπορεί να είναι είτε αλκαλικά είτε ελαφρώς όξινα (Selwyn 2004, 49). Στα αλκαλικά διαλύματα, το προκύπτον χρώμα ποικίλει από ανοιχτό έως σκούρο γκρι, ενώ μερικές φορές πρόκειται για πρασινωπό γκρι (Selwyn 2019, 19). Στα όξινα διαλύματα (άλατα φωσφόρου και χρωμίου) το χρώμα είναι από ανοιχτό πράσινο έως σκούρο πράσινο και από κίτρινο έως σκούρο καφέ, ανάλογα το πάχος του στρώματος (Selwyn 2019, 19). Εξαιτίας της τοξικότητας του χρωμίου, τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι: άλατα λιθίου ή δημήτριου, υπερμαγγανικό άλας, άλατα μολύβδου οξειδία τιτανίου ή ζirkονίου (Selwyn 2019, 19).

### III. Οργανικά επικαλυπτικά

Σε ορισμένες περιπτώσεις το αλουμίνιο επικαλύπτεται με κάποιο χρωματικό στρώμα, λάκα ή βερνίκι για διακοσμητικούς λόγους ή/και για λόγους προστασίας (Selwyn 2019, 19). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ένα γλυπτό του Lichtenstein (εικ. 1) το οποίο έχει επικαλυφθεί με ένα εποξειδικό αστάρι και στη συνέχεια με πολουρεθάνη (Selwyn 2019, 19). Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, για την καλύτερη πρόσφυση του στρώματος στην επιφάνεια του μετάλλου, απαιτείται ειδική προετοιμασία που περιλαμβάνει τη διαμόρφωση ενός στρώματος βάσης με ανοδίωση ή χημική μετατροπή και την εφαρμογή ενός στρώματος από αστάρι (Selwyn 2019, 18). Η εφαρμογή του οργανικού επικαλυπτικού λειτουργεί εν μέρει ως φραγμός για την είσοδο της υγρασίας, του οξυγόνου και των ιόντων. Το πάχος του υμενίου, καθώς και η παρουσία χρωστικών και μέσων πλήρωσης αυξάνουν την αποτελεσματικότητα της προστασίας (Leidheiser 1982, 374). Περισσότερες πληροφορίες για τα χρωματικά στρώματα δίνονται στο κεφάλαιο 2.3.



**Εικόνα 1: Το γλυπτό *Three Brushstrokes* (1984) του Roy Lichtenstein. © Estate of Roy Lichtenstein<sup>1</sup>.**

---

<sup>1</sup> <https://blogs.getty.edu/iris/conserving-lichtensteins-three-brushstrokes/>

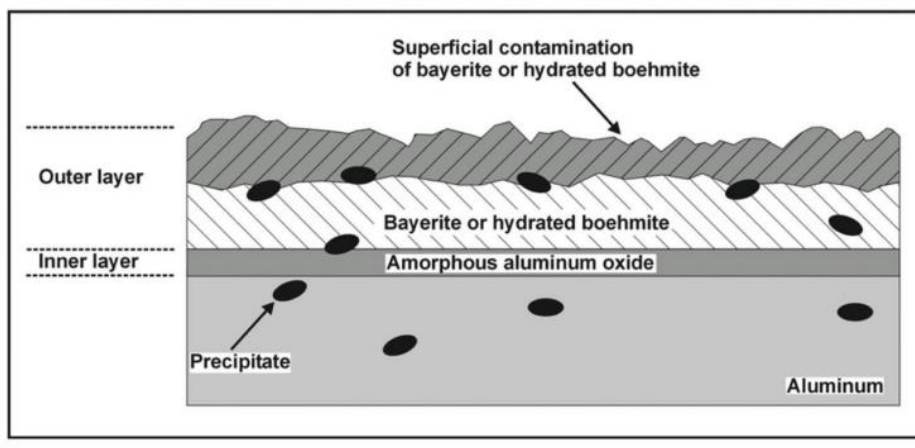


#### IV. Επιμετάλλωση

Στην επιμετάλλωση αξιοποιείται ένα πιο ηλεκτραρνητικό μέταλλο με το οποίο επενδύεται το υπό προστασία μέταλλο, ώστε να αποτραπεί η διείδυση του ηλεκτρολύτη και να διασφαλιστεί η καθοδική προστασία (Brunet et al. 2019, 8-9).

##### 2.2.2 Διάβρωση

Το αλουμίνιο είναι γενικά αρκετά ανθεκτικό στη διάβρωση. Παρουσία υγρασίας και οξυγόνου σχηματίζεται στην επιφάνεια ένα λεπτό, συνεκτικό, παθητικό στρώμα οξειδίου, οξυ-υδροξειδίου ή υδροξειδίου του αλουμινίου, διαφανές ή λευκού χρώματος (Selwyn 2019, 6). Το στρώμα οξειδίου αποτελείται από διάφορα επιμέρους στρώματα συνολικού πάχους 4-10 nm (εικ. 2). Το εσωτερικό στρώμα πρόκειται για ένα συμπαγές άμορφο οξείδιο αλουμινίου - αλούμινα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), πάχους 2-5 nm. Το εξωτερικό στρώμα αποτελείται κατά κύριο λόγο από το υδροξείδιο του αλουμινίου, μπαγιερίτη,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  και δευτερευόντως από ένυδρο βοημίτη  $\text{AlO}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Selwyn 2019, 6). Είναι περισσότερο πορώδες και λιγότερο συμπαγές από το εσωτερικό στρώμα για αυτό και μπορεί εύκολα να επιμολυνθεί κατά τη διάρκεια της κατασκευής ή την μετέπειτα χρήση (Selwyn 2019, 6-7).



Εικόνα 2: Στρωματογραφική απεικόνιση της διάβρωσης του αλουμινίου (Selwyn 2019, 6).

Σε εσωτερικό περιβάλλον με υψηλή σχετική υγρασία ( $> 70\%$ ) και παρουσία αερομεταφερόμενων σωματιδίων (ρύποι, άλατα κ.λ.π.) αυξάνεται το πάχος του προστατευτικού στρώματος οξειδίου, με αποτέλεσμα τη χρωματική αλλοίωση από αργυρό σε φαιό γκρι χρώμα (Selwyn 2019, 15; Selwyn 2004, 46-47). Επιπλέον, αναπτύσσονται άμορφα λευκά προϊόντα διάβρωσης στην επιφάνεια του μετάλλου (Selwyn 2004, 46).

Σε εξωτερικό περιβάλλον αναπτύσσεται μια πατίνα διαφορετικών αποχρώσεων του γκρι του προστατευτικού στρώματος οξειδίου, στο πορώδες του οποίου ενσωματώνονται ατμοσφαιρικοί ρύποι (Selwyn 2004, 47). Αρχικά, σχηματίζονται άμορφα υδροξείδια του αλουμινίου σε μορφή γέλης τα οποία κρυσταλλώνονται σε οξυ-υδροξείδιο του βοημίτη  $AlO(OH)$  και μετέπειτα σε υδροξείδια του γιββσίτη και του μπαγιερίτη  $Al(OH)_3$  (Selwyn 2019, 15; Selwyn 2004, 47). Επιπλέον, ανομοιόμορφη πατίνα αναπτύσσεται σε περιπτώσεις που υπάρχουν περιοχές με κοιλότητες, όπου δεν παρατηρείται απόπλυση των ρύπων από το τρεχούμενο νερό της βροχής, ενώ παράλληλα συγκρατείται υγρασία (Selwyn 2019, 15).

Στη συνέχεια, παρατίθενται οι συνηθέστερες μορφές διάβρωσης του αλουμινίου.

#### *Διάβρωση με βελονισμούς*

Αποτελεί μία μορφή διάβρωσης που προκαλείται παρουσία χλωριόντων, οξυγόνου και υγρασίας (Selwyn 2019, 16; Selwyn 2004, 47). Τα ιόντα χλωρίου διεισδύουν εντός του στρώματος οξειδίου του αλουμινίου από κάποια ατέλεια (ρωγμή, οπή), με αποτέλεσμα τη διάρρηξη του προστατευτικού στρώματος, σχηματίζοντας σημειακά οπές ακανόνιστου σχήματος και προκαλώντας τοπική διαλυτοποίηση του αλουμινίου στη διεπιφάνεια μετάλλου/στρώματος οξειδίου (Selwyn 2019, 10).

Η αντίσταση στη διάβρωση με βελονισμούς εξαρτάται από τη σειρά των κραμάτων. Για παράδειγμα, η σειρά 1xxx είναι η πιο ανθεκτική, ενώ η 2xxx η λιγότερο ανθεκτική (Selwyn 2019, 11). Τέλος, οι σειρές 2xxx και 7xxx που περιέχουν χαλκό είναι οι πιο ευπαθείς στη διάβρωση με βελονισμούς (Selwyn 2019, 11).

#### *Γαλβανική διάβρωση*

Η γαλβανική διάβρωση εμφανίζεται όταν δύο μέταλλα βρίσκονται σε επαφή με τον ίδιο ηλεκτρολύτη. Το πιο ενεργό μέταλλο αποτελεί την άνοδο (οξειδωση) και το λιγότερο ενεργό την κάθοδο (αναγωγή). Το αλουμίνιο είναι περισσότερο ενεργό σε σχέση με τα περισσότερα μέταλλα, πλην του μαγνησίου, του ψευδαργύρου και του γαλβανισμένου χάλυβα, επομένως οξειδώνεται πιο εύκολα (Selwyn 2019, 12). Η γαλβανική διάβρωση παρουσιάζεται και στα κράματα του αλουμινίου (Selwyn 2019, 12).

#### *Διάβρωση μεταλλικών ιόντων*

Η επικάλυψη του αλουμινίου με διάλυμα που περιέχει μεταλλικά ιόντα περισσότερο σταθερά από το αλουμίνιο όπως για παράδειγμα ο χαλκός, ο μόλυβδος και ο υδράργυρος, έχει ως συνέπεια την οξείδωση του αλουμινίου, με συνέπεια την αναγωγή και εναπόθεση των μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια του αλουμινίου (Selwyn 2019, 12).

### *Καθοδική διάβρωση*

Η καθοδική διάβρωση συναντάται σε αλκαλικά περιβάλλοντα (υψηλό pH) στα οποία διαλύεται το προστατευτικό στρώμα οξειδίου του αλουμινίου (Selwyn 2019, 13).

### *Νηματοειδής διάβρωση*

Η νηματοειδής διάβρωση προκύπτει όταν το αλουμίνιο διαβρώνεται κάτω από το χρωματικό στρώμα. Η διάβρωση ξεκινά από τις ατέλειες του χρωματικού στρώματος π.χ. ρηγματώσεις και συνεχίζει στο υποκείμενο μέταλλο, καθώς το οξυγόνο και η υγρασία διέρχονται μέσω των ατελειών (Selwyn 2019, 19). Τα λευκά προϊόντα διάβρωσης του αλουμινίου προκαλούν περαιτέρω ρηγμάτωση της υπερκείμενης προστατευτικής επίστρωσης (Selwyn 2019, 19). Επιπρόσθετα, τυχόν υπολείμματα των χημικών που χρησιμοποιήθηκαν για την ανοδίωση ενδέχεται να συμβάλλουν στη διάβρωση (Selwyn 2004, 50). Η νηματοειδής διάβρωση αναπτύσσεται σε όλα τα είδη χρωμάτων και δεν εξαρτάται από τη μέθοδο εφαρμογής. Τείνει να είναι πιο συχνή σε αδρές επιφάνειες ή σε επιφάνειες χωρίς προετοιμασία ή όταν υπήρχε επιμόλυνση πριν την εφαρμογή του χρωματικού στρώματος (Selwyn 2019, 19). Συνήθως σχηματίζεται όταν το αλουμίνιο βρίσκεται εκτεθειμένο σε περιβάλλον με υψηλή σχετική υγρασία (70 – 95 %), σε παραθαλάσσιες ή τροπικές περιοχές ή σε έντονα ρυπασμένη ατμόσφαιρα (Selwyn 2019, 19).

### *Διάβρωση της δομής*

Σχετίζεται με τη διάβρωση που αφορά στη φυσική ακεραιότητα του υλικού. Εμφανίζεται με τη μορφή περικρυσταλλικής διάβρωσης, απολέπισης του υλικού και ρηγματώσεων ή άλλων μορφών μηχανικής καταπόνησης (Selwyn 2019, 14).

## **2.3 Χρωματικά στρώματα**

Στο κεφάλαιο αυτό αναφέρονται τα στοιχεία τεχνολογίας των συστατικών που συνθέτουν τα σύγχρονα χρωματικά στρώματα. Ειδικότερα, παρατίθενται πληροφορίες σχετικά με τις χρωστικές, τα μέσα πλήρωσης και τα συνδετικά μέσω των σύγχρονων χρωμάτων. Στη συνέχεια, αναφέρονται οι κυριότεροι παράγοντες και μορφές φθοράς των σύγχρονων μέσων ζωγραφικής.

### **2.3.1 Στοιχεία τεχνολογίας**

Τα χρώματα αποτελούνται κατά βάση από τη διασπορά των χρωστικών σε ένα συνδετικό μέσο (Reich

2019, 286). Ειδικότερα, τα σύγχρονα χρώματα αποτελούν ένα περίπλοκο μείγμα: συνδετικών μέσων (30 %), διαλυτών (25 %), υλικών πλήρωσης (10 %), χρωστικών (22 %), (πρόσθετων 3 %) και νερού (10 %). Τα πρόσθετα διακρίνονται σε: αντι-οξειδωτικά, μέσα πυκνώσης, γαλακτωματοποιητές, απορροφητές υπεριώδους ακτινοβολίας, μέσα ξήρανσης, μυκητοκτόνα κ.ά (Duce et al. 2014, 215)

### **Χρωστικές**

Στη διάρκεια του χρόνου έχουν χρησιμοποιηθεί διαφόρων ειδών χρωστικές που παρέχουν χρώμα και αδιαφάνεια στα υμένια. Πρόκειται για αδιάλυτα λεπτόκοκκα σωματίδια μεγέθους 0.2-20 μm σε διάμετρο (Learner 2005, 24). Οι χρωστικές διακρίνονται στις εξής κατηγορίες: α) φυσικές και τεχνητές ορυκτές χρωστικές και β) φυσικές και τεχνητές οργανικές χρωστικές (Mayer 1970, 34). Οι φυσικές οργανικές χρωστικές ή αλλιώς βαφές προέρχονται από ζωικές ή φυτικές πηγές και είναι διαλυτές στο νερό, σε αντίθεση με τις χρωστικές (Gürses et al. 2016, 13). Ανάμεσά τους ξεχωρίζει το ίντιγκο, η πορφύρα, η κοχενίλη κ.ά. (Mayer 1970, 34). Έχει διαπιστωθεί πως οι χρωστικές είναι πιο φωτοανθεκτικές σε σχέση με τις βαφές (Selwyn 2019, 18). Οι συνθετικές οργανικές χρωστικές διακρίνονται σε: φθαλοκυανίνες, αρυλίδια (arylide και diarylide yellow), ναθφόλες (B-naphthol, naphthols red), κιννακρινόνες, βενζιμιδαζολόνες, πυραζολόνες, περυλένια και περινόνες, χρωστικές ισοϊνδολινόνης και ισοϊνδολίνης, χρωστικές τριαρυλοκαρβονίου, χρωστικές δικετοπυρρολο-πυρρόλης κ.ά (Lomax and Learner 2006, 110).

Οι φυσικές ορυκτές χρωστικές είναι οξειδία, σουλφίδια, πυριτικά άλατα, ανθρακικά άλατα και θειικά άλατα μετάλλων (Reich 2019, 288). Παραδείγματα τέτοιων χρωστικών είναι ο αζουρίτης  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , ο μαλαχίτης  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , αιματίτης  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , η κιννάβαρη  $\text{HgS}$  κ.ά. (Reich 2019, 289).

Σημαντικές συνθετικές ορυκτές χρωστικές είναι το πρωσσικό μπλε  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , το σουλτραμαριν μπλε  $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$ , το μπλε κοβαλτίου  $\text{CoO}$ , το πράσινο κοβαλτίου  $\text{CoO}$  και  $2\text{ZnO}$ , το κίτρινο κοβαλτίου  $\text{K}_3\text{CO}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , λευκό του ψευδαργύρου  $\text{ZnO}/\text{ZnS}$ , το κίτρινο της Ινδίας  $(\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_{11}\text{Mg} \cdot 5\text{H}_2\text{O})$  κ.ά. (Barnett, Miller and Pearce 2006, 449-450).

### **Υλικά πλήρωσης**

Τα μέσα πλήρωσης (fillers/extenders) προστίθενται με σκοπό την απόκτηση της επιθυμητής υφής ή των απαραίτητων ρεολογικών ιδιοτήτων και κυρίως για τη μείωση του κόστους. Προσδίδουν επίσης αδιαφάνεια στα χρώματα. Συνήθη υλικά πλήρωσης είναι: το ανθρακικό ασβέστιο, το ανθρακικό μαγνήσιο, το ενυδατωμένο θειικό αργίλιο (καολίνης), το θειικό βάριο, το ενυδατωμένο θειικό ασβέστιο (γύψος), το ενυδατωμένο πυριτικό μαγνήσιο (τάλκης) και το διοξείδιο του πυριτίου (Learner 2005, 27).

## Συνδεδετικά μέσα

Τα συνδεδετικά μέσα προέρχονται είτε από ζωικές και φυτικές πηγές είτε πρόκειται για συνθετικά υλικά.

Τα συνηθέστερα συνδεδετικά μέσα που χρησιμοποιούνται στα συνθετικά χρώματα διακρίνονται σε τέσσερις κύριες κατηγορίες: ακρυλικά, αλκυδικά, οξικού πολυβινυλίου και νιτροκυτταρίνης (Learner 2000, 96), ενώ δευτερευόντως χρησιμοποιούνται ρητίνες πολυουρεθάνης και σιλικόνης, εποξειδικές ρητίνες και γλωριωμένο καουτσούκ (Learner 2005, 1). Η μεγάλη ποικιλία των τύπων των συνδεδετικών μέσων θέτει σοβαρά προβλήματα αναφορικά με τη συντήρησή τους, καθώς αντιδρούν διαφορετικά στις επεμβάσεις συντήρησης ή στις περιβαλλοντικές συνθήκες (Learner 2000, 96). Η ταυτοποίηση του συνδεδετικού μέσου αποτελεί σημαντικό στάδιο για την κατανόηση και διάγνωση φθορών των χρωματικών στρωμάτων, για τη συντήρηση αλλά και την επιλογή των κατάλληλων συνθηκών, αποθήκευσης, μεταφοράς, ενώ χρησιμοποιείται ακόμα και σε περιπτώσεις που η αυθεντικότητα είναι υπό αμφισβήτηση (Learner 2005, 5). Για τον προσδιορισμό των υλικών χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές όπως FTIR και GC-MS (Learner 2005, 6). Επιπλέον, η παρουσία των χρωστικών και των πρόσθετων έχει άμεσες επιπτώσεις τόσο στη σταθερότητα του χρώματος όσο και στην απόκρισή τους στις διάφορες επεμβάσεις συντήρησης. Η γνώση των πρόσθετων θα οδηγήσει σε καλύτερη κατανόηση των ιδιοτήτων των χρωμάτων (Learner 2000, 96).

Οι αλκυδικές ρητίνες αποτελούν τις πρώτες συνθετικές ρητίνες που χρησιμοποιήθηκαν ως συνδεδετικό μέσο στα χρώματα και ως επικαλυπτικό υλικό (βερνίκια) το 1927 (Learner 2005, 17). Ανήκουν στην κατηγορία των πολυεστέρων (θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή). Ειδικότερα, αποτελούνται από δύο βασικά συστατικά, μία πολυυδρική αλκοόλη (ή πολυόλη) και ένα πολυβασικό καρβοξυλικό οξύ (Learner 2005, 18; Learner 2000, 99). Τυπικά, ως πολυόλη χρησιμοποιείται η γλυκερόλη και η πενταερυθριτόλη, ενώ λιγότερα συχνά χρησιμοποιείται η σορβιτόλη (Learner 2005, 18). Το συνηθέστερο πολυβασικό οξύ στις αλκυδικές ρητίνες είναι το διβασικό οξύ φθαλικού ανυδρίτη (ορθοφθαλικό οξύ). Άλλα οξέα που έχουν βρεθεί είναι το ισοφθαλικό, το τερεφθαλικό, το μηλεϊνικό και το φουμαρικό. Τα αλκυδικά περιέχουν επίσης ένα μονοβασικό λιπαρό οξύ που μειώνει αισθητά τον βαθμό των σταυροδεσμών, συνήθως ένα ξηραίνόμενο έλαιο, όπως για παράδειγμα το λινέλαιο και το σογιέλαιο (Learner 2005, 18-19). Οι ιδιότητες ξήρανσης του λινελαίου είναι αρκετά καλύτερες από αυτές του σογιελαίου, αν και το λινέλαιο παρουσιάζει μεγαλύτερη τάση για κιτρίνισμα (Learner 2005, 19). Το καρθαμέλαιο (έλαιο κνήκου) παρουσιάζει καλή αντίσταση στο κιτρίνισμα, αλλά δε χρησιμοποιείται συχνά λόγω κόστους. Άλλα έλαια που χρησιμοποιούνται είναι το ηλιέλαιο, το αφυδατωμένο καστορέλαιο κ.ά. (Learner 2005, 1; Learner 2000, 100). Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα των αλκυδικών χρωμάτων είναι ο μεγάλος αριθμός διαφορετικών τύπων. Οι διάφορες

κατηγορίες ταξινομούνται με βάση το μήκος ελαίου (oil strength) το οποίο καθορίζει τις ιδιότητες εργασιμότητας και τη διαλυτότητα του χρώματος. Διακρίνονται σε κοντό, μεσαίο ή μακρύ έλαιο (Learner 2005, 18; Learner 2000,99). Στη τελευταία κατηγορία η περιεκτικότητα σε έλαιο είναι πάνω από 60 % κ.β. και μπορούν να αραιωθούν σε αλειφατικούς υδρογονάνθρακες π.χ. mineral spirits. Αντιθέτως, στη πρώτη κατηγορία η περιεκτικότητα σε λάδι είναι λιγότερο από 40 % κ.β. και αραιώνονται σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες (Learner 2005, 19; Learner 2000, 99). Ο μηχανισμός ξήρανσης των αλκυδικών είναι παρόμοιος με αυτών των ελαιοχρωμάτων (αν και στεγνώνουν γρηγορότερα) και βασίζεται σε (οξειδωτικές) αντιδράσεις πολυμερισμού, ώστε να ληφθεί ένα αδιάλυτο αλκυδικό υμένιο με σταυροδεσμούς. Δεδομένου ότι ο πολυεστέρας περιέχει ήδη αρκετούς σταυροδεσμούς, απαιτούνται λιγότερες αντιδράσεις οξείδωσης ώστε να στεγνώσει το υμένιο (Learner 2005, 20; Learner 2000, 100). Λόγω της ταχείας ξήρανσης και της αντοχής τους, τα αλκυδικά αντικατέστησαν διάφορα ξηραίνόμενα έλαια και τις φυσικές ρητίνες (Learner 2005, 18). Ο σχετικός ρυθμός ξήρανσης καθορίζεται από τον βαθμό ακορεστότητας κατά μήκος των (μονοβασικών) αλυσίδων λιπαρών οξέων (Learner 2005, 20). Οι αλκυδικές ρητίνες συχνά συμπολυμερίζονται με στυρένιο ή βινυλοτολουόλιο, αυξάνοντας τη ταχύτητα ξήρανσης και τη σκληρότητα του υμενίου και προσδίδοντας ευκαμψία και αντοχή στους διαλύτες (Καραγιαννίδης 2009, 260; Learner 2005, 19).

Το 1936 εμφανίστηκαν οι ακρυλικές ρητίνες διαλύματος των οποίων η χρήση εκτοξεύθηκε μετά τον 2ο Παγκόσμιο Πόλεμο, κυρίως ως υδατοχρώματα διασποράς. Η ανάπτυξη των διασπορών προκάλεσε επανάσταση στη βιομηχανία των χρωμάτων, καθώς το νερό αποτελούσε πλέον το βασικό μέσο ανάμειξης των συστατικών και έτσι τα χρώματα ήταν περισσότερο ασφαλή, σε αντίθεση με αυτά που διαλύονταν σε οργανικούς διαλύτες (Learner 2005, 2). Ο όρος ακρυλικά περιλαμβάνει μία ευρεία ποικιλία ομοπολυμερών και συμπολυμερών που βασίζονται στους εστέρες ακρυλικού και μεθακρυλικού οξέος (Learner 2000, 97). Συχνά τα ακρυλικά συμπολυμερίζονται με το στυρένιο (Learner 2000, 97).

Όλα τα ακρυλικά χρώματα χαρακτηρίζονται από ταχύ ρυθμό ξήρανσης, ωστόσο οι δύο κατηγορίες ακρυλικών παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, στα χρώματα διασποράς η αραιώση πραγματοποιείται με το νερό και η ξήρανση προκύπτει από τη συνένωση των σφαιριδίων πολυμερών κατά την εξάτμιση του νερού. Όταν στεγνώσουν παραμένουν αδιάλυτα ακόμα και σε οργανικούς διαλύτες, γεγονός που μπορεί να υποδηλώνει το σχηματισμό σταυροδεσμών. Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί πως η χρήση οργανικών διαλυτών ακόμα και του νερού οδηγεί στη διόγκωση των χρωμάτων. Ως εκ τούτου, είναι περισσότερο επιρρεπή στην αφαίρεση του χρώματος κατά το καθαρισμό της επιφάνειας. Αντιθέτως, τα ακρυλικά διαλυμάτων στεγνώνουν με την εξάτμιση του διαλύτη και επομένως μπορούν να διαλυτοποιηθούν εκ νέου (Learner 2000, 97).

Τα χρώματα νιτροκυτταρίνης (πυροξυλίνη) αν και αναπτύχθηκαν γύρω στο 1875, έγιναν περισσότερο δημοφιλή μετά το 1920 (Learner 2000, 101). Αποτελούν χρώματα διαλύματος που διαλύονται σε εστέρες, αλκοόλες, κετόνες ή αιθέρες γλυκόλης. Μπορούν να διαλυτοποιηθούν ξανά στους ίδιους διαλύτες αλλά παραμένουν αδιάλυτα σε αλειφατικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες (Learner 2005, 22; Learner 2000, 101). Η χρήση τους σήμερα περιορίζεται σε spray-paints, ενώ σχεδόν πάντα προστίθενται σε όλα τα συνθετικά συνδετικά μέσα (Learner 2000, 101). Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως συνδετικό μέσο, η νιτροκυτταρίνη απαιτεί τροποποίηση ορισμένων ιδιοτήτων της (στιλπνότητα, πρόσφυση και σκληρότητα), συχνά με τη προσθήκη μίας δεύτερης ρητίνης π.χ. αλκυδικής και τη προσθήκη πλαστικοποιητή (διβουτυλο-φθαλικός εστέρας και διοκτυλο-φθαλικός εστέρας) που προσδίδει ελαστικότητα στο υμένιο, αντίσταση στο φως, στο κρύο, στη ζέση και στις απότομες αλλαγές της θερμοκρασίας (Learner 2005, 22; Learner 2000, 101).

Τα χρώματα, οι λάκες και τα βερνίκια εφαρμόζονται με πινέλο, με ψεκασμό ή ηλεκτροστατικές μεθόδους (Selwyn 2019, 19).

### 2.3.2 Διάβρωση

Οι μη ελεγχόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες (θερμοκρασία, υγρασία, ακτινοβολία, ρύποι κ.ά.) οδηγούν στη φυσική και χημική διάβρωση των συνθετικών πολυμερών (Cakić et al. 2012, 401; Favaro et al. 2006, 3084). Ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες φθοράς στα συνθετικά χρώματα είναι η ακτινοβολία (κυρίως η UV-B), η οποία παρουσία οξυγόνου προκαλεί φωτοξείδωση, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ρηγματώσεων, τον αποχρωματισμό, τη μείωση της στιλπνότητας, την κιμωλίαση, την ευθραυστότητα, τη μείωση της διαλυτότητας κ.ά. (Anghelone et al., 2017, 13; Pintus, Wei and Schreiner 2016, 950). Οι αντιδράσεις φωτο-οξείδωσης επιταχύνονται παρουσία υψηλής θερμοκρασίας, σχετικής υγρασίας και ατμοσφαιρικών ρύπων (Lazzari and Chiantore 2001, 17). Επιπλέον, τα διάφορα επιμέρους συστατικά (συνδετικό μέσο, χρωστικές, πρόσθετα) επηρεάζουν το καθένα από αυτά θετικά ή αρνητικά τη σταθερότητα του χρώματος (Pintus, Wei and Schreiner 2016, 950).

Ορισμένα προβλήματα που τίθενται όσον αφορά στη συντήρηση των αλκυδικών χρωμάτων είναι: η γήρανση του υμενίου που εξαρτάται άμεσα από τις χρωστικές, η μετακίνηση (migration) των λιπαρών οξέων και πιθανώς άλλων πρόσθετων που εξαρτάται από τη σχετική υγρασία και τη θερμοκρασία με

αποτέλεσμα το φαινόμενο “bloomiing” (θάμπωμα), η ακαμψία, η ρηγμάτωση των υμενίων και το γρήγορο κιτρίνισμα ή τη χρωματική αλλοίωση (darkening) (Ploeger and Chantioire 2012, 91). Τα αλκυδικά χρώματα, λόγω μεγαλύτερης σκληρότητας, είναι περισσότερο επιρρεπή στη ρηγμάτωση (Learner 2000, 100), ενώ τα ακρυλικά είναι περισσότερο πορώδη που σε συνδυασμό με τη χαμηλή Tg, προσελκύουν τη συσσώρευση επικαθίσεων (Learner 2000, 97).

## **2.4 Συντήρηση επιζωγραφισμένων μετάλλων (μελέτες περιπτώσεων)**

Όπως έχει αναφερθεί ήδη, επικάλυψη των μετάλλων με κάποιο χρωματικό στρώμα ή βερνίκι προσφέρει ορισμένη προστασία, ωστόσο δεν αποτελεί πρόσκομμα για την είσοδο του οξυγόνου και της υγρασίας (Selwyn 2004, 105).

Η διάβρωση των επιζωγραφισμένων μεταλλικών αντικειμένων αποτελεί ένα συχνό πρόβλημα που σχετίζεται με διάφορους παράγοντες, όπως για παράδειγμα τις μη ελεγχόμενες θερμοϋγρομετρικές συνθήκες, τους ρύπους, τις προηγούμενες επεμβάσεις συντήρησης κ.ά. (Gordon et al., 2019). Ο σχηματισμός των προϊόντων διάβρωσης των μετάλλων μπορεί να προκαλέσει κηλίδες στο ζωγραφικό στρώμα, επηρεάζοντας έτσι τη γενικότερη αισθητική του αντικειμένου. Επιπλέον, τα ογκώδη προϊόντα διάβρωσης προκαλούν τάσεις στο ζωγραφικό στρώμα με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ρηγματώσεων, τη δημιουργία εξάρσεων, την απολέπιση, την αποκόλληση και την απώλεια υλικού από το αντικείμενο (Gordon et al., 2019; Logan 2007b). Σε ορισμένες περιπτώσεις, λόγω της ύπαρξης ακαθαρσιών στην επιφάνεια του μετάλλου δεν υπάρχει καλή πρόσφυση του προστατευτικού υλικού και του προστατευόμενου μετάλλου (Selwyn 2004, 105).

Η συντήρηση των επιζωγραφισμένων μετάλλων αποτελεί μία δύσκολη διαδικασία δεδομένου ότι, ιδανικά, η συντήρηση αποσκοπεί στη διατήρηση τόσο του μετάλλου όσο και των χρωματικών στρωμάτων τα οποία περιέχουν ιστορικές πληροφορίες για το αντικείμενο (Logan 2007; 1987b).

Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει τη διάγνωση των αιτιών φθοράς. Συγκεκριμένα, πρέπει να καθοριστεί εάν η φθορά συνδέεται αυτή καθαυτή με το χρωματικό στρώμα π.χ. μη σταθερότητα του συνδετικού μέσου ή αν έχει προκύψει εξαιτίας της διάβρωσης του μετάλλου. Όσον αφορά στις επεμβάσεις συντήρησης, η σύγχρονη εποχή προστάζει την υιοθέτηση μη τοξικών και επανεργάσιμων υλικών με αντοχή στο πέρασ του χρόνου (Gordon et al., 2019).

Η έρευνα για τη συντήρηση επιζωγραφισμένων μεταλλικών αντικειμένων και ειδικότερα έργων κατασκευασμένα αλουμίνιο είναι αρκετά περιορισμένη. Ορισμένα παραδείγματα αναφορικά με τη συντήρηση τέτοιων έργων παρατίθενται στη συνέχεια.

Το γλυπτό *Three Brushstrokes* του Roy Lichtenstein είναι κατασκευασμένο από αλουμίνιο και φέρει επιμέρους χρωματικά στρώματα (μαύρο, λευκό, κίτρινο, κόκκινο και μπλε). Εξαιτίας της κακής



κατάστασης διατήρησης των χρωματικών στρωμάτων, αποφασίστηκε η ολική αφαίρεσή τους, η εφαρμογή ενός στρώματος προετοιμασίας από αστάρι στην επιφάνεια του αλουμινίου και η αποκατάσταση των χρωματικών στρωμάτων με νέα υλικά (Wolfe 2014, 48).

Η συντήρηση του αεροσκάφους *Concorde 001* (Al-2%Cu-MgNi) που έφερε χρωματικό στρώμα (ακρυλικά και ρητίνες πολυεστέρα), περιλάμβανε την αφαίρεση των επικαλυπτικών στρωμάτων, την αφαίρεση των διαβρωμένων τμημάτων του αλουμινίου με μηχανικά μέσα και τη σταθεροποίηση των προϊόντων διάβρωσης με χρωμικό κάλιο. Μετά την έκπλυση με νερό, ακολούθησε η επίστρωση νέου χρωματικού στρώματος πολυουρεθάνης. Άλλες προσεγγίσεις περιλαμβάνουν τη χρήση: αποξεστικών μέσων ελεγχόμενης έντασης (Deck, Jeryan and Ashby 2019, 154), laser π.χ. στο γλυπτό *Eros* (εικ. 3), χημικών διαλυμάτων όπως για παράδειγμα διάλυμα αμμωνίας-θεικού αμμωνίου (pH 9.6) και διάλυμα κιτρικού οξέος-υδροξειδίου του νατρίου ή ηλεκτρολυτικών μεθόδων σταθεροποίησης (Bailey 2019, 104; Degriigny 2019, 91).



**Εικόνα 3: Το γλυπτό *Eros* (Liverpool)<sup>2</sup>.**

Τέλος, σε περιπτώσεις που η επιφάνεια του αλουμινίου δεν έχει υποστεί ανοδίωση ή δε φέρει κάποιο επικαλυπτικό υλικό έχουν δοκιμαστεί χημικές (καυστικό νάτριο pH 13, φωσφορικό και νιτρικό οξύ pH 1 και φωσφορικό οξύ pH 0.5) και μηχανικές μέθοδοι καθαρισμού όπως για παράδειγμα ανθρακικό ασβέστιο, αλούμινα και καρβίδιο του πυριτίου (Florescu et al. 2019, 2).

---

<sup>2</sup> <https://www.waymarking.com/gallery/image.aspx?f=1&guid=df1b8502-9232-4904-a9a2-0f08474a9ba0>

### 3. Τεκμηρίωση αντικειμένου

Στο κεφάλαιο αυτό πραγματοποιείται η τεκμηρίωση του αντικειμένου της πτυχιακής εργασίας. Ειδικότερα, δίνεται η περιγραφή του αντικειμένου και η εκτίμηση της κατάστασης διατήρησής του. Η περιγραφή συμπληρώνεται με φωτογραφική τεκμηρίωση, μικροσκοπική φωτογράφιση και σχεδιαστική αποτύπωση.

#### 3.1 Περιγραφή αντικειμένου

Το αντικείμενο ανήκει στο Εργαστήριο Συντήρησης Μεταλλικών Αντικειμένων και δε φέρει κάποιο αριθμό καταγραφής. Πρόκειται για έναν μεταλλικό επιζωγραφισμένο θυρεό (coat of arms) της Χωροφυλακής που φέρει ένθετα, ανάγλυφα, επιζωγραφισμένα, διακοσμητικά στοιχεία από κράμα αλουμινίου (σύνθετο αντικείμενο με ανόργανα και οργανικά υλικά). Η Χωροφυλακή αποτέλεσε το μεγαλύτερο σώμα ασφαλείας της Ελλάδας για μία περίοδο 150 ετών (1833-1983) (Δανούσης 1983, 399). Η Βασιλική Χωροφυλακή, το πρώτο όργανο αστυνόμευσης, συγκροτήθηκε με Βασιλικό Διάταγμα (εικ. 4), λίγο μετά την ίδρυση του ελληνικού κράτους κατά την περίοδο της Αντιβασιλείας του Όθωνα το 1833, ως συμπληρωματικό Σώμα του Στρατού (Dounlis and South, 2016; Κουσουλίνης 2016, 14). Σκοπός της δράσης της ήταν η διαφύλαξη της ασφάλειας, η πρόληψη της διατάραξης της κοινής ησυχίας, η παρεμπόδιση εγκληματικών ενεργειών, η σύλληψη κακοποιών και η γενικότερη μέριμνα για την τήρηση των νόμων στην ελληνική επικράτεια (Κουσουλίνης 2016, 14; Δανούσης 1983, 399). Το Ένοπλο Σώμα Ασφαλείας και Ανωτέρας Κρατικής Αστυνομίας συστάθηκε κατά τα ευρωπαϊκά πρότυπα και ειδικότερα της γαλλικής χωροφυλακής (gendarmarie < gens d'armes = άντρες των όπλων) (Δοκανάρης 1983, 394). Βάσει του Νόμου 2461/1920 «Περί της Αστυνομίας Πόλεων» ιδρύθηκε η Αστυνομία Πόλεων η οποία αναλαμβάνει την άσκηση τοπικής αστυνόμευσης (1925-1929) σε Αθήνα, Πειραιά, Θεσσαλονίκη, Πάτρα και Κέρκυρα και στη συνέχεια γενικής αστυνόμευσης (1930-1940) σε συνδυασμό με τη Χωροφυλακή (Δανούσης 1983, 403). Το 1984 με το Νόμο 1481 «περί Οργανισμού Υπουργείου Δημοσίας Τάξεως», επήλθε η ενοποίηση της Χωροφυλακής με την Αστυνομία Πόλεων σε ενιαίο αστυνομικό σώμα υπό τη σύγχρονη ονομασία Ελληνική Αστυνομία (ΕΛ.ΑΣ.).



**Εικόνα 4: Ιδρυτικό διάταγμα Χωροφυλακής<sup>3</sup>.**

**Εικόνα 5: Φωτογραφία μελών Ελληνικής Βασιλικής Χωροφυλακής<sup>4</sup>.**

Η σιδηρούχα βάση του θυρεού, διαστάσεων 81 cm (μήκος) x 54 cm (πλάτος), είναι ορθογώνιου σχήματος, όπου στο κατώτερο άκρο παρατηρείται οξύληκτη απόληξη, ενώ στο ανώτερο τμήμα διαμορφώνονται τέσσερις γωνιώδεις απολήξεις (εικ. 6). Στο πεδίο του θυρεού παρατηρήθηκε η ύπαρξη στρώματος προετοιμασίας υποκίτρινου χρώματος στη δεξιά πλευρά και γκριζωπού χρώματος στην αριστερή πλευρά (εικ. 10). Επιπλέον, παρατηρήθηκε η ύπαρξη ενός ημιδιαφανούς, στυλπνού, κιτρινωπού υλικού επικάλυψης με μικρό πάχος (εικ. 8) το οποίο διατηρείται στα περιθώρια της βάσης, όπως και στις περιοχές που καλύπτονταν από τα ένθετα διακοσμητικά στοιχεία. Τέλος, διαπιστώθηκε η ύπαρξη ενός ακόμα χρωματικού στρώματος γκρι χρώματος στον κατακόρυφο άξονα που σε ορισμένα σημεία καλύπτεται από το κιτρινωπό υλικό επικάλυψης (εικ. 9).

Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκε η ύπαρξη έντεκα οπών που σχετίζονται με τη σύνδεση των εμβλημάτων στο πεδίο του θυρεού.

Στην πίσω όψη του αντικειμένου (εικ. 7) διακρίνονται δύο σιδερένια σφυρηλατημένα ελάσματα σταυροειδούς διάταξης που πιθανότατα προστέθηκαν για την ανάρτηση/έκθεση του αντικειμένου, ενώ παράλληλα παρατηρήθηκε η ύπαρξη προστατευτικής επίστρωσης μεξ χρώματος.

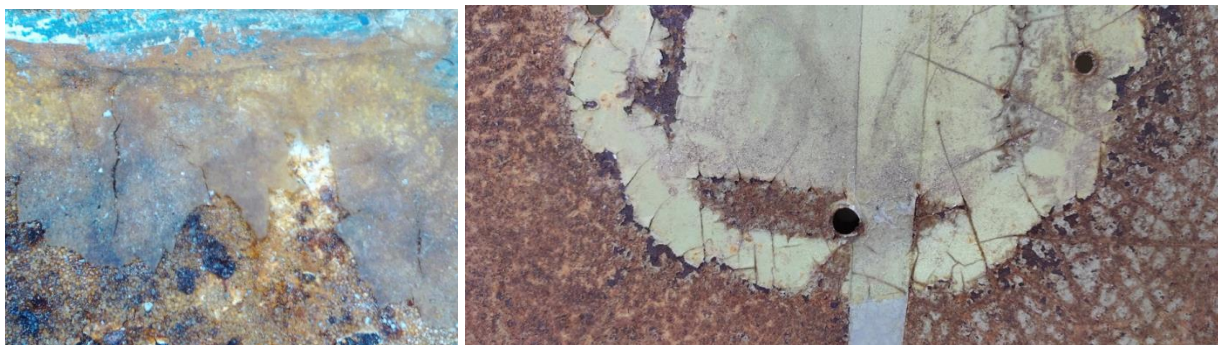
<sup>3</sup> <http://karditsa-police-museum.gr/%CE%B9%CE%B4%CF%81%CF%85%CF%83%CE%B7-%CF%87%CF%89%CF%81%CE%BF%CF%86%CF%85%CE%BB%CE%B1%CE%BA%CE%B7%CF%83/>

<sup>4</sup> <https://kanaliena.gr/ioynios-1833-i-idrysi-tis-chorofylakis/>



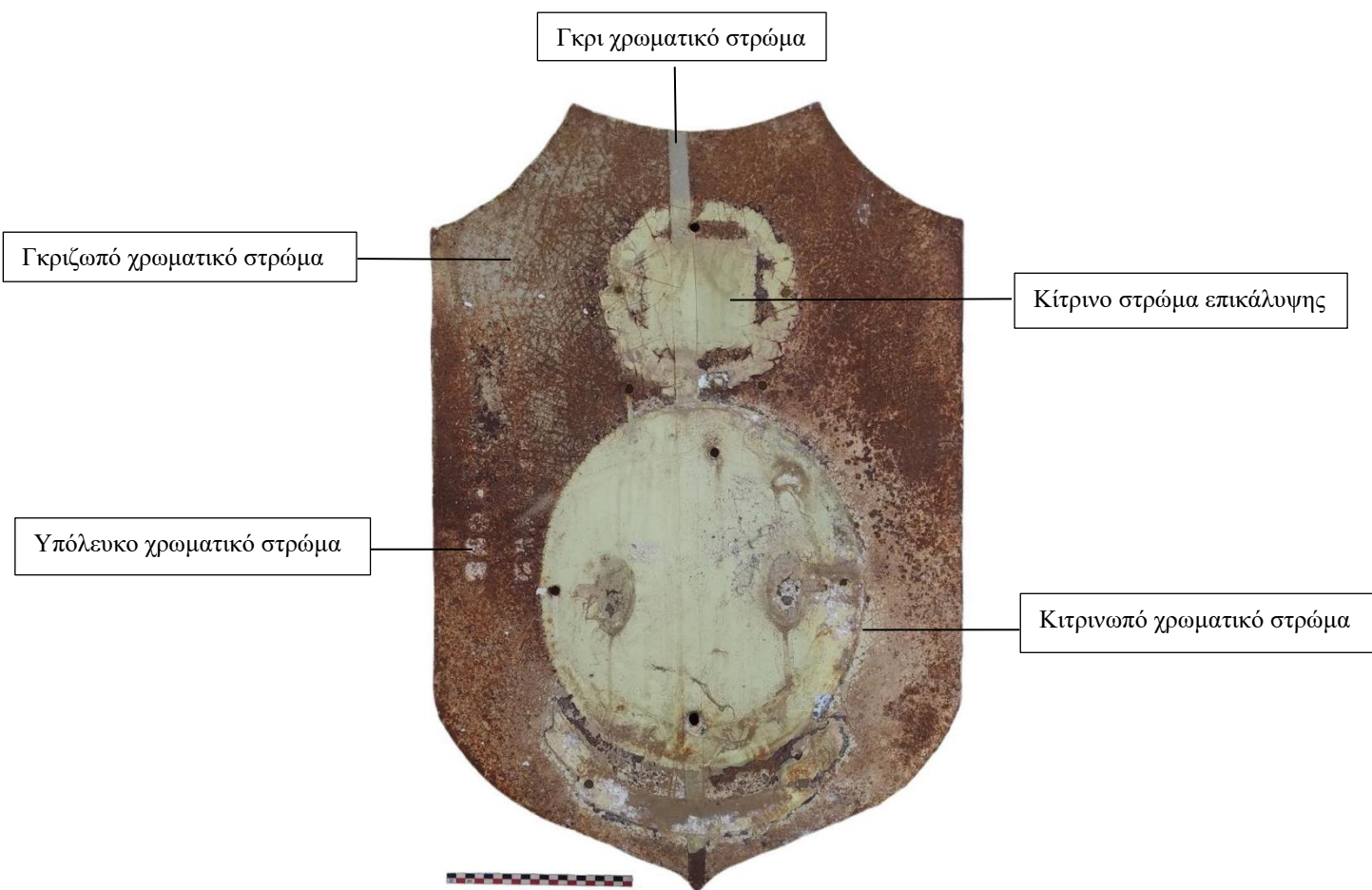
**Εικόνα 6:** Εμπρόσθια όψη αντικειμένου (πριν τις δοκιμές καθαρισμού).

**Εικόνα 7:** Πίσω όψη του αντικειμένου όπου διακρίνονται οι μεταλλικοί σύνδεσμοι σταυροειδούς διάταξης (πριν τις δοκιμές καθαρισμού).



**Εικόνα 8:** Φωτογραφία από το φορητό μικροσκόπιο, όπου διαφαίνεται η στρωματογραφία των προστατευτικών επιστρώσεων.

**Εικόνα 9:** Φωτογραφική τεκμηρίωση στρωματογραφίας χρωματικών στρωμάτων που διακρίνεται η επικάλυψη του γκρι χρωματικού στρώματος από το κιτρινωπό στρώμα.



**Εικόνα 10:** Εμπρόσθια όψη μεταλλικής πινακίδας χωρίς τα διακοσμητικά στοιχεία. Στη φωτογραφία διακρίνεται η στρωματογραφία των επικαλυπτικών υλικών.



**Εικόνα 11:** Σχεδιαστική αποτύπωση της μεταλλικής πινακίδας.

Ο ένθετος διάκοσμος αποτελείται από τρία ξεχωριστά εμβλήματα : 1) το εθνόσημο, 2) τη Βοιωτική ασπίδα και 3) μία ταινία με τα στοιχεία του κατόχου.

Τα εθνόσημα ανήκουν στη κατηγορία των οικοσήμων και αποτελούν εμβλήματα τοπικών ή συλλογικών ενοτήτων (Τόμπρος 2006, 244). Η χρήση των εμβλημάτων πιστοποιείται ήδη από την αρχαιότητα (Δανούσης 1990, 10), ενώ τα εμβλήματα με την μορφή των οικοσήμων φαίνεται να εισάγονται στον ελλαδικό χώρο κατά τη διάρκεια της Βυζαντινής Αυτοκρατορίας το 1204 (Τόμπρος 2016, 4).

Το πρώτο άτυπο έμβλημα της Ελληνικής Βασιλικής Χωροφυλακής ήταν ο Ελληνικός θυρεός πάνω στον υπήρχε ένθετο το βασιλικό στέμμα με τη σταυροφόρο σφαίρα της εξουσίας. Στο κάτω μέρος υπήρχε μία ταινία με τα γράμματα Ε.Β.Χ. (εικ. 12). Το 1969 καθιερώθηκε το πρώτο επίσημο έμβλημα της Ελληνικής Χωροφυλακής στο οποίο απεικονιζόταν η Βοιωτική ασπίδα του 6<sup>ου</sup> αιώνα π.Χ., περιβαλλόμενη από έναν γεωμετρικό μαϊάνδρο (εικ 13). Στη περίμετρο της ασπίδας υπήρχαν δώδεκα κεφαλές ήλων και στο κέντρο της ασπίδας ένας έκτυπο Βυζαντινός σταυρός ο οποίος καλύπτεται εν μέρει από ένα έκτυπο κλαδί ελιάς (εικ. 14). Στο πάνω μέρος της ασπίδας υπήρχε το ελληνικό στέμμα. Ο μαϊάνδρος και η Βοιωτική ασπίδα συμβολίζουν την αρχαία Ελλάδα, ο Βυζαντινός σταυρός τη Βυζαντινή Αυτοκρατορία και τέλος το στέμμα τη σύγχρονη Ελλάδα (Δανούσης 1990, 12). Το κλαδί ελιάς συμβολίζει την ειρήνη (Δανούσης 1990, 11).



**Εικόνα 12:** Το πρώτο σήμα της Ελληνικής Βασιλικής Χωροφυλακής<sup>5</sup>.

**Εικόνα 13:** Έμβλημα Ελληνικής Βασιλικής Χωροφυλακής 1833-1964<sup>6</sup>.

**Εικόνα 14:** Έμβλημα Ελληνικής Χωροφυλακής κατά τα έτη 1969-1984<sup>7</sup>.

<sup>5</sup> <http://karditsa-police-museum.gr/%CE%B9%CE%B4%CF%81%CF%85%CF%83%CE%B7-%CF%87%CF%89%CF%81%CE%BF%CF%86%CF%85%CE%BB%CE%B1%CE%BA%CE%B7%CF%83/>

<sup>6</sup> <https://www.efenpress.gr/2018/10/1984.html?m=1>

<sup>7</sup> [https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%95%CE%BB%CE%BB%CE%B7%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CE%AE\\_%CE%A7%CF%89%CF%81%CE%BF%CF%86%CF%85%CE%BB%CE%B1%CE%BA%CE%AE](https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%95%CE%BB%CE%BB%CE%B7%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CE%AE_%CE%A7%CF%89%CF%81%CE%BF%CF%86%CF%85%CE%BB%CE%B1%CE%BA%CE%AE)

Το ανώτερο τμήμα του θυρεού, ως προς τη κατακόρυφη διάταξη, διακοσμείται με το εθνόσημο (11 x 11 cm) μπλε και λευκού χρώματος, το οποίο περιβάλλεται από δύο πράσινα φύλλα δάφνης σε κυκλική διάταξη (στεφάνι) και ένθετους καρπούς δάφνης σε κόκκινο χρώμα (εικ. 15). Το πίσω μέρος (εικ. 16) δε φέρει βαφή, ωστόσο παρατηρήθηκαν υπολείμματα του μπλε χρώματος που πιθανότατα είχε χρησιμοποιηθεί για την επικάλυψη της οπίσθιας όψης του θυρεού. Τέλος, παρατηρήθηκε η ύπαρξη δύο οπών που σχετίζονται πιθανότατα με τη σύνδεση του εθνόσημου στη σιδερένια βάση.



**Εικόνα 15:** Εμπρόσθια όψη εθνόσημου που περιβάλλεται από στεφάνι δάφνης (πριν τις δοκιμές καθαρισμού).

**Εικόνα 16:** Πίσω όψη εθνόσημου (πριν τις δοκιμές καθαρισμού).



**Εικόνα 17:** Εθνόσημο μετά τη πτώση της δικτατορίας (1974) (Δανούσης 1990, 10).

Μετά τη πτώση της δικτατορίας (1974), η Ελληνική Δημοκρατία καθιέρωσε ως έμβλημά της το εθνόσημο μέσα σε κλαδιά δάφνης (εικ. 17) (Δανούσης 1990, 11). Τα χρώματα - λευκό και κυανό - συμβολίζουν τον ελληνικό ουρανό και το ελληνικό κύμα, ενώ τα κλαδιά δάφνης συμβολίζουν τη νίκη (Δανούσης 1990, 10-11). Λόγω της ύπαρξης του συγκεκριμένου εθνόσημου, κρίνεται πως ο θυρεός χρονολογείται μετά το 1974, καθώς τη περίοδο της δικτατορίας το εθνόσημο απεικόνιζε τον

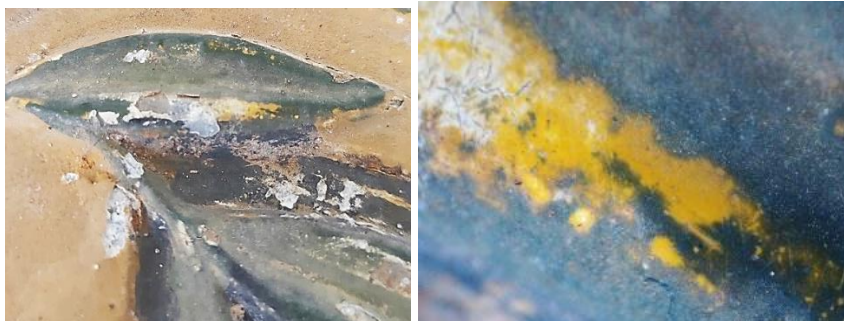
αναγεννώμενο φοίνικα.

Στο κέντρο του αντικειμένου διακρίνεται το τυπικό έμβλημα της Χωροφυλακής, η Βοιωτική ασπίδα (εικ. 18), γκρι χρώματος και διαστάσεων 26 x 20 cm. Μέρος της ασπίδας καλύπτεται από έναν έκτυπο Βυζαντινό σταυρό κίτρινου χρώματος και ένα έκτυπο κλαδί ελιάς πράσινου χρώματος. Η ασπίδα περιβάλλεται από έναν κυκλικό διάκοσμο (33.5 x 38 cm) γκρι χρώματος με 12 κεφαλές ήλων. Με τη χρήση μεγεθυντικού φακού διαπιστώθηκε πως για τα πράσινα κλαδιά ελιάς όπως και για τα γκρι στοιχεία της ασπίδας είχε χρησιμοποιηθεί πρωτίστως κίτρινο χρώμα (εικ. 20-21). Η σύνθεση περιβάλλεται από έναν γεωμετρικό μαϊάνδρο μπλε και λευκού πάχους 3.5 cm, όπου παρατηρήθηκε πως ως βάση χρώματος είχε χρησιμοποιηθεί το λευκό χρώμα και πάνω σε αυτό προστέθηκε αργότερο το μπλε χρώμα. Η οπίσθια όψη δε φέρει κάποιου είδους προετοιμασία ή βαφή (εικ. 19).



**Εικόνα 18:** Εμπρόσθια όψη βοιωτικής ασπίδας (πριν τις δοκιμές καθαρισμού).

**Εικόνα 19:** Πίσω όψη βοιωτικής ασπίδας (πριν τις δοκιμές καθαρισμού).



**Εικόνα 20:** Φωτογραφική τεκμηρίωση ύπαρξης κίτρινου χρώματος κάτω από το πράσινο της ελιάς.

**Εικόνα 21:** Λεπτομέρεια πράσινων κλαδιών ελιάς όπου διαπιστώνεται η ύπαρξη υποστρώματος κίτρινου χρώματος.



Το κατώτερο τμήμα διακοσμείται με μία ταινία μπλε χρώματος (31 cm μήκος και περίπου 0.5 cm πάχος) αναδιπλωμένη στα άκρα της. Στο κέντρο της ταινίας, υπάρχει η επιγραφή “ΧΩΡΟΦΥΛΑΚΗ”, πιθανότατα με λευκά γράμματα (εικ. 22)

Όσον αφορά στο στρώμα προετοιμασίας των χρωματικών στρωμάτων, αν και διακρίνεται σε ορισμένα σημεία, η ταυτοποίηση του είναι δύσκολη εξαιτίας της ανάπτυξης των προϊόντων διάβρωσης του αλουμινίου.

Η εφαρμογή των χρωματικών στρωμάτων στρώματος πραγματοποιήθηκε πιθανότατα με πινέλο. Τέλος, τα διακοσμητικά στοιχεία ενώνονται με τη βάση μέσω χυτών μεταλλικών συνδέσμων που απολήγουν στην πίσω όψη του αντικειμένου. Σώζονται τρεις πύροι, ένας στη Βοιωτική ασπίδα και δύο στη ταινία της Χωροφυλακής (εικ. 23).



**Εικόνα 22: Εμπρόσθια όψη μπλε ταινίας (πριν τις δοκιμές καθαρισμού).**



**Εικόνα 23: Πίσω όψη μπλε ταινίας (πριν τις δοκιμές καθαρισμού).**

Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα θυρεού με αντίστοιχη διακόσμηση εκτίθεται στο Αστυνομικό Μουσείο του Βόλου (εικ. 24).



Εικόνα 24: Θυρεός Χωροφυλακής που εκτίθεται στο Αστυνομικό Μουσείο Βόλου<sup>8</sup>.

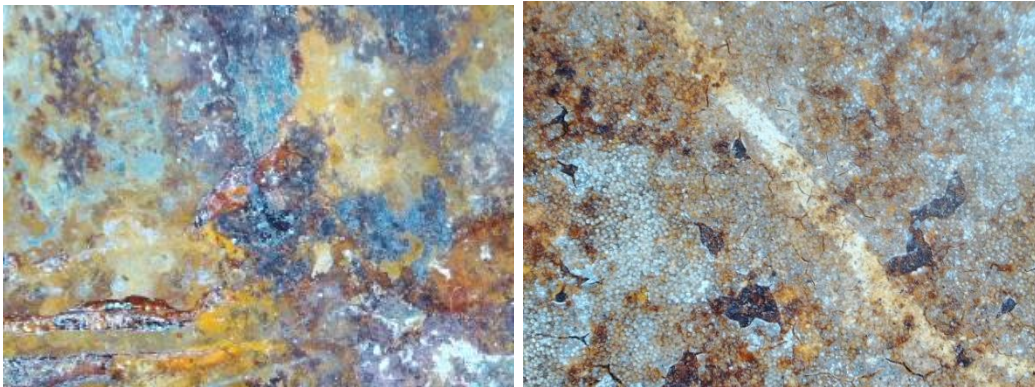
### 3.2 Παθολογία αντικειμένου

Για την μελέτη της παθολογίας πραγματοποιήθηκε μακροσκοπική εξέταση, χρησιμοποιώντας παράλληλα μεγεθυντικό φακό και φορητό ψηφιακό μικροσκόπιο χειρός (MICRODIRECT 1080p HD, CELESTRON<sup>®</sup>). Το φορητό μικροσκόπιο διαθέτει αισθητήρα υψηλής ταχύτητας 3MP και μεγέθυνση ισχύος από 10x έως 220x.

Από την εξέταση του αντικειμένου, διαπιστώθηκε η ύπαρξη περιβαλλοντικών επικαθίσεων και η έντονη διάβρωση της εμπρόσθιας όψης της σιδηρούχας βάσης που καλύπτεται από ένα λεπτό αλλά σχετικά σκληρό στρώμα οξειδίων του σιδήρου πορτοκαλί-καφέ χρώματος που καλύπτουν το υποκίτρινο-λευκό στρώμα προετοιμασίας. Το πιθανό στρώμα προετοιμασίας διατηρείται σε κακή κατάσταση (ευθρυπτότητα, κονιοποίηση, αποκόλληση, απώλεια), ενώ στα σημεία που επικαλύπτεται από το κίτρινο στρώμα επικάλυψης σώζεται σε καλύτερη κατάσταση. Το κίτρινο στρώμα επικάλυψης έχει διασωθεί στα σημεία που προστατευόταν από τα εμβλήματα και στα περιθώρια παρουσιάζοντας

<sup>8</sup> <https://e-thessalia.gr/astynomiko-mousio-volou-pro-ton-pylon-photos/>

τις ίδιες μορφές διάβρωσης που αναφέρθηκαν προηγουμένως, ενώ η γκρι κατακόρυφη ταινία έχει υποστεί τη μικρότερη διάβρωση.

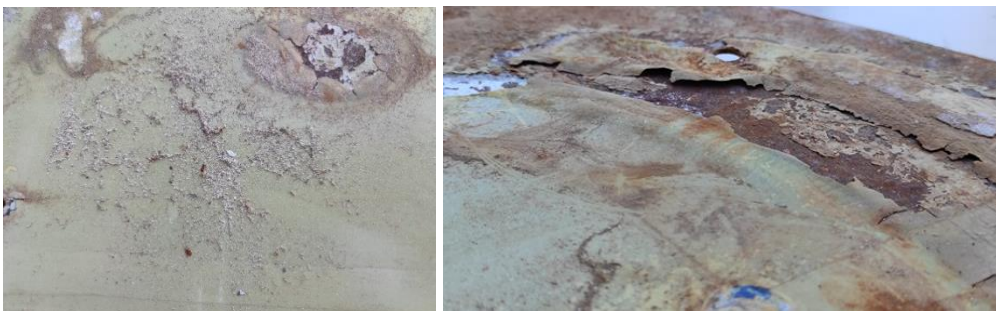


**Εικόνα 25:** Μικροφωτογραφία προϊόντων οξείδωσης στην επιφάνεια της σιδερένιας βάσης.

**Εικόνα 26:** Μικροφωτογραφία διάβρωσης λευκού στρώματος προετοιμασίας σιδερένιας βάσης.



**Εικόνα 27:** Ανάπτυξη προϊόντων οξείδωσης πάνω από το στρώμα προετοιμασίας που χαρακτηρίζεται από εκτενές δίκτυο μικρο-ρηγματώσεων (κρακελάρισμα).



**Εικόνα 28:** Παρουσία επικαθίσεων στην επιφάνεια του κιτρινωπού στρώματος επικάλυψης.

**Εικόνα 29:** Αποκόλληση του κιτρινωπού στρώματα επικάλυψης.



**Εικόνα 30:** Πίσω όψη λευκού στρώματος προετοιμασίας, όπου παρατηρείται έντονο κρακελάρισμα.



**Εικόνα 31:** Ρηγματώσεις και αποκολλήσεις στο κιτρινωπό στρώμα επικάλυψης.



**Εικόνα 32:** Απώλεια χρωματικών στρωμάτων με αποτέλεσμα την έκθεση του υποκείμενου μετάλλου (σίδηρος).



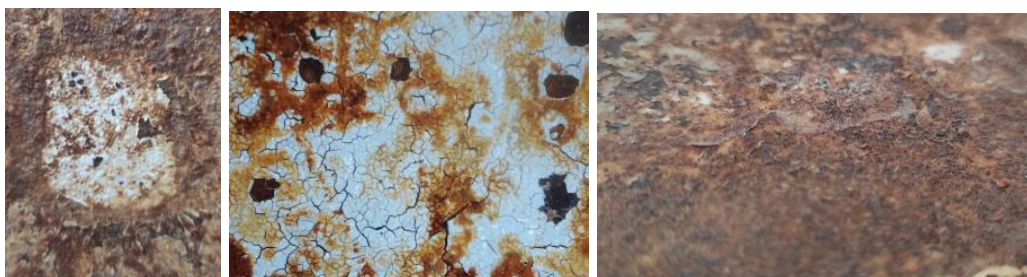
**Εικόνα 33:** Λεκέδες χρώματος στην επιφάνεια της σιδερένιας πινακίδας.

**Εικόνα 34:** Λεκέδες χρώματος στην επιφάνεια της σιδερένιας πινακίδας.

**Εικόνα 35:** Λεκέδες χρώματος στην επιφάνεια της σιδερένιας πινακίδας.

Παράλληλα, διαπιστώθηκε η ύπαρξη κηλίδων διαφορετικών χρωμάτων (μπεζ, κυανό, υποκίτρινο) σε μορφή ενσταλάξεων, πιθανότατα από προηγούμενες επεμβάσεις με φορά από την οπίσθια προς την

εμπρόσθια πλευρά. Επιπλέον, έχουν πραγματοποιηθεί δοκιμές καθαρισμού – άγνωστων τεχνικών και υλικών - και στερέωσης από φοιτήτρια προηγούμενων ετών.



**Εικόνα 36:** Φωτογραφική τεκμηρίωση δοκιμών τετραγώνου καθαρισμού.

**Εικόνα 37:** Φωτογραφική τεκμηρίωση τετραγώνου καθαρισμού με φορητό μικροσκόπιο.

**Εικόνα 38:** Φωτογραφική τεκμηρίωση δοκιμών στερέωσης στρώματος προετοιμασίας.

Η οπίσθια όψη του αντικειμένου παρουσιάζει διάβρωση του χρωματικού στρώματος που περιλαμβάνει: ατμοσφαιρικές επικαθίσεις, αποκολλήσεις, ρηγματώσεις, εξάρσεις, διάβρωση με βελονισμούς, απώλειες, χρωματική αλλοίωση και δυσχρωμίες εξαιτίας της ανάπτυξης οξειδίων του σιδήρου.



**Εικόνα 39:** Πίσω όψη θύρεοú όπου διακρίνεται η ανάπτυξη προϊόντων διάβρωσης του σιδήρου κάτω από το μεζ χρωματικό στρώμα, καθώς και αποκολλήσεις, απώλεια χρωματικού στρώματος και κηλίδες/δυσχρωμίες.



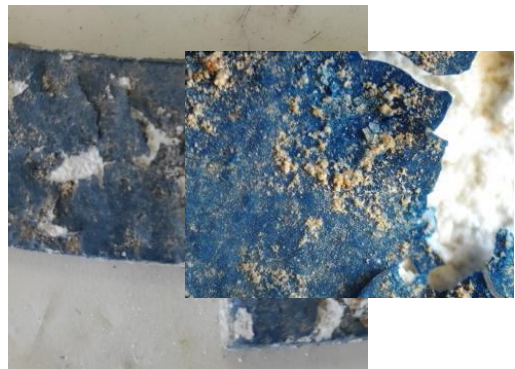
**Εικόνα 40:** Αποκόλληση και ρηγματώσεις μπεζ χρωματικού στρώματος στο πίσω μέρος του θυρεού περιμετρικά μίας οπής.

**Εικόνα 41:** Ανάπτυξη προϊόντων διάβρωσης του σιδήρου κάτω και πάνω από το μπεζ χρωματικό στρώμα, αποκολλήσεις, ρηγματώσεις και απώλεια υλικού.

Όσον αφορά στα διακοσμητικά στοιχεία, διαπιστώθηκε η ύπαρξη λευκών προϊόντων διάβρωσης του αλουμινίου, κονιώδους υφής, που έχουν αναπτυχθεί στη διεπιφάνεια του μετάλλου και των χρωματικών στρωμάτων, καθώς στη πίσω όψη των διακοσμητικών στοιχείων που δεν υπήρχε κάποιο υλικό προστασίας. Στην οπίσθια όψη των εμβλημάτων παρατηρήθηκε πως τα προϊόντα διάβρωσης είχαν αρκετά μεγαλύτερο πάχος με ενσωματωμένους ατμοσφαιρικούς ρύπους και μεγαλύτερη σκληρότητα. Επίσης, παρατηρήθηκε διάβρωση με βελονισμούς. Στις εμπρόσθιες όψεις των εμβλημάτων, παρατηρήθηκε απώλεια του στρώματος προετοιμασίας και των χρωματικών στρωμάτων, όπως επίσης χρωματική αλλοίωση, αποκόλληση, κονιοποίηση, ευθραυστότητα, κρακελάρισμα και παραμόρφωση (κύρτωση) λόγω της αύξησης του όγκου των προϊόντων διάβρωσης του αλουμινίου και ενδεχομένως των ακατάλληλων συνθηκών αποθήκευσης του αντικειμένου. Το στρώμα προετοιμασίας των ζωγραφικών στρωμάτων σώζεται σε σχετικά κακή κατάσταση, όπου διατηρείται. Αξίζει να τονιστεί πως τα χρωματικά στρώματα στο Εθνόσημο διατηρούνται σε πολύ καλύτερη κατάσταση από αυτά των υπόλοιπων εμβλημάτων. Η απώλεια των χρωματικών στρωμάτων έχει ως συνέπεια την άμεση έκθεση των μετάλλων με αποτέλεσμα την περαιτέρω διάβρωσή τους.

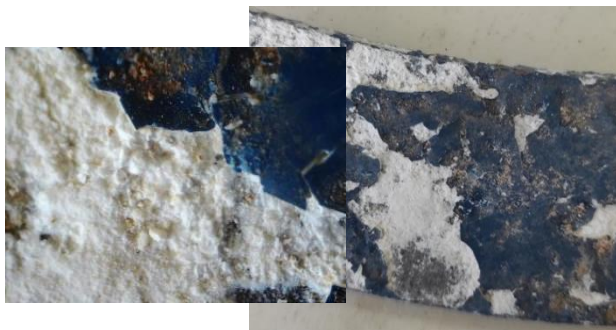


**Εικόνα 42:** Απώλεια χρωματικών στρωμάτων αφήνοντας εκτεθειμένο το μέταλλο (αλουμίνιο).

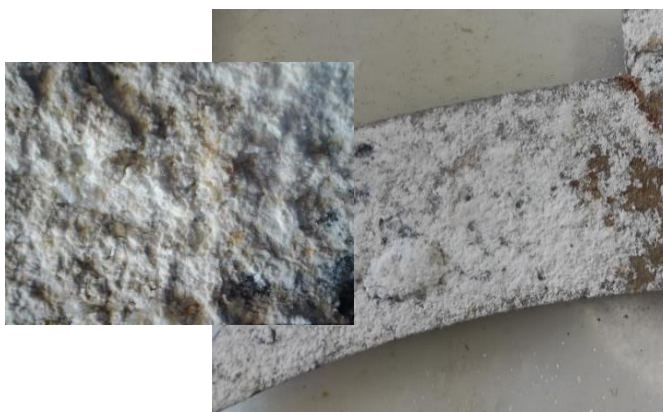


**Εικόνα 43:** Παρουσία επικαθίσεων στο εμπρόσθιο τμήμα της ταινίας της Χωροφυλακής.

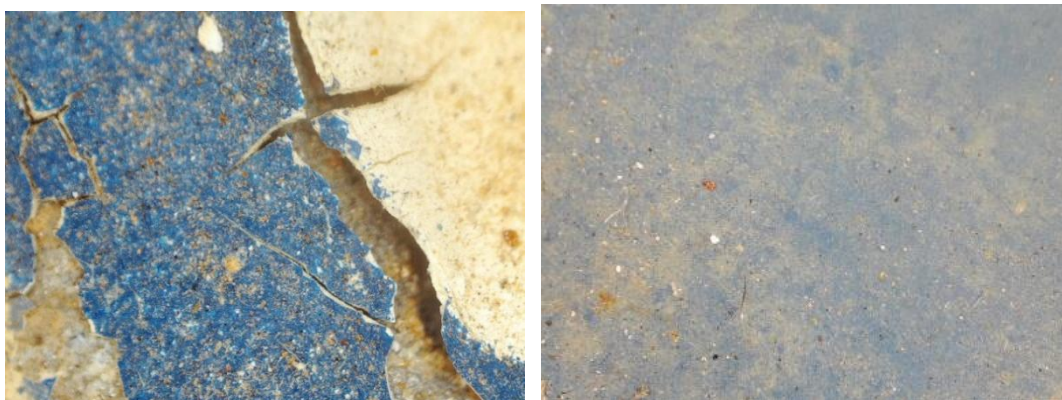
**Εικόνα 44:** Παρουσία επικαθίσεων, αποκόλληση και απώλεια του μπλε χρωματικού στρώματος στη ταινία της Χωροφυλακής.



**Εικόνα 45:** Λευκά προϊόντα διάβρωσης αλουμινίου στην εμπρόσθια όψη της ταινίας Χωροφυλακής.

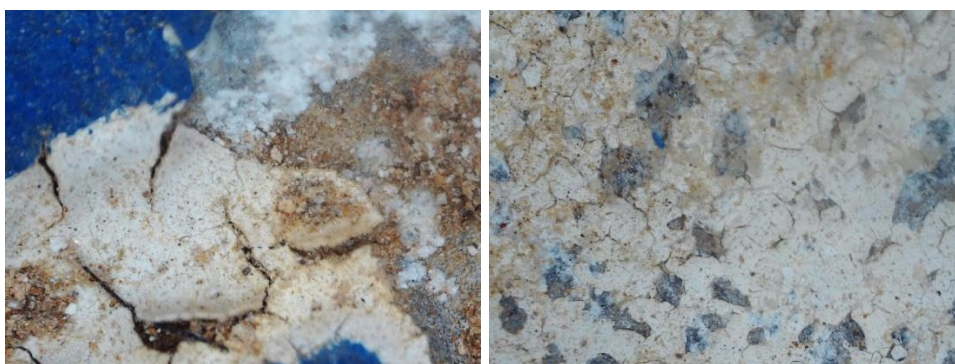


**Εικόνα 46:** Λευκά προϊόντα διάβρωσης αλουμινίου στην οπίσθια όψη της ταινίας Χωροφυλακής.



**Εικόνα 47:** Φωτογραφική τεκμηρίωση ρηγματώσεων στο μπλε του μαιάνδρου.

**Εικόνα 48:** Φωτογραφική τεκμηρίωση κατάστασης διατήρησης μπλε χρωματικού στρώματος στο εθνόσημο.



**Εικόνα 49:** Ρηγματώσεις, αποκόλλήσεις και απώλεια υλικού στο λευκό μαιάνδρου.

**Εικόνα 50:** Φωτογραφική τεκμηρίωση κατάστασης διατήρησης λευκού εθνόσημου.



**Εικόνα 51:** Επικαθίσεις, αποκόλληση, κύρτωση κα απώλεια χρωματικού στρώματος στη Βοιωτική ασπίδα.

**Εικόνα 52:** Επικαθίσεις, και απώλεια χρωματικών στρωμάτων στη Βοιωτική ασπίδα.

Τα ένθετα διακοσμητικά στοιχεία είναι πλέον αποσπώμενα, καθώς οι σύνδεσμοι που τα συγκρατούσαν στη θέση τους έχουν απολεσθεί, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται οξείδωση των τριών εναπομεινάντων μεταλλικών πύρων.



## 4. Μεθοδολογία συντήρησης

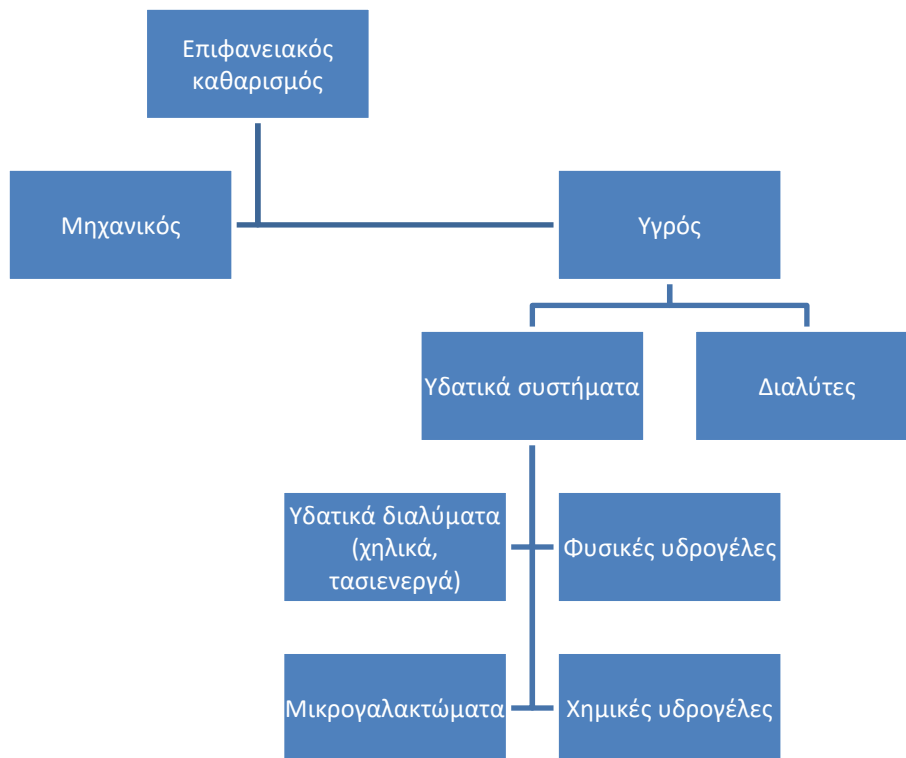
### 4.1. Καθορισμός προβλήματος

Η κύρια αιτία φθοράς στο παρόν σύνθετο αντικείμενο αποτελεί η ανάπτυξη των λευκών προϊόντων διάβρωσης του αλουμινίου στη διεπιφάνεια μεταξύ του μετάλλου και των χρωματικών στρωμάτων, καθώς και η ανάπτυξη των προϊόντων οξείδωσης του σιδήρου πάνω από τα χρωματικά στρώματα. Τα προϊόντα διάβρωσης έχουν προκαλέσει κρακελάρισμα, ρηγματώσεις, παραμόρφωση (κύρτωση), ευθραυστότητα, ευθρυπτότητα, αποκόλληση και απώλεια χρωματικού στρώματος, με αποτέλεσμα την απώλεια συνοχής με τα υποκείμενα μεταλλικά υποστηρίγματα. Παράλληλα, ανιχνεύθηκε η παρουσία περιβαλλοντικών επικαθίσεων τόσο στα χρωματικά στρώματα όσο και στα μεταλλικά στελέχη.

Οι πέντε προτάσεις προληπτικής ή επεμβατικής συντήρησης είναι:

1. Τεκμηρίωση και ψηφιοποίηση του αντικειμένου
2. Προσωρινή στερέωση (facing)
3. Δοκιμές αφαίρεσης των προϊόντων διάβρωσης και των επικαθίσεων και στερέωση των χρωματικών στρωμάτων
4. Προσωρινή αφαίρεση των χρωματικών στρωμάτων με σκοπό τη συντήρηση των μεταλλικών στοιχείων και επανατοποθέτηση
5. Αφαίρεση των χρωματικών στρωμάτων με σκοπό τη συντήρηση των μεταλλικών στελεχών και εφαρμογή νέου χρωματικού στρώματος (αποκατάσταση)

Για εκπαιδευτικούς λόγους αποφασίστηκε η πρόταση 3. Εξαιτίας της έντονης αποκόλλησης των χρωματικών στρωμάτων, η αφαίρεση των ανεπιθύμητων στοιχείων με μηχανικό καθαρισμό κρίθηκε αρκετά επισφαλής. Ταυτόχρονα, η χρήση των διαλυτών σε υγρή μορφή ήταν επίσης απαγορευτική λόγω της διαλυτότητας του συνδετικού μέσου των χρωμάτων, ενώ η χρήση του νερού σε υγρή μορφή θα είχε ως αποτέλεσμα τη διόγκωση των προϊόντων διάβρωσης. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκαν συστήματα πηκτών που παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 6.



## 4.2. Σκοπός και στόχοι

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η προσπάθεια αφαίρεσης των προϊόντων διάβρωσης και η διατήρηση των χρωματικών στρωμάτων κατά το μέγιστο δυνατό, δεδομένου ότι αποτελούν στοιχεία του αντικειμένου.

Οι στόχοι ήταν οι εξής:

- Ο προσδιορισμός των υλικών κατασκευής
- Η κατανόηση της φέρουσας παθολογίας
- Η διερεύνηση διαφόρων υλικών και μεθόδων καθαρισμού για την αφαίρεση των επικαθίσεων από τα χρωματικά στρώματα
- Η διερεύνηση διαφόρων υλικών και μεθόδων καθαρισμού για την αφαίρεση των επικαθίσεων και των προϊόντων διάβρωσης από τα υποκείμενα μέταλλα

## 4.3. Μεθοδολογική προσέγγιση

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η μεθοδολογική προσέγγιση που ακολουθήθηκε για τη δειγματοληψία και τις τεχνικές ανάλυσης των υλικών που συνθέτουν το αντικείμενο, καθώς και την επιλογή των υλικών και των μεθόδων καθαρισμού.

### 4.3.1. Μέθοδοι και υλικά

#### 4.3.1.1. Μέθοδοι ανάλυσης

Προκειμένου να καθοριστεί η μεθοδολογία συντήρησης, απαραίτητη ήταν η εξέταση του αντικειμένου με τεχνικές ανάλυσης, με σκοπό την τεκμηρίωση των υλικών και μεθόδων κατασκευής που συνθέτουν το αντικείμενο και τη διάγνωση της φέρουσας παθολογίας. Η διαδικασία αυτή προηγείται πριν τη λήψη αποφάσεων (decision-making process) για τις επικείμενες επεμβάσεις συντήρησης (Paterakis, 2018). Οι τεχνικές ανάλυσης που επιλέχθηκαν ήταν το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ, η φορητή Φασματοσκοπία ακτίνων Χ (p-XRF), η Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR-FTIR) και η μέτρηση του πάχους του οξειδίου του αλουμινίου.

Δεδομένου ότι ο θυρεός είχε αποτελέσει αντικείμενο προηγούμενης πτυχιακής (Ιωάννα Γιόλλα, 2019), είχε πραγματοποιηθεί μία σειρά από αναλύσεις SEM/EDS και XRF (Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ) στα χρωματικά στρώματα καθώς και σε ορισμένα προϊόντα διάβρωσης. Επομένως, για την αποτροπή περαιτέρω φθοράς του αντικειμένου, πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία μόνο σε όσα χρωματικά στρώματα δεν είχε προηγηθεί ανάλυση ή στις περιπτώσεις που τα αποτελέσματα ήταν ανακριβή. Συνολικά ελήφθησαν δέκα δείγματα (πιν. 4) με τη χρήση νυστεριού, ενώ παράλληλα συλλέχθηκαν ως δείγματα ορισμένα αποκολλημένα τμήματα ζωγραφικών στρωμάτων. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ξεχωριστές συσκευασίες πολυαιθυλενίου, όπου αναγράφηκε ο κωδικός των δειγμάτων και τα λοιπά στοιχεία ταυτότητάς τους. Τέλος, για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων αξιοποιήθηκαν και επεξεργάστηκαν οι παλαιότερες μετρήσεις SEM/EDS της φοιτήτριας Ιωάννας Γιόλλα (2019) (πιν. 5).

**Πίνακας 4: Αριθμός, ονομασία και προσδιορισμός δειγμάτων που ελήφθησαν το 2022.**

A/A	Ονομασία δείγματος	Προσδιορισμός δείγματος	Τεχνικές ανάλυσης
1	COA_1	Λευκό στρώμα προετοιμασίας	ATR-FTIR, SEM/EDS
2	COA_2	Γκρι στρώμα επικάλυψης	ATR-FTIR, SEM/EDS
3	COA_3	Κίτρινο στρώμα επικάλυψης	ATR-FTIR, SEM/EDS
4	COA_4	Μπεζ στρώμα επικάλυψης πίσω όψη	ATR-FTIR
5	COA_5	Μπλε εθνόσημου	ATR-FTIR, SEM/EDS
6	COA_6	Πράσινο δάφνης	ATR-FTIR, SEM/EDS
7	COA_7	Κόκκινο καρπών δάφνης	ATR-FTIR, SEM/EDS
8	COA_8	Μπλε μαιάνδρου	ATR-FTIR, SEM/EDS
9	COA_9	Λευκό μαιάνδρου	ATR-FTIR, SEM/EDS
10	COA_10	Μπλε ζώνης χωροφυλακής	ATR-FTIR

**Πίνακας 5: Αριθμός, ονομασία και προσδιορισμός δειγμάτων που ελήφθησαν το 2019 από την φοιτήτρια Ιωάννα Γιόλλα.**

A/A	Νέα ονομασία δείγματος	Παλαιότερη ονομασία δείγματος	Προσδιορισμός δείγματος	Τεχνικές ανάλυσης
1	COA_11	OM4	Λευκό στρώμα προετοιμασίας	SEM/EDS
2	COA_12	OM3	Κίτρινο στρώμα επικάλυψης	SEM/EDS
3	COA_13	OM2	Μπεζ στρώμα επικάλυψης πίσω όψη	SEM/EDS
5	COA_14	D1	Λευκό εθνόσημου	SEM/EDS
6	COA_15	S3	Πράσινο δάφνης	SEM/EDS
8	COA_16	S7	Μπλε μαϊάνδρου	SEM/EDS
9	COA_17	S2	Κίτρινο σταυρού	SEM/EDS
10	COA_18	S4	Ανοιχτό γκρι ασπίδας	SEM/EDS
11	COA_19	S6	Σκούρο γκρι ασπίδας	SEM/EDS
12	COA_20	S5	Μπλε ζώνης χωροφυλακής	SEM/EDS

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες και επωφελείς τεχνικές ανάλυσης για τον ποιοτικό και ημι-ποσοτικό προσδιορισμό των ανόργανων συστατικά στα έργα τέχνης (Αλεξοπούλου-Αγοράνου και Χρυσουλάκης 1993, 243, 246). Επιτρέπει τη διερεύνηση της μικροδομής της επιφάνειας (τοπογραφία-μορφολογία), ενώ ταυτοχρόνως προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες για τη τεχνολογία κατασκευής, τη διάγνωση φθορών ακόμα και για την πορεία των επεμβάσεων συντήρησης κ.ά. (Moropoulou et al. 2019, 2; Schreiner, Melcher and Uhlir 2007, 738). Επιπλέον, αποτελεί μία χρήσιμη τεχνική για τον προσδιορισμό των χρωστικών και την κατανομή τους στα εκάστοτε χρωματικά στρώματα (Schreiner, Melcher and Uhlir 2007, 739). Για την ανάλυση των δειγμάτων απαιτείται μικρή ποσότητα δείγματος, ενώ οι αναλύσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν σημειακά σε επιφάνεια μόλις  $1\mu\text{m}^2$ . Η μέθοδος έχει μεγάλη ακρίβεια και προσφέρει επαναληψιμότητα (Αλεξοπούλου-Αγοράνου και Χρυσουλάκης 1993, 247). Τέλος, επιτρέπει την ανάλυση στοιχείων με μικρό μοριακό βάρος που δε μπορούν να εντοπιστούν από τα όργανα XRF (Schreiner, Melcher and Uhlir 2007, 742). Η στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (JEOL JSM-6510LV) με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (PENTA FEI/PRECISION X-act), ενώ για την επεξεργασία των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό INCA. Για τις μετρήσεις δεν απαιτήθηκε ειδική προετοιμασία, παρά μόνο επικόλληση σε ειδική βάση με ταινία κολλοειδούς άνθρακα διπλής όψης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας και Μικροανάλυσης υπό την εποπτεία του κ. Καραμπότσου. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν αναφέρονται στον πίνακα 6. Αξίζει να τονιστεί πως οι ατμοσφαιρικές επικαθίσεις όπως και τα προϊόντων διάβρωσης ενδέχεται να αλλοιώνουν το αποτέλεσμα των αναλύσεων.

### Πίνακας 6: Παράμετροι SEM/EDS

Accelerated Energy	20 keV
Working Distance	15 ± 1 mm
Spot Size	32
Vacuum Mode	High vacuum



**Εικόνα 53: Φωτογραφία δειγμάτων για τις αναλύσεις SEM/EDS.**

Η μέθοδος XRF βασίζεται στην αλληλεπίδραση της δέσμης των ηλεκτρονίων και των ακτίνων X με την ύλη του δείγματος (Shackley 2011, 16). Χρησιμοποιείται για τη ποιοτική και ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση των υλικών (Charola and Koestler 2006, 17). Ένα από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου p-XRF είναι ότι μπορεί να πραγματοποιηθεί απευθείας στο αντικείμενο χωρίς δειγματοληψία (Charola and Koestler 2006, 17). Όταν κρίνεται αναγκαία η δειγματοληψία, τα δείγματα δεν υφίστανται κάποιου είδους αλλοίωση μετά την έκθεσή τους σε ακτινοβολία X-ray. Επομένως, μπορούν να αποθηκευτούν είτε για την επανάληψη της διαδικασίας είτε για περαιτέρω αναλύσεις με τη χρήση άλλων μεθόδων (Shackley 2011, 8). Επιπλέον, η ικανότητα της ακτινοβολίας X να διεισδύει σε βάθος έχει ως αποτέλεσμα την παροχή πληροφοριών από διαφορετικά στρώματα. (Charola and Koestler 2006, 17). Ένα ακόμα σημαντικό πλεονέκτημα είναι ότι η ανάλυση προϋποθέτει ελάχιστη ή και καθόλου προετοιμασία (Shackley 2011, 8), ενώ οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε λίγα λεπτά (Shackley 2011, 9). Στα μειονεκτήματα της μεθόδου περιλαμβάνονται οι ελάχιστες απαιτούμενες διαστάσεις των δειγμάτων τα οποία πρέπει να είναι μεγαλύτερα από 10 mm στη μικρότερη διάσταση τους και > 2 mm σε πάχος (Shackley 2011, 9). Στα μειονεκτήματα της μεθόδου αποτελεί η ανίχνευση στοιχείων με μεγαλύτερο μοριακό βάρος (Charola and Koestler 2006, 17), καθώς δε μπορούν να δοθούν πληροφορίες για στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό ή για εκείνα που έχουν χαμηλές

συγκεντρώσεις π.χ. ιχνοστοιχεία (Shackey 2011, 10). Οι επιτόπιες μετρήσεις p-XRF πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας φορητό φασματοτόμετρο ακτίνων X XRF TRACER 5 (Bruker), ενώ τα δεδομένα επεξεργάστηκαν στο λογισμικό ARTAX 8.0.0476, της εταιρείας Bruker.

**Πίνακας 7: Παράμετροι p-XRF.**

Voltage	30 kV
Current	10 $\mu$ A
Methods	Alloys 2
Target X-ray tube	Rh anode

Για την φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται το κύριο IR (2,5  $\mu$ m – 50  $\mu$ m) περιοχή μήκους κύματος που αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς από 4000 έως 200  $\text{cm}^{-1}$ . Στην περιοχή αυτή παρατηρούνται οι βασικές μεταβολές στη δόνηση των μορίων των ενώσεων λόγω της απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Η φασματομετρία υπέρυθρου αποτελεί μία βασική μέθοδο ποσοτικού (συγκέντρωση) και ποιοτικού (είδος) προσδιορισμού κυρίως των οργανικών ενώσεων (Οξενκιουν-Πετροπούλου 2012, 321). Η μέθοδος χαρακτηρίζεται από μεγάλη διακριτική ικανότητα, ακρίβεια και επαναληψιμότητα. Επιπλέον, απαιτείται πολύ μικρή ποσότητα δείγματος και οι μετρήσεις διαρκούν ελάχιστα λεπτά (Οξενκιουν-Πετροπούλου 2012, 344). Τέλος, υπάρχει η δυνατότητα προσθήκης εξαρτημάτων ανάκλασης όπου είναι δυνατή η απευθείας λήψη φασμάτων χωρίς δειγματοληψία υλικού (Οξενκιουν-Πετροπούλου 2012, 345). Για τις αναλύσεις ATR-FTIR χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο Bruker Alpha II FT-IR (Diamond Crystal ATR) και το λογισμικό Opus 7.8. Για την επεξεργασία των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Spectragryph-optical spectroscopy, v.1.2.15. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις ATR-FTIR παρατίθενται στον πίνακα 8.

**Πίνακας 8: Παράμετροι ATR-FTIR.**

Scan time	50 scans
Range	4000-400 $\text{cm}^{-1}$
Resolution	4 $\text{cm}^{-1}$
Mode	Absorbance

### 4.3.2. Καθαρισμός και στερέωση

#### 4.3.2.1 Θέματα ηθικής και δεοντολογίας

Η συντήρηση των μετάλλων, όπως και των υπόλοιπων υλικών, διακρίνεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: α) στην επεμβατική συντήρηση η οποία περιλαμβάνει την προσθήκη ή την αφαίρεση

υλικών από το αντικείμενο, στοχεύοντας στη μακροβιότερη διατήρησή του και β) στην προληπτική συντήρηση που περιλαμβάνει μεθόδους ελέγχου των περιβαλλοντικών συνθηκών με σκοπό την πρόληψη της διάβρωσης (Watkinson 2010, 3309).

Οποιαδήποτε απόφαση λαμβάνεται στο πλαίσιο των επεμβάσεων συντήρησης οφείλει να διεπύεται από τους εγγώριους και διεθνείς κώδικες δεοντολογίας για το επάγγελμα του συντηρητή. Βασικές αρχές της επιστήμης της συντήρησης είναι: η αντιστρεψιμότητα, η συμβατότητα, η ελάχιστη επέμβαση κ.ά. Αξίζει να αναφερθεί πως τα τελευταία χρόνια έχει αντικατασταθεί ο όρος αντιστρεψιμότητα με τον όρο επανεργασιμότητα, καθώς έχει διαπιστωθεί πως ορισμένες επεμβάσεις όπως ο καθαρισμός ή η στερέωση υλικών με πορώδες δε μπορούν να αντιστραφούν πλήρως. Ο όρος επανεργασιμότητα δηλώνει ότι οποιαδήποτε επέμβαση πραγματοποιείται δε θα πρέπει να εμποδίζει ή να αποκλείει μελλοντικές επεμβάσεις ή αναλύσεις (Charola and Koestler 2006, 26). Η αρχή της συμβατότητας υποδηλώνει τη συμβατότητα των υλικών και των μεθόδων συντήρησης σε συνάρτηση με το αυθεντικό υλικό και τις ιδιότητές του (Charola and Koestler 2006, 26). Τέλος, η αρχή της ελάχιστης επέμβασης ορίζει την ελάχιστη δυνατή παρέμβαση με στόχο την αποκατάσταση της δομικής και αισθητικής αναγνωσιμότητας των έργων (Matero, 2000). Η μινιμαλιστική, αυτή, προσέγγιση αν και αποτελεί τάση στη σύγχρονη συντήρηση (Watkinson 2010, 3309), εντούτοις εγείρει ηθικά ερωτήματα σχετικά με την αποφυγή ανάληψης ευθύνης των συντηρητών στο πλαίσιο των επεμβάσεων (Watkinson 2013, 15).

### **Καθαρισμός**

Ο καθαρισμός αποτελεί την πιο συχνή επέμβαση συντήρησης και ίσως τη μοναδική μη αντιστρεπτή επέμβαση (Koller, 2000). Ο όρος καθαρισμός χρησιμοποιείται για να περιγράψει την αφαίρεση οποιουδήποτε ανεπιθύμητου στοιχείου που δεν αποτελεί τμήμα του αντικειμένου. Τέτοια παραδείγματα αποτελούν οι επικαθίσεις διαφόρων τύπων, λεκέδες, υλικά από προηγούμενες επεμβάσεις συντήρησης, σκληρές κρούστες, περιττώματα-απεκκρίσεις κ.ά. (Charola and Koestler 2006, 26; Koller, 2000; Moncrieff and Weaver 1992, 14; BPG-AIC, 1992).

Μέχρι ποιο σημείο είναι επιτρεπτός ο καθαρισμός; Για ποιο σκοπό πραγματοποιείται; Είναι απαραίτητος; Θα αποκαλύψει ιστορικά στοιχεία; Υπάρχει πιθανότητα να προκληθεί ανεπανόρθωτη φθορά; Είναι μερικές από τις ερωτήσεις που ο συντηρητής οφείλει να απαντήσει προτού καθοριστεί η μεθοδολογία καθαρισμού (Rhyne 2006, 165). Ο καθαρισμός έχει καθιερωθεί ευρέως πλέον, να πραγματοποιείται μόνο εφόσον έχει προηγηθεί επιστημονική και ιστορική έρευνα. Επιπλέον, οι αποφάσεις για τα υλικά και τις μεθόδους καθώς και οι στόχοι πρέπει να εξηγούνται και να καταγράφονται (Rhyne 2006, 168-169). Αν και ο καθαρισμός επιφέρει αλλαγές στην εμφάνιση των έργων τέχνης (Koller, 2000), πραγματοποιείται για την αποτροπή περαιτέρω φθοράς και την ανάδειξη της αισθητικής/ιστορικής αξίας των αντικειμένων (BPG-AIC, 1992), ενώ συχνά αποτελεί ένα

μεταβατικό στάδιο π.χ. για την προσθήκη κάποιου προστατευτικού υλικού π.χ. βερνίκι (Moncrieff and Weaver 1992, 13). Η πατίνα του αντικειμένου πρέπει να διατηρείται, καθώς αποτελεί μέρος της ιστορίας και της αυθεντικότητας του αντικειμένου (Charola and Koestler 2006, 26; Koller, 2000). Οι αποφάσεις που λαμβάνονται για τον καθαρισμό τείνουν να ενισχύουν τις αξίες του αντικειμένου και όπως είναι φυσικό οι αξίες διαφέρουν από πολιτισμό σε πολιτισμό, από περιοχή σε περιοχή και από άνθρωπο σε άνθρωπο. Το μόνο σίγουρο είναι ότι δεν υπάρχει πανάκεια στις αποφάσεις που λαμβάνονται (Rhyne 2006, 169).

### **Στερέωση**

Στερέωση ονομάζεται η διαδικασία εφαρμογής ή “αναγέννησης” ενός συνδετικού υλικού, με σκοπό την ενίσχυση της συνοχής και της μηχανικής αντοχής εύθρυπτων ή αποκολλημένων τμημάτων ενός αντικειμένου (BPG-AIC, 2021; Newey et al. 1992, 123). Μπορεί να αποτελεί προσωρινό ή μακροπρόθεσμο μέτρο για τη διασφάλιση της ακεραιότητας και διατήρησης του αρχικού υλικού (Romano, 2022; BPG-AIC, 2021) και μπορεί να είναι τοπική ή ολική (Romano, 2022). Για την στερέωση χρωματικών στρωμάτων χρησιμοποιούνται υλικά στερέωσης δηλαδή, συγκολλητικές ουσίες που κατά την εξάτμιση του διαλύτη σχηματίζουν λεπτά υμένα τα οποία σταθεροποιούν το υλικό (Romano, 2022).

Για την επιλογή του κατάλληλου υλικού και της μεθόδου εφαρμογής είναι απαραίτητο να εκτιμηθεί η κατάσταση διατήρησης της επιφάνειας προς στερέωση. Για παράδειγμα, για την στερέωση κονιοποιημένων χρωματικών στρωμάτων δεν συνιστάται η χρήση πινέλου αντιθέτως, προτείνεται το σύστημα ψεκασμού (Romano, 2022). Άλλοι παράγοντες που λαμβάνονται υπόψιν είναι: η διαλυτότητα των χρωμάτων, η συμβατότητα του αυθεντικού υλικού και του υλικού στερέωσης (χημική σύσταση, φυσικές ιδιότητες), οι μελλοντικές συνθήκες αποθήκευσης ή έκθεσης κ.ά. (Romano, 2022; BPG-AIC, 2021). Για την επιλογή του κατάλληλου διαλύτη πραγματοποιούνται δοκιμές διαλυτότητας με διάφορους διαλύτες. Η ταχύτητα ή ο ρυθμός εξάτμισης του διαλύτη αποτελεί επίσης έναν σημαντικό παράγοντα που επηρεάζει την επιλογή της κατάλληλης συγκολλητικής ουσίας (Romano, 2022).

Άλλες ιδιότητες που συνεκτιμώνται για την επιλογή της κατάλληλου υλικού στερέωσης είναι: η ευκαμψία, η υγροσκοπικότητα, η φυσική συμβατότητα (οπτικές ιδιότητες όπως η στιλπνότητα), η αντοχή στη γήρανση, η επιφανειακή τάση, η δράση των τριχοειδών, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης κ.ά. (Romano, 2022; BPG-AIC, 2021).

#### 4.3.2.2 Μέσα και μέθοδοι καθαρισμού και στερέωσης

Ο καθαρισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί με μηχανικά μέσα (πινέλο, νυστέρι, ξέστρο υπερήχων, αμμοβολή, αεροαπόξεση, βούρτσες με κεφαλές διαφορετικών υλικών, ηλεκτροκίνητο τροχό κ.ά.), με



υδατικά συστήματα με τη χρήση νερού, διαλυτών, σαπώνων, τασιενεργών, ενζύμων, οξέων, αλκαλίων, χηλικών παραγόντων, σε συνδυασμό με πάστες, επιθέματα, και γέλες που προσφέρουν καλύτερο έλεγχο της διαδικασίας, με τη χρήση laser κ.ά. (Paterakis, 2018; Koller, 2000; Moncrieff and Weaver, 1992). Οι χηλικοί παράγοντες αποτελούν χημικές ενώσεις που χαρακτηρίζονται από τουλάχιστον δύο λειτουργικές ομάδες ικανές να αλληλοεπιδρούν με ένα μεταλλικό ιόν, για να σχηματίσουν μια δομή δακτυλίου. Έχουν χρησιμοποιηθεί ιδιαίτερα για την αφαίρεση προϊόντων οξείδωσης από σιδερένια αντικείμενα (Heuman 1992, 14). Παραδείγματα τέτοιων υλικών αποτελεί το αιθυνοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA), η γλυκίνη, το γλουταμινικό οξύ και το κιτρικό αμμώνιο (Heuman 1992, 14). Ειδικότερα, το κιτρικό τριαμμώνιο έχει αποδειχθεί πως αποτελεί ένα αποδοτικό και ασφαλές μέσο για τον καθαρισμό χρωματικών στρωμάτων που δε φέρουν βερνίκι (Heuman 1992, 14).

Ο αρχικός καθαρισμός περιλαμβάνει διερευνητικές διαδικασίες, ώστε να διαπιστωθεί η έκταση των προϊόντων διάβρωσης, η θέση της αυθεντικής μεταλλικής επιφάνειας και η φυσική κατάσταση του αντικείμενου (Paterakis, 2018). Ειδικότερα για τα μεταλλικά αντικείμενα στα οποία διαπιστώνεται η ύπαρξη προϊόντων διάβρωσης, οι δύο συχνές πρακτικές συντήρησης είναι η σταθεροποίηση ή η αφαίρεση των προϊόντων διάβρωσης (Passaretti et al., 2021). Η σταθεροποίηση για τα αρχαιολογικά αντικείμενα από σίδηρο περιλαμβάνει την ηλεκτρολυτική αναγωγή, τη διχλωρίωση ή την εμβάπτιση σε διάλυμα αλκαλικού σουλφιδίου, ενώ για τα αντικείμενα από χαλκό προτείνεται η χρήση χηλικών παραγόντων ή αναστολέων διάβρωσης όπως η βενζοτρίαζόλη (BTA). Αντιθέτως, για την απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης χρησιμοποιούνται μηχανικά μέσα ή χημικά μέσα συμπεριλαμβανομένων των παραγόντων συμπλοκοποίησης που αναφέρθηκαν προηγουμένως όπως είναι το διένυδρο δινάτριο άλας του αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ), η τετρααιθυλενοπενταμίνη (TEPA) και το κιτρικό τριαμμώνιο (TAC) (Passaretti et al., 2021). Για την αποφυγή διάβρωσης με βελονισμό στα αντικείμενα από αλουμίνιο και τη γενικότερη διατήρηση της εμφάνισης των ανοδιωμένων επιφανειών, είναι απαραίτητος ο καθαρισμός (αφαίρεση των χαλαρά συνδεδεμένων επικαθίσεων) με ουδέτερους σάπωνες σε συνδυασμό με σπόγγους ή μαλακά πινέλα (Selwyn 2019, 19). Για την αφαίρεση ελαίων ή συγκολλητικών ουσιών χρησιμοποιείται είτε κάποιος οργανικός διαλύτης είτε κάποιος κατάλληλος σάπωνας σε λουτρό πλύσης (Selwyn 2019, 14).

Για τη στερέωση χρωματικών στρωμάτων έχουν χρησιμοποιηθεί κατά διαστήματα φυσικές (ζελατίνη, ψαρόκολλα κ.ά.) και συνθετικές συγκολλητικές ουσίες όπως ακρυλικά συμπολυμερή (Paraloid<sup>®</sup>, Lascaux<sup>®</sup>), αιθέρες κυτταρίνης (Klucel-G<sup>®</sup>), πολυβινυλικές ρητίνες διασποράς, BEVA (οξικός αιθυλβινυλεστέρας, παραφίνη, ρητίνη κετόνης) κ.ά. (Romano, 2022). Βάσει της κατάστασης διατήρησης

(ένταση, έκταση φθοράς) αλλά και των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων των χρωματικών στρωμάτων, οι τεχνικές στερέωσης πραγματοποιούνται με: πινέλο, με ένεση (σύριγγα), ψεκασμό, διαλύτες, εφυγραντήρα, θέρμανση κ.ά. (Romano, 2022).

#### 4.3.2.3 Νανοϋλικά στη συντήρηση

Τον 21<sup>ο</sup> αιώνα εισήχθησαν ως εναλλακτική προσέγγιση καθαρισμού διάφορα υδατικά συστήματα με τασιενεργά, παράγοντες χηλίωσης και ένζυμα τα οποία δυστυχώς, όπως αποδείχθηκε, δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις επιφάνειες όλων των ειδών (Prati et al. 2018, 240). Ταυτόχρονα, η χρήση των διαλυτών και χημικών στην υγρή μορφή τους αυξάνει τη τοξικότητα, καθιστώντας τις μεθόδους μη περιβαλλοντικά φιλικές (Baglioni et al. 2012, 314).

Τις τελευταίες δεκαετίες αρκετοί ερευνητές επικεντρώθηκαν στην ανάπτυξη συστημάτων γελών που επιτρέπουν μία πιο επιλεκτική και ελεγχόμενη μέθοδο καθαρισμού (Baglioni et al. 2012, 314), αποτρέποντας έτσι την εξάπλωση και διάχυση του διαλύτη/χημικού μέσου (Prati et al. 2018, 240). Σε αντίθεση με τα συμβατικά υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως στη συντήρηση, η νανοτεχνολογία χρησιμοποιεί νανοϋλικά τα οποία δεν επηρεάζουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες των αντικειμένων, ενώ παράλληλα έχουν χαμηλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις (Baglioni et al. 2015, 287).

Ως πηκτικοί παράγοντες (gelling agents) έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς οι αιθέρεις κυτταρίνης (Klucel), η καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (Methocel, Tylose), τα πολυακρυλικά οξέα (Carbopol, Remulen) και οι γέλες με βάση το σιλοξάνιο (Velvesil plus) (Baglioni et al. 2018, 184-185). Ανήκουν στη κατηγορία των φυσικών πηκτών, επομένως είναι αρκετά πιθανό να αφήσουν κατάλοιπα στην επιφάνεια, επιφέροντας μακροπρόθεσμα αλλοιώσεις στο αυθεντικό υλικό (Prati et al. 2018, 240).

Μία ακόμα εναλλακτική φυσικών υδρογελών αποτελούν οι πολυσακχαριτές άγαρ (AgarArt), το κόμμι ξανθάνης (xantham gum) και το κόμμι γελλάνης (Phytigel, Kelcogel). Ειδικότερα, οι γέλες από άγαρ και κόμμι γελλάνης είναι ικανές να δημιουργήσουν πηκτώματα, που είναι περισσότερο άκαμπτα σε σύγκριση με τις υπόλοιπες φυσικές γέλες, συνεπώς μειώνεται η πιθανότητα παρουσίας υπολειμμάτων μετά τον καθαρισμό (Baglioni et al. 2018, 186; Prati et al. 2018, 240). Επιπλέον, πρόκειται για μη τοξικά, βιοδιασπώμενα υλικά (Baglioni et al. 2018, 186). Στην υγρή τους κατάσταση μπορούν να χυτευτούν διατηρώντας το σχήμα τους μετά τη ψύξη, ενώ δύναται να χρησιμοποιηθούν ως φορείς για άλλα υδατικά συστήματα καθαρισμού (Baglioni et al. 2018, 186).

Τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί δοκιμές καθαρισμού με χημικές υδρογέλες που βασίζονται σε μήτρες συνθετικών πολυμερών όπως για παράδειγμα οι πολυαμίνες PAH και PEI (Baglioni et al. 2018, 187), οι γέλες πολυβινυλικής αλκοόλης ή οξικού πολυβινυλίου PVA-Borax


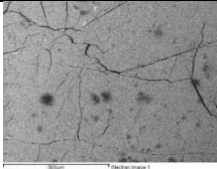
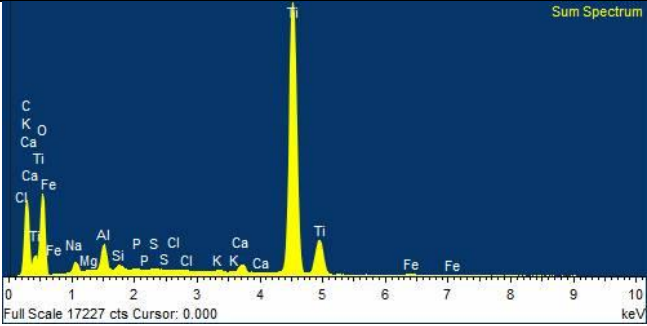
(Baglioni et al. 2018, 188) και οι υδρογέλες πολυδροξυαιθυλομεθακρυλικού εστέρα με πολυβινυλοπυρρολιδόνη p(HEMA)-PVP (Baglioni et al. 2018, 188). Τέλος, προσφάτως εντάχθηκαν και οι οργανογέλες στις οποίες η υγρή φάση αποτελείται από οργανικούς διαλύτες και όχι το νερό όπως είναι στις υπόλοιπες υδρογέλες (Baglioni et al. 2018, 190).

Εξαιτίας της έλλειψης βιβλιογραφικών πηγών αναφορικά με τη συντήρηση ιστορικού αλουμινίου αποφασίστηκε η δοκιμή διαφόρων μεθόδων και υλικών που αναφέρονται στο κεφάλαιο 6. Ως πτητικοί παράγοντες αξιοποιήθηκαν μόνο οι γέλες άγαρ-άγαρ και AgarArt.

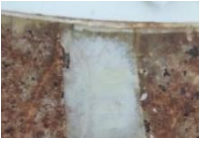
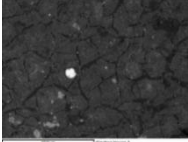
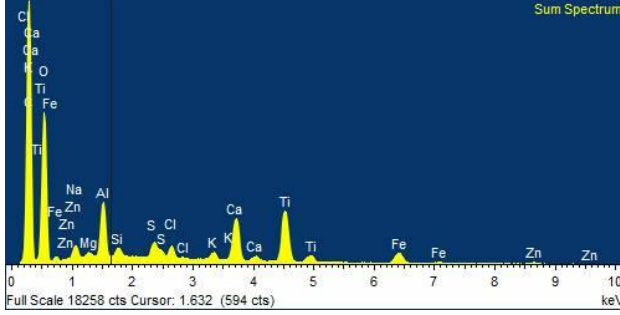
## 5. Αποτελέσματα αναλύσεων υλικών και τεχνικών κατασκευής

### 5.1 Αποτελέσματα SEM/EDS


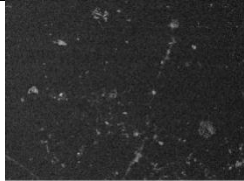
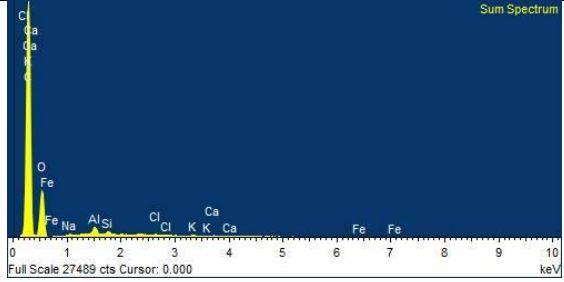
Πίνακας 9: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση λευκού στρώματος προετοιμασίας σιδήρου

COA_1	Electron image	Φάσμα	Αποτελέσματα Wt %
			<u>O 53.25</u> <u>Ti 31.49</u> <u>C 11.16</u> Al 1.39 Na 1.14 (Ca 0.59) (Fe 0.34) (Si 0.24) (K 0.15) (Mg 0.08) (P 0.06) (S 0.06) (Cl 0.06)

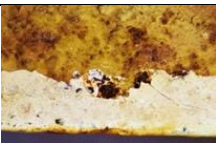
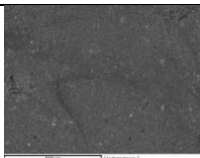
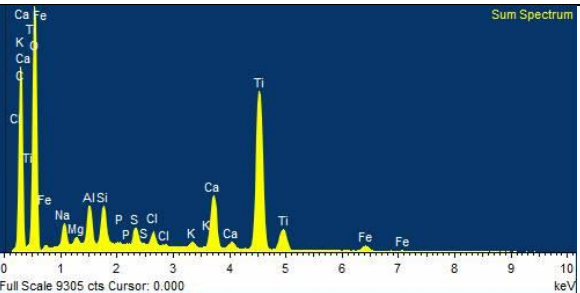
**Πίνακας 10: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση γκρι στρώματος σιδήρου.**

COA_2	Electron image	Φάσμα	Αποτελέσματα Wt %
			<u>O 67.26</u> <u>C 23.26</u> Ti 3.09 Ca 1.69 Al 1.44 Fe 1.22 (Zn 0.42) (Cl 0.41) (Na 0.39) (K 0.27) (Si 0.21) (S 0.20) (Mg 0.13)


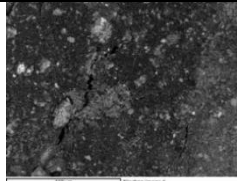
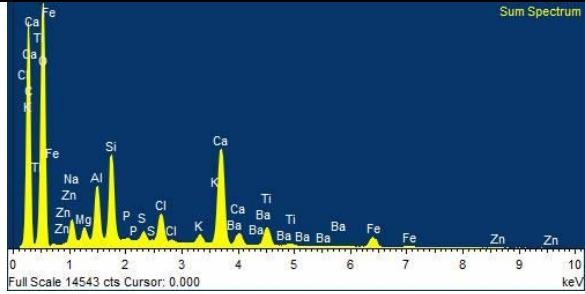
**Πίνακας 11: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση κίτρινου στρώματος επικάλυψης σιδήρου.**

COA_3	Electron image	Φάσμα	Αποτελέσματα Wt %
			<u>O 72.39</u> <u>C 27.02</u> (Al 0.25) (Si 0.10) (Na 0.08) (Fe 0.05) (Cl 0.05) (K 0.04) (Ca 0.03)

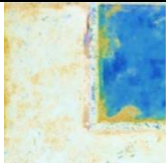
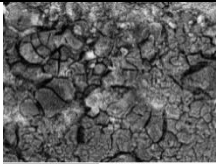
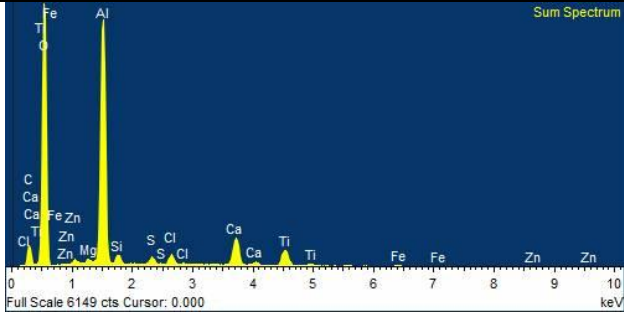
**Πίνακας 12: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση μπλε στρώματος επικάλυψης σιδήρου.**

COA_13/OM2	Electron image	Φάσμα	Αποτελέσματα Wt %
			<u>O 65.22</u> <u>C 21.19</u> Ti 7.87 Ca 1.71 (Na 0.85) (Al 0.82) (Si 0.78) (Fe 0.48) (S 0.38) (Cl 0.34) (Mg 0.16) (K 0.15) (P 0.05)



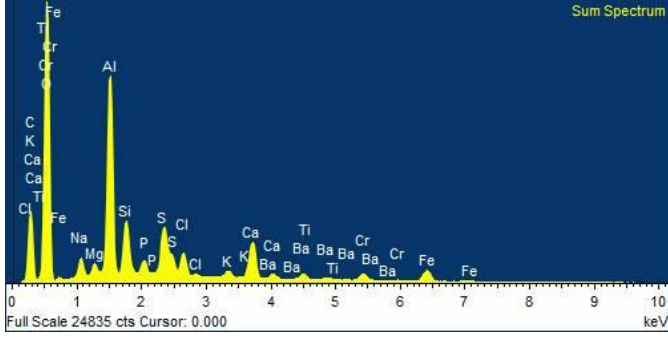
**Πίνακας 13: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση μπλε εθνόσημου.**

COA_5	Electron image	Φάσμα	Αποτελέσματα Wt %
			<u>O 65.56</u> <u>C 21.89</u> Ca 3.73 Si 2.11 Al 1.36 Fe 1.10 (Ti 0.96) (Na 0.96) (Cl 0.88) (Ba 0.34) (K 0.30) (Mg 0.40) (S 0.25) (Zn 0.09) (P 0.07)


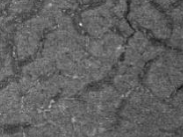
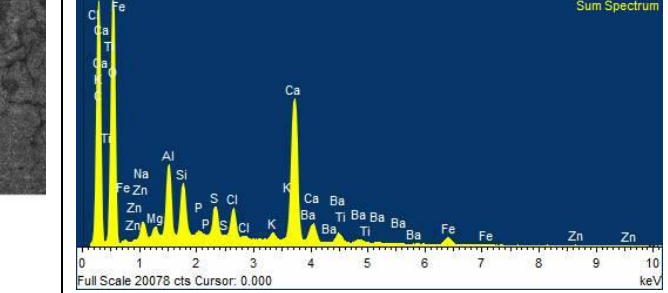
**Πίνακας 14: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση λευκού εθνόσημου.**

COA_15	Electron image	Φάσμα	Αποτελέσματα Wt %
			<u>O 58.96</u> <u>Al 17.57</u> <u>C 14.26</u> Ca 3.29 Ti 2.83 (Cl 1.04) (Si 0.82) (S 0.65) (Mg 0.22) (Fe 0.21) (Zn 0.16)


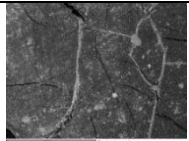
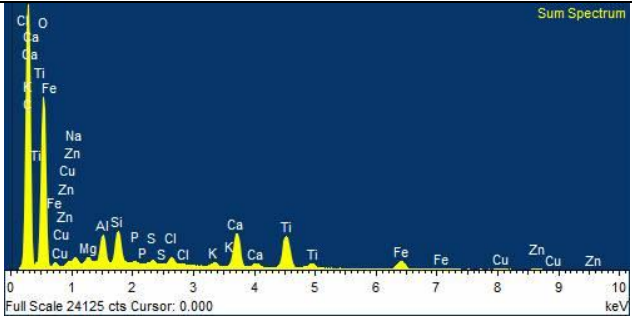
**Πίνακας 15: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση πράσινου δάφνης.**

COA_16	Electron image	Φάσμα	Αποτελέσματα Wt %
		 Full Scale 24835 cts Cursor: 0.000 keV	<u>O 59.50</u> <u>C 15.77</u> Al 8.89 Ca 2.56 Si 2.48 Fe 2.18 S 1.68 Cl 1.47 Na 1.41 Ba 1.31 (Cr 0.92) (P 0.79) (Mg 0.55) (K 0.42) (Ti 0.10)


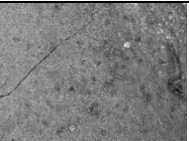
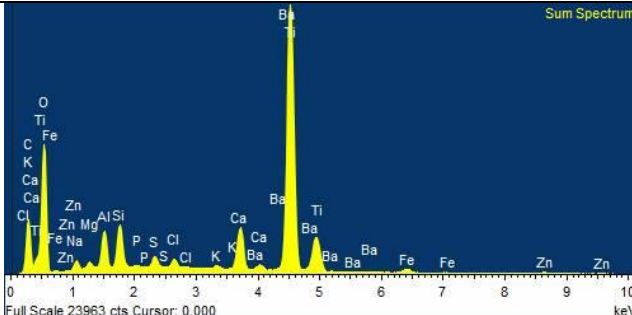
**Πίνακας 16: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση κόκκινων καρπών δάφνης.**

COA_7	Electron image	Φάσμα	Αποτελέσματα Wt %
		 Full Scale 20078 cts Cursor: 0.000 keV	<u>O 64.98</u> <u>C 21.67</u> Ca 5.29 Al 1.69 Si 1.23 Ba 1.23 (Cl 0.87) (S 0.81) (Fe 0.73) (Na 0.67) (Mg 0.31) (K 0.24) (Zn 0.13) (P 0.10) (Ti 0.06)


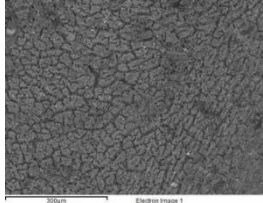
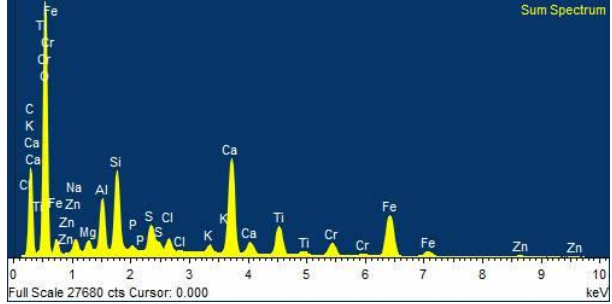
Πίνακας 17: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση μπλε μαιάνδρου.

COA_8	Electron image	Φάσμα	Αποτελέσματα Wt %
			<u>O 68.37</u> <u>C 23.97</u> Ti 2.03 Ca 1.42 (Fe 0.98) (Si 0.88) (Al 0.76) (Cu 0.29) (Na 0.28) (Zn 0.26) (Cl 0.25) (Mg 0.18) (K 0.15) (S 0.10) (P 0.06)


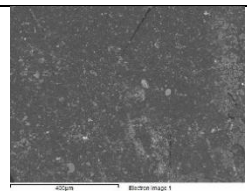
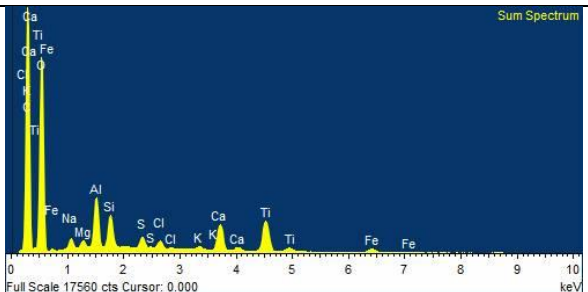
Πίνακας 18: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση λευκού μαιάνδρου.

COA_9	Electron image	Φάσμα	Αποτελέσματα Wt %
			<u>O 46.89</u> <u>Ti 28.33</u> C 7.37 Ba 5.98 Ca 2.96 Si 2.27 Al 2.02 (Fe 0.79) (Na 0.74) (Zn 0.67) (S 0.62) (Cl 0.55) (Mg 0.45) (K 0.23) (P 0.12)


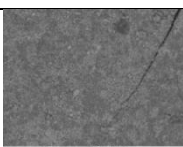
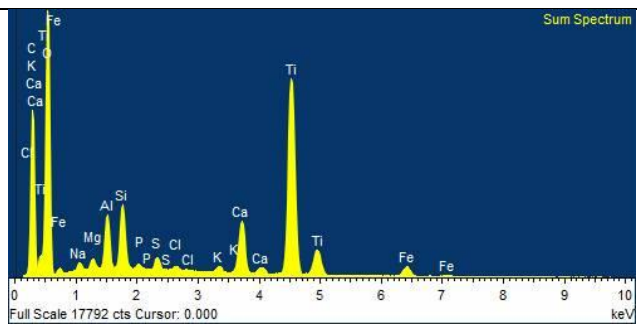
**Πίνακας 19: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση κίτρινου ασπίδας.**

COA_19	Electron image	Φάσμα	Αποτελέσματα Wt %
			<u>O 60.11</u> <u>C 18.04</u> Fe 6.07 Ca 4.79 Si 2.57 Ti 2.13 Al 1.73 Cr 1.25 (S 0.67) (Na 0.62) (Zn 0.55) (Cl 0.54) (Mg 0.44) (K 0.33) (P 0.18)

**Πίνακας 20: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση ανοιχτού γκρι ασπίδας.**


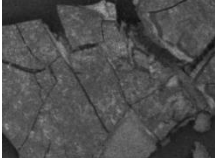
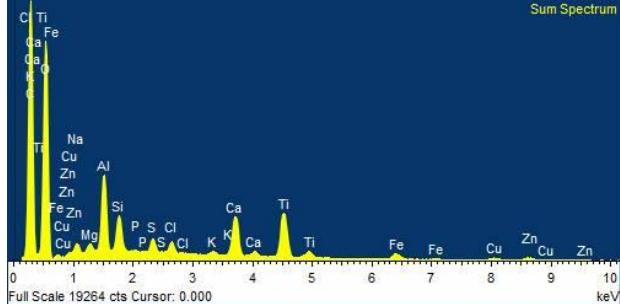
COA_18	Electron image	Φάσμα	Αποτελέσματα Wt %
			<u>O 69.98</u> <u>C 24.98</u> Ti 1.38 (Al 0.94) (Ca 0.79) (Si 0.59) (Na 0.34) (Fe 0.34) (S 0.23) (Cl 0.20) (Mg 0.15) (K 0.08)

**Πίνακας 21: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση σκούρου γκρι ασπίδας.**

COA_19	Electron image	Φάσμα	Αποτελέσματα Wt %
			<u>O 63.91</u> <u>C 19.87</u> Ti 9.86 Ca 1.68 Si 1.34 Al 1.14 (Fe 0.90) (S 0.28) (Na 0.31) (Mg 0.27) (K 0.18) (P 0.13) (Cl 0.12)



**Πίνακας 22: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση μπλε ζώνης χωροφυλακής.**

COA_10	Electron image	Φάσμα	Αποτελέσματα Wt %
		 Sum Spectrum Full Scale 19264 cts Cursor: 0.000 keV	<u>O 67.09</u> <u>C 22.74</u> Ti 2.59 Al 1.96 Ca 1.54 (Si 0.89) (Zn 0.60) (Fe 0.57) (Na 0.43) (Cu 0.42) (S 0.38) (Cl 0.36) (Mg 0.26) (K 0.12) (P 0.06)

## 5.2 Αποτελέσματα p-XRF


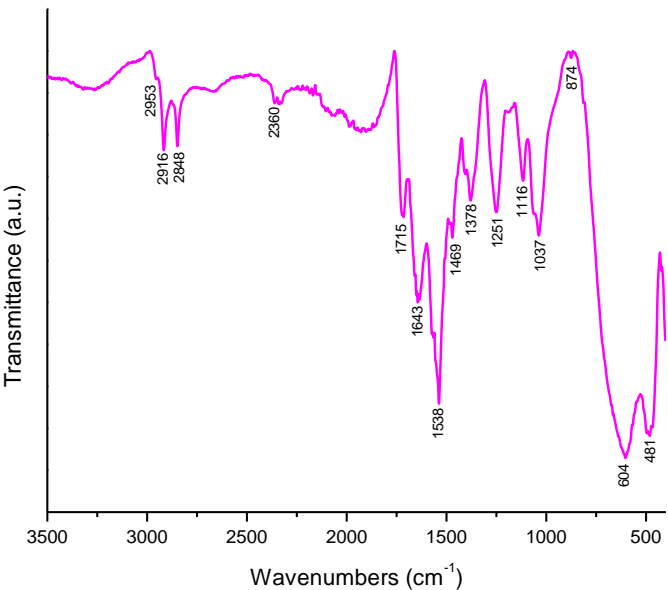
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των στοιχειακών αναλύσεων διαπιστώνεται πως η μεταλλική βάση πρόκειται για ανθρακοχάλυβα, ενώ το μεταλλικό υπόστρωμα της ζωγραφικής διακόσμησης αποτελείται από κράμα αλουμινίου-πυριτίου 4015 (σειρά 4xxx) (Selwyn 2004, 97;44).

**Πίνακας 23: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης p-XRF στα μεταλλικά υποστηρίγματα.**

	Al	Si	S	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb
Al	74,5409	13,42	-	0,0867	-	0,0873	0,4292	2,3862	0,3436	3,3773	4,7649	0,2612	0,239
Fe	-	0,2972	0,0241	-	0,0103	-	0,3669	99,2193	0,04	0,031	-	-	-

### 5.3 Αποτελέσματα ATR-FTIR


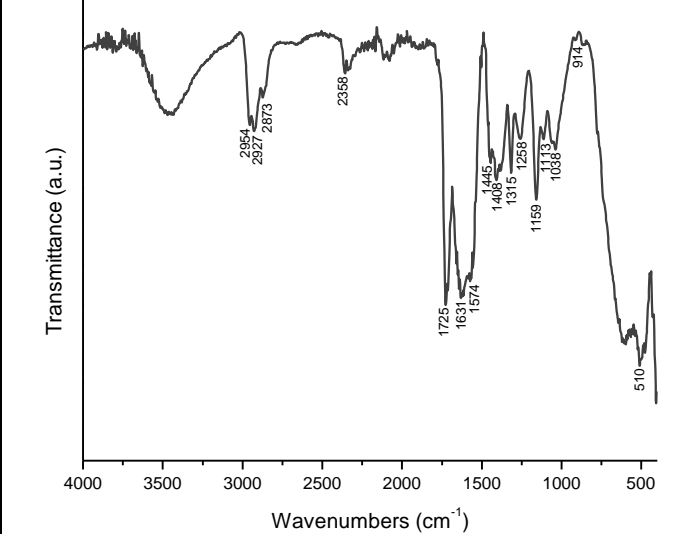
Πίνακας 24: Αποτελέσματα ATR-FTIR λευκού στρώματος προετοιμασίας σιδήρου.

COA_1	Φάσμα	Κορυφές (cm <sup>-1</sup> )	
		<b>Συνδετικό μέσο</b>	<b>Χρωστικές/ πρόσθετα</b>
		<u>Αλκυδική οητίνη</u> 2953, 2916, 2848, 1715, 1574, 1469, 1378, 1251, 1187, 1164, 1116, 1063, 1037, 813 <u>Νιτροκυτταρίνη</u> 1643	<u>Διοξείδιο του τιτανίου</u> ~ 700 <u>Ανθρακικό ασβέστιο</u> 1405, 874 <u>(Θειικό ασβέστιο</u> 2329, 1116, 604)
1643 οξαλικό ασβέστιο (Klaassen et al. 2019, 270) / 1538 άλατα μετάλλων (ψευδάργυρος, ασβέστιο) (Filopoulou, Vlachou and Boyatzis, 2021; Rosi et al. 2019, 188; Robinet and Corbeil 2003, 29)			


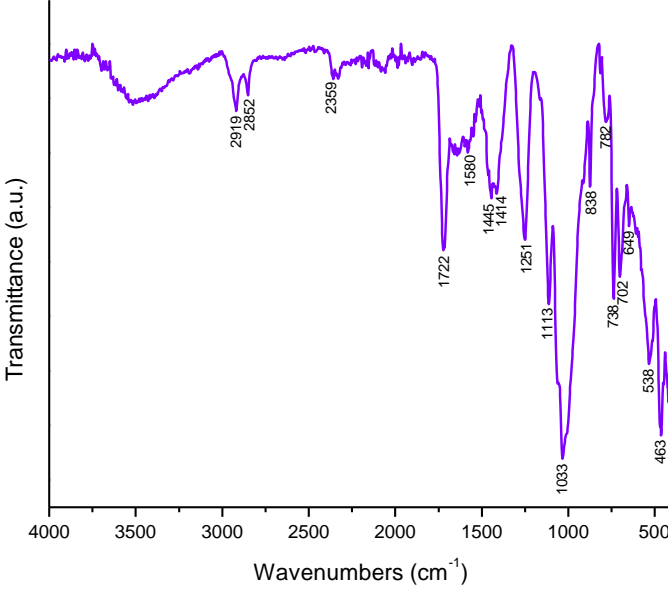
Πίνακας 25: Είδη δεσμών και κορυφές του αλκυδικού συνδετικού μέσου (COA\_3).

Είδος δεσμού	Κορυφαριθμοί (cm <sup>-1</sup> )
C-H stretching	2919, 2852 (AL)
C=O stretching	1722 (AL)
Aromatic skeletal ring breathing / C=C stretching/ C=C aromatic ring	1598, 1580 (AL) 1486, 1464 (sty) (Learner 2005, 90)
C-H bending	1464 (AL)
C-O & C-C stretching	1251, 1163, 1113, 1063, 1033 (AL)
C-H rocking	~ 770 (AL)
Aromatic C-H out-of-plane bending vibrations	738, 702 (sty) (Pintus, Wei and Schreiner, 2016, 955; Duce et al. 2014, 218; Ploeger and Chiantore 2012, 92; Ploeger, Scalarone and Chiantore 2008, 414; Learner, 2005, 88-90), 813, 780, 738, 701 VT (Learner 2005, 90).


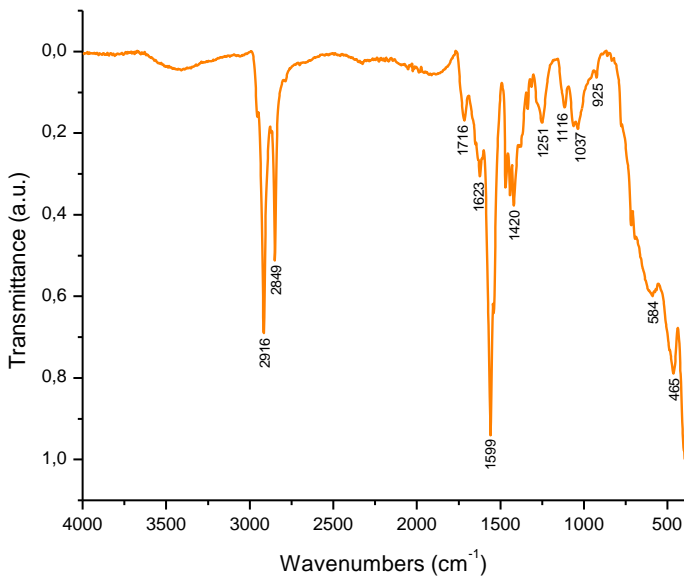
**Πίνακας 26: Αποτελέσματα ATR-FTIR γκρι στρώματος σιδήρου.**

COA_2	Φάσμα	Κορυφές (cm <sup>-1</sup> )	
		<i>Συνδετικό μέσο</i>	<i>Χρωστικές/ πρόσθετα</i>
		<u>Ακρυλική ρητίνη</u> 2954, 2927, 2873, 1725, 1382, 1258, 1159, 1113, 1058, 1038	<u>Διοξείδιο του τιτανίου</u> ~ 700  <u>Ανθρακικό ασβέστιο</u> 1445, 1408, 867  <u>Καολίνης</u> 1113, 1038, 914  <u>Τάλκης</u> 667
1574 οξαλικό ασβέστιο (Izzo et al. 2021, 913) / 1315 οξαλικό ασβέστιο (Klaassen et al. 2019, 270).			


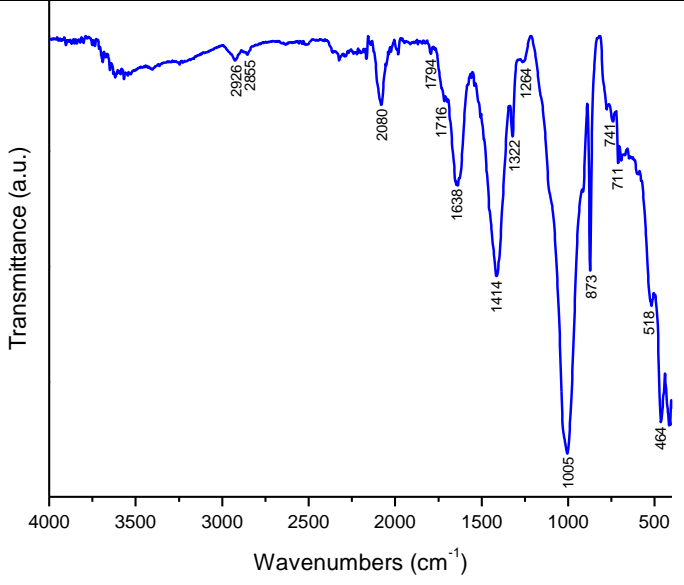
**Πίνακας 27: Αποτελέσματα ATR-FTIR κίτρινου στρώματος επικάλυψης σιδήρου.**

COA_3	Φάσμα	Κορυφές (cm <sup>-1</sup> )	
		<i>Συνδετικό μέσο</i>	<i>Χρωστικές/ πρόσθετα</i>
		<u>Αλκυδική ρητίνη</u> 2919, 2852, 1722, 1598, 1580, 1464, 1251, 1163, 1113, 1063, 1033  <u>Στυρένιο</u> 1464, 738, 702  <u>Βινυλοτολουόλιο</u> 1515, 814, 782, 738, 702  <u>(Νιτροκυταρίνη</u> 838)	<u>Διοξείδιο του τιτανίου</u> ~ 700  <u>Ανθρακικό ασβέστιο</u> 1445, 1414, 874  <u>Καολίνης</u> 1113, 1033, 913  <u>Οξειδία σιδήρου</u> 649, 538, 463
1551 μεταλλικά άλατα (ψευδάργυρος) (Filoroulou, Vlachou and Boyatzis, 2021, 10)			


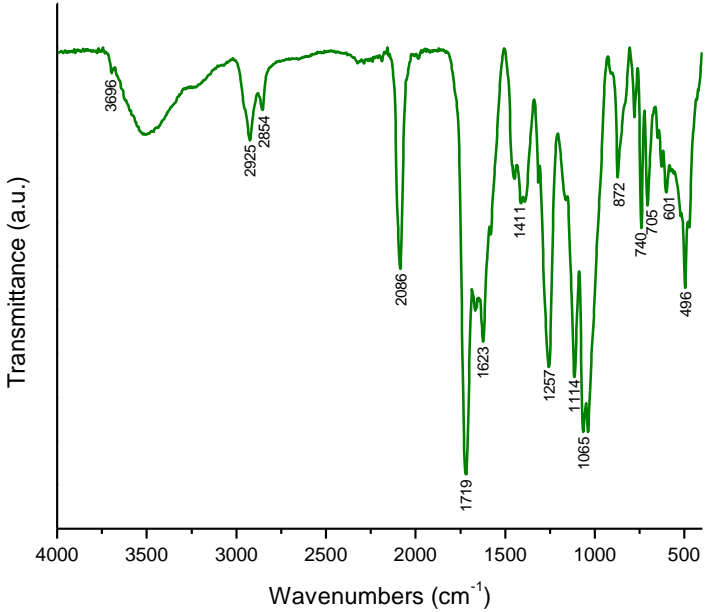
**Πίνακας 28: Αποτελέσματα ATR-FTIR μεζ στρώματος σιδήρου.**

COA_4	Φάσμα	Κορυφές (cm <sup>-1</sup> )	
		<i>Συνδετικό μέσο</i>	<i>Χρωστικές/ πρόσθετα</i>
		<u>Αλκυδική ρητίνη</u> 2954, 2916, 2849, 1716, 1468, 1380, 1251, 1116, 1062, 1037, 780	<u>Διοξείδιο του τιτανίου</u> ~ 700  <u>Ανθρακικό ασβέστιο</u> 1442, 1420, 862  <u>Καολίνης</u> 1116, 1037, 925  <u>Οξείδια σιδήρου</u> 465
1317 οξαλικό ασβέστιο (Klaassen et al. 2019, 270) / 1599 άλατα ψευδαργύρου (Hermans et al. 2015, 1604).			


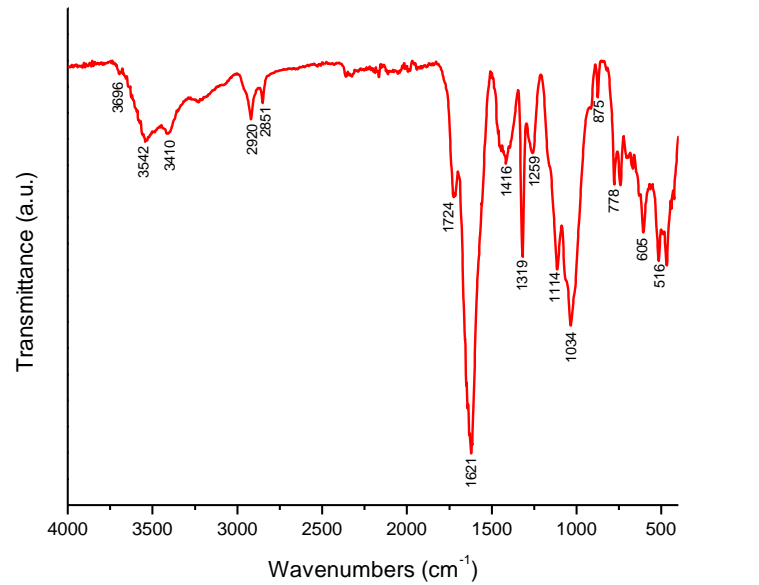
**Πίνακας 29: Αποτελέσματα ATR-FTIR μπλε εθνόσημου.**

COA_5	Φάσμα	Κορυφές (cm <sup>-1</sup> )	
		<i>Συνδετικό μέσο</i>	<i>Χρωστικές/ πρόσθετα</i>
		<u>Αλκυδική ρητίνη</u> 2926, 2855, 1716, 1264, 1457, 777  <u>Νιτροκυτταρίνη</u> 1638  <u>Στυρένιο</u> 1488, 1457, 741, 711	<u>Διοξείδιο του τιτανίου</u> ~ 700  <u>Ανθρακικό ασβέστιο</u> 1794, 1414, 873  <u>Καολίνης</u> 914  <u>Τάλκης</u> 1005  <u>Μπλε Προσίας</u> 2080  <u>Οξείδια σιδήρου</u> 647
1322 οξαλικό ασβέστιο (Klaassen et al. 2019, 270)			


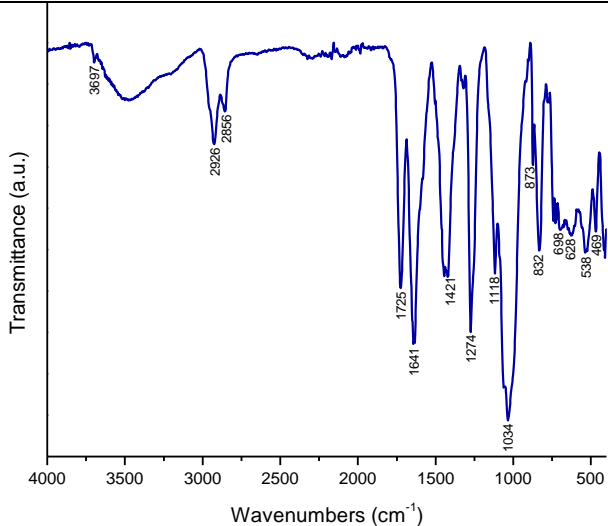
**Πίνακας 30: Αποτελέσματα ATR-FTIR πράσινου δάφνης.**

COA_6	Φάσμα	Κορυφές (cm <sup>-1</sup> )	
		<p><u>Συνδετικό μέσο</u></p> <p><u>Αλκυδική ρητίνη</u> 2925, 2854, 1719, 1581, 1391, 1257, 1162, 1114, 1065, 1038, 779</p> <p><u>Στυρένιο</u> 740, 705</p>	<p><u>Χρωστικές/ πρόσθετα</u></p> <p><u>Διοξειδίο του τιτανίου</u> 670, 540</p> <p><u>Ανθρακικό ασβέστιο</u> 1449, 1411, 872</p> <p><u>Θεικό ασβέστιο</u> 1623, 1114, 601</p> <p><u>Θεικό βάριο</u> 627, 601</p> <p><u>Καολίνης</u> 3696, 1114, 1038, 909</p> <p><u>Μπλε Πρωσίας</u> 2086</p>
<p>1390 μεταλλικά άλατα (ψευδάργυρος) (Filoroulou, Vlachou and Boyatzis, 2021, 10) / 1316 οξαλικό ασβέστιο (Klaassen et al. 2019, 270).</p>			


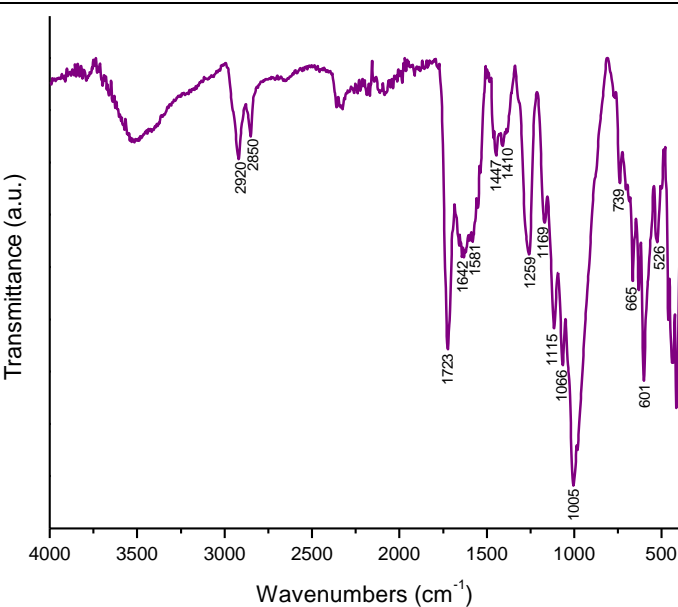
Πίνακας 31: Αποτελέσματα ATR-FTIR κόκκινου καρπών δάφνης.

COA_7	Φάσμα	Κορυφές (cm <sup>-1</sup> )	
		<p><u>Συνδετικό μέσο</u></p> <p><u>Αλκυδική ρητίνη</u> 2920, 2851, 1724, 1259, 1114, 1064, (1034), 778</p> <p><u>Στυρένιο</u> 741, 703</p>	<p><u>Χρωστικές / πρόσθετα</u></p> <p><u>Διοξείδιο του τιτανίου</u> ~ 700</p> <p><u>Ανθρακικό ασβέστιο</u> 1445, 1416, 875</p> <p><u>Θεικό ασβέστιο</u> 1621, 1114, 669, 605</p> <p><u>Θεικό βάριο</u> 630, 605</p> <p><u>Καολίνη</u> 3696, 1114, 1034, 916</p> <p><u>Τάλκης</u> 669</p>


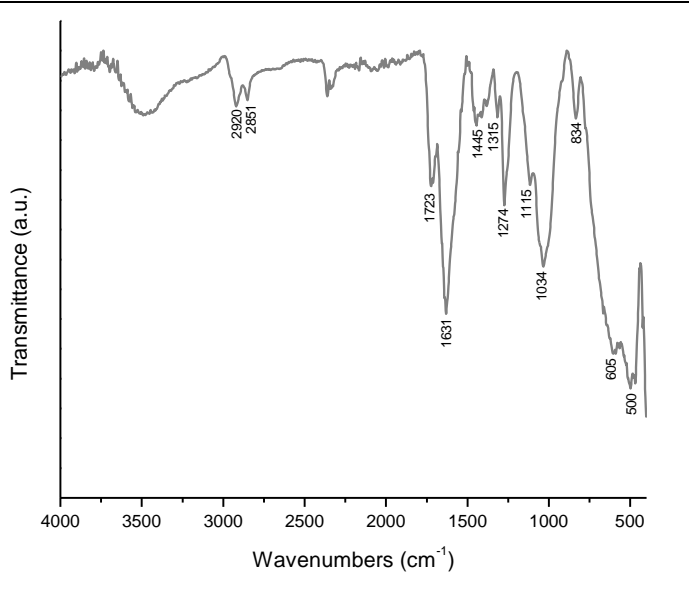
**Πίνακας 32: Αποτελέσματα ATR-FTIR μπλε μαιάνδρου.**

COA_8	Φάσμα	Κορυφές (cm <sup>-1</sup> )	
		<i>Συνδετικό μέσο</i>	<i>Χρωστικές/ πρόσθετα</i>
		<u>Αλκυδική ρητίνη</u> 2926, 2856, 1725, 1599, 1581, 1274, 1118, 1060, 1034, 771  <u>Στυρένιο</u> 741, 698  <u>Νιτροκυτταρίνη</u> 1641, 1274, 832	<u>Λιοξείδιο του τιτανίου</u> ~ 700  <u>Ανθρακικό ασβέστιο</u> 1445, 1421, 873  <u>Θεικό βάριο</u> 628  <u>Καολίνη</u> 3697, 1118, 1034, 915  <u>Τάλκης</u> 665  <u>Μπλε οφθαλοκυανίνης</u> 779, 729
1321 οξαλικό ασβέστιο ((Klaassen et al. 2019, 270) /1641 οξαλικό ασβέστιο (Klaassen et al. 2019, 270)			


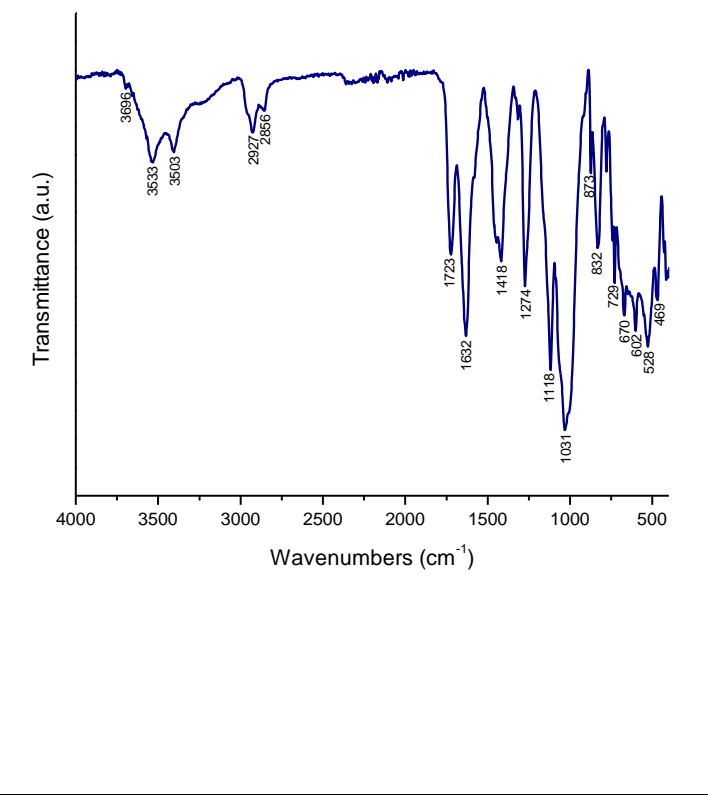
**Πίνακας 33: Αποτελέσματα ATR-FTIR λευκό μαιάνδρου.**

COA_9	Φάσμα	Κορυφές (cm <sup>-1</sup> )	
		<i>Συνδετικό μέσο</i>	<i>Χρωστικές/ πρόσθετα</i>
		<u>Αλκυδική ρητίνη</u> 2920, 2850, 1723, 1598, 1581, 1464, 1259, 1169, 1115, 1066  <u>Νιτροκυτταρίνη</u> 1642  <u>Στυρένιο</u> 1483, 1464, 739, 704	<u>Λιοξείδιο του τιτανίου</u> ~ 700  <u>Ανθρακικό ασβέστιο</u> 1447, 1410, ~ 880  <u>Θεικό ασβέστιο</u> 665, 601  <u>Θεικό βάριο</u> 981, 628, 601  <u>Τάλκης</u> 1005, 665

Πίνακας 34: Αποτελέσματα ATR-FTIR σκούρο γκρι ασπίδας.

Δείγμα COA_19	Φάσμα	Κορυφές (cm <sup>-1</sup> )	
		<p><u>Συνδετικό μέσο</u></p> <p><u>Αλκυδική ρητίνη</u> 2920, 2851, 1723, 1462, 1382, 1274, 1115, 1034, 778</p> <p><u>Νιτροκυτταρίνη</u> 1631, 834</p>	<p><u>Χρωστικές/ πρόσθετα</u></p> <p><u>Διοξείδιο του τιτανίου</u> ~ 700</p> <p><u>Ανθρακικό ασβέστιο</u> 1445, 1413, 874</p> <p><u>Θεικό ασβέστιο</u> 666, 605</p> <p><u>Καολίνη</u> 1115, 1034, 915</p>

Πίνακας 35: Αποτελέσματα μπλε χωροφυλακής.

COA_10	Φάσμα	Κορυφές (cm <sup>-1</sup> )	
		<p><u>Συνδετικό μέσο</u></p> <p><u>Αλκυδική ρητίνη</u> 2927, 2856, 1723, 1581, 1462, 1274, 1118, 1068, 1031, 779</p> <p><u>Νιτροκυτταρίνη</u> 1632, 1274, 832</p> <p><u>Στυρένιο</u> 1462, 742, 702</p>	<p><u>Χρωστικές/ πρόσθετα</u></p> <p><u>Διοξείδιο του τιτανίου</u> ~ 700</p> <p><u>Ανθρακικό ασβέστιο</u> 1445, 1418, 873</p> <p><u>Θεικό ασβέστιο</u> 670, 602</p> <p><u>Καολίνη</u> 3696, 1118, 1031, 918</p> <p><u>Τάλκης</u> 1004, 670</p> <p><u>Μπλε φθαλοκυανίνη</u> 779, 729</p>
<p>1632 H<sub>2</sub>O ή μεταλλικά άλατα (ασβέστιο) (Filoroulu, Vlachou and Boyatzis, 2021, 10)</p>			



Ως συνδετικό μέσο των χρωματικών στρωμάτων έχει χρησιμοποιηθεί πιθανότατα αλκυδική ρητίνη. Επιπλέον, σε ορισμένα φάσματα διαπιστώθηκε η ύπαρξη ορισμένων κορυφών στυρενίου. Οι κορυφές στα  $\sim 1640$ - $1630$  και  $830\text{ cm}^{-1}$  θα μπορούσαν να υποδηλώνουν την παρουσία νιτροκυτταρίνης, χωρίς ωστόσο να είναι βέβαιο δεδομένου ότι στη περιοχή αυτή ( $1620$ - $1640$ ) θα μπορούσαν να ανιχνευθούν άλατα ακόμα και το νερό. Άλατα μετάλλων, κυρίως του ψευδαργύρου και του ασβεστίου, ανιχνεύθηκαν σε όλα τα φάσματα.

Συνδυάζοντας τις μετρήσεις όλων των τεχνικών ανάλυσης, παρατηρήθηκε πως όλα τα χρωματικά στρώματα περιέχουν διοξείδιο του τιτανίου. Βάσει βιβλιογραφίας, διαπιστώθηκε η ύπαρξη υλικών πλήρωσης όπως για παράδειγμα: ασβεστίτη (Fardi 2018, 239; Vagnini 2017, 178; Learner 2005, 101), καολίνη (Kaszowska et al., 2013, 9; Learner 2005, 103), τάλκη (Pintus, Wei and Schreiner 2012, 1576) και ίσως του θεικού βαρίου (Vagnini et al. 2017, 178; Learner 2005, 103) και της γύψου (Melo et al. 2014, 518; Learner 2005, 103),

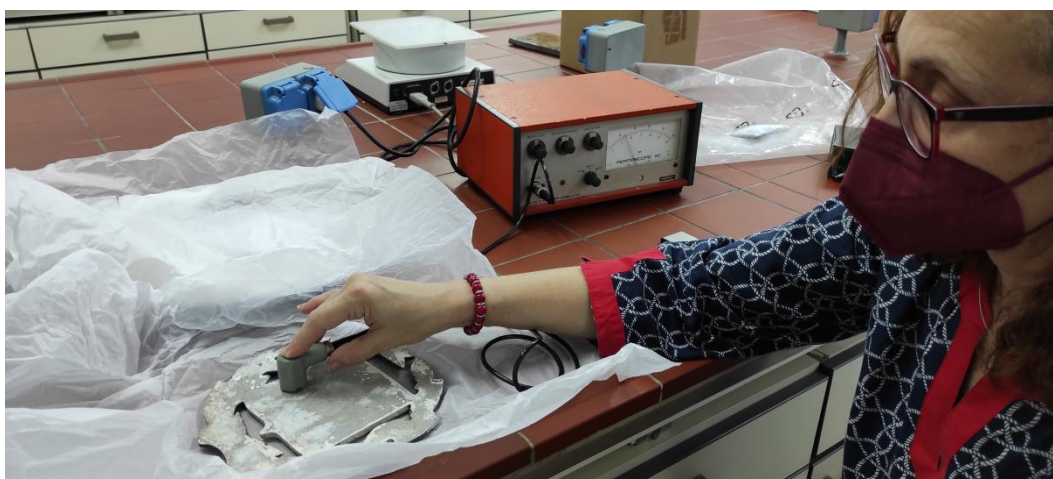
Όσον αφορά στις χρωστικές, αν και η έρευνα θεωρείται μη ολοκληρωμένη εξαιτίας της έλλειψης μετρήσεων με φασματοσκοπία Raman, διαπιστώθηκε πως για το μπλε του Εθνόσημου έχει χρησιμοποιηθεί μπλε της Πρωσίας (Franquelo et al. 2009, 408), το οποίο διαφέρει από το μπλε του μαιάνδρου και της Χωροφυλακής το οποίο πιθανότατα είναι κάποιο μπλε φθαλοκυανίνης, λόγω της ύπαρξης χαλκού (Defeyt et al. 2012, 1776). Για το πράσινο χρώμα, ενδεχομένως έχει χρησιμοποιηθεί μπλε της Πρωσίας, πράσινο του χρωμίου και κάποια κίτρινη χρωστική ( $1662\text{ cm}^{-1}$ ) που δε δύναται να προσδιοριστεί στην παρούσα φάση. Για το κίτρινο της Βοιωτικής ασπίδας έχει χρησιμοποιηθεί πιθανότατα ώχρα, ενώ η παρουσία χρωμίου υποδηλώνει κίτρινο του χρωμίου. Για το κόκκινο των καρπών δάφνης, έχουν χρησιμοποιηθεί πιθανότατα κόκκινα οξείδια του σιδήρου ή κάποια συνθετική οργανική χρωστική.

#### **5.4 Αποτελέσματα μέτρησης πάχους οξειδίου αλουμινίου**

Σύμφωνα με τις μετρήσεις, τα διακοσμητικά στοιχεία από αλουμίνιο έχουν υποστεί ανοδίωση. Το πάχος του οξειδίου ήταν από  $5$ - $20\text{ }\mu\text{m}$ .



**Εικόνα 54: Βαθμονόμηση οργάνου μέτρησης χρησιμοποιώντας δύο πρότυπα αλουμινίου (ανοδιωμένο και μη).**



**Εικόνα 55: Φωτογραφική τεκμηρίωση μέτρησης πάχους οξειδίου του αλουμινίου στην οπίσθια όψη του Εθνόσημου.**



**Εικόνα 56: Μέτρηση πάχους οξειδίου του αλουμινίου στην οπίσθια όψη της Βοιωτικής ασπίδας.**

## 6. Αποτελέσματα δοκιμών καθαρισμού

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών αφαίρεσης των ατμοσφαιρικών επικαθίσεων και των προϊόντων διάβρωσης από τα μεταλλικά στοιχεία και τα χρωματικά στρώματα.

### 6.1 Δοκιμές καθαρισμού Βοιωτικής ασπίδας

Για την αφαίρεση των χαλαρών επικαθίσεων (σκόνη, χώμα) από την οπίσθια όψη της Βοιωτικής ασπίδας, χρησιμοποιήθηκαν τα εξής:

1. Ξηρός μηχανικός καθαρισμός με πινέλο (εικ. 57), πουάρ και ηλεκτρική σκούπα.
2. Υγρός μηχανικός καθαρισμός με οδοντόβουρτσα (εικ. 58), βαμβακοφόρους στυλεούς και απιονισμένο νερό. Η περίσσεια νερού αφαιρέθηκε με σπόγγο, ενώ ακολούθησε η ξήρανση με ακετόνη.



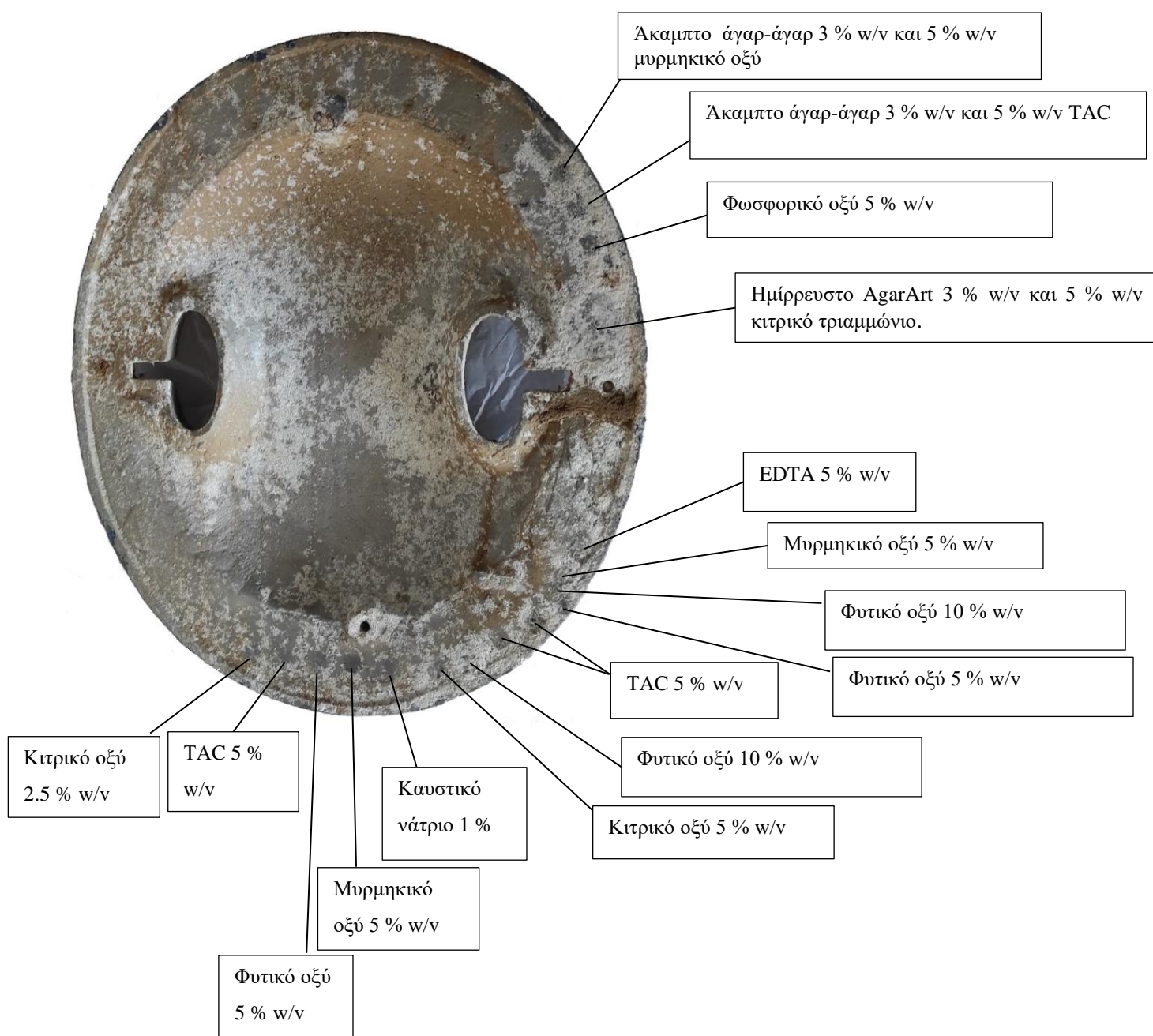
**Εικόνα 57:** Αφαίρεση χαλαρών επικαθίσεων με πινέλο και πουάρ.

**Εικόνα 58:** Αφαίρεση επικαθίσεων με απιονισμένο νερό και οδοντόβουρτσα.

Για την απομάκρυνση των λευκών προϊόντων διάβρωσης του αλουμινίου, αρχικά πραγματοποιήθηκαν δοκιμές καθαρισμού στην οπίσθια όψη σε 18 τετράγωνα (εικ. 59) χρησιμοποιώντας μάσκα από φύλλο πολυαιθυλενίου, όπου δοκιμάστηκαν οξέα (κιτρικό οξύ 2.5 % w/v, κιτρικό οξύ 5 % w/v, φωσφορικό οξύ 5 % w/v, μυρμηκικό οξύ 5 % w/v, φυτικό οξύ 5 % w/v και φυτικό οξύ 10 % w/v, βάσεις (καυστικό νάτριο 5 % w/v) και χηλικοί παράγοντες (5 % w/v κιτρικό τριαμμώνιο και 5 % EDTA). Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν άκαμπτες γέλες άγαρ-άγαρ 3 % w/v οι οποίες μετά την πήξη τους εμβαπτίστηκαν σε διαλύματα κιτρικού τριαμμωνίου 5 % w/v και μυρμηκικού οξέος 5 % w/v. Επιπλέον, παρασκευάστηκε γέλη AgarArt 3 % w/v (σε ημίρρευστη κατάσταση) με 5 % w/v διάλυμα κιτρικού τριαμμωνίου. Σε όλες τις δοκιμές, πραγματοποιήθηκε έκπλυση με απιονισμένο νερό και ξήρανση με ακετόνη.

Διαπιστώθηκε πως ο χημικός καθαρισμός με φωσφορικό και μυρμηκικό οξύ 5 % w/v και βαμβακοφόρους στυλεούς ήταν ο πιο αποτελεσματικός. Ωστόσο, δεδομένου ότι το αλουμίνιο αποτελεί

ένα επαμφοτερίζον μέταλλο που διαβρώνεται στη χρήση οξέων και βάσεων (Selwyn 2014, 9), αποφασίστηκε ο καθαρισμός να συνεχιστεί μηχανικά με νυστέρι για τη μείωση του όγκου των προϊόντων διάβρωσης και στη συνέχεια με τη χρήση ηλεκτροκίνητου τροχού με κεφαλή από συνθετική και φυσική τρίχα.



**Εικόνα 59: Φωτογραφική τεκμηρίωση περιοχών και υλικών από τις δοκιμές καθαρισμού.**



**Εικόνα 60: Φωτογραφική τεκμηρίωση πίσω όψης Βοιωτικής ασπίδας μετά τις δοκιμές καθαρισμού.**

Για τον καθαρισμό των επικαθίσεων από τα ευαίσθητα χρωματικά στρώματα της εμπρόσθιας όψης επιλέχθηκαν υδατικά συστήματα καθαρισμού, δεδομένης της ευαισθησίας των χρωμάτων στους οργανικούς διαλύτες. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ξηρός μηχανικός καθαρισμός με μαλακό πινέλο και πουάρ. Στη συνέχεια, έγιναν δοκιμές υγρού μηχανικού καθαρισμού με: α) 1, 2.5 και 5 % w/v TAC σε απιονισμένο νερό, β) απιονισμένο νερό και γ) απιονισμένο νερό:ακετόνη (80:20 και 90:10) και δ) απιονισμένο νερό:αιθανόλη (80:20 και 90:10).

Παρατηρήθηκε πως η χρήση 2.5 και 5 % w/v TAC μολονότι αφαιρούσε τις ατμοσφαιρικές επικαθίσεις, είχε ως αποτέλεσμα την επιλεκτική αφαίρεση του μπλε χρώματος στο μαϊάνδρο (εικ 61). Επιπλέον, η χρήση αραιωμένης ακετόνης είχε ως αποτέλεσμα την αφαίρεση του χρώματος (εικ. 62), ενώ η χρήση

αραιωμένης αιθανόλης οδηγούσε σε θάμπωμα των χρωμάτων. Η χρήση του απιονισμένου νερού είχε τα καλύτερα αποτελέσματα με τη μικρότερη φθορά. Για αυτό το λόγο, αποφασίστηκε η παρασκευή άκαμπτων πηκτών άγαρ-άγαρ 3 % w/v σε απιονισμένο νερό και άγαρ-άγαρ 3 % w/v σε απιονισμένο νερό εμβλαπτισμένες σε απιονισμένο νερό, καθώς και δύο ημίρρευστων πηκτών 3% w/v σε απιονισμένο νερό (εικ. 65-66) και 3 % w/v AgarArt με 2.5 % w/v TAC (pH ~ 7) σε απιονισμένο νερό (εικ. 67-70). Για την παρασκευή της γέλης με το κιτρικό τριαμμώνιο ακολουθήθηκαν δύο συνταγές με διαφορετικά βήματα (πιν. 37), ώστε να πραγματοποιηθεί η σύγκρισή τους. Η εφαρμογή των πηκτών πραγματοποιήθηκε με σύριγγα (άγαρ-άγαρ) ή με πινέλο (AgarArt-TAC) μετά τη ψύξη τους περίπου στους 50° C.



**Εικόνα 61: Αφαίρεση χρώματος με TAC 5 % w/v.**

**Εικόνα 62: Αφαίρεση χρώματος με απιονισμένο νερό:ακετόνη (80:20).**

Συμπερασματικά, οι άκαμπτες γέλες δεν απέδωσαν κανένα αποτέλεσμα, ενώ οι ημίρρευστες γέλες ήταν ιδιαίτερα αποδοτικές. Και οι δύο γέλες που περιείχαν TAC ήταν ιδιαίτερα αποδοτικές στις περιοχές των δοκιμών, ωστόσο βρίσκονταν σε αρκετά ημίρρευστη κατάσταση μετά την εφαρμογή τους (10 λεπτά), με αποτέλεσμα τη σχετικά δύσκολη αφαίρεσή τους. Η αφαίρεσή τους πραγματοποιήθηκε αρχικά με σπάτουλα, ενώ ακολούθησε η έκπλυση με απιονισμένο νερό και βαμβακοφόρους στυλεούς. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την περαιτέρω καταπόνηση των χρωματικών στρωμάτων. Επιπλέον, η χρήση νερού ενδέχεται να έχει αρνητικές επιπτώσεις στα συστατικά των χρωματικών στρωμάτων όπως το θειικό ασβέστιο, όπως επίσης και στα προϊόντα διάβρωσης του υποκείμενου μετάλλου.

Η εφαρμογή της ημίρρευστης γέλης άγαρ-άγαρ 3 % w/v στην επιφάνεια του αντικειμένου διήρκησε τριάντα λεπτά και στη συνέχεια αφαιρέθηκε χρησιμοποιώντας σπάτουλα. Σύμφωνα με τη παρατήρηση κάτω από μεγεθυντικό φακό, η εφαρμογή της γέλης άγαρ-άγαρ ήταν αρκετά ικανοποιητική και δεν είχαν παραμείνει ορατά υπολείμματα στην επιφάνεια των χρωματικών στρωμάτων. Για αυτό το λόγο,

αποφασίστηκε η συνέχιση του καθαρισμού εφαρμόζοντας τη σε όλη την επιφάνεια για τριάντα λεπτά (εικ. 71). Μετά την αφαίρεση των πηκτών, η επιφάνεια εξετάστηκε κάτω από το στερεοσκόπιο όπου διαπιστώθηκε πως η γέλη είχε διεισδύσει μέσω του δικτύου μικρο-ρωγμών και των κοιλοτήτων κάτω από το χρωματικό στρώμα (εικ. 72-74), με αποτέλεσμα τη δυσχερή έως την αδύνατη αφαίρεση της. Η προσπάθεια αφαίρεσης των υπολειμμάτων πραγματοποιήθηκε με απιονισμένο νερό, βελόνα και νυστέρι και οδήγησε στην αποκόλληση ορισμένων περιοχών των χρωματικών στρωμάτων.

**Πίνακας 36: Γέλες καθαρισμού Βιοωτικής ασπίδας.**

Gel A	Άκαμπτο άγαρ-άγαρ 3 % w/v σε απιονισμένο νερό
GEL B	Άκαμπτο άγαρ-άγαρ 3 % w/v σε απιονισμένο νερό εμβαπτισμένο σε απιονισμένο νερό
GEL C	Ημίρρευστο άγαρ-άγαρ 3 % w/v σε απιονισμένο νερό
GEL D	Ημίρρευστο AgarArt 3 % w/v και TAC 2.5 % σε απιονισμένο νερό (2 στάδια)
Gel E	Ημίρρευστο AgarArt 3 % w/v και TAC 2.5 % σε απιονισμένο νερό (1 στάδιο)

**Πίνακας 37: Συνταγές πηκτών.**

Ημίρρευστο άγαρ-άγαρ 3 % w/v απιονισμένο νερό (Gel C)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Θέρμανση στο πρόγραμμα P60 για 50 δευτερόλεπτα ή P40 για λιγότερο από δύο λεπτά, μέχρι να φτάσει η θερμοκρασία στους 85 ° C</li> <li>2) Ψύξη (cooling)</li> <li>3) Αναθέρμανση (re-heating)</li> </ol> (Giraud et al. 2021, 74)
Ημίρρευστο AgarArt 3 % w/v και 2.5 % w/v TAC σε απιονισμένο νερό (Gel D)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Θέρμανση 2.5 % w/v TAC σε απιονισμένο νερό στο πρόγραμμα P40 για 20 δευτερόλεπτα</li> <li>2) Προσθήκη 3 % w/v AgarArt και θέρμανση στο P40 για ένα λεπτό</li> <li>3) Ψύξη για τουλάχιστον μία ώρα</li> <li>4) Αναθέρμανση στο P40 για ένα λεπτό</li> </ol>
Ημίρρευστο AgarArt 3 % w/v και 2.5 % w/v TAC σε απιονισμένο νερό (Gel E)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Θέρμανση 3 % w/v AgarArt 2.5 % w/v TAC στο P60 για πενήντα δευτερόλεπτα μέχρι τους 85 ° C</li> <li>2) Ψύξη</li> </ol> (Giordano and Cremonesi 2021, 439)



**Εικόνα 63:** 1) Ημίρρευστο άγαρ-άγαρ 3 %w/v σε απιονισμένο νερό και 2) ημίρρευστο 3 % AgarArt και 5 % w/v TAC.

**Εικόνα 64:** Αποτελέσματα δοκιμών καθαρισμού με 1) ημίρρευστο άγαρ-άγαρ 3 %w/v σε απιονισμένο νερό 2) ημίρρευστο 3 % AgarArt και 5 % w/v TAC.



**Εικόνα 65:** Ημίρρευστο άγαρ-άγαρ 3 %w/v σε απιονισμένο νερό.



**Εικόνα 66:** Ημίρρευστο άγαρ-άγαρ 3 %w/v σε απιονισμένο νερό, μετά τον καθαρισμό.





**Εικόνα 67:** Ημίρρευστο AgarArt 3 %w/v σε απιονισμένο νερό και 2.5 % w/v TAC (Gel D).

**Εικόνα 68:** Ημίρρευστο AgarArt 3 %w/v σε απιονισμένο νερό και 2.5 % w/v TAC (Gel D), μετά τον καθαρισμό.



**Εικόνα 69:** Ημίρρευστο AgarArt 3 % w/v σε απιονισμένο νερό και 2.5 % w/v TAC (Gel E).



**Εικόνα 70:** Ημίρρευστο AgarArt 3 % w/v σε απιονισμένο νερό και 2.5 % w/v TAC (Gel E), μετά τον καθαρισμό.

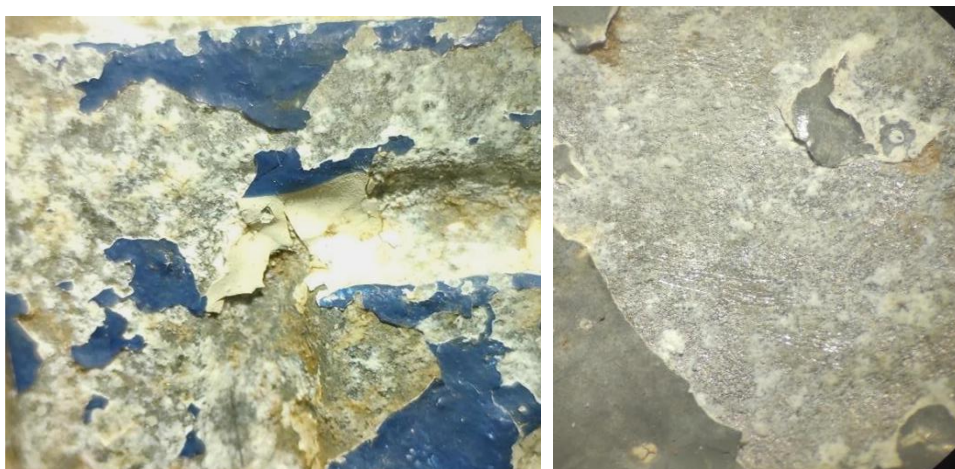


**Εικόνα 71: Εφαρμογή Gel C στην περιφέρεια της Βοιωτικής ασπίδας.**



**Εικόνα 72: Παρουσία υπολειμμάτων γέλης που έχει διεισδύσει μέσω τους δικτύου μικρο-ρωγμών των χρωματικών στρώματων.**

**Εικόνα 73: Παρουσία υπολειμμάτων κάτω από τα χρωματικά στρώματα.**



**Εικόνα 74: Υπολείμματα άγαρ-άγαρ κάτω από τα χρωματικά στρώματα.**

**Εικόνα 75: Μικρο-εκδορές στην επιφάνεια του αλουμινίου με τη χρήση ξέστρου υπερήχων.**

Για την αφαίρεση των προϊόντων διάβρωσης έγιναν επιπλέον δοκιμές μηχανικού καθαρισμού χρησιμοποιώντας ξέστρο υπερήχων, ηλεκτροκίνητο τροχό, υαλόβουρτσα και οδοντιατρικά εργαλεία. Το ξέστρο υπερήχων χρησιμοποιήθηκε στη μικρότερη δυνατή ένταση και ήταν ιδιαίτερα αποδοτικό, ωστόσο ενδεχομένως προκαλεί φυσικές φθορές στο μέταλλο (εικ. 75). Ο ηλεκτροκίνητος τροχός, είναι εξίσου αποδοτικός στις περιοχές που υπάρχει το καθαρό μέταλλο, αλλά προκαλεί φθορές στο χρωματικό στρώμα, ιδιαίτερα στο μπλε του μαιάνδρου, ενώ η υαλόβουρτσα είναι εν μέρει αποδοτική, αλλά προκαλεί μικροεγχαράξεις στο μέταλλο. Τέλος, τα οδοντιατρικά εργαλεία λειτουργούν καλά για την αφαίρεση των προϊόντων διάβρωσης, χωρίς να διαταραχθούν τα χρωματικά στρώματα, αλλά πρόκειται για μία χρονοβόρα και επίπονη διαδικασία.



**Εικόνα 76:** Φωτογραφική τεκμηρίωση εμπρόσθιας όψης Βοιωτικής ασπίδας μετά τις δοκιμές καθαρισμού.

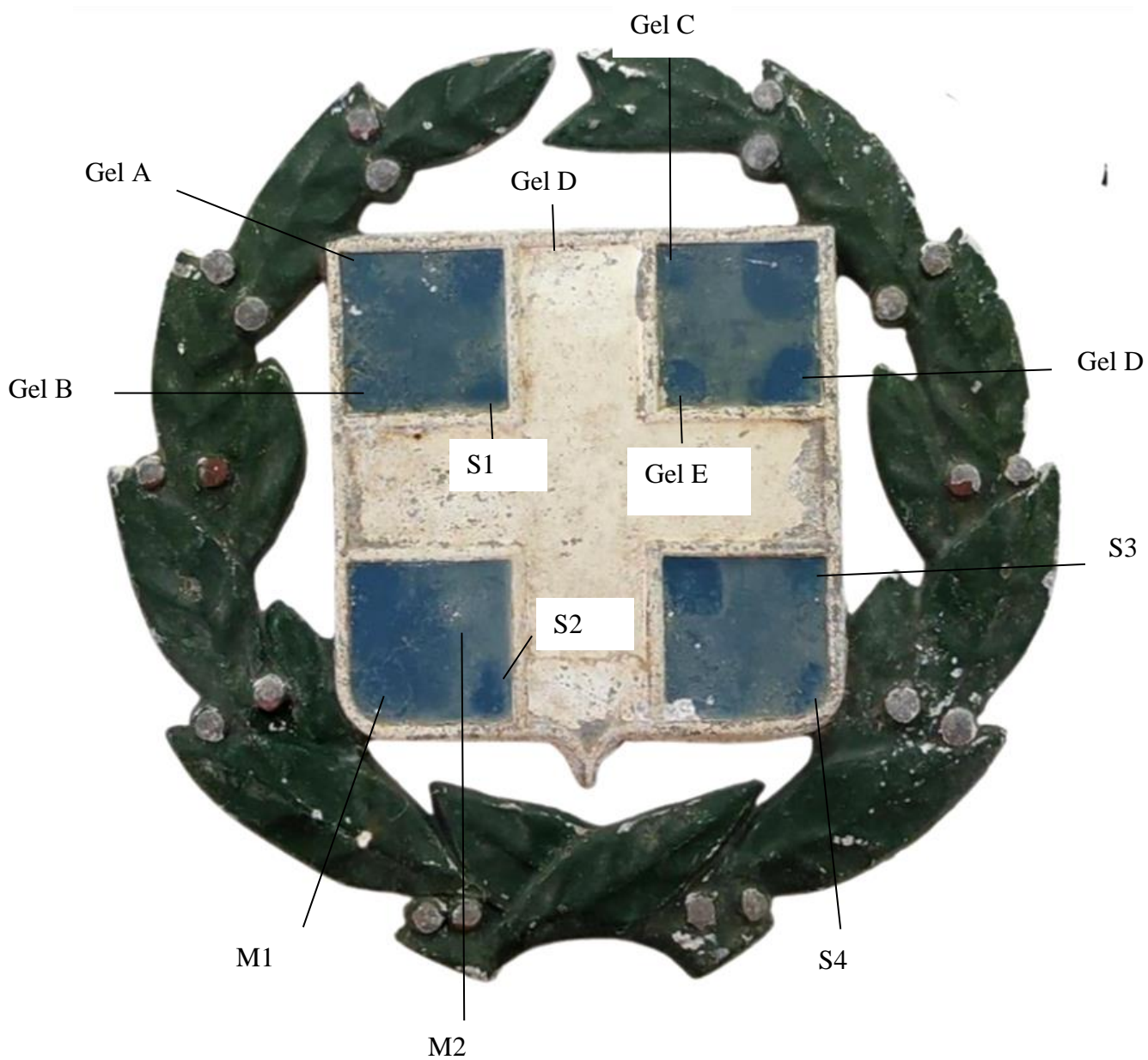
## 6.2 Δοκιμές καθαρισμού Εθνόσημο

Για την αφαίρεση των χαλαρών επικαθίσεων από την εμπρόσθια όψη του Εθνόσημου, αρχικά πραγματοποιήθηκε καθαρισμός με πινέλο και πουάρ. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με ξηρό σπόγγο και Absorene Book and Paper Cleaner. Με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών (εικ. 77, πιν. 38), καθορίστηκε η συνέχιση των εργασιών, η οποία διακρίνεται σε τρία στάδια: 1) την εφαρμογή ημίρρευστης γέλης άγαρ-άγαρ 3 % w/v σε απιονισμένο νερό σε όλη την επιφάνεια για την αφαίρεση των χαλαρά συνδεδεμένων επικαθίσεων, 2) την εφαρμογή ημίρρευστης γέλης AgarArt 3 % με 2.5 % w/v κιτρικό τριαμμώνιο για την αφαίρεση των πιο συμπαγών επικαθίσεων και 3) την αφαίρεση των προϊόντων διάβρωσης.

Η εφαρμογή των πηκτών στην επιφάνεια πραγματοποιήθηκε με σύριγγα (άγαρ-άγαρ) και πινέλο (AgarArt) και οι γέλες αφήθηκαν για τριάντα και δέκα λεπτά αντιστοίχως. Μετά τη δύσκολη αφαίρεση της ημίρρευστης γέλης AgarArt με κιτρικό τριαμμώνιο (δεν είχε στερεοποιηθεί αρκετά), εφαρμόστηκε στη περιοχή νέα γέλη άγαρ-άγαρ 3 % w/v για την αφαίρεση υπολειμμάτων από το κιτρικό τριαμμώνιο. Δυστυχώς, όπως και στη προηγούμενη περίπτωση, η εξέταση κάτω από το στερεοσκόπιο έδειξε την παρουσία υπολειμμάτων πάνω και κάτω από την επιφάνεια των χρωματικών στρωμάτων. Παράλληλα, η χρήση του κιτρικού τριαμμωνίου είχε ως αποτέλεσμα την επιλεκτική αφαίρεση του μπλε χρώματος (εικ. 80).

**Πίνακας 38: Μέσα δοκιμών καθαρισμού στο Εθνόσημο**

Gel A	Άκαμπτο άγαρ-άγαρ 3 % w/v σε απιονισμένο νερό
GEL B	Άκαμπτο άγαρ-άγαρ 3 % w/v σε απιονισμένο νερό εμβαπτισμένο σε απιονισμένο νερό
GEL C	Ημίρρευστο άγαρ-άγαρ 3 % w/v σε απιονισμένο νερό
GEL D	Ημίρρευστο AgarArt 3 % w/v και TAC 2.5 % σε απιονισμένο νερό (2 στάδια)
Gel E	Ημίρρευστο AgarArt 3 % w/v και TAC 2.5 % σε απιονισμένο νερό (1 στάδιο)
S1	Απιονισμένο νερό
S2	Απιονισμένο νερό:ακετόνη (80:20)
S3	1 % w/v TAC
S4	2.5 % w/v TAC
M1	Ξηρός σπόγγος
M2	Absorene Book and Paper Cleaner



**Εικόνα 77: Φωτογραφική τεκμηρίωση περιοχών και υλικών καθαρισμού.**



**Εικόνα 78: Φωτογραφική τεκμηρίωση Εθνόσημου μετά τις δοκιμές καθαρισμού με Gel C.**



**Εικόνα 79: Φωτογραφική τεκμηρίωση Εθνόσημου μετά τις δοκιμές καθαρισμού με Gel D.**



**Εικόνα 80: Επιλεκτική αφαίρεση μπλε χρώματος μετά τη χρήση του Gel D.**



**Εικόνα 81: Φωτογραφική τεκμηρίωση εμπρόσθιας όψης Εθνόσημου μετά τις δοκιμές καθαρισμού.**

Για την αφαίρεση των προϊόντων διάβρωσης και των λεκέδων χρώματος από την οπίσθια όψη του Εθνόσημου πραγματοποιήθηκαν δοκιμές καθαρισμού με: 1) νυστέρι, 2) βελόνα και 3) ηλεκτροκίνητο τροχό με κεφαλή από συνθετική τρίχα. Η αφαίρεση πραγματοποιήθηκε μέχρι ένα σημείο, καθώς δε ήταν δυνατή η συνέχιση των εργασιών. Το δακτυλικό αποτύπωμα πάνω στο χρώμα αφέθηκε για λόγους ιστορικότητας του αντικειμένου.



**Εικόνα 82: Φωτογραφική τεκμηρίωση οπίσθιας όψης Εθνόσημου μετά τις δοκιμές καθαρισμού.**



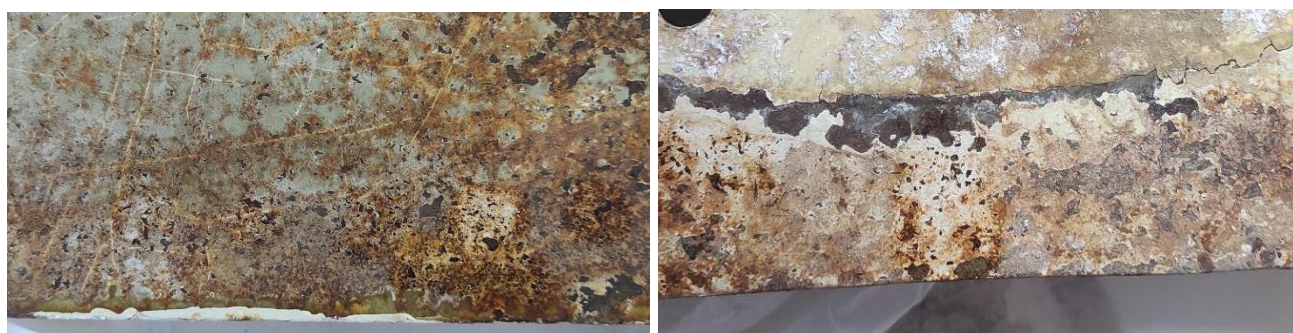
### 6.3 Δοκιμές καθαρισμού σιδερένιας πινακίδας

Για την αφαίρεση των προϊόντων οξείδωσης από τη σιδερένια βάση πάνω από τα χρωματικά στρώματα δοκιμάστηκαν τα υλικά που αναφέρονται στον πίνακα 39.

**Πίνακας 39: Υλικά και εργαλεία δοκιμών αφαίρεσης προϊόντων οξείδωσης από τη σιδερένια βάση.**

TAC 5 % w/v	<input type="checkbox"/>
TAC 2.5 % w/v,	<input type="checkbox"/>
EDTA 5 % w/v	<input checked="" type="checkbox"/>
NaOH 1 % w/v	<input checked="" type="checkbox"/>
Φυτικό οξύ 5 % w/v	<input type="checkbox"/>
Κατιονική ρητίνη Ionex H	<input checked="" type="checkbox"/>
Ηλεκτροκίνητος τροχός με φυσική τρίχα	<input type="checkbox"/>

Από τις δοκιμές καθαρισμού συμπεραίνεται πως ο ηλεκτροκίνητος τροχός αφαιρεί το χρωματικό στρώμα, ενώ η χρήση των δύο υδατικών διαλυμάτων TAC (2.5 και 5 % w/v) και του φυτικού οξέος δεν αποδίδουν κάποιο αποτέλεσμα. Τα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα δόθηκαν από το EDTA 5 % w/v και της κατιονικής ρητίνης Ionex H. Η χρήση του καυστικού νατρίου 1 % w/v ήταν επίσης ικανοποιητική. Μετά τη χρήση των χημικών η περιοχή εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό.



**Εικόνα 83: Δοκιμή αφαίρεσης των προϊόντων διάβρωσης του σιδήρου από το γκρίζο χρωματικό στρώμα με: 1) TAC 5 % w/v, 2) TAC 2.5 % w/v, 3) EDTA 5 % w/v, 4) NaOH 1 % w/v και 5) φυτικό οξύ 5 % w/v.**

**Εικόνα 84: Δοκιμή αφαίρεσης προϊόντων διάβρωσης από τον σίδηρο και το λευκό υπόστρωμα χρησιμοποιώντας EDTA 5 % w/v.**



**Εικόνα 85: Δοκιμή αφαίρεσης προϊόντων διάβρωσης από τον σίδηρο με κατιονική ρητίνη Ionex H.**

**Εικόνα 86: Αποτελέσματα δράσης κατιονικής ρητίνης Ionex H.**



**Εικόνα 87: Δοκιμή αφαίρεσης των προϊόντων οξείδωσης του σιδήρου από το γκρι χρωματικό στρώμα με: EDTA 5% w/v, NaOH 1 % w/v, κατιονική ρητίνη και ηλεκτροκίνητο τροχό.**



**Εικόνα 88: Δοκιμή αφαίρεσης των προϊόντων οξείδωσης του σιδήρου από το λευκό χρωματικό στρώμα με: ηλεκτροκίνητο τροχό, κατιονική ρητίνη και EDTA 5 % w/v.**



**Εικόνα 89: Φωτογραφική τεκμηρίωση εμπρόσθιας όψης σιδερένιας πινακίδας μετά τις δοκιμές καθαρισμού.**

## 7. Συζήτηση - Συμπεράσματα

Από τις δοκιμές - επεμβάσεις αφαίρεσης των λευκών προϊόντων διάβρωσης του αλουμινίου εξήχθησαν ορισμένα χρήσιμα συμπεράσματα:

1. Ο μηχανικός καθαρισμός με νυστέρι και μικροεργαλεία (βελόνες, οδοντιατρικά εργαλεία) φαίνεται πως είναι εν μέρει αποδοτικός, αν και πρέπει να δίνεται προσοχή στην αποφυγή εγχαράξεων του μετάλλου.
2. Ο μηχανικός καθαρισμός με ξέστρο υπερήχων αν και αφαιρεί πλήρως τα προϊόντα διάβρωσης του αλουμινίου, ενδέχεται να προκαλεί αφαίρεση του προστατευτικού στρώματος οξειδίου στην επιφάνεια του μετάλλου.
3. Ο μηχανικός καθαρισμός με ηλεκτροκίνητο τροχό με κεφαλές μικρής διατομής από συνθετική και φυσική τρίχα φαίνεται πως λειτουργεί αποδοτικά.
4. Ο καθαρισμός με υαλόβουρτσα αν και είναι αποδοτικός ενδεχομένως προκαλεί εγχαράξεις
5. Ο χημικός καθαρισμός με οξέα και βάσεις και μηχανική υποβοήθηση, ενδεχομένως δημιουργεί φθορές στο μέταλλο, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.
6. Ο υδατικός καθαρισμός με χηλικά (EDTA 5 % και TAC 1, 2.5 και 5 % w/v σε απιονισμένο νερό και μηχανική υποβοήθηση (cotton swabs) δε φαίνεται να λειτουργεί θετικά.
7. Ο χημικός και ο υδατικός καθαρισμός οδήγησε στη σκλήρυνση των προϊόντων διάβρωσης.

Από τις δοκιμές - επεμβάσεις αφαίρεσης των επικαθίσεων από τα χρωματικά στρώματα εξήχθησαν τα κάτωθι συμπεράσματα:

1. Το Absorene Book and Paper Cleaner αφήνει υπολείμματα στην επιφάνεια, ενδεχομένως και ο ξηρός σπόγγος του οποίου η χρήση ήταν ιδιαίτερα χρήσιμη.
2. Το υδατικό διάλυμα TAC (σε όλες τις συγκεντρώσεις) είχε ως αποτέλεσμα την επιλεκτική αφαίρεση (σε μεμονωμένα σημεία) του μπλε χρώματος.
3. Το μπλε χρώμα ήταν ιδιαίτερα ευπαθές σε όλες τις επεμβάσεις.
4. Το λευκό στρώμα στον μαϊάνδρο είναι εξαιρετικά εύθραυστο.
5. Οι δοκιμές καθαρισμού με αραιωμένη αιθανόλη και ακετόνη, αν και αφαιρούσαν τις πιο σκληρές επικαθίσεις είχαν ως αποτέλεσμα το θάμπωμα και την αφαίρεση του χρωματικού στρώματος.
6. Η εφαρμογή ημίρρευστου 3 % w/v άγαρ-άγαρ σε απιονισμένο νερό για τριάντα λεπτά λειτούργησε εν μέρει καλά για την αφαίρεση των χαλαρών επικαθίσεων.
7. Η εφαρμογή ημίρρευστης γέλης 3 % AgarArt με 2.5% w/v TAC σε απιονισμένο νερό για δέκα λεπτά, αν και ήταν αποτελεσματική για την αφαίρεση των επικαθίσεων από το εθνόσημο, ωστόσο

οδήγησε στην επιλεκτική αφαίρεση χρώματος.

8. Η αφαίρεση των υπολειμμάτων των ημίρρευστων πηκτών δεν ήταν μία εύκολη διαδικασία. Αντιθέτως, η διείδυση των πηκτών κάτω από τα χρωματικά στρώματα μέσω ρωγμών και κενών είχε ως αποτέλεσμα τη πρόκληση φθοράς των χρωμάτων.

9. Το άκαμπτο άγαρ άγαρ δεν είχε κάποιο αποτέλεσμα.

Από δοκιμές - επεμβάσεις αφαίρεσης των προϊόντων οξείδωσης του σιδήρου εντοπίστηκαν τα εξής:

1. Ο ηλεκτροκίνητος τροχός αφαιρεί το χρώμα.
2. Τα υδατικά διαλύματα κιτρικού τριαμμωνίου (2.5 και 5 % w/v) καθώς και του φυτικού οξέος 5 % w/v σε απιονισμένο νερό δεν απέδωσαν κανένα αποτέλεσμα.
3. Το EDTA 5 % w/v και η κατιονική ρητίνη αποτέλεσαν τα πιο αποτελεσματικά υλικά τόσο για την αφαίρεση των προϊόντων οξείδωσης όσο και για τη διατήρηση των χρωματικών στρωμάτων.
4. Το καυστικό νάτριο 1 % w/v σε απιονισμένο νερό λειτούργησε αποδοτικά σε μεσαία κλίμακα.

Συμπερασματικά, τα σφάλματα που προέκυψαν κατά τη διαδικασία που μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

1. Οι δοκιμές καθαρισμού θα έπρεπε να έχουν πραγματοποιηθεί σε πιο προβληματικές περιοχές.
2. Η παρατήρηση κάτω από το στερεοσκόπιο θα έπρεπε να είχε πραγματοποιηθεί απευθείας μετά τις δοκιμές καθαρισμού.
3. Οι δοκιμές καθαρισμού θα μπορούσαν να έχουν πραγματοποιηθεί σε ένα υλικό αναφοράς.
4. Οι δοκιμές καθαρισμού θα μπορούσαν να έχουν πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας ενδιάμεσα στρώματα όπως ιαπωνικό χαρτί, υφασμάτινο πολυεστέρα κ.ά.
5. Δεδομένου ότι ούτε ημίρρευστες ούτε οι άκαμπτες γέλες λειτούργησαν θετικά, μπορούν να δοκιμαστούν οι χημικές υδρογέλες.

### **Περαιτέρω προτάσεις συντήρησης**

Για την ασφαλή συνέχιση των επεμβάσεων συστήνεται η στερέωση των χρωματικών στρωμάτων με ψεκάσμο. Για τη στερέωση προτείνεται η χρήση υδατοδιαλυτών υλικών στερέωσης, ώστε να μη προκύψει κώλυμα σε μελλοντική επέμβαση αφαίρεσης του στερεωτικού υλικού. Ειδικότερα, προτείνονται τα εξής υλικά:

- BEVA GEL (διασπορά ακρυλικών ρητινών και αιθυλενο οξικός βινυλεστέρας). Είναι επανέργασιμο υλικό με τη χρήση νερού και οργανικών διαλυτών, καθώς και μέσω θερμότητας.

Προτείνεται η προσθήκη ενδιάμεσου στρώματος BEVA 371.

ή

- PRIMAL WS24 / Acrysol WS-24 Emulsion (διασπορά ακρυλικών ρητινών) Έχει Tg στους 46 βαθμούς Κελσίου. Ενδεχομένως διαλύεται μετά τη ξήρανση στο νερό.

Οι σειρές Paraloid απορρίπτονται λόγω χρήσης διαλυτών που αφαιρούν το χρώμα, ενώ οι σειρές Plextol και Lascaux απορρίπτονται εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης < 10 και αδιαλυτότητας μετά τη ξήρανση.

Ωστόσο, η στερέωση προϋποθέτει την επιπεδοποίηση των χρωματικών στρωμάτων, γεγονός που είναι σχετικά αδύνατο εξαιτίας της αδυναμίας αφαίρεσης των προϊόντων διάβρωσης κάτω από τα χρωματικά στρώματα. Επομένως, μία εναλλακτική προσέγγιση είναι η επικόλληση ιαπωνικού χαρτιού με κάποια υδατοδιαλυτή κόλλα και η αφαίρεση του χρωματικού στρώματος από το μέταλλο με σκοπό την απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης και στη συνέχεια την επανατοποθέτηση του χρωματικού στρώματος.

## 8. Επίλογος

Η παρούσα πτυχιακή εργασία είχε ως πρωταρχικό στόχο τη μελέτη των υλικών και των τεχνικών κατασκευής μίας επιζωγραφισμένης πινακίδας από ανθρακοχάλυβα που έφερε ένθετα διακοσμητικά στοιχεία από κράμα αλουμινίου-πυριτίου. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν αναλυτικές τεχνικές όπως: SEM/EDS, pXRF και ATR-FTIR. Για τον καθορισμό της επιφανειακής κατεργασίας του αλουμινίου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις πάχους του οξειδίου του αλουμινίου.

Σύμφωνα με τις αναλυτικές τεχνικές, διαπιστώθηκε πως το αλουμίνιο είχε υποστεί ανοδίωση (5-20 μm). Όσον αφορά στα χρωματικά στρώματα, διαπιστώθηκε η ύπαρξη αλκυδικής ρητίνης (συνδετικό μέσο) σε όλα σχεδόν τα δείγματα, η οποία είναι πιθανότατα τροποποιημένη με στυρένιο, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις ανιχνεύεται η πιθανή παρουσία νιτροκυτταρίνης. Στη γκρι κατακόρυφη ταινία στη σιδερένια πινακίδα διαπιστώθηκε η ύπαρξη ακρυλικής ρητίνης. Παράλληλα, κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός των περισσότερων χρωστικών και των υλικών πλήρωσης. Ειδικότερα, διαπιστώθηκε η ύπαρξη της χρωστικής μπλε της Πρωσίας στο μπλε του Εθνόσημου που διαφέρει από το μπλε της Χωροφυλακής το οποίο πιθανότατα πρόκειται για μπλε φθαλοκυανίνης ή κάποια άλλη χρωστική. Το μπλε της Πρωσίας σε συνδυασμό με το πράσινο του χρωμίου και κάποια κίτρινη χρωστική έχει χρησιμοποιηθεί για το πράσινο χρώμα στο στεφάνι δάφνης. Για το κίτρινο της Βοιωτικής ασπίδας έχει χρησιμοποιηθεί πιθανότατα ώχρα, ενώ η παρουσία χρωμίου υποδηλώνει κίτρινο του χρωμίου.

Αναφορικά με τα υλικά πλήρωσης, ανιχνεύθηκε η παρουσία διοξειδίου του τιτανίου, ανθρακικού ασβεστίου, θεικού ασβεστίου, καολίνη, τάλκη και θεικού βαρίου.

Επιπλέον, στόχος της εργασίας ήταν η εφαρμογή διαφόρων μέσων καθαρισμού των επιζωγραφισμένων υλικών, χωρίς να διαταραχθεί η δομή τόσο των υποκείμενων μετάλλων όσο και των χρωματικών στρωμάτων. Οι δοκιμές καθαρισμού στόχευαν αφενός στην αφαίρεση των προϊόντων διάβρωσης των μετάλλων και αφετέρου στην αφαίρεση των επικαθίσεων από τα χρωματικά στρώματα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν ποικίλα μέσα όπως εργαλεία χειρός (νυστέρι, βελόνα, ηλεκτροκίνητος τροχός, ξέστρο υπερήχων), σπόγγος, Absorene Book and Paper Cleaner, διαλύτες, χημικά σε υγρή μορφή ή σε γέλες.

Συμπερασματικά, για την αφαίρεση των προϊόντων οξείδωσης του σιδήρου από τη σιδηρούχα βάση ιδιαίτερα αποδοτική ήταν η χρήση της κατιονικής ρητίνης Ionex H, του EDTA (5 % w/v) και του καυστικού νατρίου (1 % w/v). Για την ολική αφαίρεση των προϊόντων διάβρωσης του αλουμινίου τόσο από το καθαρό μέταλλο όσο και από τις περιοχές που έφερε ζωγραφικό στρώμα, δε διαπιστώθηκε η αποτελεσματικότητα των μέσων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία

## Βιβλιογραφία

Anghelone, M., Jembrih-simbürger, D., Pintus, V., & Schreiner, M. (2017). Photostability and influence of phthalocyanine pigments on the photodegradation of acrylic paints under accelerated solar radiation. *Polymer Degradation and Stability*, 146, 13–23. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.09.013>.

Baglioni, P., Baglioni, M., Bonelli, L., Chelazzi, D. and Rodorogi, G. (2018). Smart soft nanomaterials for cleaning. In: Lazzara, G. and Fakhrullin, R. (eds.) *Nanotechnology and nanomaterials for diagnostic, conservation, and restoration of cultural heritage*. United States of America, Elsevier Science Publishing Co, pp. 171-199.

Baglioni, P., Carretti, E., & Chelazzi, D. (2015). Nanomaterials in art conservation. *Nature Nanotechnology*, 10 (4), 287–290. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.38>.

Baglioni, P., Giorgi, R. & Chelazzi, D. (2012). Nano-Materials for the Conservation and Preservation of Movable and Immovable Artworks. *International Journal of Heritage in the Digital Era*, 1 (1), 313–318. <https://doi.org/10.1260/2047-4970.1.0.313>.

Bailey, T., G. (2014). A Critical Review of the 1996 Conservation Treatment of a World War II Aircraft Carried Out at the Australian War Memorial. In: Sembrat, and L. Young (eds.), *Proceedings from the International Conference Aluminum: History, Technology, and Conservation, Smithsonian Contributions to Museum Conservation, n. 9, 2014*. Smithsonian Institution Scholarly Press, Washington, D.C. pp. 103-106.

Barker, D. (2006) Metals. In: E. May and M. Jones (eds.) *Conservation Science. Heritage Materials*. Cambridge. The Royal Society of Chemistry, pp. 121-159.

Barnett, J. R., Miller, S., & Pearce, E. (2006). Colour and art: A brief history of pigments. *Optics and Laser Technology*, 38(4–6), 445–453. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2005.06.005>.

BPG-AIC. (1992). *14 Surface Cleaning, Adhesives*. Book and Paper Group AIC: Paper Conservation Catalogue. Washington DC, American Institute for the Conservation of Historic and Artistic Works (AIC). Διαθέσιμο στο: [https://cool.culturalheritage.org/coolaic/sg/bpg/pcc/14\\_surface-cleaning.pdf](https://cool.culturalheritage.org/coolaic/sg/bpg/pcc/14_surface-cleaning.pdf).



(Ημερομηνία πρόσβασης: 17/04/2022).

BPG-AIC. (2021). *Consolidation, Fixing, and Facing*. Book and Paper Group Wiki. American Institute for Conservation (AIC). Διαθέσιμο στο: [https://www.conservation-wiki.com/wiki/BPG\\_Consolidation, Fixing, and Facing](https://www.conservation-wiki.com/wiki/BPG_Consolidation,_Fixing,_and_Facing). (Ημερομηνία πρόσβασης: 18/04/2022).

Brunet, M., Cochard, A., Deshayes, C., Brouca-Cabarrecq, C., Robbiola, L., Olivier, J-M., & Sciau, P. (2019). Study of Post-World War II French Aeronautical Aluminium Alloy and Coatings: Historical and Materials Science Approach. *Studies in Conservation*, 1–15. <https://doi.org/10.1080/00393630.2019.1610846>.

Cakić, S. M., Ristić, I. S., Vladislav, J. M., Stamenković, J. V., & Stojiljković, D. T. (2012). IR-change and colour changes of long-oil air drying alkyd paints as a result of UV irradiation. *Progress in Organic Coatings*, 73 (4), 401–408. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.12.002>.

Charola, A.E. & Koestler, J.R. (2006). Methods in Conservation. In: Eric May and Mark Jones (eds.) *Conservation Science. Heritage Materials*. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, pp. 13-30.

Cremonesi, P. (2015). Surface cleaning? Yes, freshly grated Agar gel, please. *Studies in Conservation*, 61 (6). DOI: 10.1179/2047058415Y.0000000026.

Cronyn, J. M. (1990). *The Elements of Archaeological Conservation*. London, Routledge.

Deck, C., Jeryan, R. & Ashby, J. (2014). Deconstructing the Dymaxion House: Designing Survival Strategies for an Aluminum Tension Structure. In: Sembrat, and L. Young (eds.), *Proceedings from the International Conference Aluminum: History, Technology, and Conservation, Smithsonian Contributions to Museum Conservation, n. 9, 2014*. Smithsonian Institution Scholarly Press, Washington, D.C. pp. 152-160.

Defeyt, C., Vandenabeele, P., Gilbert, B., Van Pevenage, J., Cloots, R., & Strivay, D. (2012). Contribution to the identification of  $\alpha$ -,  $\beta$ - And  $\mu$ -copper phthalocyanine blue pigments in modern artists' paints by X-ray powder diffraction, attenuated total reflectance micro-fourier transform infrared spectroscopy and micro-Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43 (11), 1772–1780. <https://doi.org/10.1002/jrs.4125>.

Degrigny, C. (2014). The Conservation of Historical Marine, Terrestrial and Industrial Aluminium Objects: A Review. In: Sembrat, and L. Young (eds.), *Proceedings from the International Conference Aluminum: History, Technology, and Conservation, Smithsonian Contributions to Museum Conservation, n. 9, 2014*. Smithsonian Institution Scholarly Press, Washington, D.C. pp. 87-95.

Douvliis, K. and South, N. (2016) Police Reform and Social Change in Greece: The Development and Merger of the Gendarmerie and Urban Police Forces. *Revija za Kriminalistiko in Kriminologijo*, 67 (4), 289–299.

Duce, C., Della Porta, V., Tiné, M. R., Spepi, A., Ghezzi, L., Colombini, M. P., & Bramanti, E. (2014). FTIR study of ageing of fast drying oil colour (FDOC) alkyd paint replicas. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 130, 214–221. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.03.123>.

Fardi, T., Pintus, V., Kampasakali, E., Pavlidou, E., & Schreiner, M. (2018). Analytical characterization of artist's paint systems based on emulsion polymers and synthetic organic pigments. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 135, 231–241. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.09.001>.

Favaro, M., Mendichi, R., Ossola, F., Russo, U., & Simon, S. (2006). Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part I: Photo-oxidative weathering. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 3083-3096. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.08.012>.

Florescu, M, Andraud, C., Aurélie, A., Betinelli, P., Boust, C., Brunet, M., Genachte-Le Bail, A., Melard, N., Michelin, A., Page, M., Seine, G., & Texier, A. (2019). Aluminium Surfaces in Heritage Collections: Evaluating Surface Appearance Modifications. In: *9th Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group, September 2019, Neuchâtel, Switzerland*.

Giordano, A., & Cremonesi, P. (2021). New Methods of Applying Rigid Agar Gels: From Tiny to Large-scale Surface Areas. *Studies in Conservation*, 66 (8), 437–448. <https://doi.org/10.1080/00393630.2020.1848272>.

Giraud, T., Gomez, A., Lemoine, S., Pelé-meziani, C., Raimon, A., & Guilminot, E. (2021). Use of

gels for the cleaning of archaeological metals. Case study of silver-plated copper alloy coins. *Journal of Cultural Heritage*, 52, 73–83. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2021.08.014>.

Filopoulou, A., Vlachou, S., & Boyatzis, S. C. (2021). Fatty Acids and Their Metal Salts: A Review of Their Infrared Spectra in Light of Their Presence in Cultural Heritage. *Molecules*, 26 (6005).

Franquelo, M. L., Duran, A., Herrera, L. K., Jimenez de Haro, M. C., & Perez-Rodriguez, J. L. (2009). Comparison between micro-Raman and micro-FTIR spectroscopy techniques for the characterization of pigments from Southern Spain Cultural Heritage. *Journal of Molecular Structure*, 924–926(C), 404–412. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.11.041>.

Gordon, J., Normand, L., Genachte-Le Bail, A., Mirabaud, S., Loeper-Attia, M.-A., Catillon, R., Carre, A.-L., Saheb, M., Geffroy, A.-M., Paris, C., Bellot-Gurlet, L., & Reguer, S. (2019). New strategies for the conservation of paintings on metal. In: C. Chemello, L. Brambilla, and E. Joseph (eds.) *Proceedings Of The Interim Meeting Of The Icom-Cc Metals Working Group, 2-6 September 2019 Neuchâtel, Switzerland*.

Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., and Sadi Gürses, M. (2016). *Dyes and Pigments*. Berlin, Springer.

Hermans, J. J., Keune, K., van Loon, A., & Iedema, P. D. (2015). An infrared spectroscopic study of the nature of zinc carboxylates in oil paintings. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30 (7), 1600-1608. <https://doi.org/10.1039/c5ja00120j>.

Heuman, J. (1992). Removing corrosion on a painted outdoor bronze sculpture with mild chelating agents. *The Conservator*, 16 (1), 12–17. <https://doi.org/10.1080/01400096.1992.9635621>.

Izzo, F. C., Kratter, M., Nevin, A., & Zendri, E. (2021). A Critical Review on the Analysis of Metal Soaps in Oil Paintings. *ChemistryOpen*, 10, 904–921. <https://doi.org/10.1002/open.202100166>.

Kaszowska, Z., Malek, K., Panczyk, M., & Mikołajska, A. (2013). Vibrational Spectroscopy A joint application of ATR-FTIR and SEM imaging with high spatial resolution: Identification and distribution of painting materials and their degradation products in paint cross sections. *Vibrational*

*Spectroscopy*, 65, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.11.018>.

Klaassen, L., M., H., van der Snickt, G., Legrand, S., Higgitt, C., Spring, M., Vanmeert, F., Rosi, F., Brunetti, G., B., Postec, M & Janssens, K. (2019). Characterization and Removal of a Disfiguring Oxalate Crust on a Large Altarpiece. In: F. Casadio, K. Keune, P. Noble, A. Van Loon, E. Centeno and G. Osmond (eds.) *Metal Soaps in Art Conservation and Research*. Berlin, Springer, pp. 263-282.

Koller, M. (2000). *Surface Cleaning and Conservation*. The Getty Conservation Institute Newsletter. 15 (3). Διαθέσιμο στο: [https://www.getty.edu/conservation/publications\\_resources/newsletters/15\\_3/feature.html](https://www.getty.edu/conservation/publications_resources/newsletters/15_3/feature.html). (Ημερομηνία πρόσβασης: 17/04/2022).

Lazzari, M., & Chiantore, O. (2000). Thermal-ageing of paraloid acrylic protective polymers. *Polymer*, 41(17), 6447–6455. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00877-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00877-0).

Learner, S.J.T. (2005). *Analysis of Modern Paints*. Getty Conservation Institute. Los Angeles, The Getty conservation institute.

Learner, T. (2000). A review of synthetic binding media in twentieth-century paints. *The Conservator*, 24 (1), 96–103. <https://doi.org/10.1080/01410096.2000.9995156>.

Logan, J. (2007a). *Recognizing Active Corrosion – Canadian Conservation Institute (CCI) Notes 9/1*. Διαθέσιμο στο: <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/recognizing-active-corrosion.html>. (Ημερομηνία πρόσβασης: 26/04/2022).

Logan, J. (2007b). *Care and Cleaning of Iron – Canadian Conservation Institute (CCI) Notes 9/6*. Διαθέσιμο στο: <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/care-iron.html>. (Ημερομηνία πρόσβασης: 26/04/2022).

Lomax, S. Q., & Learner, T. (2006). A review of the classes, structures, and methods of analysis of synthetic organic pigments. *Journal of The American Institute for Conservation*, 45 (2), 107–125.

<https://doi.org/10.1179/019713606806112540>.

Matero, F. (2000). *Ethics and Policy in Conservation*. Διαθέσιμο στο: [https://www.getty.edu/conservation/publications\\_resources/newsletters/15\\_1/feature1\\_2.html](https://www.getty.edu/conservation/publications_resources/newsletters/15_1/feature1_2.html). (Ημερομηνία πρόσβασης: 26/04/2022).

Mayer, R. (1970). *The Artist's Handbook of Materials and Techniques*. New York, Viking Press.

Melo, H. P., Cruz, A. J., Candeias, A., Mirão, J., Cardoso, A. M., Oliveira, M. J., & Valadas, S. (2014). Problems of analysis by FTIR of calcium sulphate-based preparatory layers: The case of a group of 16th-century portuguese paintings. *Archaeometry*, 56 (3), 513–526. <https://doi.org/10.1111/arc.12026>.

Moncrieff, A. & Weaver G. (1992) *Science for Conservators, Volume 2: Cleaning. Museums & Galleries*. Museums & Galleries Commission and Routledge.

Moropoulou, A., Zendri, E., Ortiz, P., Delegou, T., E., Ntoutsis, I., Balliana, E., Becerra, J. & Ortiz, R. (2019). Scanning Microscopy Techniques as an Assessment Tool of Materials and Interventions for the Protection of Built Cultural Heritage. *Scanning*, 11-12, 1-20. DOI: 10.1155/2019/5376214.

Newey, C., Boff, R., Daniels, V., Pascoe, M. & Tennant, N. (1992). *Science for Conservators, Volume 3: Adhesives and Coatings*. Museums & Galleries Commission and Routledge.

Passaretti, A., Cuvillier, L., Sciutto, G., Guilminot, E., & Joseph, E. (2021). Biologically Derived Gels for the Cleaning of Historical and Artistic Metal Heritage. *Applied Sciences*, 11 (3405).

Paterakis, A. B. (2018). Conservation of Metals. In: Sandra L. López Varela (ed.) *The Encyclopedia of Archaeological Sciences*. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc. DOI: 10.1002/9781119188230.saseas0120.

Pintus, V., Wei, S., & Schreiner, M. (2016). Accelerated UV ageing studies of acrylic, alkyd, and polyvinyl acetate paints: Influence of inorganic pigments. *Microchemical Journal*, 124, 949–961. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.07.009>.

Pintus, V., Ploeger, R., Chiantore, O., Wei, S., & Schreiner, M. (2013). Thermal analysis of the interaction of inorganic pigments with p(nBA/MMA) acrylic emulsion before and after UV ageing. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 114 (1), 33–43. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2869-2>.

Pintus, V., Wei, S., & Schreiner, M. (2012). UV ageing studies: Evaluation of lightfastness declarations of commercial acrylic paints. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402 (4), 1567–1584. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5369-5>.

Ploeger, R., & Chiantore, O. (2012). Characterization and Stability Issues of Artists' Alkyd Paints. *Smithsonian Contributions to Museum Conservation*, 3 (November 2010), 89–95.

Ploeger, R., Scalarone, D., & Chiantore, O. (2008). The characterization of commercial artists' alkyd paints. *Journal of Cultural Heritage*, 9 (4), 412–419. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2008.01.007>

Prati, S., Volpi, F., Fontana, R., Galletti, P., Giorgini, L., Mazzeo, R., Mazzocchetti, L., Samorì, C., and Sciutto, G. (2018). Sustainability in art conservation: a novel bio-based organogel for the cleaning of water sensitive works of art. *Pure and Applied Chemistry*, 90 (2), 239–251. <https://doi.org/10.1515/pac-2017-0507>.

Reich, I. (2019). Mineral pigments: the colourful palette of nature. In G. Artioli and R. Oberti (eds.) *EMU NOTES IN MINERALOGY SERIES. The Contribution of Mineralogy to Cultural Heritage*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland. pp. 282-323.

Rhyne, S. C. (2006). *Clean Art?* *Journal of the American Institute for Conservation*, 45 (3), 165-170. Διαθέσιμο στο: <http://dx.doi.org/10.1179/019713606806112504>. (Ημερομηνία πρόσβασης: 17/04/2022).

Robinet, L., & Corbeil, M. (2003). The Characterization of Metal Soaps. *Studies in Conservation*, 8, 23–40.

Rocca, E., Mirambet, F., & Tilatti, C. (2010). Long term corrosion of aluminium materials of heritage: analysis and diagnosis of aeronautic collection. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 45 (5), 345–350. DOI 10.1179/147842210X12710800383765.

Romano, C. (2022). *Paint Consolidation*. American Institute for the Conservation of Historic and Artistic Works (AIC). Διαθέσιμο στο: [https://www.conservation-wiki.com/wiki/Paint\\_Consolidation](https://www.conservation-wiki.com/wiki/Paint_Consolidation). (Ημερομηνία πρόσβασης: 19/04/2022, τελευταία τροποποίηση 07/11/2019).

Rosi, F., Cartechini, L., Monico, L., Gabrieli, F., Vagnini, M., Buti, D., Doherty, B., Anselmi, C., Brunetti, G. B. & Miliani, C. (2019). Tracking Metal Oxalates and Carboxylates on Painting Surfaces by Non-invasive Reflection Mid-FTIR Spectroscopy. In: F. Casadio, K. Keune, P. Noble, A. Van Loon, E. Centeno and G. Osmond (eds.) *Metal Soaps in Art Conservation and Research*. Berlin, Springer, pp. 173-194.

Schreiner, M., Melcher, M., & Uhlir, K. (2007). Scanning electron microscopy and energy dispersive analysis: applications in the field of cultural heritage. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 737–747. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0718-5>

Scott, A. D. and Eggert, G. (2009). *Iron and Steel: Corrosion, Colorants, Conservation*. London, Archetype Books.

Selwyn, L. (2019). Aluminum: A Modern Metal in Cultural Heritage In: C. Chemello, M. Collum, P. Mardikian, J. Sembrat, and L. Young (eds.), *Proceedings from the International Conference Aluminum: History, Technology, and Conservation, Smithsonian Contributions to Museum Conservation, n. 9, 2014*. Smithsonian Institution Scholarly Press, Washington, D.C. pp. 1-28.

Selwyn, L. (2004). *Metals and Corrosion. A Handbook for the Conservation Professional*. Canada, Canadian Conservation Institute.

Shackley S.M. (2011). An Introduction to X-Ray Fluorescence (XRF) Analysis in Archaeology. In: M. Shackley (ed.) *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*. New York, Springer, pp. 7-44.

Vagnini, M., Gabrieli, F., Daveri, A., & Sali, D. (2017). Handheld new technology Raman and portable FT-IR spectrometers as complementary tools for the in situ identification of organic materials in modern art. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 176, 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.01.006>.

Watkinson, D. (2013). Conservation, corrosion science and evidence-based preservation strategies for metallic heritage artefacts. In: P. Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini & A. Adriaens (eds.) *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts*. European Federation of Corrosion (EFC) Series. Sawston, Woodhead Publishing, pp. 9-36.

Watkinson, D. (2010). Preservation of metallic cultural heritage. In: Cottis, R.A. (ed.) *Shreir's Corrosion*. 4th ed., Vol. 4. London, Elsevier, pp. 3307-3340.

Weritz, J. (2019). Aluminum – A Modern Metal with Historical Importance. In: C. Chemello, M. Collum, P. Mardikian, J. Sembrat, and L. Young (eds.), *Proceedings from the International Conference Aluminum: History, Technology, and Conservation, Smithsonian Contributions to Museum Conservation, n. 9, 2014*. Smithsonian Institution Scholarly Press, Washington, D.C. pp. 35-38.

Wolfe, J. (2014). Three Brushstrokes: Re-creating Roy Lichtenstein's Early Techniques for Outdoor Painted Sculpture. In: L. Beerkens and T. Learner (eds.) *The Conserving Outdoor Painted Sculpture. Proceedings from the interim meeting of the Modern Materials and Contemporary Art Working Group of ICOM-CC, Kröller-Müller Museum, Otterlo, The Netherlands, June 4–5, 2013. Los Angeles, The Getty Conservation Institute*. pp. 43-54.

Αλεξοπούλου-Αγοράνου, Α. και Χρυσουλάκης, Γ. (1993). *Θετικές επιστήμες και έργα τέχνης*. Αθήνα, Εκδόσεις Γκιώνη.

Δανούσης, Κ. (1983). *Η 150χρονη πορεία της Χωροφυλακής. Επιθεώρηση Χωροφυλακής*, 14 (162), 399-404.

Διαθέσιμο

στο:

[https://www.policemagazine.gr/sites/default/files/pdf/%CE%A7%CE%A9\\_1983-06-0162.pdf](https://www.policemagazine.gr/sites/default/files/pdf/%CE%A7%CE%A9_1983-06-0162.pdf).

(Ημερομηνία πρόσβασης: 18/05/2022).

Δανούσης, Κ. (1990). *Κρατικά και αστυνομικά εμβλήματα. Αστυνομική Επιθεώρηση* (Ιανουάριος), 10-13. Διαθέσιμο στο: [https://www.policemagazine.gr/sites/default/files/pdf/%CE%95%CE%91\\_1990-01-0000.pdf](https://www.policemagazine.gr/sites/default/files/pdf/%CE%95%CE%91_1990-01-0000.pdf). (Ημερομηνία πρόσβασης: 18/05/2022).

Δοκανάρης, Ν. (1983). *Η σύσταση της Χωροφυλακής. Επιθεώρηση Χωροφυλακής*. 14 (162), 393-398. Διαθέσιμο στο: [https://www.policemagazine.gr/sites/default/files/pdf/%CE%A7%CE%A9\\_1983-06-](https://www.policemagazine.gr/sites/default/files/pdf/%CE%A7%CE%A9_1983-06-)



[0162.pdf](#). (Ημερομηνία πρόσβασης: 18/05/2022).

Καραγιαννίδης, Π. Γ., Σιδερίδου, Δ. Ε., Αχιλιάς, Σ.Δ. & Μπικιάρης, Ν. Δ. (2009). *Τεχνολογία πολυμερών*. Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Ζήτη.

Κουσουλίνης Π. (2016). *Η Χωροφυλακή, η Εθνοφυλακή και η Εθνοφρουρά στην Μετακατοχική Ελλάδα, 1944-1949*. Διδακτορική διατριβή, τμήμα Ιστορίας και Αρχαιολογίας, Φιλοσοφική Σχολή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Διαθέσιμο στο: <http://ikee.lib.auth.gr/record/283772?ln=en>. (Ημερομηνία πρόσβασης: 04/04/2022).

Οξενκιουν-Πετροπούλου, Μ. (2012). *Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης. Φασματομετρικές μέθοδοι*. Αθήνα, Εκδόσεις Συμμετρία.

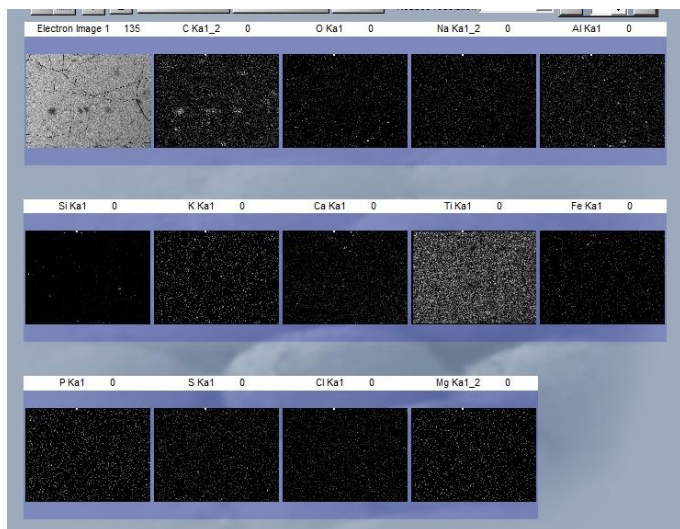
Σκουλικίδης, Ν.Θ. (2000). *Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων*. Ηράκλειο, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.

Τόμπρος, Φ., Ν. (2006). *Από τα οικόσημα στα εθνόσημα του Ελλαδικού χώρου (1204 - 1862)*, Παρνασσός. ΜΗ' τόμος, 238-258. Διαθέσιμο στο: <https://argolikoslibrary.files.wordpress.com/2014/09/ceb1cf80cf8c-cf84ceb1-cebfcce9cebacf8ccf83ceb7cebceeb1-cf83cf84ceb1-ceb5ceb8cebdcf8ccf83ceb7cebceeb1-cf84cebfcf85-ceb5cebbcebbceb1ceb4.pdf>. (Ημερομηνία πρόσβασης: 18/05/2022).

Τόμπρος, Φ., Ν. (2016). Ο δικέφαλος αετός στην ελληνική εραλδική και οι πολιτικές του προεκτάσεις (15ος-19ος αιώνας). Στο: Β.Κ. Γούναρης (επιμ.) *Πρακτικά ΑΓ' Πανελλήνιου Ιστορικού Συνεδρίου, 31 Μαΐου – 2 Ιουνίου 2013, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα. Ελληνική Ιστορική Εταιρεία, Θεσσαλονίκη*. Σελ. 3-20. Διαθέσιμο στο: <http://histsociety.web.auth.gr/%CE%9B%CE%94%CE%84%20%CF%84%CF%8C%CE%BC%CE%BF%CF%82%20%CF%83%CF%8D%CE%BD%CE%BF%CE%BB%CE%BF.pdf>. (Ημερομηνία πρόσβασης: 18/05/2022).

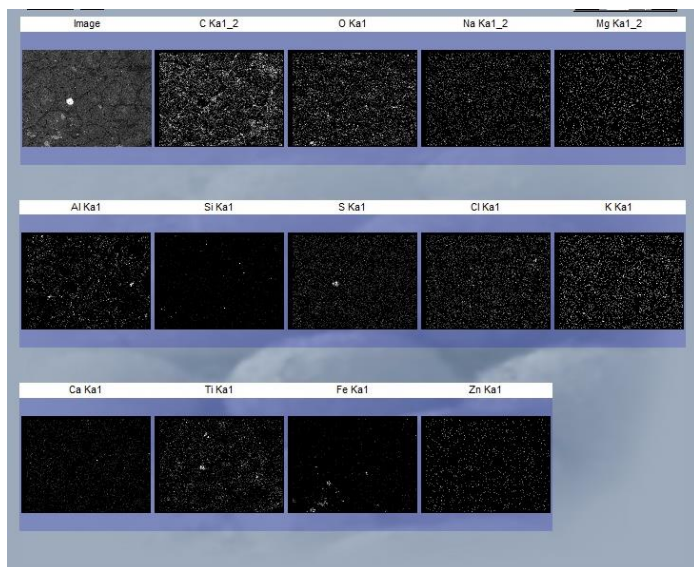
## Παράρτημα I. SEM/EDS Mapping

### Λευκό υπόστρωμα σιδήρου



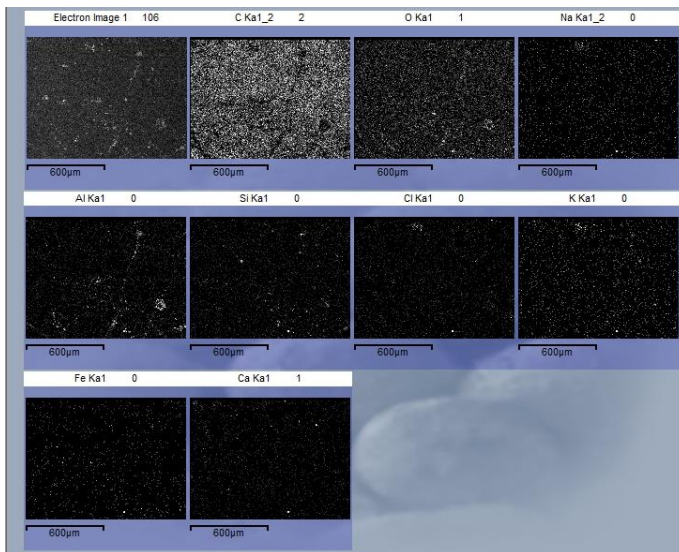
Element	Weight%	Weight%	Atomic%
		Sigma	
C K	11.16	0.68	18.37
Na K	1.14	0.04	0.98
Mg K	0.08	0.02	0.06
Al K	1.39	0.03	1.02
Si K	0.24	0.02	0.17
P K	0.06	0.02	0.04
S K	0.06	0.02	0.04
Cl K	0.06	0.02	0.03
K K	0.15	0.02	0.08
Ca K	0.59	0.02	0.29
Ti K	31.49	0.46	13.00
Fe K	0.34	0.03	0.12
O	53.25	0.70	65.81
Totals	100.00		

### Γκρι χρωματικό στρώμα



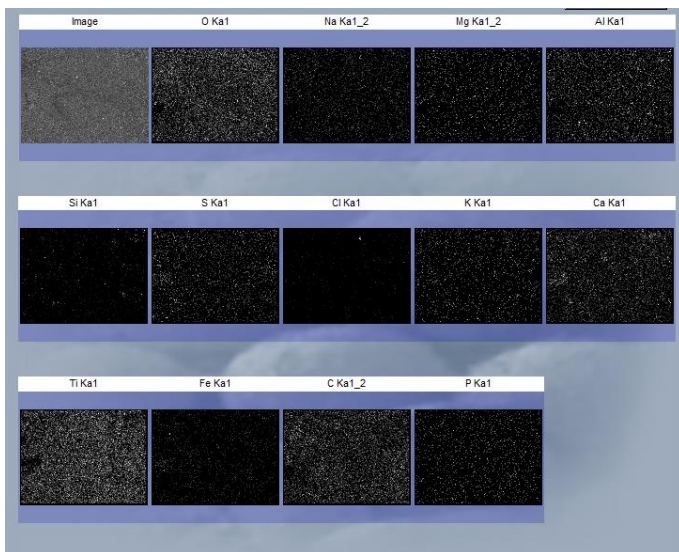
Element	Weight%	Weight%	Atomic%
		Sigma	
C K	23.26	0.42	30.34
Na K	0.39	0.03	0.27
Mg K	0.13	0.01	0.08
Al K	1.44	0.02	0.84
Si K	0.21	0.01	0.12
S K	0.20	0.01	0.10
Cl K	0.41	0.01	0.18
K K	0.27	0.01	0.11
Ca K	1.69	0.02	0.66
Ti K	3.09	0.04	1.01
Fe K	1.22	0.03	0.34
Zn K	0.42	0.03	0.10
O	67.26	0.43	65.86
Totals	100.00		

### Κίτρινο στρώμα επικάλυψης σιδήρου



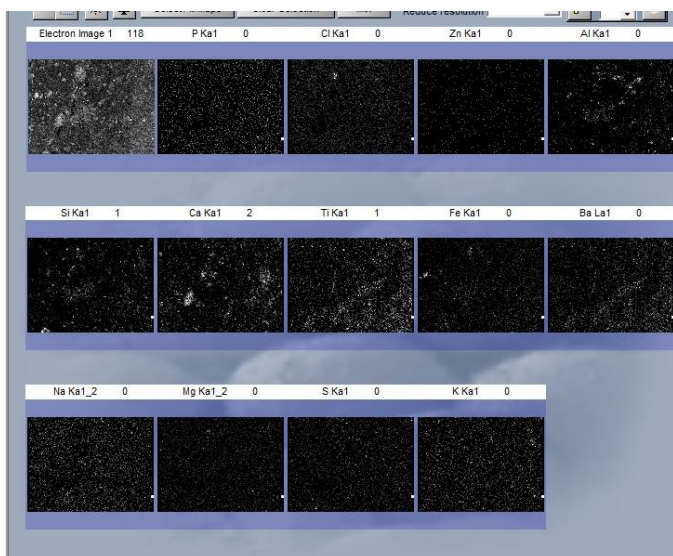
Element	Weight%	Weight%	Atomic%
		Sigma	
C K	27.02	0.25	33.11
Na K	0.08	0.01	0.05
Al K	0.25	0.01	0.14
Si K	0.10	0.01	0.05
Cl K	0.05	0.01	0.02
K K	0.04	0.01	0.01
Ca K	0.03	0.01	0.01
Fe K	0.05	0.01	0.01
O	72.39	0.25	66.59
Totals	100.00		

### Μπεζ στρώμα επικάλυψης οπίσθιας όψης σιδήρου



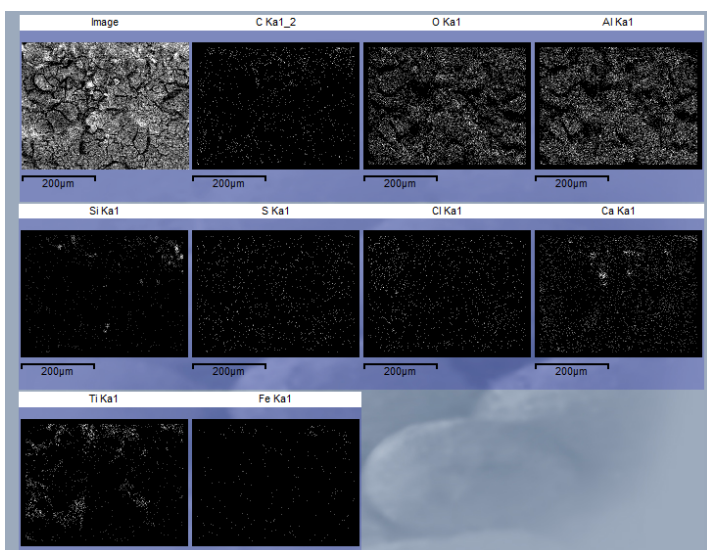
Element	Weight%	Weight%	Atomic%
		Sigma	
C K	21.19	0.32	28.53
Na K	0.85	0.03	0.59
Mg K	0.16	0.02	0.11
Al K	0.82	0.02	0.49
Si K	0.78	0.02	0.45
P K	0.05	0.01	0.03
S K	0.38	0.01	0.19
Cl K	0.34	0.01	0.15
K K	0.15	0.01	0.06
Ca K	1.71	0.02	0.69
Ti K	7.87	0.07	2.66
Fe K	0.48	0.02	0.14
O	65.22	0.33	65.91
Totals	100.00		

## Μπλε εθνόσημο



Element	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	21.89	0.50	29.00
Na K	0.96	0.03	0.67
Mg K	0.40	0.02	0.26
Al K	1.36	0.02	0.80
Si K	2.11	0.03	1.20
P K	0.07	0.01	0.04
S K	0.25	0.01	0.13
Cl K	0.88	0.02	0.39
K K	0.30	0.01	0.12
Ca K	3.73	0.05	1.48
Ti K	0.96	0.02	0.32
Fe K	1.10	0.03	0.31
Zn K	0.09	0.03	0.02
Ba L	0.34	0.05	0.04
O	65.56	0.50	65.22
Totals	100.00		

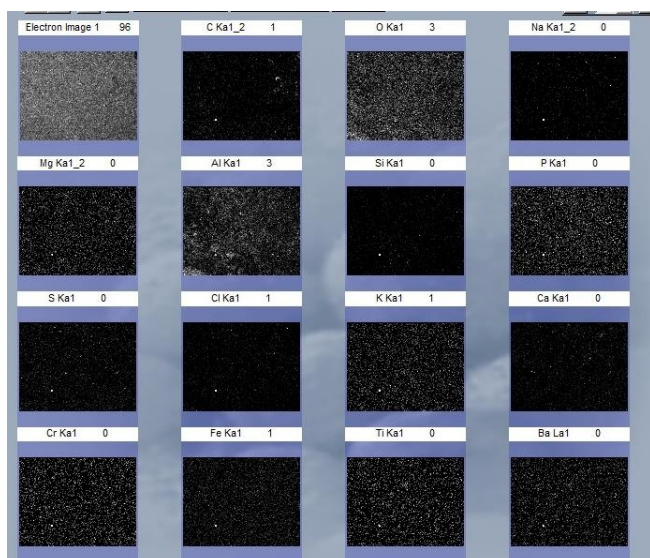
## Λευκό εθνόσημο



Element	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	14.26	0.53	20.61
Mg K	0.22	0.05	0.16
Al K	17.57	0.23	11.31
Si K	0.82	0.05	0.51
S K	0.65	0.04	0.35
Cl K	1.04	0.05	0.51
Ca K	3.29	0.08	1.42
Ti K	2.83	0.08	1.02
Fe K	0.21	0.06	0.06
Zn K	0.16	0.10	0.04
O	58.96	0.55	64.00
Totals	100.00		

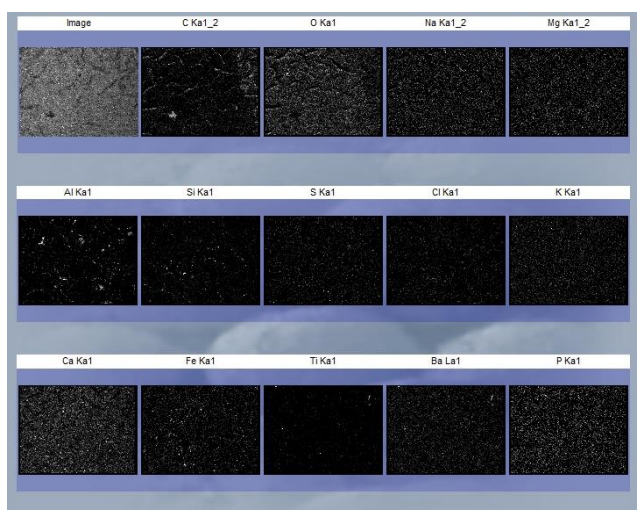
Element Weight% Weight% Atomic%  
 Sigma

## Πράσινο στεφάνι δάφνης



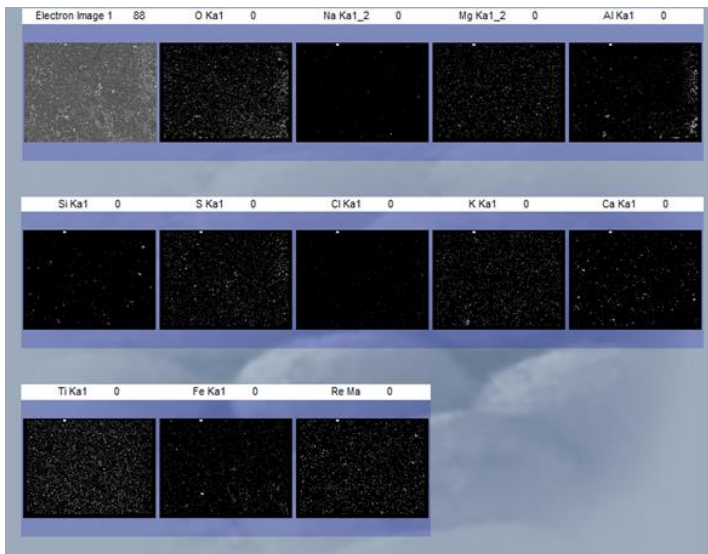
C K	15.77	0.84	22.66
Na K	1.41	0.04	1.06
Mg K	0.55	0.02	0.39
Al K	8.89	0.17	5.68
Si K	2.48	0.05	1.52
P K	0.79	0.03	0.44
S K	1.68	0.04	0.90
Cl K	1.47	0.04	0.71
K K	0.42	0.02	0.18
Ca K	2.56	0.05	1.10
Ti K	0.10	0.03	0.04
Cr K	0.92	0.03	0.30
Fe K	2.18	0.06	0.67
Ba L	1.31	0.07	0.16
O	59.50	0.85	64.17
Totals	100.00		

## Κόκκινο καρπών δάφνης



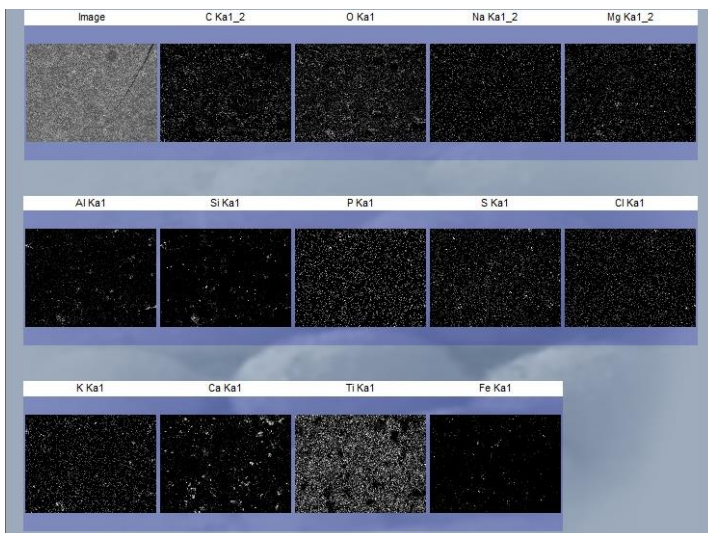
Element	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	21.67	0.42	28.95
Na K	0.67	0.02	0.47
Mg K	0.31	0.01	0.20
Al K	1.69	0.02	1.00
Si K	1.23	0.02	0.70
P K	0.10	0.01	0.05
S K	0.81	0.02	0.41
Cl K	0.87	0.02	0.40
K K	0.24	0.01	0.10
Ca K	5.29	0.05	2.12
Ti K	0.06	0.02	0.02
Fe K	0.73	0.02	0.21
Zn K	0.13	0.03	0.03
Ba L	1.23	0.04	0.14
O	64.98	0.43	65.19
Totals	100.00		

### Ανοιχτό γκρι ασπίδας



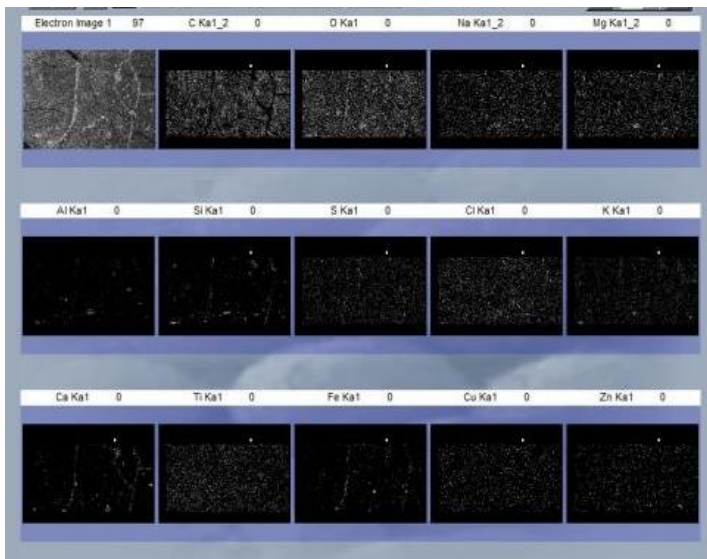
Element	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	24.98	0.22	31.52
Na K	0.34	0.01	0.22
Mg K	0.15	0.01	0.09
Al K	0.94	0.01	0.53
Si K	0.59	0.01	0.32
S K	0.23	0.01	0.11
Cl K	0.20	0.01	0.08
K K	0.08	0.01	0.03
Ca K	0.79	0.01	0.30
Ti K	1.38	0.02	0.44
Fe K	0.34	0.01	0.09
O	69.98	0.22	66.27
Totals	100.00		

### Σκούρο γκρι ασπίδας



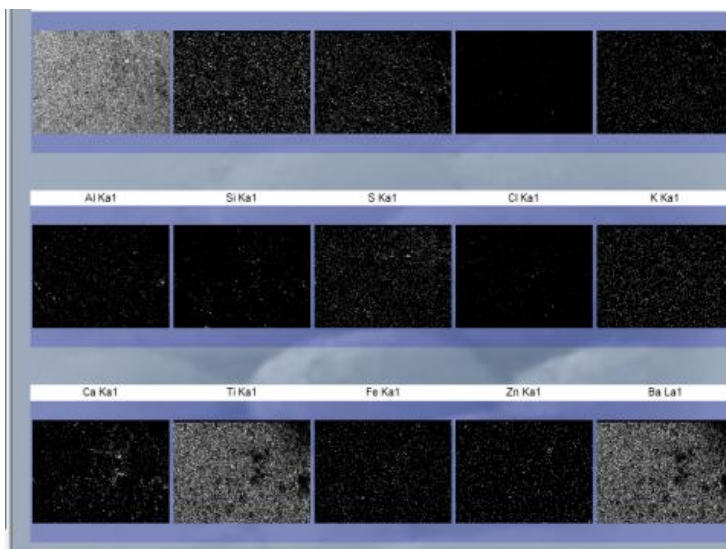
Element	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
C K	19.87	0.26	27.35
Na K	0.31	0.02	0.23
Mg K	0.27	0.01	0.18
Al K	1.14	0.02	0.70
Si K	1.34	0.02	0.79
P K	0.13	0.01	0.07
S K	0.28	0.01	0.15
Cl K	0.12	0.01	0.06
K K	0.18	0.01	0.08
Ca K	1.68	0.02	0.69
Ti K	9.86	0.07	3.40
Fe K	0.90	0.02	0.27
O	63.91	0.26	66.04
Totals	100.00		

## Μπλε μαιάνδρου



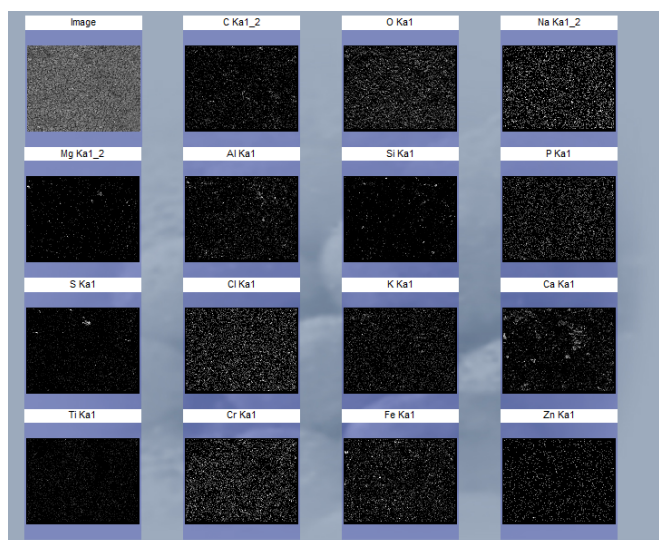
Element	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	23.97	0.38	30.86
Na K	0.28	0.02	0.19
Mg K	0.18	0.01	0.12
Al K	0.76	0.01	0.44
Si K	0.88	0.01	0.49
P K	0.06	0.01	0.03
S K	0.10	0.01	0.05
Cl K	0.25	0.01	0.11
K K	0.15	0.01	0.06
Ca K	1.42	0.02	0.55
Ti K	2.03	0.03	0.66
Fe K	0.98	0.02	0.27
Cu K	0.29	0.02	0.07
Zn K	0.26	0.03	0.06
O	68.37	0.39	66.06
Totals	100.00		

## Λευκό μαιάνδρου



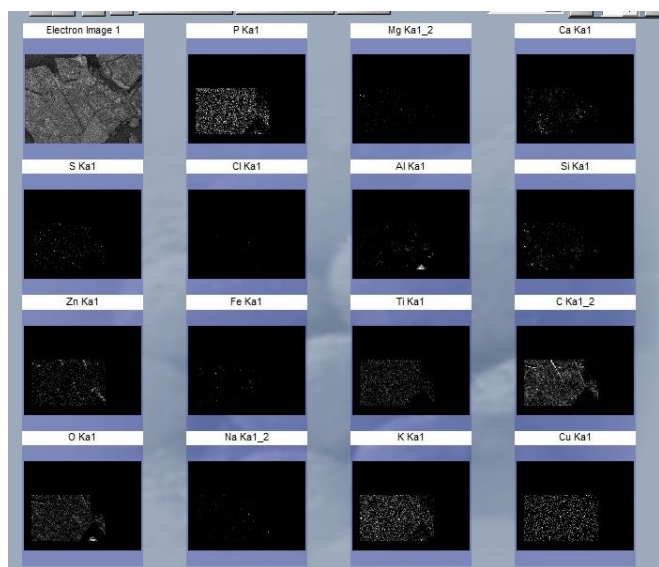
Element	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	7.37	0.64	13.55
Na K	0.74	0.04	0.71
Mg K	0.45	0.02	0.41
Al K	2.02	0.04	1.65
Si K	2.27	0.04	1.78
P K	0.12	0.02	0.09
S K	0.62	0.02	0.43
Cl K	0.55	0.02	0.34
K K	0.23	0.02	0.13
Ca K	2.96	0.05	1.63
Ti K	28.33	0.39	13.06
Fe K	0.79	0.04	0.31
Zn K	0.67	0.06	0.23
Ba L	5.98	0.16	0.96
O	46.89	0.69	64.72
Totals	100.00		

## Κίτρινο σταυρού



Element	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	18.04	0.29	25.83
Na K	0.62	0.03	0.46
Mg K	0.44	0.01	0.31
Al K	1.73	0.02	1.10
Si K	2.57	0.02	1.57
P K	0.18	0.01	0.10
S K	0.67	0.02	0.36
Cl K	0.54	0.01	0.26
K K	0.33	0.01	0.15
Ca K	4.79	0.04	2.05
Ti K	2.13	0.03	0.77
Cr K	1.25	0.02	0.41
Fe K	6.07	0.06	1.87
Zn K	0.55	0.03	0.14
O	60.11	0.30	64.61
Totals	100.00		

## Μπλε Χωροφυλακής



Element	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	22.74	0.45	29.74
Na K	0.43	0.02	0.29
Mg K	0.26	0.01	0.17
Al K	1.96	0.03	1.14
Si K	0.89	0.02	0.50
P K	0.06	0.01	0.03
S K	0.38	0.01	0.19
Cl K	0.36	0.01	0.16
K K	0.12	0.01	0.05
Ca K	1.54	0.02	0.60
Ti K	2.59	0.04	0.85
Fe K	0.57	0.02	0.16
Cu K	0.42	0.03	0.10
Zn K	0.60	0.04	0.14
O	67.09	0.46	65.87
Totals	100.00		



## Παράρτημα II. Φωτογραφική τεκμηρίωση κατά τη διάρκεια των δοκιμών καθαρισμού



Εικόνα 90: 3<sup>η</sup> περιοχή δοκιμών: 1) φυτικό οξύ 10 % w/v, 2) μυρμηκικό οξύ 5 % w/v και 3) EDTA 5 % w/v.

Εικόνα 91: 4<sup>η</sup> περιοχή δοκιμών: 3) φωσφορικό οξύ 5 % w/v, 4) άκαμπτο άγαρ άγαρ 3 % w/v - κιτρικό τριαμμώνιο 5 % w/v, 5) άκαμπτο άγαρ άγαρ και μυρμηκικό οξύ 5 % w/v.



Εικόνα 92: 1<sup>η</sup> περιοχή δοκιμών: 1) κιτρικό οξύ 2.5 % w/v, 2) κιτρικό τριαμμώνιο 5 % w/v, 3) φυτικό οξύ 5 % w/v, 4) μυρμηκικό οξύ 5 % w/v και 5) καυστικό νάτριο 5 % w/v.

Εικόνα 93: 2<sup>η</sup> περιοχή δοκιμών: 1) κιτρικό οξύ 5 % w/v, 2) φυτικό οξύ 10 % w/v, 3) και 4) κιτρικό τριαμμώνιο 5 % w/v και 5) φυτικό οξύ 5 % w/v.



**Εικόνα 94:** 3<sup>η</sup> περιοχή δοκιμών: 1) φυτικό οξύ 10 % w/v, 2) μυρμηκικό οξύ 5 % w/v και 3) EDTA 5 % w/v.

**Εικόνα 95:** 4<sup>η</sup> περιοχή δοκιμών: 3) φωσφορικό οξύ 5 % w/v, 4) άκαμπτο άγαρ-άγαρ 3 % w/v - κιτρικό τριαμμώνιο 5 % w/v, 5) άκαμπτο άγαρ άγαρ και μυρμηκικό οξύ 5 % w/v



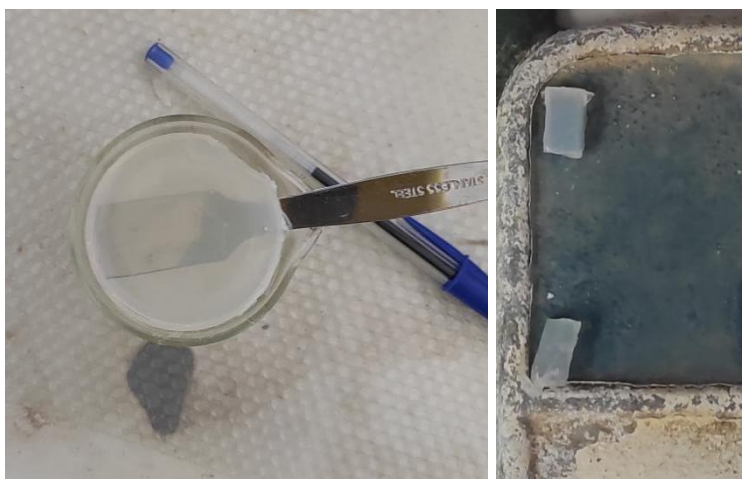
**Εικόνα 96:** Δοκιμές καθαρισμού με άκαμπτο άγαρ-άγαρ 3 % w/v - κιτρικό τριαμμώνιο και 5 % w/v και μυρμηκικό οξύ 5 % w/v.

**Εικόνα 97:** Δοκιμή καθαρισμού με ημίρευστο AGARART 3 % w/v και 5 % w/v - κιτρικό τριαμμώνιο.



**Εικόνα 98:** Ξηρός μηχανικός καθαρισμός με σπόγγο στο κάτω αριστερά τετράγωνο.

**Εικόνα 99:** Ξηρός μηχανικός καθαρισμός με Absorene Book and Paper Cleaner.



**Εικόνα 100: Gel A και Gel B.**



**Εικόνα 101: Gel C.**



**Εικόνα 102: Gel D.**





**Εικόνα 103: Gel E.**

# Παράρτημα III. Ασφάλεια και Υγεία (MSDS)



Q  REGISTER LOGIN

HOME COMPANY PRODUCTS  BULLETIN NEWS TECHNICAL MEETINGS ACHIEVEMENTS CONTACTS  SHOP ONLINE 

Home  test  Reagents  IONEX H  IONEX H STRONG CATION EXCHANGE RESIN (Pack size 800 g)



## IONEX H STRONG CATION EXCHANGE RESIN (Pack Size 800 G)

Intra:

SKU: 01145601

Categories: Reagents, IONEX H

 SHARE  PRINT

RATING:



**C.T.S.** S.R.L.

VIA PIAVE, 20/22 - 36077 **ALTAVILLA VICENTINA (VI)**  
TEL. +39 0444 349088 (4 linee r.a.) - FAX +39 0444 349039  
www.ctseurope.com - E-mail: cts.italia@ctseurope.com - P.I. e C.F. IT02443840240



FILIALI:

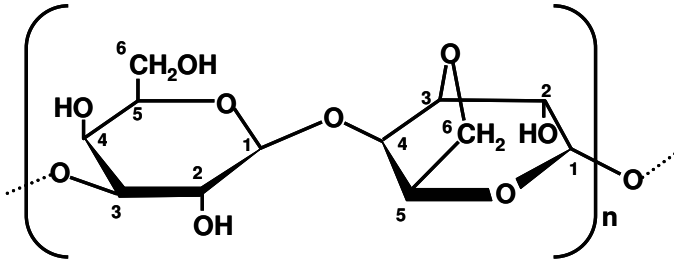
VIA A. F. STELLA, 5 - 20125 **MILANO** - TEL. 02 67493225 (2 linee r.a.) - FAX 02 67493233  
VIA L. GORDIGIANI, 54 int. A1-A2 - 50127 **FIRENZE** - TEL. 055 3245014 (2 linee r.a.) - FAX 055 3245078  
VIA G. FANTOLI, 26 - 00149 **ROMA** - TEL. 06 55301779 (2 linee r.a.) - FAX 06 5592891  
VIA DELLE PUGLIE, 228 int. 4 - 80143 **NAPOLI** - TEL. 081 7592971 - FAX 081 7593118

# AGARART

AGARART is a natural hydrocolloid with thickening properties, consisting of Agar-Agar, a complex polysaccharide, with high molecular weight (100.000-150.000), extracted from red algae of the *Rhodoficeae* family (*Gelidium* and *Gracilaria* species).

Like other natural products, Agar-Agar is a mixture of substances, mainly **Agarose** and **Agaropectina**, whose percentages can vary depending on the type of alga used, the extraction method and also seasonal factors.

The basic unit of Agarose is the disaccharide **Agarobiose** (represented in the figure below), formed by rings of 1.3-β-D-Galactopiranosose joined to rings of 3.6-anhydro-α-L-Galactopiranosose.



The main characteristic of Agar-Agar is to form thermo-reversible gels. Providing heat chains shift into a "random coil" stage, to a fluid solution, which can be poured on surfaces to be cast. With cooling chains reticulate, arranging helices and thus forming tubes in which the water molecules are strongly retained; the terminal part of these tubes remains instead disordered. These terminals are linked to the terminals of nearby chains, forming the structures responsible for the characteristic **rigid gel**, and within which water molecules can move.

This fraction of "mobile" water may be expelled from the gel by exerting a mechanical pressure. Rehydrating the gel, for example by simple immersion in water, the initial shape of the rigid gel is reached again, a property known as **syneresis**.

The gelling process can be reversed by heating and cooling indefinitely, and that is why we talk of **thermo-reversible gel**.

These gels have been examined since the 60s [1.2], but only recently a detailed study on their characteristics and their potential in cleaning procedures has been carried out [3.4].

## PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF AGARART

Appearance	very fine yellowish powder
pH of a solution at 1.5%	6.0-7.5
Gelling point	38-42 °C
Melting point*	85-90 °C
Gel-strength	700-1200 g/cm <sup>2</sup>

\* in this case melting means the transition process from gel to fluid solution.



**C.T.S.** S.R.L.

VIA PIAVE, 20/22 - 36077 **ALTAVILLA VICENTINA (VI)**  
TEL. +39 0444 349088 (4 linee r.a.) - FAX +39 0444 349039  
www.ctseurope.com - E-mail: cts.italia@ctseurope.com - P.I. e C.F. IT02443840240



**FILIALI:**

VIA A. F. STELLA, 5 - 20125 **MILANO** - TEL. 02 67493225 (2 linee r.a.) - FAX 02 67493233  
VIA L. GORDIGIANI, 54 int. A1-A2 - 50127 **FIRENZE** - TEL. 055 3245014 (2 linee r.a.) - FAX 055 3245078  
VIA G. FANTOLI, 26 - 00149 **ROMA** - TEL. 06 55301779 (2 linee r.a.) - FAX 06 5592891  
VIA DELLE PUGLIE, 228 int. 4 - 80143 **NAPOLI** - TEL. 081 7592971 - FAX 081 7593118

## Advantages

The AGARART gels strongly retain water and can be used for the controlled intake of humidity. Water in fact goes to wet only the interface between the surface and the rigid gel, without penetrating into the porous structure of the material (paintings, plasters .....). Furthermore, the rigid gel functions like a sponge, absorbing inside the solubilised material.

## Preparation

AGARART powder is added to the aqueous solution to be thickened, in variable percentage between 0.5 and 5% (to be determined according to the methodology of application), and is brought to boil for 6 minutes, mixing occasionally. The substance is then left to cool, until gelation takes place. The gel can be re-dissolved by heating. The aqueous solution may contain chelating agents such as citrate or EDTA, or non-ionic surfactants.

## Application

You can follow two procedures with different effects:

1. The rigid gel of AGARART can be placed on the surfaces, with the effect of humidifying restricting the release of the water.
2. The solution - still hot and liquid - is spread over the surfaces with a brush and allowed to cool. In this way the gel that is formed perfectly follows the roughness of the surface, and absorbing water-soluble dirt, it is particularly useful for the cleaning of three-dimensional objects such as plaster artefacts [4]. The gel is then removed mechanically by gently lifting the edges, in case with the help of wood sticks.

## Safety

AGARART is a food additive (E406), free from pathogenic bacteria and heavy metals (<20 ppm), and it does not present risk for ingestion.

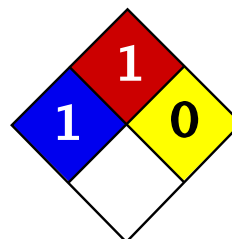
## Pack size

AGARART 500 g

## References

1. J.Letz "Die Gipsabguss des Instituts Archaeologischen der Universitaet Heidelberg und deren Behandlung", in Der Praeparator, Zeitschrift fuer Museumstrechnik, n. 11, 1965, pp.173-178.
2. C.S. Salerno "Observations on the technique of making copies and plaster restoration and cleaning", M. S. D'Urbano "Notes on the removal of foreign material from surfaces of gypsum products," Classical Archaeology vol. XLVI, 1994.
3. E. Campania, A. Casoli, P. Cremonesi, I. Saccani, E. Signorini. The use of Agarose and Agar for the preparation of "Rigid Gel" - Use of Agarose and Agar for preparing "Rigid Gels," Translation of Diane Kunzelman. Notebooks Cesmar7, n. 4, Il Prato, Italy 2007.
4. M. Anzani, M. Berzioli, M. Cagna, E. Campani, A. Casoli, P. Cremonesi, M. Fratelli, A. Rabbolini - D. Raggiardi. *Gel rigidi di Agar per il trattamento di pulitura di manufatti in gesso - Use of Rigid Agar Gels for Cleaning Plaster Objects*, Quaderni del Cesmar7, n. 6, Il Prato, Padova 2008.
5. Bollettino C.T.S. n. 20, Ottobre 2009.

These suggestions and data are based on our present experiences, laboratory tests. In any case these recommendations do not absolve the user from making preliminary tests in order to determine the suitability of the product for each particular case. C.T.S. S.r.l. guarantees the constant quality of the product but it is not responsible for any damage caused by a wrong application of the product. This product is intended for **professional use only**. In addition, the components and packaging can change at any time, without any obligation of prior notice.



Health	1
Fire	1
Reactivity	0
Personal Protection	A

## Material Safety Data Sheet Agar-agar MSDS

### Section 1: Chemical Product and Company Identification

**Product Name:** Agar-agar

**Catalog Codes:** SLA3970, SLA1624, SLA3130

**CAS#:** 9002-18-0

**RTECS:** AW7950000

**TSCA:** TSCA 8(b) inventory: Agar-agar

**CI#:** Not available.

**Synonym:**

**Chemical Name:** Not available.

**Chemical Formula:** Not available.

**Contact Information:**

**Sciencelab.com, Inc.**

14025 Smith Rd.

Houston, Texas 77396

US Sales: **1-800-901-7247**

International Sales: **1-281-441-4400**

Order Online: [ScienceLab.com](http://ScienceLab.com)

**CHEMTREC (24HR Emergency Telephone), call:**

1-800-424-9300

**International CHEMTREC, call:** 1-703-527-3887

**For non-emergency assistance, call:** 1-281-441-4400

### Section 2: Composition and Information on Ingredients

**Composition:**

Name	CAS #	% by Weight
Agar-agar	9002-18-0	100

**Toxicological Data on Ingredients:** Agar-agar: ORAL (LD50): Acute: 11000 mg/kg [Rat].

### Section 3: Hazards Identification

**Potential Acute Health Effects:** Slightly hazardous in case of eye contact (irritant), of ingestion, of inhalation.

**Potential Chronic Health Effects:**

CARCINOGENIC EFFECTS: Not available.

MUTAGENIC EFFECTS: Not available.

TERATOGENIC EFFECTS: Not available.

DEVELOPMENTAL TOXICITY: Not available.

The substance is toxic to lungs.

Repeated or prolonged exposure to the substance can produce target organs damage.

### Section 4: First Aid Measures

**Eye Contact:**

Check for and remove any contact lenses. In case of contact, immediately flush eyes with plenty of water for at

least 15 minutes. Get medical attention if irritation occurs.

**Skin Contact:**

In case of contact, immediately flush skin with plenty of water. Remove contaminated clothing and shoes. Wash clothing before reuse. Thoroughly clean shoes before reuse. Get medical attention.

**Serious Skin Contact:** Not available.

**Inhalation:**

If inhaled, remove to fresh air. If not breathing, give artificial respiration. If breathing is difficult, give oxygen. Get medical attention.

**Serious Inhalation:** Not available.

**Ingestion:**

Do NOT induce vomiting unless directed to do so by medical personnel. Never give anything by mouth to an unconscious person. Loosen tight clothing such as a collar, tie, belt or waistband. Get medical attention if symptoms appear.

**Serious Ingestion:** Not available.

### Section 5: Fire and Explosion Data

**Flammability of the Product:** May be combustible at high temperature.

**Auto-Ignition Temperature:** Not available.

**Flash Points:** Not available.

**Flammable Limits:** Not available.

**Products of Combustion:** Not available.

**Fire Hazards in Presence of Various Substances:** Not available.

**Explosion Hazards in Presence of Various Substances:**

Risks of explosion of the product in presence of mechanical impact: Not available.

Risks of explosion of the product in presence of static discharge: Not available.

**Fire Fighting Media and Instructions:**

SMALL FIRE: Use DRY chemical powder.

LARGE FIRE: Use water spray, fog or foam. Do not use water jet.

**Special Remarks on Fire Hazards:** Not available.

**Special Remarks on Explosion Hazards:** Not available.

### Section 6: Accidental Release Measures

**Small Spill:**

Use appropriate tools to put the spilled solid in a convenient waste disposal container. Finish cleaning by spreading water on the contaminated surface and dispose of according to local and regional authority requirements.

**Large Spill:**

Use a shovel to put the material into a convenient waste disposal container. Finish cleaning by spreading water on the contaminated surface and allow to evacuate through the sanitary system.

### Section 7: Handling and Storage



**Precautions:**

Keep away from heat. Keep away from sources of ignition. Empty containers pose a fire risk, evaporate the residue under a fume hood. Ground all equipment containing material. Do not ingest. Do not breathe dust. If ingested, seek medical advice immediately and show the container or the label.

**Storage:** Keep container tightly closed. Keep container in a cool, well-ventilated area.

**Section 8: Exposure Controls/Personal Protection****Engineering Controls:**

Use process enclosures, local exhaust ventilation, or other engineering controls to keep airborne levels below recommended exposure limits. If user operations generate dust, fume or mist, use ventilation to keep exposure to airborne contaminants below the exposure limit.

**Personal Protection:** Safety glasses. Lab coat.

**Personal Protection in Case of a Large Spill:**

Splash goggles. Full suit. Boots. Gloves. Suggested protective clothing might not be sufficient; consult a specialist BEFORE handling this product.

**Exposure Limits:** Not available.

**Section 9: Physical and Chemical Properties**

**Physical state and appearance:** Solid.

**Odor:** Not available.

**Taste:** Not available.

**Molecular Weight:** Not available.

**Color:** Not available.

**pH (1% soln/water):** Not applicable.

**Boiling Point:** Not available.

**Melting Point:** Decomposes.

**Critical Temperature:** Not available.

**Specific Gravity:** Not available.

**Vapor Pressure:** Not applicable.

**Vapor Density:** Not available.

**Volatility:** Not available.

**Odor Threshold:** Not available.

**Water/Oil Dist. Coeff.:** Not available.

**Ionicity (in Water):** Not available.

**Dispersion Properties:** Not available.

**Solubility:** Insoluble in cold water.

### Section 10: Stability and Reactivity Data

**Stability:** The product is stable.

**Instability Temperature:** Not available.

**Conditions of Instability:** Not available.

**Incompatibility with various substances:** Not available.

**Corrosivity:** Not available.

**Special Remarks on Reactivity:** Not available.

**Special Remarks on Corrosivity:** Not available.

**Polymerization:** Will not occur.

### Section 11: Toxicological Information

**Routes of Entry:** Not available.

**Toxicity to Animals:** Acute oral toxicity (LD50): 11000 mg/kg [Rat].

**Chronic Effects on Humans:** Causes damage to the following organs: lungs.

**Other Toxic Effects on Humans:** Slightly hazardous in case of ingestion, of inhalation.

**Special Remarks on Toxicity to Animals:** Not available.

**Special Remarks on Chronic Effects on Humans:** Not available.

**Special Remarks on other Toxic Effects on Humans:** Not available.

### Section 12: Ecological Information

**Ecotoxicity:** Not available.

**BOD5 and COD:** Not available.

**Products of Biodegradation:**

Possibly hazardous short term degradation products are not likely. However, long term degradation products may arise.

**Toxicity of the Products of Biodegradation:** Not available.

**Special Remarks on the Products of Biodegradation:** Not available.

### Section 13: Disposal Considerations

**Waste Disposal:**

### Section 14: Transport Information

**DOT Classification:** Not a DOT controlled material (United States).

**Identification:** Not applicable.

**Special Provisions for Transport:** Not applicable.

### Section 15: Other Regulatory Information

**Federal and State Regulations:** TSCA 8(b) inventory: Agar-agar

**Other Regulations:** OSHA: Hazardous by definition of Hazard Communication Standard (29 CFR 1910.1200).

**Other Classifications:**

**WHMIS (Canada):** CLASS D-2A: Material causing other toxic effects (VERY TOXIC).

**DSCL (EEC):**

This product is not classified according to the EU regulations.

**HMIS (U.S.A.):**

**Health Hazard:** 1

**Fire Hazard:** 1

**Reactivity:** 0

**Personal Protection:** a

**National Fire Protection Association (U.S.A.):**

**Health:** 1

**Flammability:** 1

**Reactivity:** 0

**Specific hazard:**

**Protective Equipment:**

Not applicable.

Lab coat.

Wear appropriate respirator when ventilation is inadequate.

Safety glasses.

### Section 16: Other Information

**References:** Not available.

**Other Special Considerations:** Not available.

**Created:** 10/09/2005 03:37 PM

**Last Updated:** 10/09/2005 03:37 PM

*The information above is believed to be accurate and represents the best information currently available to us. However, we make no warranty of merchantability or any other warranty, express or implied, with respect to such information, and we assume no liability resulting from its use. Users should make their own investigations to determine the suitability of the information for their particular purposes. In no event shall ScienceLab.com be liable for any claims, losses, or damages of any third party or for lost profits or any special, indirect, incidental, consequential or exemplary damages, howsoever arising, even if ScienceLab.com has been advised of the possibility of such damages.*

## SAFETY DATA SHEET

Creation Date 17-Jan-2011

Revision Date 25-Dec-2021

Revision Number 4

### 1. Identification

**Product Name** Citric acid, triammonium salt

**Cat No. :** AC391410000; AC391410010; AC391410500; AC391412500

**CAS No** 3458-72-8

**Synonyms** Triammoniumcitrate

**Recommended Use** Laboratory chemicals.

**Uses advised against** Food, drug, pesticide or biocidal product use.

#### Details of the supplier of the safety data sheet

##### Company

Fisher Scientific Company  
One Reagent Lane  
Fair Lawn, NJ 07410  
Tel: (201) 796-7100

Acros Organics  
One Reagent Lane  
Fair Lawn, NJ 07410

**Emergency Telephone Number** For information **US** call: 001-800-ACROS-01 / **Europe** call: +32 14 57 52 11  
Emergency Number **US**:001-201-796-7100 / **Europe**: +32 14 57 52 99  
**CHEMTREC** Tel. No.**US**:001-800-424-9300 / **Europe**:001-703-527-3887

### 2. Hazard(s) identification

#### Classification

This chemical is considered hazardous by the 2012 OSHA Hazard Communication Standard (29 CFR 1910.1200)

Skin Corrosion/Irritation	Category 2
Serious Eye Damage/Eye Irritation	Category 2
Specific target organ toxicity (single exposure)	Category 3
Target Organs - Respiratory system.	

#### Label Elements

##### **Signal Word**

Warning

##### **Hazard Statements**

Causes skin irritation  
Causes serious eye irritation

May cause respiratory irritation



### Precautionary Statements

#### Prevention

Wash face, hands and any exposed skin thoroughly after handling  
 Wear protective gloves/protective clothing/eye protection/face protection  
 Avoid breathing dust/fume/gas/mist/vapors/spray  
 Use only outdoors or in a well-ventilated area

#### Inhalation

IF INHALED: Remove victim to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing  
 Call a POISON CENTER or doctor/physician if you feel unwell

#### Skin

IF ON SKIN: Wash with plenty of soap and water  
 If skin irritation occurs: Get medical advice/attention  
 Take off contaminated clothing and wash before reuse

#### Eyes

IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing  
 If eye irritation persists: Get medical advice/attention

#### Storage

Store in a well-ventilated place. Keep container tightly closed  
 Store locked up

#### Disposal

Dispose of contents/container to an approved waste disposal plant

#### Hazards not otherwise classified (HNOC)

None identified

## 3. Composition/Information on Ingredients

Component	CAS No	Weight %
1,2,3-Propanetricarboxylic acid, 2-hydroxy-, triammonium salt	3458-72-8	>95

## 4. First-aid measures

<b>Eye Contact</b>	Rinse immediately with plenty of water, also under the eyelids, for at least 15 minutes. Get medical attention.
<b>Skin Contact</b>	Wash off immediately with plenty of water for at least 15 minutes. Get medical attention.
<b>Inhalation</b>	Remove to fresh air. If breathing is difficult, give oxygen. If not breathing, give artificial respiration. Get medical attention.
<b>Ingestion</b>	Do NOT induce vomiting. Get medical attention.
<b>Most important symptoms and effects</b>	No information available.
<b>Notes to Physician</b>	Treat symptomatically

## 5. Fire-fighting measures

**Suitable Extinguishing Media** Water spray, carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), dry chemical, alcohol-resistant foam.

**Unsuitable Extinguishing Media** No information available

**Flash Point** No information available  
**Method -** No information available

**Autoignition Temperature** No information available

**Explosion Limits**

**Upper** No data available

**Lower** No data available

**Sensitivity to Mechanical Impact** No information available

**Sensitivity to Static Discharge** No information available

**Specific Hazards Arising from the Chemical**

Keep product and empty container away from heat and sources of ignition.

**Hazardous Combustion Products**

Carbon monoxide (CO). Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>).

**Protective Equipment and Precautions for Firefighters**

As in any fire, wear self-contained breathing apparatus pressure-demand, MSHA/NIOSH (approved or equivalent) and full protective gear. Thermal decomposition can lead to release of irritating gases and vapors.

**NFPA**

**Health**  
2

**Flammability**  
1

**Instability**  
0

**Physical hazards**  
N/A

## 6. Accidental release measures

**Personal Precautions** Ensure adequate ventilation. Use personal protective equipment as required. Avoid dust formation.

**Environmental Precautions** Should not be released into the environment.

**Methods for Containment and Clean Up** Sweep up and shovel into suitable containers for disposal. Avoid dust formation.

## 7. Handling and storage

**Handling** Ensure adequate ventilation. Wear personal protective equipment/face protection. Do not get in eyes, on skin, or on clothing. Avoid ingestion and inhalation. Do not ingest. If swallowed then seek immediate medical assistance. Avoid dust formation. Wash hands before breaks and immediately after handling the product.

**Storage.** Keep containers tightly closed in a dry, cool and well-ventilated place. Incompatible Materials. Strong oxidizing agents.

## 8. Exposure controls / personal protection

**Exposure Guidelines** This product does not contain any hazardous materials with occupational exposure limits established by the region specific regulatory bodies.

**Engineering Measures** Ensure that eyewash stations and safety showers are close to the workstation location. Ensure adequate ventilation, especially in confined areas.

**Personal Protective Equipment**

**Eye/face Protection** Wear appropriate protective eyeglasses or chemical safety goggles as described by

	OSHA's eye and face protection regulations in 29 CFR 1910.133 or European Standard EN166.
<b>Skin and body protection</b>	Wear appropriate protective gloves and clothing to prevent skin exposure.
<b>Respiratory Protection</b>	Follow the OSHA respirator regulations found in 29 CFR 1910.134 or European Standard EN 149. Use a NIOSH/MSHA or European Standard EN 149 approved respirator if exposure limits are exceeded or if irritation or other symptoms are experienced.
<b>Hygiene Measures</b>	Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practice.

## 9. Physical and chemical properties

<b>Physical State</b>	Solid
<b>Appearance</b>	Off-white
<b>Odor</b>	No information available
<b>Odor Threshold</b>	No information available
<b>pH</b>	7-8 5% aq. solution
<b>Melting Point/Range</b>	185 °C / 365 °F
<b>Boiling Point/Range</b>	No information available
<b>Flash Point</b>	No information available
<b>Evaporation Rate</b>	Not applicable
<b>Flammability (solid,gas)</b>	No information available
<b>Flammability or explosive limits</b>	
<b>Upper</b>	No data available
<b>Lower</b>	No data available
<b>Vapor Pressure</b>	No information available
<b>Vapor Density</b>	Not applicable
<b>Specific Gravity</b>	No information available
<b>Solubility</b>	Soluble
<b>Partition coefficient; n-octanol/water</b>	No data available
<b>Autoignition Temperature</b>	No information available
<b>Decomposition Temperature</b>	No information available
<b>Viscosity</b>	Not applicable
<b>Molecular Formula</b>	C6 H17 N3 O7
<b>Molecular Weight</b>	243.22

## 10. Stability and reactivity

<b>Reactive Hazard</b>	None known, based on information available
<b>Stability</b>	Stable under normal conditions.
<b>Conditions to Avoid</b>	Incompatible products. Excess heat. Avoid dust formation.
<b>Incompatible Materials</b>	Strong oxidizing agents
<b>Hazardous Decomposition Products</b>	Carbon monoxide (CO), Carbon dioxide (CO <sub>2</sub> )
<b>Hazardous Polymerization</b>	Hazardous polymerization does not occur.
<b>Hazardous Reactions</b>	None under normal processing.

## 11. Toxicological information

### Acute Toxicity

<b>Product Information</b>	No acute toxicity information is available for this product
<b>Component Information</b>	
<b>Toxicologically Synergistic Products</b>	No information available

**Delayed and immediate effects as well as chronic effects from short and long-term exposure**

**Irritation** Irritating to eyes, respiratory system and skin

**Sensitization** No information available

**Carcinogenicity** The table below indicates whether each agency has listed any ingredient as a carcinogen.

Component	CAS No	IARC	NTP	ACGIH	OSHA	Mexico
1,2,3-Propanetricarboxylic acid, 2-hydroxy-, triammonium salt	3458-72-8	Not listed	Not listed	Not listed	Not listed	Not listed

**Mutagenic Effects** No information available

**Reproductive Effects** No information available.

**Developmental Effects** No information available.

**Teratogenicity** No information available.

**STOT - single exposure** Respiratory system

**STOT - repeated exposure** None known

**Aspiration hazard** No information available

**Symptoms / effects, both acute and delayed** No information available

**Endocrine Disruptor Information** No information available

**Other Adverse Effects** The toxicological properties have not been fully investigated.

## 12. Ecological information

### Ecotoxicity

Do not empty into drains.

**Persistence and Degradability** Soluble in water Persistence is unlikely based on information available.

**Bioaccumulation/ Accumulation** No information available.

**Mobility** Will likely be mobile in the environment due to its water solubility.

## 13. Disposal considerations

**Waste Disposal Methods** Chemical waste generators must determine whether a discarded chemical is classified as a hazardous waste. Chemical waste generators must also consult local, regional, and national hazardous waste regulations to ensure complete and accurate classification.

## 14. Transport information

**DOT** Not regulated

**TDG** Not regulated

**IATA** Not regulated

**IMDG/IMO** Not regulated

## 15. Regulatory information

### United States of America Inventory

Component	CAS No	TSCA	TSCA Inventory notification - Active-Inactive	TSCA - EPA Regulatory Flags
1,2,3-Propanetricarboxylic acid,	3458-72-8	X	ACTIVE	-



2-hydroxy-, triammonium salt				
------------------------------	--	--	--	--

**Legend:**

TSCA US EPA (TSCA) - Toxic Substances Control Act, (40 CFR Part 710)

X - Listed

- - Not Listed

TSCA 12(b) - Notices of Export Not applicable

**International Inventories**

Canada (DSL/NDSL), Europe (EINECS/ELINCS/NLP), Philippines (PICCS), Japan (ENCS), Japan (ISHL), Australia (AICS), China (IECSC), Korea (KECL).

Component	CAS No	DSL	NDSL	EINECS	PICCS	ENCS	ISHL	AICS	IECSC	KECL
1,2,3-Propanetricarboxylic acid, 2-hydroxy-, triammonium salt	3458-72-8	X	-	222-394-5	-	X	X	X	-	KE-33971

KECL - NIER number or KE number (<http://ncis.nier.go.kr/en/main.do>)**U.S. Federal Regulations****SARA 313**

Component	CAS No	Weight %	SARA 313 - Threshold Values %
1,2,3-Propanetricarboxylic acid, 2-hydroxy-, triammonium salt	3458-72-8	>95	1.0

SARA 311/312 Hazard Categories See section 2 for more information

CWA (Clean Water Act) Not applicable

Clean Air Act Not applicable

OSHA - Occupational Safety and Health Administration Not applicable

CERCLA Not applicable

California Proposition 65 This product does not contain any Proposition 65 chemicals.

U.S. State Right-to-Know Regulations Not applicable

**U.S. Department of Transportation**

Reportable Quantity (RQ): N

DOT Marine Pollutant N

DOT Severe Marine Pollutant N

U.S. Department of Homeland Security This product does not contain any DHS chemicals.

**Other International Regulations**

Mexico - Grade No information available

Authorisation/Restrictions according to EU REACH

## Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture

Component	CAS No	OECD HPV	Persistent Organic Pollutant	Ozone Depletion Potential	Restriction of Hazardous Substances (RoHS)
1,2,3-Propanetricarboxylic acid, 2-hydroxy-, triammonium salt	3458-72-8	Not applicable	Not applicable	Not applicable	Not applicable

Component	CAS No	Seveso III Directive (2012/18/EC) - Qualifying Quantities for Major Accident Notification	Seveso III Directive (2012/18/EC) - Qualifying Quantities for Safety Report Requirements	Rotterdam Convention (PIC)	Basel Convention (Hazardous Waste)
1,2,3-Propanetricarboxylic acid, 2-hydroxy-, triammonium salt	3458-72-8	Not applicable	Not applicable	Not applicable	Not applicable

## 16. Other information

**Prepared By** Regulatory Affairs  
Thermo Fisher Scientific  
Email: EMSDS.RA@thermofisher.com

**Creation Date** 17-Jan-2011

**Revision Date** 25-Dec-2021

**Print Date** 25-Dec-2021

**Revision Summary** This document has been updated to comply with the US OSHA HazCom 2012 Standard replacing the current legislation under 29 CFR 1910.1200 to align with the Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals (GHS).

### Disclaimer

The information provided in this Safety Data Sheet is correct to the best of our knowledge, information and belief at the date of its publication. The information given is designed only as a guidance for safe handling, use, processing, storage, transportation, disposal and release and is not to be considered a warranty or quality specification. The information relates only to the specific material designated and may not be valid for such material used in combination with any other materials or in any process, unless specified in the text

**End of SDS**

## SAFETY DATA SHEET

Creation Date 02-Jan-2015

Revision Date 24-Dec-2021

Revision Number 7

### 1. Identification

**Product Name** Ethylenediamine Tetraacetic Acid

**Cat No. :** BP118-500; E478-1; E478-10; E478-500; NC1065691; XXBP118-10KG; NC1163901; XXE478-12KG; NC1253743

**CAS No** 60-00-4  
**Synonyms** 3,6-Diazaoctanedioic acid, 3,6-bis(carboxymethyl); Acetic acid, (Ethylenedinitrilo)tetraacetic acid; EDTA; Edetic acid; Diaminoethanetetraacetic acid

**Recommended Use** Laboratory chemicals.  
**Uses advised against** Food, drug, pesticide or biocidal product use.

#### Details of the supplier of the safety data sheet

##### Company

Fisher Scientific Company  
One Reagent Lane  
Fair Lawn, NJ 07410  
Tel: (201) 796-7100

**Emergency Telephone Number** CHEMTREC®, Inside the USA: 800-424-9300  
CHEMTREC®, Outside the USA: 001-703-527-3887

### 2. Hazard(s) identification

#### Classification

This chemical is considered hazardous by the 2012 OSHA Hazard Communication Standard (29 CFR 1910.1200)

Acute Inhalation Toxicity - Dusts and Mists	Category 4
Serious Eye Damage/Eye Irritation	Category 2
Specific target organ toxicity - (repeated exposure)	Category 2
Target Organs - Respiratory system.	

#### Label Elements

##### **Signal Word**

Warning

##### **Hazard Statements**

Causes serious eye irritation

Harmful if inhaled  
May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure



### Precautionary Statements

#### Prevention

Use only outdoors or in a well-ventilated area  
Wash face, hands and any exposed skin thoroughly after handling  
Wear eye/face protection  
Do not breathe dust/fume/gas/mist/vapors/spray

#### Response

Get medical attention/advice if you feel unwell

#### Inhalation

IF INHALED: Remove victim to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing  
Call a POISON CENTER or doctor/physician if you feel unwell

#### Eyes

IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing  
If eye irritation persists: Get medical advice/attention

#### Disposal

Dispose of contents/container to an approved waste disposal plant

#### Hazards not otherwise classified (HNOC)

None identified

## 3. Composition/Information on Ingredients

Component	CAS No	Weight %
Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA)	60-00-4	> 99

## 4. First-aid measures

<b>General Advice</b>	If symptoms persist, call a physician.
<b>Eye Contact</b>	Rinse immediately with plenty of water, also under the eyelids, for at least 15 minutes. Obtain medical attention if irritation persists.
<b>Skin Contact</b>	Wash off immediately with plenty of water for at least 15 minutes. If skin irritation persists, call a physician.
<b>Inhalation</b>	Remove to fresh air. If not breathing, give artificial respiration. Get medical attention if symptoms occur.
<b>Ingestion</b>	Clean mouth with water and drink afterwards plenty of water. Get medical attention if symptoms occur.
<b>Most important symptoms and effects</b>	None reasonably foreseeable.
<b>Notes to Physician</b>	Treat symptomatically

## 5. Fire-fighting measures

**Suitable Extinguishing Media** Water spray, carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), dry chemical, alcohol-resistant foam.

**Unsuitable Extinguishing Media** No information available

**Flash Point Method -** Not applicable  
No information available

**Autoignition Temperature** 200 °C / 392 °F

**Explosion Limits**

**Upper** No data available  
**Lower** No data available  
**Sensitivity to Mechanical Impact** No information available  
**Sensitivity to Static Discharge** No information available

**Specific Hazards Arising from the Chemical**

Thermal decomposition can lead to release of irritating gases and vapors. Keep product and empty container away from heat and sources of ignition.

**Hazardous Combustion Products**

Nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>). Carbon monoxide (CO). Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>).

**Protective Equipment and Precautions for Firefighters**

As in any fire, wear self-contained breathing apparatus pressure-demand, MSHA/NIOSH (approved or equivalent) and full protective gear.

**NFPA**

**Health**  
2

**Flammability**  
1

**Instability**  
0

**Physical hazards**  
N/A

## 6. Accidental release measures

**Personal Precautions** Use personal protective equipment as required. Ensure adequate ventilation. Avoid dust formation.

**Environmental Precautions** Do not flush into surface water or sanitary sewer system.

**Methods for Containment and Clean Up** Sweep up and shovel into suitable containers for disposal. Keep in suitable, closed containers for disposal.

## 7. Handling and storage

**Handling** Wear personal protective equipment/face protection. Ensure adequate ventilation. Avoid dust formation. Do not get in eyes, on skin, or on clothing. Avoid ingestion and inhalation.

**Storage.** Keep in a dry, cool and well-ventilated place. Keep container tightly closed. Incompatible Materials. Strong oxidizing agents. Strong bases. Metals. copper.

## 8. Exposure controls / personal protection

**Exposure Guidelines** This product does not contain any hazardous materials with occupational exposure limits established by the region specific regulatory bodies.

**Engineering Measures** Ensure adequate ventilation, especially in confined areas. Ensure that eyewash stations and safety showers are close to the workstation location.

**Personal Protective Equipment**

**Eye/face Protection** Wear appropriate protective eyeglasses or chemical safety goggles as described by OSHA's eye and face protection regulations in 29 CFR 1910.133 or European Standard

EN166.

<b>Skin and body protection</b>	Wear appropriate protective gloves and clothing to prevent skin exposure.
<b>Respiratory Protection</b>	Follow the OSHA respirator regulations found in 29 CFR 1910.134 or European Standard EN 149. Use a NIOSH/MSHA or European Standard EN 149 approved respirator if exposure limits are exceeded or if irritation or other symptoms are experienced.
<b>Hygiene Measures</b>	Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practice.

## 9. Physical and chemical properties

<b>Physical State</b>	Powder Solid
<b>Appearance</b>	White
<b>Odor</b>	Odorless
<b>Odor Threshold</b>	No information available
<b>pH</b>	2.5 10 g/L (23°C)
<b>Melting Point/Range</b>	220 °C / 428 °F
<b>Boiling Point/Range</b>	No information available
<b>Flash Point</b>	Not applicable
<b>Evaporation Rate</b>	Not applicable
<b>Flammability (solid,gas)</b>	No information available
<b>Flammability or explosive limits</b>	
<b>Upper</b>	No data available
<b>Lower</b>	No data available
<b>Vapor Pressure</b>	0.013 hPa @ 20 °C
<b>Vapor Density</b>	Not applicable
<b>Specific Gravity</b>	0.86 @ 20°C
<b>Solubility</b>	Slightly soluble in water
<b>Partition coefficient; n-octanol/water</b>	No data available
<b>Autoignition Temperature</b>	200 °C / 392 °F
<b>Decomposition Temperature</b>	> 150°C
<b>Viscosity</b>	Not applicable
<b>Molecular Formula</b>	C10 H16 N2 O8
<b>Molecular Weight</b>	292.23

## 10. Stability and reactivity

<b>Reactive Hazard</b>	None known, based on information available
<b>Stability</b>	Stable under normal conditions.
<b>Conditions to Avoid</b>	Avoid dust formation. Incompatible products. Excess heat.
<b>Incompatible Materials</b>	Strong oxidizing agents, Strong bases, Metals, copper
<b>Hazardous Decomposition Products</b>	Nitrogen oxides (NOx), Carbon monoxide (CO), Carbon dioxide (CO <sub>2</sub> )
<b>Hazardous Polymerization</b>	Hazardous polymerization does not occur.
<b>Hazardous Reactions</b>	None under normal processing.

## 11. Toxicological information

### Acute Toxicity

#### Product Information

#### Component Information

Component	LD50 Oral	LD50 Dermal	LC50 Inhalation
Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA)	4500 mg/kg ( Rat ) >2000 mg/kg ( Rat )	Not listed	1 mg/l (rat)

**Toxicologically Synergistic Products** No information available

**Delayed and immediate effects as well as chronic effects from short and long-term exposure**

**Irritation** Irritating to eyes

**Sensitization** No information available

**Carcinogenicity** The table below indicates whether each agency has listed any ingredient as a carcinogen.

Component	CAS No	IARC	NTP	ACGIH	OSHA	Mexico
Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA)	60-00-4	Not listed	Not listed	Not listed	Not listed	Not listed

**Mutagenic Effects** No information available

**Reproductive Effects** No information available.

**Developmental Effects** No information available.

**Teratogenicity** No information available.

**STOT - single exposure** None known

**STOT - repeated exposure** Respiratory system

**Aspiration hazard** No information available

**Symptoms / effects, both acute and delayed** No information available

**Endocrine Disruptor Information** No information available

**Other Adverse Effects** The toxicological properties have not been fully investigated.

## 12. Ecological information

### Ecotoxicity

Contains a substance which is: The product contains following substances which are hazardous for the environment. Toxic to aquatic organisms.

Component	Freshwater Algae	Freshwater Fish	Microtox	Water Flea
Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA)	EC50: = 1.01 mg/L, 72h (Desmodesmus subspicatus)	LC50: 34 - 62 mg/L, 96h static (Lepomis macrochirus) LC50: 44.2 - 76.5 mg/L, 96h static (Pimephales promelas)	Not listed	EC50: = 113 mg/L, 48h Static (Daphnia magna)

**Persistence and Degradability** Soluble in water Persistence is unlikely based on information available.

**Bioaccumulation/ Accumulation** No information available.

**Mobility** Will likely be mobile in the environment due to its water solubility.

## 13. Disposal considerations

**Waste Disposal Methods** Chemical waste generators must determine whether a discarded chemical is classified as a hazardous waste. Chemical waste generators must also consult local, regional, and national hazardous waste regulations to ensure complete and accurate classification.

## 14. Transport information

**DOT** Not regulated

**TDG** Not regulated

**IATA** Not regulated  
**IMDG/IMO** Not regulated

## 15. Regulatory information

### United States of America Inventory

Component	CAS No	TSCA	TSCA Inventory notification - Active-Inactive	TSCA - EPA Regulatory Flags
Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA)	60-00-4	X	ACTIVE	-

**Legend:**

**TSCA** US EPA (TSCA) - Toxic Substances Control Act, (40 CFR Part 710)

X - Listed

'-' - Not Listed

**TSCA 12(b)** - Notices of Export Not applicable

### International Inventories

Canada (DSL/NDSL), Europe (EINECS/ELINCS/NLP), Philippines (PICCS), Japan (ENCS), Japan (ISHL), Australia (AICS), China (IECSC), Korea (KECL).

Component	CAS No	DSL	NDSL	EINECS	PICCS	ENCS	ISHL	AICS	IECSC	KECL
Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA)	60-00-4	X	-	200-449-4	X	X	X	X	X	KE-13648

**KECL** - NIER number or KE number (<http://ncis.nier.go.kr/en/main.do>)

### U.S. Federal Regulations

**SARA 313** Not applicable

**SARA 311/312 Hazard Categories** See section 2 for more information

### CWA (Clean Water Act)

Component	CWA - Hazardous Substances	CWA - Reportable Quantities	CWA - Toxic Pollutants	CWA - Priority Pollutants
Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA)	X	5000 lb	-	-

**Clean Air Act** Not applicable

**OSHA** - Occupational Safety and Health Administration Not applicable

### CERCLA

Component	Hazardous Substances RQs	CERCLA EHS RQs
Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA)	5000 lb	-

**California Proposition 65** This product does not contain any Proposition 65 chemicals.

### U.S. State Right-to-Know Regulations

Component	Massachusetts	New Jersey	Pennsylvania	Illinois	Rhode Island
Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA)	X	X	X	-	-

### U.S. Department of Transportation



Reportable Quantity (RQ): Y  
 DOT Marine Pollutant N  
 DOT Severe Marine Pollutant N

**U.S. Department of Homeland Security** This product does not contain any DHS chemicals.

#### Other International Regulations

**Mexico - Grade** No information available

#### Authorisation/Restrictions according to EU REACH

Component	REACH (1907/2006) - Annex XIV - Substances Subject to Authorization	REACH (1907/2006) - Annex XVII - Restrictions on Certain Dangerous Substances	REACH Regulation (EC 1907/2006) article 59 - Candidate List of Substances of Very High Concern (SVHC)
Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA)	-	Use restricted. See item 75. (see link for restriction details)	-

<https://echa.europa.eu/substances-restricted-under-reach>

#### Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture

Component	CAS No	OECD HPV	Persistent Organic Pollutant	Ozone Depletion Potential	Restriction of Hazardous Substances (RoHS)
Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA)	60-00-4	Listed	Not applicable	Not applicable	Not applicable

Component	CAS No	Seveso III Directive (2012/18/EC) - Qualifying Quantities for Major Accident Notification	Seveso III Directive (2012/18/EC) - Qualifying Quantities for Safety Report Requirements	Rotterdam Convention (PIC)	Basel Convention (Hazardous Waste)
Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA)	60-00-4	Not applicable	Not applicable	Not applicable	Not applicable

## 16. Other information

**Prepared By** Regulatory Affairs  
 Thermo Fisher Scientific  
 Email: EMSDS.RA@thermofisher.com

**Creation Date** 02-Jan-2015

**Revision Date** 24-Dec-2021

**Print Date** 24-Dec-2021

**Revision Summary** This document has been updated to comply with the US OSHA HazCom 2012 Standard replacing the current legislation under 29 CFR 1910.1200 to align with the Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals (GHS).

#### Disclaimer

The information provided in this Safety Data Sheet is correct to the best of our knowledge, information and belief at the date of its publication. The information given is designed only as a guidance for safe handling, use, processing, storage, transportation, disposal and release and is not to be considered a warranty or quality specification. The information relates only to the specific material designated and may not be valid for such material used in combination with any other materials or in any process, unless specified in the text

**End of SDS**