



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ
ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΗΣ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΓΕΛΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ
ΑΝΕΠΙΘΥΜΗΤΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ
ΤΟΙΧΟΓΡΑΦΙΑΣ

από
Τσαγκάρη Γαλατιανή
MSCSAET18021

Επιβλέπουσα: Χατζηδάκη Μαρία

ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ, 2023



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

DIPLOMA THESIS

**MAGNETIC GELS FOR THE REMOVAL OF COATINGS FROM
WALLPAINTINGS SAMPLES**

Tsagkari Galatiani
MSCSAET18021

Supervisor: Chatzidaki Maria

ATHENS, MARCH, 2023



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ

ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΓΕΛΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΑΝΕΠΙΘΥΜΗΤΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΤΟΙΧΟΓΡΑΦΙΑΣ

Μέλη Εξεταστικής Επιτροπής συμπεριλαμβανομένου και του Εισηγητή

Η μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία εξετάστηκε επιτυχώς από την κάτωθι Εξεταστική Επιτροπή:

A/a	ΟΝΟΜΑ ΕΠΩΝΥΜΟ	ΒΑΘΜΙΔΑ/ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ
1	ΧΑΤΖΗΔΑΚΗ ΜΑΡΙΑ	Λέκτορας Εφαρμογών, Τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, Πα.ΔΑ	
2	ΜΠΟΓΙΑΤΖΗΣ ΣΤΑΜΑΤΙΟΣ	Καθηγητής Τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, Πα.ΔΑ	
3	ΜΠΕΛΕΣΗ ΒΑΣΙΛΙΚΗ	Αναπληρώτρια καθηγήτρια, Τμήματος Γραφιστικής και Οπτικής Επικοινωνίας Πα.ΔΑ	

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη Τσαγκάρη Γαλατιανή του Παντελεήμων, με αριθμό μητρώου mscsaet18021 φοιτήτρια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών Συντήρηση Πολιτιστικής Κληρονομιάς του Τμήματος Συντήρηση Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης της Σχολής Εφαρμοσμένων Τεχνών και Πολιτισμού του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, δηλώνω ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της μεταπτυχιακής 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. Επιθυμώ την απαγόρευση πρόσβασης στο πλήρες κείμενο της διατριβής μου μέχρι 29/03/2024 και έπειτα από αίτηση μου στη Βιβλιοθήκη.»

Η Δηλούσα

Τσαγκάρη Γαλατιανή



Χατζηδάκη Μαρία

Λέκτορας Εφαρμογών του Τμήματος Συντήρηση Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης,
Πα.ΔΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT.....	2
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο Το πρόβλημα του καθαρισμού των τοιχογραφιών.....	5
1.1. Τα χαρακτηριστικά των τοιχογραφιών και το πρόβλημα των ρύπων και ανεπιθύμητων στρωμάτων.....	5
1.2. Παραδοσιακοί και σύγχρονοι τρόποι καθαρισμού των τοιχογραφιών.....	7
1.3. Τα προβλήματα του καθαρισμού και οι νέες προοπτικές.....	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο Γέλες.....	11
1. 2.1 Εισαγωγή.....	11
2.2 Η δομή της γέλης.....	12
2.3 Κατηγορίες γελών.....	13
2.3.1 Υδρογέλες.....	13
2.3.2. Αερογέλες (Aerogels).....	15
2.3.3. Ξηρογέλες.....	15
2.3.4 Οργανογέλες και μέθοδος Sol Gel.....	15
2.4 Οι γέλες στη συντήρηση των έργων τέχνης.....	16
2.5 Πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα γελών στα έργα τέχνης έναντι στις παραδοσιακές μεθόδους.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο Νανοϋλικά και μαγνητικά υλικά.....	20
3.1 Εισαγωγή.....	20
3.2 Νανοϋλικά-νανοσφαίρες (NPs).....	21
3.3 Ιδιότητες νανοσφαιρών.....	22
3.4 Νανογέλες.....	22
3.5 Εισαγωγή στο μαγνητισμό.....	23
3.6 Μαγνήτιση.....	23
3.7 Μαγνητικά νανοσωματίδια.....	23
3.8 Νανομαγνητικά σωματίδια (MNPs).....	24
3.9 Φερορευστά (Ferrofluids).....	24
3.10 Ιονικά Φερρόρευστα.....	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο Πειραματική Διαδικασία.....	25
4.1 Εισαγωγή.....	25
4.2 Κατασκευή δοκιμίων.....	26

4.3 Σύνθεση Νανομαγνητικού σπόγγου	27
4.3.1 Σύνθεση MA-PEG-MA (μηλεϊνικό παράγωγο PEG)	28
4.3.2 Παρασκευή υδατικής νανομαγνητικής διασποράς ΝΜΣ 1%w/w	30
4.3.3 Σύνθεση του νανομαγνητικού σπόγγου.	32
4.3.4 Σύνθεση και φόρτωση νανομαγνητικού σπόγγου με μικρογαλάκτωμα (o/w).	37
4.3.5 Τοποθέτηση νανομαγνητικού σπόγγου φορτωμένο με μικρογαλάκτωμα (o/w) στα δοκίμια τοιχογραφίας.....	39
Δοκίμιο Α.....	39
Δοκίμιο Β.....	40
Δοκίμιο Γ	41
Δοκίμιο Δ	42
Δοκίμιο Ε	43
Δοκίμιο ΣΤ.....	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο Τεχνικές χαρακτηρισμού της διαδικασίας.....	44
5.1 Απεικονίσεις SEM EDS πειραματικής διαδικασίας πριν την εφαρμογή των γελών.....	47
5.2 Ανάλυση δοκιμίων μετά τον καθαρισμό με παραδοσιακές μεθόδους.....	55
Δοκίμιο Ζ2	56
Δοκίμιο Ζ2	57
Σημείο Ζ2.....	59
Δοκίμιο Ζ4	60
Δοκίμιο Ζ4	61
Σημείο Ζ4.....	62
Σημείο Ζ4.....	64
5.3 Ανάλυση δοκιμίων μετά τον καθαρισμό με νανομαγνητικές γέλες	65
Δοκίμιο Α.....	67
Δοκίμιο Β.....	74
Δοκίμιο Γ	79
Δοκίμιο Δ	86
ΔΟΚΙΜΙΟ Ε	90
ΔΟΚΙΜΙΟ ΣΤ	96
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ^ο Αποτελέσματα	103
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ^ο Συμπεράσματα.....	104
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	106
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	122

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΧΕΔΙΩΝ	127
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	128

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε υπό την επίβλεψη της καθηγήτριας του τμήματος Συντήρηση Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης του πανεπιστημίου δυτικής Αττικής κ. Χατζηδάκη Μαρία την οποία και ευχαριστώ για την άψογη συνεργασία, την υπομονή, κατανόηση και εμπιστοσύνη της κατά τα ακαδημαϊκά έτη 2020-2022. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Μπογιατζή Σταμάτιο μέλος της Τριμελούς Επιτροπής και καθηγητή μου για τον ενδιαφέρον του καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, την καθοδήγηση και συνεργασία του στο πειραματικό μέρος της διπλωματικής μου εργασίας και για την όρεξή του να λύνει τις απορίες μου πάντα με καλή διάθεση. Την κα Μπέλεση Βασιλική που δέχτηκε να συμμετάσχει στην Τριμελή Επιτροπή και σε ένα απ' τα πιο σημαντικά σκέλη της πειραματικής διαδικασίας. Τον κ. Καραμπότσο Αθανάσιο για την πολύτιμη βοήθειά του στις τεχνικές ανάλυσης SEM-EDS για τις πολύτιμες γνώσεις του και για την καλή του διάθεση πάντα. Την κ. Γιαννουλάκη Μαρία για την συνεχή βοήθειά της, για την καθοδήγηση και μεσολάβηση για την αγορά των απαραίτητων αναλώσιμων για το πειραματικό μέρος. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές του τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης του Πανεπιστημίου που μεταλαμπάδευσαν τις γνώσεις τους και μου άνοιξαν νέους ορίζοντες.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που με φιλοξένησαν και με στήριξαν με κάθε τρόπο στην Αθήνα ώστε να παρευρίσκομαι στη σχολή για την ολοκλήρωση των μαθημάτων (τον Γιώργο, την Ευδοξία, την Κωνσταντίνα, την Βαλαντούλα, την Φανή και τον αγαπημένο μου αδερφό Γιάννη), τον πολυαγαπημένο μου φίλο Αντώνη για όλη την συμβολή του στη διπλωματική μου εργασία και τη φιλοξενία του, τους παππούδες μου (Δημήτρη και Γαλατιανή), τους γονείς (Παντελή και Νίκη) για την οικονομική τους στήριξη όταν χρειάστηκε, τέλος θα ήθελα να αφιερώσω την παρούσα διπλωματική εργασία στην μνήμη της κολλητής μου φίλης Κυριακής Χατζηϊωάννου που έφυγε πολύ νωρίς από κοντά μου.

Η παρούσα διπλωματική εργασία κατετέθη στην βιβλιοθήκη του τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, στο πλαίσιο των υποχρεώσεων μου για την απόκτηση του πτυχίου των μεταπτυχιακών σπουδών μου με τίτλο Συντήρηση Πολιτιστικής Κληρονομιάς.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της διπλωματικής μου εργασίας πραγματοποιήθηκε η σύνθεση νανομαγνητικού σπόγγου φορτωμένο με μικρογαλάκτωμα για την απομάκρυνση ακρυλικών ρητινών και επιφανειακών επικαθήσεων (άνθρακας) από την επιφάνεια τοιχογραφικών δοκιμίων. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε προέβλεπε την κατασκευή δοκιμίων τοιχογραφίας τα οποία επιχρίστηκαν με χρωστική με την τεχνική secco και στη συνέχεια με ακρυλική ρητίνη όπως και δύο δοκίμια με ακρυλική ρητίνη και άνθρακα. Τα δοκίμια είχαν διαφορετικές επιφάνειες πρόσφυσης των στρωμάτων που τοποθετήθηκαν ώστε να αξιολογηθεί η δυνατότητα των νανομαγνητικών γελών να αφαιρούν τα επιθυμητά στρώματα σε διαφορετικές συνθήκες.

Σε συνέχεια συντέθηκε στο εργαστήριο η νανομαγνητική διασπορά του φερρίτη Fe_3O_4 , απαραίτητο συστατικό για την τελική επίτευξη του σπόγγου. Μετά από μια σειρά διαδικασιών και δοκιμών συντέθηκε ο νανομαγνητικός σπόγγος ο οποίος είναι μια σύνθεση πολυμερικής μήτρας που εσωκλείει στην τρισδιάστατη δομή της το νανομαγνητικό υλικό διαθέτοντας ιδιότητες μιας γέλης που μπορεί να απορροφήσει στο εσωτερικό του και να γίνει ο φορέας για το μικρογαλάκτωμα που έπειτα εμποτίστηκε και φορτώθηκε για να χρησιμοποιηθεί τελικά στις επιφάνειες των δοκιμίων. Το μικρογαλάκτωμα αποτελούμενο από τασιενεργό και διαλύτες, ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε μικρογαλάκτωμα (o/w) είναι διότι είναι υδρόφιλα και έχουν τη δυνατότητα να αναπτύξουν μια μεγάλη επιφάνεια ανταλλαγής αλληλεπιδράσεων με ρυπογόνα υλικά διευκολύνοντας την διόγκωση και απομάκρυνση τους.

Η εύρεση των καλύτερων προϋποθέσεων για την ελεγχόμενη απομάκρυνση επικαθήσεων κατά τη διάρκεια της συντήρησης τοιχογραφιών, αλλά και ο έλεγχος της διαδικασίας απομάκρυνσης των υπολειμμάτων κατά την αφαίρεση της γέλης ήταν ο στόχος της παρούσας διπλωματικής, με την χρήση δοκιμίων τοιχογραφίας επιτεύχθηκε η τοποθέτηση των νανομαγνητικών γελών σε ελεγχόμενες συνθήκες. Η εξέταση των αποτελεσμάτων όσο και των υπολειμμάτων που παρέμειναν στην επιφάνεια μετά την απομάκρυνση της νανομαγνητικής γέλης πραγματοποιήθηκε με τεχνικές χαρακτηρισμού που θα αναφερθούν παρακάτω. Ο χρόνος που απαιτείται για τον εμποτισμό του σπόγγου στο μικρογαλάκτωμα αλλά και ο χρόνος τοποθέτησης του στα δοκίμια της τοιχογραφίας φαίνεται πως ήταν πολύ σημαντικός στην αξιολόγηση του τελικού προϊόντος.

Λέξεις-κλειδιά: συντήρηση τοιχογραφίας, καθαρισμός τοιχογραφίας, μαγνητική γέλη, νανομαγνητικός σπόγγος, γέλη, μικρογαλάκτωμα, ακρυλικό επίστρωμα.

ABSTRACT

Within the framework of this thesis, the synthesis of a nanomagnetic sponge loaded with microemulsion for the removal of acrylic resins and surface deposits (carbon) from the surface of mural specimens was carried out. The methodology followed provided for the construction of mural specimens which were coated with pigment using the secco technique and then with acrylic resin as well as two specimens with acrylic resin and carbon. The specimens had different adhesion surfaces of the layers applied in order to evaluate the ability of the nanomagnetic gels to remove the desired layers under different conditions.

The nanomagnetic dispersion of Fe₃O₄ ferrite, a necessary component for the final sponge achievement, was then synthesized in the laboratory. After a series of procedures and tests, the nanomagnetic sponge was synthesized which is a polymer matrix composition that encloses in its three-dimensional structure the nanomagnetic material possessing properties of a gel that can absorb inside and become the carrier for the microemulsion that was then impregnated and loaded to be finally used on the surfaces of the specimens. The microemulsion consisting of surfactant and solvents, the reason why microemulsion (o/w) was used is because they are hydrophilic and have the ability to develop a large surface area of exchange interactions with contaminant materials facilitating their swelling and removal.

Finding the best conditions for the controlled removal of deposits during mural maintenance, as well as the control of the residue removal process during gel removal was the aim of this thesis, using mural specimens to achieve the placement of nanomagnetic gels under controlled conditions. The examination of the results as well as the residues remaining on the surface after removal of the nanomagnetic gel was carried out using characterization techniques that will be discussed below. The time required to impregnate the sponge in the microemulsion, and the time required to place it on the mural specimens seems to have been very important in the evaluation of the final product.

Keywords: conservation of wall paintings, cleaning of wall paintings, magnetic gel, nanomagnetic sponge, gel, microemulsion, acrylic coating.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Για τον καθαρισμό ενός έργου τέχνης απαιτείται ιδιαίτερη δεξιοτεχνία. Ο καθαρισμός περιλαμβάνει την αφαίρεση οποιουδήποτε ανεπιθύμητου υλικού από καλλιτεχνικές ή ιστορικές επιφάνειες (Balgioni 2009). Από το 1980, η τεχνολογία των γελών χρησιμοποιήθηκε για την επιτυχή έκβαση επεμβάσεων καθαρισμού έργων τέχνης, καθώς εξασφαλίζει μεγάλο έλεγχο της επαφής με την επιφάνεια (Domingues 2013). Οι υδρογέλες είναι συστήματα δύο ή περισσότερων συστατικών που αποτελούνται από ένα τρισδιάστατο δίκτυο φυσικών ή συνθετικών πολυμερών και νερού ή υδατικών διαλυμάτων που γεμίζουν το διάστημα μεταξύ των μακρο-αλυσίδων. Η διασταυρούμενη δομή τους τα καθιστά ικανά να συγκρατούν μεγάλες ποσότητες νερού (έως 1-2 λίτρα νερού ανά 1 g ξηρού πολυμερούς) χωρίς πλήρη διάλυση. Δυστυχώς, έχουν το μεγάλο μειονέκτημα να αφήνουν κάποια υπολείμματα στην επιφάνεια του έργου καθώς συνήθως είναι κολλώδη (Baglioni 2017). Η συμπερίληψη των μαγνητικών νανοσωματιδίων στα συνθετικά υλικά ανοίγει νέες προοπτικές στη λειτουργικότητα των εφαρμογών. Η νανοτεχνολογία στοχεύει στο σχεδιασμό, την κατασκευή και το χειρισμό των υλικών που χαρακτηρίζεται από τουλάχιστον μία διάσταση κάτω των 100 nm (Ridi 2004). Τα σιδηρορευστά θεωρούνται ως ένα σταθερό εναιώρημα στερεού σιδηρομαγνητικού σωματίδια σε ρευστό μέσο ενώ οι πιο ενδιαφέρουσες ιδιότητες των φερρορευστών προκύπτουν όταν το μέγεθος των σωματιδίων των φερριτών είναι στην περιοχή των 3 έως 50 nm (Datta 2018).

Τα οξειδία σιδήρου, έχουν τις υψηλότερες ιδιότητες μαγνητισμού και ως εκ τούτου χρησιμοποιούνται ευρέως, είναι ιδιαίτερα ενδιαφέροντα λόγω των μαγνητικών τους νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου (IONPs), τα οποία παρέχουν φυσική και χημική σταθερότητα και ασφάλεια στη χρήση τους προς τον χρήστη αλλά και το περιβάλλον (Datta 2018). Ορισμένα μοριακά μαγνητικά υλικά συμπεριφέρονται ως σφουγγάρια, αναπτύχθηκαν εξαιρετικά συγκρατητικά χημικά «σφουγγάρια» που επιτρέπουν ελεγχόμενη απελευθέρωση του συστήματος καθαρισμού, περιορίζοντας τη δράση του μόνο στα πρώτα στρώματα της βαμμένης επιφάνειας (Domingues 2013). Μπορούν να απελευθερώσουν ή να απορροφήσουν αναστρέψιμα το νερό, τόσο μη συντονισμένα όσο και συντονισμένα, μια διαδικασία που συνοδεύεται από μια δραματική αλλαγή δομής και των μαγνητικών ιδιοτήτων (Kahn 1999). Αυτές οι υδρογέλες μπορούν να παραμείνουν προσκολλημένες σε επιφάνειες τόσο σε κατακόρυφη θέση όσο και ανάποδα, επιτρέποντας επεμβάσεις σε τοιχογραφίες ή βαμμένες οροφές (Domingues 2013). Το μείγμα νανογέλης μπορεί να βελτιώσει την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων στρωμάτων από τις επιφάνειες, η λειτουργία ενός χημικού πηκτώματος προσθέτοντας μαγνητικά νανοσωματίδια στο 3D πολυμερικό δίκτυο αναπτύχθηκε έτσι ώστε να επιτρέπει την πλήρη αφαίρεση της γέλης καθαρισμού από την επιφάνεια χωρίς να αφήνει υπολείμματα (Baglioli 2009).

Τα πρώτα nanogels συντέθηκαν από την πολλά υποσχόμενη ερευνητική ομάδα των Kabanov et al. και ανέπτυξαν μια χημική σταυροσύνδεση χρησιμοποιώντας τα πολυμερή πολυ (αιθυλενογλυκόλη) (PEG) και πολυαιθυλενοϊμίνη (PEI) και χρησιμοποίησαν τα νανογέλη για παροχή ολιγονουκλεοτιδίων (Vashist 2007). Τέτοια προσαρμοστικά υλικά καλούνται ως ferrogels ή μαγνητικά πηκτώματα καθώς το εξωτερικό περιβάλλον είναι μαγνητικό πεδίο (Muzzalupo 2015). Χαρακτηριστικό παράδειγμα πρώτη εφαρμογή νανοδομημένων υγρών συστημάτων βασιζόμενων σε επιφανειοδραστικές ουσίες για την απομάκρυνση κεριών από την βαμμένη επιφάνεια

των ιταλικών αναγεννησιακών τοιχογραφιών στη Φλωρεντία (Borgioli 1995, Baglioni 2013).

Με βάση την βιβλιογραφική ανασκόπηση που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της διπλωματικής μου εργασίας, έγινε η προσπάθεια να εντοπιστούν σημαντικά ζητήματα σχετικά με την χρήση των νανομαγνητικών γελών στις τοιχογραφίες, την ποσότητα των υπολειμμάτων στην επιφάνειά τους, τη χρησιμότητα τους έναντι παραδοσιακών μεθόδων και τον βαθμό δυσκολίας της χρήσης τους. Πραγματοποιήθηκε διεξαγωγή πειραματικής διαδικασίας ακολουθώντας σε μεγάλο βαθμό την βιβλιογραφία με μερικές αναγκαίες τροποποιήσεις όπως, οι διαφορετικές επιφάνειες (πορώδες, επικαθήσεις), αλλά και χρήση νανομαγνητικού φερρίτη έναντι της βιβλιογραφίας όπου πραγματοποιείται CoFe_3O_4 , με επικάλυψη δηλαδή του νανομαγνητικού υλικού με κοβάλτιο. Η διάρθρωση της διπλωματικής εργασίας περιλαμβάνει ένα μέρος θεωρητικής προσέγγισης των γελών, των νανομαγνητικών υλικών και ένα μέρος όπου περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στα εργαστήρια του ΠαΔΑ. Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα, τα συμπεράσματα, οι απαντήσεις και τοποθετήσεις στα ερωτήματα που τέθηκαν καθώς και οι προτάσεις για μελλοντική έρευνα σε αυτό το πεδίο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΟΥ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΤΟΙΧΟΓΡΑΦΙΩΝ

Ένα πολύ σημαντικό μέρος των καλλιτεχνικών και διακοσμητικών έργων που εντάσσονται σε αρχιτεκτονικά σύνολα και προστατεύονται ως αντικείμενα πολιτιστικής κληρονομιάς είναι οι τοιχογραφίες, που συνήθως συναντώνται σε λατρευτικούς χώρους, δημόσια κτήρια, κατοικίες, τάφους κ.ά., αποτελώντας αναπόσπαστο κομμάτι της πολιτιστικής κληρονομιάς κάθε χώρας. Οι επεμβάσεις συντήρησης και αποκατάστασης των τοιχογραφιών συνήθως πραγματοποιούνται *in situ* λόγω της φύσης τους ως αναπόσπαστο μέρος αρχιτεκτονημάτων (ICOMOS¹ 2003). Συνεπώς, ανήκουν σε ένα ανοιχτό σύστημα διαβρωτικών παραγόντων όπου η διατήρησή τους απαιτεί την πρόβλεψη της φθοράς τους από τους περιβαλλοντικούς παράγοντες, την κατάσταση διατήρησης του μνημείου αλλά και την σωστή επιλογή επεμβατικών μεθόδων συντήρησης. Ένα τέτοιο πολύπλοκο σύστημα καλεί τους συντηρητές καθημερινά να λύσουν εξισώσεις ποιοτικών και ποσοτικών χαρακτηριστικών που συνθέτουν το περιβάλλον υποβάθμισης τους (Πρόκος 2017).

Ο καθαρισμός των τοιχογραφιών αλλά και η διατήρησή τους εγείρει προβληματισμούς και μηχανισμούς που αναπτύσσονται στην προσπάθεια των συντηρητών να βρουν τις καλύτερες, με σεβασμό προς τα έργα τέχνης επιλογές συντήρησης που θα εφαρμοστούν *in situ* σε εντοιχίες τοιχογραφίες, είτε σε συνθήκες εργαστηρίου σε αποσπασμένα σύνολα ή τμήματα που βρίσκονται μακριά από τον τόπο προέλευσής τους. Ένα σημαντικό ζήτημα είναι τα υπολείμματα που παραμένουν στην επιφάνεια των τοιχογραφιών μετά την απομάκρυνση των υλικών συντήρησης από τις επιφάνειες, αλλά και η ίδια η αποτελεσματικότητα των καθαρισμών στο σύνολό τους, καθιστώντας το πορώδες, τους περιβαλλοντικούς παράγοντες, τα υλικά και την μεθοδολογία συντήρησης σημαντικές παράμετροι για την τελική επιλογή της εκάστοτε επέμβασης.

Σε αυτό το πλαίσιο κινήθηκε και η παρούσα διπλωματική εργασία, με στόχο τη μελέτη και αξιολόγηση μιας σύγχρονης εφαρμογής που πραγματοποιήθηκε από το πανεπιστήμιο της Φλωρεντίας και την ομάδα του Bonhini και Baglioni το 2007 σχετικά με την αφαίρεση επικαλυπτικών ρητινών από τις επιφάνειες της τοιχογραφίας χρησιμοποιώντας μια μέχρι τότε γνωστή μέθοδο στον καθαρισμό. Οι γέλες, μια γνωστή μέθοδος για τον καθαρισμό των τοιχογραφιών σε συνδυασμό με την προσθήκη νανομαγνητικών μορίων αλλά και η χρήση της γέλης ως σπόγγο που θα έχει την δυνατότητα να φορτωθεί με μικρογαλακτώματα κατέστησε την εφαρμογή αρκετά ενδιαφέρουσα, και διαμόρφωσε τα ερωτήματα που καλείται αυτή η διπλωματική να απαντήσει.

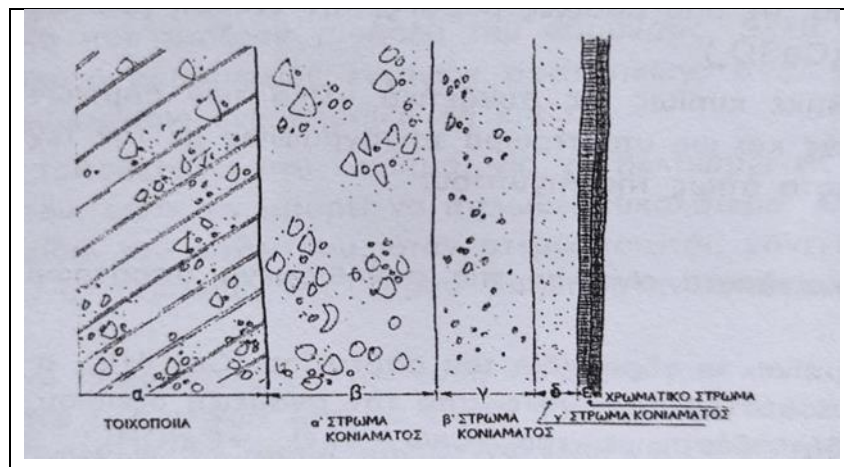
1.1. Τα χαρακτηριστικά των τοιχογραφιών και το πρόβλημα των ρύπων και ανεπιθύμητων στρωμάτων

Η σύνθετη λέξη «τοιχογραφία» από το τοίχος και γραφή, απαντά σε κάθε είδους έργο τέχνης το οποίο ζωγραφίζεται, αποτυπώνεται ή προσαρμόζεται απευθείας σε τοίχους, ταβάνια και κάθε είδους μεγάλες και σταθερές επιφάνειες (ευθείες, κοίλες ή κυρτές). Οι τοιχογραφίες μπορούν να καλύπτουν μεγάλες επιφάνειες διαφόρων υφών, υλικών και ιδιοτήτων με αποτέλεσμα να έχουν αναπτυχθεί πολλές και διάφορες τεχνικές, ανάλογα

¹ International Council on Monuments and Sites.

με τον φορέα. Κατασκευαστικά πρόκειται συνήθως για επάλληλα στρώματα ασβεστοκονιάματος, σε επαφή με το φορέα, που κατασκευάζεται, με στρώματα χρωστικών αλλά και νεότερες επιστρώσεις, οι οποίες ποικίλλουν ως προς τον αριθμό, τον συνδυασμό, το πάχος και σύνθεση του υλικού (Tringham 2020).

Οι δυο κυριότερες τεχνικές κατασκευής τοιχογραφίας είναι η τεχνική secco (ξηρογραφία) και η τεχνική fresco (νωπογραφία). Η νωπογραφία ανήκει στις παλαιότερες μεθόδους ζωγραφικής σε υπόστρωμα νωπού ασβεστοκονιάματος όπου το χρωματικό στρώμα εναποτίθεται σε ένα μίγμα χρωστικής και νερού και σε συνδυασμό με το υδροξείδιο του ασβεστίου του υποστρώματος και το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας η χρωστική εγκλωβίζεται στον κρύσταλλο του ανθρακικού ασβεστίου που σχηματίζεται (Mora 1986, Carretti 2005, Gomoiu 2020). Στην περίπτωση της ξηρογραφίας χρησιμοποιείται κάποιο συνδετικό (οργανικό ή ανόργανο) και η εναπόθεση γίνεται σε ξηρό κονίαμα και η τεχνική διαφέρει ανάλογα με το συνδετικό μέσα που θα χρησιμοποιηθεί. Οι χρωστικές μπορούν να αναμειχθούν με ασβέστη ή οργανικά συνδετικά μέσα. Αν το συνδετικό είναι φυτικό κόμμα ή ζωική κόλλα, όπως κρόκος αυγού, αραβικό κόμμα κ.α. ονομάζεται τέμπερα, εάν το συνδετικό υλικό είναι ξηραίνόμενο έλαιο ονομάζεται ελαιογραφία, η τοποθέτηση τους πραγματοποιείται με πινέλο ή και αερογράφο (Mora 1984, Rona 1997).



Εικόνα 1.1.1 Σχηματική απεικόνιση των στρωμάτων τοιχογραφίας (Με την άδεια Χατζηδάκης Μ.)(Λαμπρόπουλος 1999).

Οι τοιχογραφίες επηρεάζονται άμεσα από την κατάσταση διατήρησης του φορέα τους που συνήθως πρόκειται για τοιχοποιία ή οροφή κτηρίου. Η κατάσταση της κατασκευής τους, η ακατάλληλη χρήση τους, ο ανθρώπινος παράγοντας (μετατροπές, επισκευές), η έλλειψη συντήρησης ή η κακή συντήρησή τους οδηγούν στην σταδιακή υποβάθμιση τους (ICOMOS 2003). Συλλογικά σχηματίζουν μια πορώδη διασύνδεση με το φορέα τους που δεν μπορεί να ελεγχθεί πλήρως, κατά συνέπεια οι παράγοντες φθοράς όπως π.χ. υγρασία και άλατα, κινούνται μέσα στις τοιχογραφίες ελεύθερα και μη ελεγχόμενα (Tringham 2020).

Σύμφωνα με αυτά ο καθαρισμός των έργων τέχνης περιλαμβάνει πολλά προβλήματα που καλείται ο συντηρητής να λάβει υπόψιν του πριν προβεί στις διαδικασίες αυτές. Τα πιο συχνά είδη ρύπων που παρατηρούνται είναι οι μαύρες κρούστες, οι εξανθήσεις αλάτων, νιτρικά, θειικά, και οι οργανικές επικαθήσεις στις επιφάνειες των τοιχογραφιών καθιστώντας την αφαίρεση τους μια εξαιρετικά δύσκολη διαδικασία (Gomoiu 2020). Η υποβάθμιση των τοιχογραφιών συνήθως περιλαμβάνει

φωτοχημικές και θερμικές αλλοιώσεις των αρχικών χρωστικών, νεότερες επεμβάσεις με μη συμβατικά υλικά με το πρωτότυπο, είτε για την στερέωση είτε ως προστατευτικά στρώματα, με αποτέλεσμα στην πάροδο του χρόνου η φυσικοχημική σταθερότητα τους να χάνεται και να οξειδώνονται στην επιφάνεια της τοιχογραφίας υποβαθμίζοντας το χρώμα, τη φυσική εμφάνιση της επιφάνειας, και με μηχανικές καταπονήσεις που προκαλούνται στα στρώματα με αποτέλεσμα επιφανειακές ρωγματώσεις.

Η αναστρεψιμότητα των προηγούμενων επεμβάσεων όπως επιστρώματα από πολυμερή τείνει να μειώνεται με την πάροδο του χρόνου καθώς η δραστική μείωση της διαλυτότητας, κάνει την αφαίρεσή τους πολύ πιο δύσκολη με τη χρήση καθαρών ή μικτών συστημάτων διαλυτών (Chiantore 2001). Τα επιστρώματα πολυμερών που εφαρμόζονται στην επιφάνεια απομονώνουν την πορώδη δομή των τοιχογραφιών και εμποδίζουν την εξάτμιση του νερού, προάγοντας έτσι την κρυστάλλωση αλάτων στα εσωτερικά στρώματα (κρυπτοεξάνθηση) με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι άλατος να ασκούν πίεση στα εξωτερικά στρώματα καθώς μεταναστεύουν προς την ανοιχτή επιφάνεια, προκαλώντας ρωγμές και μηχανική καταπόνηση. Το υπόστρωμα έτσι αποσαθρώνεται και σε κάποιες περιπτώσεις τα τμήματα που απολείπονται παραμένουν κολλημένα στο υμένιο του πολυμερούς, το οποίο τελικά αποσπάται από την επιφάνεια, προκαλώντας μη αναστρέψιμη φθορά στην τοιχογραφία έως και την πλήρη διάβρωση και απώλεια της χρωματικής επιφάνειας (Baglioni 2015). Με την πάροδο του χρόνου, η κύρια συνέπεια της οξείδωσης των πολυμερών είναι ότι παύουν να είναι διαλυτά στους ίδιους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την εφαρμογή τους, εμποδίζοντας έτσι την απομάκρυνσή τους και εν τέλει καθιστώντας την εφαρμογή τους μη αναστρέψιμη. Η γήρανσή τους μπορεί επίσης να προκαλέσει δυσχρωματισμό (κιτρίνισμα) των επικαλύψεων, με αποτέλεσμα την αισθητική αλλοίωση που εμποδίζει την αναγνωσιμότητα των ζωγραφικών έργων τέχνης (Carretti 2005).

1.2. Παραδοσιακοί και σύγχρονοι τρόποι καθαρισμού των τοιχογραφιών.

Οι διαδικασίες καθαρισμού εξαρτώνται άμεσα από την κατάσταση διατήρησης της τοιχογραφίας, όταν βρίσκεται σε καλή κατάσταση αλλά καλύπτεται με ασθενώς προσκολλημένες εναποθέσεις όπως σκόνη, μπορεί να καθαριστεί μηχανικά με μαλακές βούρτσες. Ωστόσο είναι πολύ σημαντικό ο συντηρητής να διερευνήσει την προέλευση αυτής της επικάλυψης καθώς μπορεί να οφείλεται σε βιολογικούς παράγοντες όπως μύκητες και να συγχέεται με χημικές αποθέσεις σε μορφή σκόνης με αποτέλεσμα οι μηχανικές μέθοδοι καθαρισμού να συμβάλλουν στην εξάπλωσή τους στις γειτονικές μη μολυσμένες επιφάνειες (Gomoiu 2020, Tringham 2020).

Η χρήση συστημάτων με βάση το νερό προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα και είναι πλέον ευρέως διαδεδομένη στο χώρο της συντήρησης, σύνηθες παράδειγμα της χρήση τους είναι η διαλυτοποίηση των επιφανειακών ρύπων από τις τοιχογραφίες και την απομάκρυνση τους με την χρήση προσροφητικού μέσου. Το νερό ως ανόργανος διαλύτης σε τοιχογραφίες σε καλή κατάσταση ενδείκνυται και η χρήση του πραγματοποιείται συνήθως με ένα σφουγγάρι εμποτισμένο με νερό με ήπιες κινήσεις έως ότου απομακρυνθούν τελείως οι πιθανές υπολειπόμενες επικαθίσεις, με την ποσότητα των υπολειμμάτων να βρίσκεται σε χαμηλό ποσοστό. Συνήθως σε περίπτωση χρήσης νερού σε μια επιφάνεια όπου είναι μερικώς σαθρή προβλέπεται η κομπρέσα με ιαπωνικό χαρτί (washi) εμποτισμένο με νερό όπου τοποθετείται για μερικά λεπτά και έπειτα απομακρύνεται, όπως επίσης και η χρήση πηκτώματος κυτταρίνης κατά την ίδια διαδικασία (Carretti 2005).

Πράγματι, κατά την εφαρμογή η επιφάνεια των πόρων της τοιχογραφίας καλύπτεται από ένα στρώμα νερού που εμποδίζει την επαναπροσκόλληση των αποκολλημένων υλικών τα οποία αφαιρούνται αποτελεσματικά από το ροφητικό μέσο. Αυτή η διαδικασία ευνοείται από το γεγονός ότι το νερό παρουσιάζει χαμηλότερο ρυθμό εξάτμισης από αυτόν των οργανικών διαλυτών που χρησιμοποιούνται συνήθως για την αποκατάσταση (Baglioni 2015). Στις περισσότερες περιπτώσεις το νερό συνυπάρχει πλήρως με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των τοιχογραφιών. Έτσι χρησιμοποιείται ως το ιδανικό καθαριστικό μέσο με την ικανότητα να αλληλοεπιδρά με υδρόφοβα υλικά και να τα απομακρύνει.

Σε περιπτώσεις που απαιτείται η χρήση οργανικών διαλυτών η επιλογή γίνεται ανάλογα με την διαλυτότητα/παραμέτρους τους (π.χ. όπως υποδεικνύεται στο διάγραμμα Teas, να μπορούν να διαλυτοποιούν τα ανεπιθύμητα στρώματα προς αφαίρεση). Αυτό επιτρέπει να διογκωθεί η επιθυμητή επιφάνεια και να αφαιρεθεί μηχανικά ή να διαλυτοποιήσει τα στρώματα, τα οποία στη συνέχεια απορροφώνται σε μπατονέτες, στυπόχαρτα ή άλλα απορροφητικά μέσα (Alizadeh 2017). Η χρήση των διαλυτών στον καθαρισμό των τοιχογραφιών πρακτικά είναι μια δύσκολη υπόθεση καθώς πολλά ζητήματα δημιουργούνται κατά την χρήση τους, η ταχεία εξάτμιση τους δημιουργεί προβλήματα όπως π.χ. της ακετόνης που τείνει να εξατμίζεται πριν μαλακώσουν και αφαιρεθούν τα οξειδωμένα στρώματα του βερνικιού. Αντίθετα, διαλύτες που εξατμίζονται αργά π.χ. η γλυκερίνη και τριαιθανολαμίνη παραμένουν σε επαφή με τα κύρια χρωματικά στρώματα της επιφάνειας για παρατεταμένη διάρκεια και τα μαλακώνουν. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, οι μηχανικές εργασίες μπορούν εύκολα να βλάψουν τα χρωματικά στρώματα όπως επίσης και οι νωπές επιφάνειες να προσελκύσουν σκόνη και μικροοργανισμούς. Οι περισσότεροι διαλύτες είναι τοξικοί με αποτέλεσμα η παρατεταμένη και η συχνή έκθεση των συντηρητών στις αναθυμιάσεις τους μπορεί να προκαλέσουν σοβαρή βλάβη στην υγεία. Επιπλέον πολύ σημαντική είναι η ευφλεκτότητα των διαλυτών και ο κίνδυνος στη χρήση μεγάλων ποσοτήτων, ένας πολύ πτητικός διαλύτης διαχέεται στην ατμόσφαιρα με μεγάλη ταχύτητα και η πάρα μικρή σπίθα μπορεί να προκαλέσει ανάφλεξη (Carretti 2005, Alizadeh 2017).

Για τις περιπτώσεις όπου ο ανόργανος διαλύτης δεν είναι ικανός να απομακρύνει τις επικαθήσεις, τις μαύρες κρούστες, τα νιτρικές-θεικές εξανθήσεις, η χρήση αμφιφιλικών συστημάτων με βάση το νερό, όπως τα μικκυλιακά διαλύματα και τα μικρογαλακτώματα λάδι σε νερό δείχνουν να μπορούν να δώσουν ικανοποιητικές λύσεις (Baglioni 2015, Carretti 2005). Στα μικρογαλακτώματα περιορισμένες ποσότητες διαλυτών διασπείρονται σταθερά ως σταγονίδια μεγέθους νάνο σε μια συνεχή υδατική φάση, χρησιμοποιώντας επιφανειοδραστικά, αυτά τα υδατικά συστήματα αλληλοεπιδρούν με παλαιωμένες κόλλες και βερνίκια μέσω διαφορετικών μηχανισμών, και σε ορισμένες περιπτώσεις επιτυγχάνεται η ξήρανση των ανεπιθύμητων στρώματων από την επιφάνεια καθιστώντας την αφαίρεση του πιο εύκολη. Τα μικρογαλακτώματα (o/w) έχουν αποδειχθεί μια έγκυρη εναλλακτική λύση στα μείγματα διαλυτών για την αφαίρεση παλαιωμένων συγκολλητικών, βερνικιών, χρώματος και άλλων ανεπιθύμητων υλικών από την επιφάνεια των αντικειμένων (Chelazzi 2018, Baglioni 2015, Carretti 2005).

Τα μικρογαλακτώματα διαφέρουν από τα μικκυλιακά διαλύματα λόγω του παρουσία ενός δεύτερου υγρού συστατικού που ονομάζεται διασπαρμένη φάση (o/w) που είναι αδιάλυτο στο διαλύτη, ο οποίος ονομάζεται συνεχής φάση (w/o). Η διεσπαρμένη φάση σχηματίζει μικροσταγονίδια στη συνεχή φάση, τα οποία σταθεροποιούνται από την προσρόφηση της επιφανειοδραστικής ουσίας στη διεπιφάνεια μεταξύ των μικροσταγονιδίων και του διαλύτη. Τόσο τα μικρογαλακτώματα όσο και τα μικκυλιακά

διαλύματα είναι οπτικά διαφανή και θερμοδυναμικά σταθερά (Baglioni 2015). Ιοντικά διαλύματα χρησιμοποιήθηκαν επίσης και για την απομάκρυνση φυσικών (πρωτεϊνικών) ή τεχνητών ρητινών από την επιφάνεια των τοιχογραφιών παρέχοντας ευελιξία στη χρήση τους αφού είναι θερμικά σταθερά, μη τοξικά και τροποποιούνται εύκολα ανάλογα με την χρήση ανιόντων η κατιόντων (Gomoiu 2020). Η χρήση υδατικών διαλυμάτων επιφανειοδραστικών, χηλικών παραγόντων, ενζύμων, οξέων ή βάσεων συνδυάζονται συχνά ρυθμίζοντας την αγωγιμότητα και την ιοντική ισχύ των διαλυμάτων, είναι επίσης δυνατό να περιοριστεί η απομάκρυνση υδατοδιαλυτών συστατικών από τα χρωματικά στρώματα (Chelazzi 2018).

Στην περίπτωση των γελών, λειτουργούν ενσωματώνοντας οργανικούς διαλύτες, μικκυλιακά διαλύματα και μικρογαλακτώματα στη δομή τους μειώνοντας τον κίνδυνο της διόγκωσης του χρωματικού στρώματος και της διάχυσης των διαλυτοποιημένων μορίων και επιτρέποντας τον έλεγχο μεταξύ της γέλης και της επιφάνειας. Οι γέλες δομικά πρέπει να περιέχουν υδατοδιαλυτά μακρομόρια, φυσικά (κυτταρίνης) ή συνθετικά πολυμερή (Carborols), πρέπει να είναι χημικά αδρανείς και φυσικοχημικά σταθερές. Η σταδιακή απελευθέρωση υγρών ευνοεί την επιλεκτική απομάκρυνση των ανεπιθύμητων στρωμάτων, διατηρώντας την αρχική επιφάνεια τους. Επιπλέον, όταν οι διαλύτες εσωκλείονται στο εσωτερικό της μήτρας των γελών, ο ρυθμός εξάτμισης τους μειώνεται, επομένως η τοξικότητα ολόκληρου του συστήματος καθαρισμού μειώνεται συνεχώς. Τα ιονικά συστήματα χρησιμοποιούνται εδώ και δεκαετίες για την αύξηση του ιξώδους των υγρών καθαρισμού, ώστε να περιοριστεί η εξάπλωση και η διείδυσή τους (Chelazzi 2018, Baglioni 2015).

Σε εξέλιξη της χρήσης των γελών χρησιμοποιήθηκαν νανομαγνητικές γέλες σε ρόλο σπόγγου για την απομάκρυνση ρητινών από τις επιφάνειες. Αρχικός στόχος ήταν να εξαλειφθεί το φαινόμενο της ισχυρής προσκόλλησης της γέλης στις επιφάνειες και η διείδυση στο πορώδες δίνοντας έτσι τη δυνατότητα με τις μαγνητικές δυνάμεις να απομακρύνεται η γέλη από όλες τις περιοχές όπου έχει εισχωρήσει. Σημαντική είναι επίσης η δυνατότητα που δίνεται για προσαρμογή του μεγέθους και της σκληρότητας τους ανάλογα με της ανάγκες του έργου (Gomoiu 2020, Baglioni 2015).

1.3. Τα προβλήματα του καθαρισμού και οι νέες προοπτικές

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των καθαρισμών και ο εντοπισμός των προβλημάτων που συχνά προκαλούν είναι η κινητήριος δύναμη για την εύρεση νέων τεχνολογιών για τον καθαρισμό των έργων τέχνης. Η συνεχής προσπάθεια για καλύτερα αποτελέσματα ωθεί τους συντηρητές να πειραματίζονται και να δημιουργούν νέες συνθήκες και παραμέτρους για τον καθαρισμό που σέβεται το έργο τέχνης στην ολότητα του.

Στα προβλήματα της συντήρησης των τοιχογραφιών περιλαμβάνονται και τα αποτελέσματα των καθαρισμών (υπολείμματα) για τα οποία γίνεται προσπάθεια εύρεσης καλύτερων προϋποθέσεων για την μέγιστη δυνατή απομάκρυνση τους από τις επιφάνειες. Χρησιμοποιώντας συστήματα με βάση το νερό επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των ανεπιθύμητων στρωμάτων, χρησιμοποιώντας πιο φιλικά για την τοιχογραφία υλικά αλλά το μέσο που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό τείνει να αποδομείται μερικώς στην επιφάνεια κατά τη διάρκεια της αφαίρεσής του, αφήνοντας υπολείμματα στην επιφάνεια. Όταν χρησιμοποιείται οργανικός φορέας είναι ικανός με την παραμονή του στην επιφάνεια να προσελκύσει μικροοργανισμούς που τρέφονται με αυτόν με συνέπεια την ανάπτυξη τους στην επιφάνεια της τοιχογραφίας.

Ο σπόγγος με το νερό μπορεί να αποβεί επιβλαβής για την τοιχογραφία αν αυτή είναι σαθρή και απολεπίζεται, κατά την διαδικασία της τριβής, τμήματα της χρωματικής επιφάνειας συμπαρασύρονται και απομακρύνονται, η χρήση του ιαπωνικού χαρτιού (washī) πρέπει να είναι προσεκτική και να μην αφαιρείται όσο είναι ακόμα νωπό αλλά να αφαιρείται μόνο όταν στεγνώσει διαφορετικά υπάρχει κίνδυνος και σε αυτή την περίπτωση να συμπαρασύρει τμήματα από την επιφάνεια. Η χρήση πηκτώματος κυτταρίνης δεν ενδείκνυται για τους ίδιους λόγους σε επιφάνειες σαθρές και αποκολλημένες, και αν χρησιμοποιηθεί σε καλά διατηρημένες επιφάνειες η πλύση της επιφάνειας μετά την αφαίρεση της πρέπει να γίνεται σχολαστικά, καθώς η εναπόθεση υπολειμμάτων από υλικά καθαρισμού έχει αρνητικό αντίκτυπο λόγω μελλοντικών αλλαγών που προκύπτει από τη γήρανση τους, επίσης η κυτταρίνη είναι οργανικό υλικό και προσελκύει μικροοργανισμούς που τρέφονται με αυτήν με αποτέλεσμα να δημιουργούνται μελλοντικά επιπλέον προβλήματα από όξινα περιττώματα μικροοργανισμών στην επιφάνεια (Tringham 2020, Carretti 2005).

Η επιλογή του σωστού διαλύτη και ο έλεγχος των σταδίων καθαρισμού είναι επίσης δύσκολος σε πολλές περιπτώσεις, ο καθαρισμός ανεπιθύμητων στρωμάτων επίστρωσης προκαλεί προβλήματα. Πολύ σημαντικό πρόβλημα των καθαρισμών είναι ότι η δράση των οργανικών διαλυτών δεν μπορεί να ελεγχθεί λόγω της επιφανειακής τους τάσης και της υψηλής διαβροχής της προς επεξεργασία επιφάνειας που πραγματοποιείται η διαλυτοποίηση, και η εξάπλωση τους στους πόρους του υποστρώματος. Οι οργανικοί διαλύτες έχουν επίσης υψηλό ποσοστό εξάτμισης και τοξικότητας. Τα ιοντικά διαλύματα αφήνουν στις επιφάνειες υπολείμματα λόγω της χαμηλής των ατμών τους που καθορίζει την χημική αλληλεπίδραση με τα στρώματα της τοιχογραφίας (Gomoiu 2020).

Μια νέα ομάδα οργανικών γελών σε στερεή μορφή κατασκευάστηκαν στο Τμήμα Χημείας CSGI, στο Πανεπιστήμιο της Φλωρεντίας, στην Ιταλία. Αυτές οι νέες καθαριστικές ενώσεις σχετίζονται με μειωμένες αρνητικές επιπτώσεις στον καθαρισμό των στρωμάτων των τοιχογραφιών. Οι γέλες σχηματίζονται με ένα πολυμερικό δίκτυο πολυβινυλικής αλκοόλης-συν-οξικού βινυλεστέρα και διασπώνται συμπολυμερή με διαφορετικούς ρυθμούς υδρόλυσης σε εγκάρσιους δεσμούς με άλας και βόρακα σε οργανικούς υγρούς διαλύτες. Αυτά τα συστήματα έχουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, όπως υψηλή συγκέντρωση και ισχυρή ελαστικότητα, το πρώτο επηρεάζει την εξάπλωση των καθαριστικών σε όλες τις βαμμένες επιφάνειες και το δεύτερο επιτρέπει την αφαίρεση των καθαριστικών από την επιφάνεια με την πρώτη προσπάθεια (Bonini 2013, Baglioni 2015).

Οι γέλες είναι διαφανείς, εύκολες στην εφαρμογή, έχουν καλή πρόσφυση και δεν απαιτούν μετέπειτα μηχανικό καθαρισμό, λύνοντας το πρόβλημα της διόγκωσης και των διαχύσεων στις γύρω περιοχές από αυτές που πραγματοποιείται ο καθαρισμός, ωστόσο δεν πραγματοποιούν επιλεκτική απομάκρυνση των εναποθέσεων με αποτέλεσμα να συμπαρασύρουν και την φθαρμένη επιφάνεια. Οι οργανικοί διαλύτες εξαλείφονται και οι λιπόφιλες ομάδες απομακρύνονται αποτελεσματικά. Η γέλη είναι δύσκολο να εφαρμοστεί σε κοίλες επιφάνειες και μια πιθανή προτεινόμενη λύση είναι η προσθήκη υλικών με μικρότερο μήκος ινών ώστε να ενισχυθεί η πρόσφυση (Carretti 2005).

Οι γέλες μειώνουν την τριχοειδή διείσδυση των διαλυτών στα στρώματα υλικού των έργων τέχνης, με το πλέγμα γέλης να διατηρεί σταθερή την εξάτμιση του διαλύτη. Ο καθαρισμός με γέλες είναι πολύ πιο εύκολος από τον καθαρισμό με διαλύτες. Επομένως, η μέθοδος καθαρισμού με γέλες μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αφαίρεση λεκέδων, βερνικιών και συνθετικών πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν απλώς σε ευρεία κλίμακα στην αποκατάσταση πινάκων και τα οποία τώρα έχουν βρεθεί ότι είναι επιβλαβή από μόνα τους.

Το επιφανειακό πορώδες των τοιχογραφιών έχει ως αποτέλεσμα να παγιδούνται εύκολα οι διαλύτες μέσα στους μικρό πόρους, γεγονός που καθιστά τη διαδικασία καθαρισμού δύσκολη. Η ειδική σύνθεση των πολυμερών πηκτωμάτων είναι ενδεικτική ενός σημαντικού πλεονεκτήματος έναντι των καθαρά οργανικών διαλυτών που χρησιμοποιούνται ακόμα και σήμερα για τον καθαρισμό και την αφαίρεση ανεπιθύμητων στρωμάτων. Το σύστημα καθαρισμού γέλης έχει αναπτυχθεί για να καθαρίζει την επιφάνεια των έργων τέχνης χωρίς να προκαλεί αρνητικές επιπτώσεις στην επιφάνεια τους. Οι πολυμερικές γέλες που αναπτύχθηκαν αντιπροσωπεύουν μια από τις κύριες προόδους στον καθαρισμό των έργων τέχνης, καθώς δεν αφήνουν αρνητικά αποτελέσματα ή υπολείμματα στις επιφάνειες (Domingues 2013, Alizadeh 2017).

Τα τελευταία χρόνια η ίδια ομάδα Ιταλών εμπλούτισε τις γέλες της με νανομαγνητικά σωματίδια επικαλυμμένα με κοβάλτιο. Στόχος ήταν κατά την αφαίρεση της νανομαγνητικής γέλης από τις επιφάνειες της τοιχογραφίας με εξωτερικό μαγνήτη με στόχο να μειωθεί η επέμβαση του συντηρητή στο έργο, να μην υπάρχουν υπολείμματα στην επιφάνεια και να λειτουργεί η γέλη ως ένας σπόγγος ο οποίος θα φορτώνεται περισσότερο από μια φορά με μικρογαλακτώματα επιλογής ανάλογα την εκάστοτε περίπτωση, με δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του υλικού μετά τον καθαρισμό, καθώς η νανομαγνητική γέλη μπορεί να ξηραθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί, μειώνοντας έτσι το κόστος και τη ρύπανση (Baglioni 2015, Gomoiu 2020).

Με σκοπό να μελετηθεί η προσπάθεια αυτών των εφαρμογών και των συνδυασμών για τον καθαρισμό των επιφανειών της τοιχογραφίας βασίστηκε η ιδέα της παρούσας διπλωματικής. Η τελευταία περιγράφει την εξέλιξη της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε με πρότυπη την προσπάθεια της ομάδας του Baglioni και Bonini που αναφέρθηκε παραπάνω.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 20 ΓΕΛΕΣ

2.1 Εισαγωγή

Αρκετές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με διάφορες μεθόδους καθαρισμού όπως γέλες, σαπούνια, ένζυμα, ιοντικά υγρά και αφρούς ακόμα και το λείζερ και μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες: μηχανικές, χημικές (υδατικές και μη υδατικές) και σε εξ αποστάσεως επεμβάσεις (π.χ. Λείζερ) (Casoli 2014). Η παρουσία και αλληλεπίδραση του νερού στα έργα τέχνης είναι ίσως από τους πιο σημαντικούς παράγοντες για την μηχανική συμπεριφορά των υλικών. Τα τελευταία χρόνια στον κλάδο της συντήρησης χρησιμοποιούνται οι ιδιότητες του νερού δημιουργώντας ελεγχόμενα συστήματα με βάση το νερό παράγοντας χημικές υδρογέλες ειδικά σχεδιασμένες για τον καθαρισμό ιδιόμορφων περιπτώσεων σε αντικείμενα πολιτιστικής κληρονομιάς (Domingues 2013, Kost 1999).

Η επανάσταση των γελών στο χώρο της συντήρησης ξεκίνησε απ' το 1980 έως και σήμερα καθώς οι ιδιότητες, η κυμαινόμενη σκληρότητα και η σταθερότητα του πλεονεκτεί έναντι των παραδοσιακών μεθόδων καθαρισμού (Stulik 2004). Το τρισδιάστατο διασταυρούμενο πλέγμα έχει την δυναμική να χρησιμοποιείται σε όποια σκληρότητα είναι επιθυμητή δίνοντας μια ευελιξία και άνεση στη χρήση της, προσαρμοζόμενη πάντα στις ανάγκες της εκάστοτε εφαρμογής (Barritis 2009). Το πρωτοποριακό σύστημα των γελών τις καθιστά υπολογίσιμη δύναμη στο χώρο των έργων τέχνης αλλά και των αρχαιοτήτων διότι λειτουργούν ως ένα όχημα για τη

μεταφορά των "ενεργών" συστατικών καθαρισμού στην επιφάνεια που πρόκειται καθαριστεί (Stulik 2004) να χρησιμοποιηθεί δηλαδή σαν ένα υλικό υγρού χαρακτήρα αξιοποιώντας τις ιδιότητες ενός στερεού.

Οι γέλες λειτουργούν όπως αναφέρει και ο Νταγκάνι με μεγάλη προσαρμοστικότητα αλλά και ευφυΐα στις ιδιαίτερες συνθήκες που καλούνται να ανταποκριθούν (Dagani 1997) καθώς έχουν την δυνατότητα να επεξεργάζονται τα ερεθίσματα και να προσαρμόζονται σε αυτά αλλάζοντας τις χημικές τους ιδιότητες (Kost 1999). Όπως είναι φυσικό η επαφή αυτή με άλλους εξωτερικούς παράγοντες εν προκειμένω με τα έργα τέχνης δεν αφήνει ανέπαφη την γέλη, την επηρεάζει άμεσα αλλάζοντας την φάση, το σχήμα, τις οπτικές και ηλεκτρικές της ιδιότητες.

2.2 Η δομή της γέλης

Η γέλη αναγνωρίζεται ως ένα τρισδιάστατο δίκτυο πολυμερών που πάντα είναι υδρόφιλο με δυνατότητες διόγκωσης αλλά και συγκράτησης ποσοτήτων νερού λόγω φυσικής ή χημικής διασταύρωσης πολυμερικών αλυσίδων. Αυτές οι αλυσίδες είναι συνήθως ομάδες όπως $-NH_2$, $-COOH$, $-OH$, $-CONH_2$, $-CONH-$ και $-SO_3H$, πολλές φορές συγκρατούν ποσότητες νερού πολύ περισσότερο από την ίδια την μάζα των πολυμερών διατηρώντας της δομή και το εσωτερικό πλέγμα της γέλης που δημιουργείται (Bahram 2016, Klech 1990).

Τα δομικά συστατικά των γελών είναι τα μονομερή τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς δημιουργώντας μεγαλύτερες (μακρο) αλυσίδες απο επαναλαμβανόμενα μοτίβα μονομέρων καλώντας τα πολυμερή. Αυτά χωρίζονται σε δύο μεγάλες ομάδες στα φυσικά όπου συγκαταλέγονται τα νουκλεοτίδια, οι πολυσακχαρίτες, κόμες και ρητίνες και στα συνθετικά δηλαδή τα θερμοπλαστικά και τα θερμοσκληρυνόμενα (Αυγερόπουλος 2014). Ο διαχωρισμός τους οφείλεται στη φύση της διασύνδεσης τους ταξινομώντας τα στα ομοιοπολικά και στα φυσικά κάποια απ' τα χαρακτηριστικά τους είναι η ομοιογένεια, μικροπορώδες, μακροπορώδες, αποικοδομήσιμα και μη (Koreck 2009).

Στις οργανικές γελες η βάση είναι κάποια πολυμερή όπως π.χ το πολυακρυλαμίδιο, δηλαδή μόρια μακρών αλυσίδων που διασταυρώνονται δημιουργώντας ένα ενιαίο τρισδιάστατο πλέγμα που έχει την ιδιότητα να απορροφά νερό στο εσωτερικό του και να διογκώνεται, το λεγόμενο swelling² (Caretti 2007, Chelazzi 2018). Σημαντικό να αναφερθεί πως η διαδικασία σύνθεσης έχει καθοριστικό ρόλο στο σχηματισμό της τελικής γέλης, μια κοινή ανόργανη γέλη είναι το silica gel που παράγεται από τον πολυμερισμό ενός μονοπυριτικού οξέως σε υδατικό διάλυμα και διαφοροποιείται αρκετά από την παρασκευή μιας οργανικής γέλης (Siyamak 2017). Βασικό χαρακτηριστικό τους είναι τα κολλοειδή σωματίδια που εμπλέκονται στην διαδικασία και συνδέονται μεταξύ τους με διακλαδισμένες αλυσίδες, δημιουργώντας εκτεταμένα δίκτυα χρησιμοποιώντας το υγρό μέσο ολοκληρώνοντας τη διαδικασία με ένα μηχανισμό που ονομάζεται κροκίδωση³ (Βαρρίτης 2009, Τριαντάφυλλος 2015). Στις διαδικασίες αυτές δεν υπάρχουν καθορισμένες αναλογίες μεταξύ των πολυμερικών στοιχείων, είτε στα οργανικά είτε στα ανόργανα καθώς αλληλοεπιδρούν και διενεργούν καθ' όλη την διάρκεια της παρασκευής τους σχηματίζοντας συμπλέγματα πολυμερικών μορίων (Bahram 2016, Αυγερόπουλος 2014).

² Διόγκωση.

³ Το φαινόμενο που προκαλείται απο την επίδραση ενός φυσικού ή χημικού μέσου σε μια ουσία που βρίσκεται σε κολλοειδή διάλυση και έχει σαν αποτέλεσμα τη συσσωμάτωση της ουσίας αυτής (Τριαντάφυλλος 2015).

Οι ιδιότητές τους σχετίζονται κυρίως με την ικανότητα μεταφοράς υγρών στοιχείων στο εσωτερικό τους όπως διαλύτες, νερό ή ενεργά μόρια αλλά και τη μηχανική τους αντίσταση που καθορίζει και την τελική τους φάση (Caccano 2018, Caretti 2007, Siyamak 2017).

2.3 Κατηγορίες γελών.

2.3.1 Υδρογέλες.

Η υδρογέλη (Hydrogel ή Aqua gel) αποτελείται από ένα τρισδιάστατο υδρόφιλο σύστημα μακρομορίων από πολυμερή τα οποία είναι αδιάλυτα στο νερό και χαρακτηρίζονται ως εξαιρετικά απορροφητικά (μπορούν να περιέχουν πάνω από 99% νερό) (Bahram 2016) σε φυσιολογική θερμοκρασία, pH, ιοντική ισχύ, φύση του διαλύτη, ηλεκτρικά, μαγνητικά πεδία και φως (Irmukhametova 2020) λόγω της παρουσίας του τρισδιάστατου δικτύου τους.

Η υδροφιλία του δικτύου οφείλεται στην παρουσία χημικών καταλοίπων όπως υδροξύλιο (-OH), καρβοξύλιο(-COOH), αμίδιο (-CONH-), πρωτοταγές αμιδιό (-CONH₂), σουλφόνιο (-SO₃H) και άλλα που μπορούν να βρεθούν μέσα στο πολυμερές ως μονάδες ή ως πλευρικές αλυσίδες (Ganji 2010, Stulik 2004), ενώ ο λόγος διόγκωσης αλλά και της αδιάλυτης φύσης τους προκύπτει από χημικές ή φυσικές διασυνδέσεις μεταξύ των αλυσίδων του δικτύου (Irmukhametova 2020). Η υψηλή περιεκτικότητά τους σε νερό, καθώς και η μαλακή και ελαστική τους υφή δίνουν την δυνατότητα να διατηρούν ιδιότητες πιο κοντά σε αυτές των υγρών παρά των στερεών (Caccano 2018, Βαρρίτης 2009) Επι της ουσίας με τον όρο υδρογέλη καλύπτεται το φάσμα των διασυνδεμένων δικτύων από υδρόφιλα πολυμερή τα οποία έχουν την δυνατότητα να απορροφούν μεγάλες ποσότητες νερού χωρίς να χάνουν το τρισδιάστατο της συνολικής δομής τους, διαχωρίζοντας τες από τον συχνά συγχεόμενο όρο των γελών, όπου προσδιορίζουν ήδη διογκωμένα δίκτυα πολυμερών σε ισοροπία χωρίς την περαιτέρω ικανότητα για προσθήκη νερού στο εσωτερικό τους (Klech 1990, Bahram 2016).

Το νερό στις υδρογέλες.

Το νερό ή τα υδατοδιαλυτά διαλύματα στις υδρογέλες αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος του συνολικού βάρους (ή του όγκου) της γέλης (Warren 2017), τα οποία μπορούν να εισέλθουν ή να εγκαταλείψουν το σύστημα, προκαλώντας ογκομετρικές παραμορφώσεις στη γέλη (Caccano 2018), συνεπώς καθορίζει τη συνολική διαπερατότητα αλλά και την ευελιξία της (Pal 2009).

Το κλάσμα όγκου πολυμερούς σε διογκωμένη κατάσταση περιγράφει την ποσότητα υγρού που μπορεί να απορροφηθεί σε υδρογέλες και ορίζεται ως η αναλογία του όγκου του πολυμερούς προς τον όγκο της διογκωμένης γέλης. Είναι επίσης ένα αντίστροφο της ογκομετρικής αναλογίας διόγκωσης που μπορεί να συσχετιστεί με τις πυκνότητες του διαλύτη, του πολυμερούς και της αναλογίας διόγκωσης μάζας (Warren 2017, Ganji 2010).

Οι μικροδομές των πολυμερών που βρίσκονται στην υδρογέλη διαθέτουν πορώδη δίκτυα που σχηματίζονται από διασυνδεδεμένες πολυμερικές ίνες που επιτρέπουν τη διέλευση του νερού και των διαλυμένων ουσιών (Chang 2018). Τα πρώτα μόρια νερού που εισέρχονται στη μήτρα ενυδατώνουν τις πιο πολικές υδροφιλικές ομάδες οδηγώντας στο πρωτογενώς δεσμευμένο νερό (primary bound water). Καθώς ενυδατώνονται οι πολικές ομάδες, το δίκτυο διογκώνεται και εκθέτει τις υδροφοβικές ομάδες οι οποίες επίσης αλληλοεπιδρούν με τα μόρια του νερού, οδηγώντας τες στο νερό το οποίο είναι υδροφοβικά δεσμευμένο ή δευτερογενώς δεσμευμένο νερό (secondary

bound water) (Gulrez 2011, Majumdar 2009). Το πρωτογενώς και δευτερογενώς δεσμευμένο νερό συχνά συνδυάζεται και καλείται «ολικά δεσμευμένο νερό».

Μετά την αλληλεπίδραση των πολικών και υδρόφοβων ομάδων το δίκτυο διογκώνεται με τη δέσμευση μορίων νερού, αυτό οφείλεται στην άσκηση ωσμωτικών πιέσεων των αλυσίδων του δικτύου. Αυτή η πρόσθετη διογκωση αντιτίθεται από τις ομοιοπολικές ή φυσικές διασυνδέσεις, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μία ελαστική συσταλτική δύναμη από το δίκτυο (Bahram 2016) ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι πολυηλεκτρολύτες πηκτές. Τέτοιες πηκτές μπορούν να αποκτήσουν έως και εκατοντάδες βάρους μέρη νερού ανά ένα μέρος ξηρού πολυμερούς (Poujavad 2009, Bemmelen 1907).

Πόροι και διαπερατότητα των γελών.

Καθώς συντίθενται οι υδρογέλες, συνήθως σχηματίζονται πόροι ακανόνιστων μεγεθών (Perpas 2012) εσωτερικών επιφανειών και ορίων φάσης στη δομή τους. Το μέγεθος των πόρων, η κατανομή του μεγέθους τους και η διασυνδεση τους, είναι συχνά δύσκολο να ποσοτικοποιηθούν και συμπεριλαμβάνονται όλοι μαζί σε μία παράμετρο που καλείται πολυπλοκότητα “tortuosity”(Woerly 1997). Η εκτίμηση του μεγέθους των πόρων των υδρογελών γίνεται με χρήση ειδικών ιχνηθετημένων μορίων από ένα ευρύ φάσμα μοριακών μεγεθών και βαρών (Nayak 2018). Το αποτέλεσμα του μέτρου διάχυσης κατά μήκος της μεμβράνης (HG), έχει εκτιμηθεί από την πυκνότητα της μεμβράνης πολλαπλασιασμένη με τον σχετικό όγκο των πόρων προς την πολυπλοκότητα. Αυτοί οι παράγοντες, με τη σειρά τους, επηρεάζονται πολύ από τη σύνθεση και την πυκνότητα των διασυνδέσεων του πολυμερισμένου δικτύου της υδρογέλης (Bahram 2016, Poujavad 2009).

Οι ιδιότητες των υδρογελών που προκύπτουν επηρεάζονται άμεσα απ’ τον τύπο και την πυκνότητα διάσυνδεσης των πόρων των πολυμερικών αλυσίδων (Caccano 2018). Το πορώδες είναι ο λόγος του συνολικού κενού όγκου προς τον όγκο του πηκτώματος, ενώ το ανοιχτό πορώδες είναι ο λόγος του προσβάσιμου όγκου των πόρων (πόρος συνδεδεμένος στην επιφάνεια) προς τον συνολικό όγκο (Woerly 1997). Οι δυνατότητες της υδρογέλης είναι άμεσα συνδεδεμένες με την πυκνότητα διασύνδεσης και με το μέγεθος των πόρων, όσο πιο υψηλή η πυκνότητα διασυνδεσης και η δύναμη της τόσο πιο ισχυρή είναι η υδρογέλη. Η φύση των διασυνδέσεων του πολυμερικού δικτύου διαφέρει και καθορίζει την πολυπλοκότητα της γέλης αντίστοιχα (Nayak 2018, Bemmelen 1907). Χαρακτηριστικό παράδειγμα μιας περίπλοκης διασύνδεσης είναι μια ομοιοπολικά συνδεδεμένη πολυμερική αλυσίδα με μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις όπως στην περίπτωση της σύνδεσης του υδρογόνου (αγαρόζη) ή καποιου διπολου με δίπολο σχηματίζοντας μια υπερμοριακή δομή με πλαστική συμπεριφορά λόγω του μηχανισμού διάσπασης και αναμόρφωσης των σταυροδεσμών, που επιτρέπει την αναδιοργάνωση της πολυμερούς δομής (Caccano 2018).

Η ικανότητα «διογκωσης» επηρεάζεται από το είδος και τον βαθμό των συνδετών που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή της υδρογέλης (Ahmed 2015, Bemmelen 1907). Τα υψηλής πυκνότητας πηκτώματα παρουσιάζουν χαμηλότερη απορροφητική ικανότητα παρόλο που είναι πιο σταθερά ακόμη και υπό μέτρια πίεση σε αντίθεση με τα χαμηλότερης πυκνότητας που έχουν πιο μαλακό και κολλώδη σχηματισμό (Parhi 2017). Η ικανότητα απορρόφησης εξαρτάται από την ιοντική συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος (Bahram 2016).

2.3.2. Αερογέλες (Aerogels).

Η πιο διαδεδομένη στις μέρες μας μορφή αερογέλης είναι η silica aerogel. Η αερογέλη έχει τη μικρότερη πυκνότητα στον πλανήτη, μικρότερη και από του αέρα και ουσιαστικά είναι ένας ναοαφρός αερογέλης διοξειδίου του πυριτίου με πυκνότητα 1 μικρογραμμάριο ανά κυβικό εκατοστό, ενώ παρά την εύθραυστη όψη τους, στην πραγματικότητα αντέχουν σε πιέσεις χιλιάδες φορές μεγαλύτερες από τη μάζα τους, σε θερμοκρασίες ανώτερες των 1.300 βαθμών Κελσίου και σε εκρήξεις ως και ενός κιλού δυναμίτη, ενώ απορροφούν και την υπεριώδη ακτινοβολία (Woods 2011, Rajonk 1985).

Το στερεό συστατικό στην αερογέλη πυριτίου αποτελείται από μικροσκοπικά, τρισδιάστατα, αλληλένδετα συμπλέγματα. Αποτελούν μόνο το 3% του όγκου και είναι πολύ κακοί αγωγοί. Ο αέρας στους μικροσκοπικούς πόρους αποτελεί το υπόλοιπο 97% του όγκου της αερογέλης (Tüysüz 2012). Αυτός ο αέρας έχει πολύ λίγο χώρο για κίνηση, αναστέλλοντας τόσο τη μεταφορά όσο και την αγωγιμότητα της αέριας φάσης (Zaragoza 2015). Αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν το airgel τον χαμηλότερης πυκνότητας στερεό και τον πιο αποτελεσματικό θερμομονωτικό στον κόσμο (Βαρρίτης 2009, Rajonk 1985).

2.3.3. Ξηρογέλες

Οι ξηρογέλες χαρακτηρίζονται ως πορώδεις δομές που λαμβάνονται με την εξάτμιση του υγρού μέσου. Μια ξηρογέλη έχει υψηλό πορώδες και μεγάλες ειδικές επιφάνειες, οι οποίες είναι δομικά συγκρίσιμες με τις αερογέλες. Η μορφή με πορώδες και ειδικές επιφάνειες καλύπτουν το εύρος του 71–76% και 340–411 m²/g, αντίστοιχα έτσι χαρακτηρίζονται απο ακαμψία (Yamasaki 2019). Οι ξηρογέλες οι οποίες επεξεργάζονται με υπο-ατμοσφαιρικές μεθόδους ξήρανσης προσφέρουν συχνά ένα πιο χρήσιμο προϊόν και λαμβάνονται μέσω μιας πιο εφικτής και οικονομικής οδού σε σύγκριση με τα αεροπηκτώματα (Fletcher 2021, Tüysüz 2012).

2.3.4 Οργανογέλες και μέθοδος Sol Gel

Μια οργανική γέλη είναι ένα μη κρυσταλλικό, μη υαλώδες «θερμοαντιστρεπτό» (θερμοπλαστικό) στερεό υλικό που αποτελείται από μια υγρή οργανική φάση παγιδευμένη σε ένα τριών διαστάσεων διασταυρούμενο δίκτυο (Van 1999). Το υγρό μπορεί να είναι για παράδειγμα ένας οργανικός διαλύτης, ορυκτέλαιο ή φυτικό έλαιο (Zaragoza 2015). Η διαλυτότητα και οι διαστάσεις των σωματιδίων του υλικού είναι σημαντικά χαρακτηριστικά για τις ελαστικές ιδιότητες και την σταθερότητα της οργανικής γέλης. Συνήθως αυτά τα συστήματα βασίζονται στην αυτοσυναρμολόγηση των μορίων του σκευάσματος (Terech 1997, Βαρρίτης 2009). Η «ποσότητα μονομερών» είναι το βάρος σε γραμμάρια που χρησιμοποιείται για την παρασκευή της γέλης και η «ποσότητα του ληφθέντος πολυμερούς» μετά την αντίδραση υπολογίζεται με ζύγιση της ξηρανθείσας γέλης σε φούρνο (Pianorsi 2017).

Μέθοδος Sol Gel και διαδικασία παρασκευής.

Η τεχνική sol-gel είναι μια σημαντική μέθοδος παρασκευής πολυμερών ανόργανων υλικών όπου μπορούν να παρασκευαστούν κάτω από ορισμένες πειραματικές συνθήκες που προϋποθέτουν συγκεκριμένο χρόνο αντίδρασης-θερμοκρασία, συγκέντρωση διαλύματος και pH (Acidereli 2021). Είναι η χρήση μιας ένωσης που περιέχει ένα υψηλό χημικά ενεργό συστατικό, η ομοιόμορφη ανάμιξη αυτών των πρώτων υλών στην υγρή φάση και η εκτέλεση χημικών αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης για να σχηματιστεί σταθερό διαφανές σύστημα sol σε διάλυμα (Wang

2020). Το δίκτυο γέλης είναι γεμάτο με έναν διαλύτη που χάνει τη ρευστότητά του για να σχηματίσει ένα πήκτωμα. Το πήκτωμα ξηραίνεται, πυροσυσσωματώνεται και στερεοποιείται για την παρασκευή μοριακών και ακόμη και νανο-υποδομών υλικών (Zaragoza 2015). Η χημική διαδικασία της μεθόδου sol-gel απαιτεί τη διασπορά πρώτων των πρώτων υλών σε έναν διαλύτη και στη συνέχεια να υποβάλλονται σε αντίδραση υδρόλυσης για να σχηματιστεί ένα ενεργό μονομερές. Το ενεργό μονομερές πολυμερίζεται και αρχίζει να γίνεται κολλοειδές διάλυμα και στη συνέχεια σχηματίζεται ένα πήκτωμα με συγκεκριμένη χωρική δομή. Μετά από ξήρανση και θερμική επεξεργασία την προετοιμασία νανοσωματιδίων και απαιτούμενων υλικών (Wang 2020).

Ως Sols ορίζονται οι διασπορές κολλοειδών σωματιδίων (μεγέθους από 1 – 100 nm) (Βαρρίτης 2009) ομοιόμορφα κατανεμημένα σε ένα υγρό μέσο διασποράς τα οποία ωστόσο κινούνται ελεύθερα στο εσωτερικό της δομής που είναι υπο δημιουργία (Wu 2008). Περιέχει δύο ουσίες σε διαφορετικές καταστάσεις, η μία ονομάζεται διασπαρμένη φάση (ή διασκορπισμένη) όπου αποτελείται από μικροσκοπικά σωματίδια η σταγονίδια και η άλλη συνεχώς κατανεμημένη ουσία ονομάζεται μέσο διασποράς (Wang 2020). Τα σωματίδια συμπυκνώνονται σε μια νέα φάση Gel στην οποία είναι βυθισμένο ένα στερεό μακρομόριο στην υγρή φάση (διαλύτης). Η ξήρανση του gel με μεθόδους χαμηλής θερμοκρασίας (25-100°C), είναι πιθανό να δημιουργηθούν στερεές πορώδεις μήτρες (xerogels). Η θεμελιώδης ιδιότητα της διαδικασίας sol-gel είναι ότι είναι δυνατόν να δημιουργηθεί ένα κεραμικό υλικό κοντά σε θερμοκρασία δωματίου (Βαρρίτης 2009). Το σύστημα κολλοειδούς διασποράς μπορεί να διακριθεί χρησιμοποιώντας αέριο, υγρό και στερεό ως διαφορετικά μέσα διασποράς και μπορεί επίσης να διαιρεθεί σε κολλοειδή σωματιδίων ή μοριακά κολλοειδή σύμφωνα με διαφορετικά διασκορπιστικά (Niederberger 2007, Xu 2006).

Η διαδικασία σχηματισμού γέλης από διάλυμα ή κολλοειδές διάλυμα ονομάζεται συχνά ζελατινοποίηση. Ο λόγος για τον σχηματισμό της γέλης είναι ότι στην τρισδιάστατη δομή του δικτύου (Pernetti 2007), το μέσο περιβάλλεται από το πλέγμα και δεν μπορεί να ρέει ελεύθερα, σχηματίζοντας έτσι ένα ημιστερεό. Δεδομένου ότι η πολυμερής ένωση ή τα γραμμικά κολλοειδή σωματίδια που αποτελούν το πλέγμα εξακολουθεί να έχουν μια ορισμένη ευελιξία, ολόκληρη η γέλη έχει επίσης μια ορισμένη ελαστικότητα (Visintin 2005). Οι συνθήκες σχηματισμού της γέλης καθορίζονται από το γεγονός ότι το πολυμερές ή τα κολλοειδή σωματίδια πρέπει να έχουν γραμμική δομή, από τη συγκέντρωση, τη θερμοκρασία και τον χρόνο (Carretti 2005). Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση, τόσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία και η παράταση του χρόνου παραμονής μπορεί να προάγει το σχηματισμό γέλης.

2.4 Οι γέλες στη συντήρηση των έργων τέχνης

Σήμερα, τα πηκτώματα του Wolbers είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα στη συντήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς (Wolbers 2000). Στην διεθνή βιβλιογραφία ένα πλήθος εφαρμογών έχουν καταγραφεί για την χρήση των γελών στα έργα τέχνης άλλοτε αυτούσιες γέλες και άλλοτε σε συνδυασμό με νανοσωματιδια ή με μαγνητικά υλικά (Chelazzi 2018).

Οι κύριοι λόγοι που η χρήση των γελών είναι τόσο διαδεδομένη σήμερα είναι διότι καλύπτει περισσότερες ανάγκες στο πεδίο από ότι οι κοινές μέθοδοι, στις περιπτώσεις των τοιχογραφιών όπου η φύση του αντικειμένου είναι εκτός εργαστηρίου, συνήθως σε

κατακόρυφη θέση και η χρήση διαλυτών δεν είναι πάντα μια εύκολη διαδικασία λόγω των βαρυτικών δυνάμεων και της τριχοειδούς διεύθυνσης των διαλυτών στα χρωματικά στρώματα που μπορούν να οδηγήσουν στην έκπλυση των δομικών στοιχείων του έργου, επιβραδύνοντας την εξάτμιση (Baglioni 2009, Blee 2008). Ο καθαρισμός έργων τέχνης είναι μια πολύ δύσκολη διαδικασία καθώς η χρήση καθαρών οργανικών διαλυτών αυξάνει την τοξικότητα και περιβαλλοντικές επιπτώσεις των τεχνικών καθαρισμού (Salama 2017, Wolbers 2000).

Στο Πανεπιστήμιο της Φλωρεντίας, στο Τμήμα Χημείας (CSGI) τα τελευταία χρόνια η εφαρμογή γελών για τον καθαρισμό των έργων τέχνης έχει διερευνηθεί διεξοδικά, έχουν δοκιμαστεί σε τρίπτυχα έργα ζωγραφικής του 16ου αιώνα, ελαιογραφίες του 18ου αιώνα όπως επίσης και σε τοιχογραφικά σύνολα με σκοπό τη μείωση των αρνητικών επιπτώσεων του καθαρισμού σε έγχρωμες επιφάνειες, την καλύτερη δυνατή απομάκρυνση προηγούμενων επεμβάσεων αλλά και την αξιολόγηση της δυνατότητας εφαρμογής συστημάτων γέλης για τον καθαρισμό ως μια λιγότερο δυνατή επεμβατική μέθοδο (Natali 2011, Siyamak 2017).

Ο David Miller, καθηγητής χημείας στο California State University Northridge (CSUN), στο συνέδριο του IIC⁴ στη Μελβούρνη (2000) παρουσίασε τα αποτελέσματα του από δοκιμές καθαρισμού που πραγματοποίησε σε δείγματα ελαιογραφιών στο εργαστήριο χημείας του τμήματός του, προκειμένου να προσδιορίσει την ποσότητα υπολειμμάτων στην επιφάνεια της ζωγραφικής μετά τον καθαρισμό με την χρήση γελών. Όπως και σε προηγούμενες δοκιμές, αυτές οι δοκιμές τόνισαν επίσης την αμελητέα και ταχεία διάσπαση των υπολειμμάτων με τη χρήση της μεθόδου καθαρισμού με gel.

Πολλές είναι οι περιπτώσεις προσμίξεων στις γέλες για καλύτερες αποδόσεις αλλά και καλύτερης προσαρμογής στις ανάγκες του καθαρισμού: αλκαλική γλυκερίνη, για την απομάκρυνση προϊόντων διάβρωσης χαλκού, αμμωνίας, άλλων χηλικών παραγόντων, όπως EDTA, κιτρικού αμμωνίου, βιοχημικών παραγόντων όπως ενζύμων ή οργανικών διαλυτών μαζί με τα δραστικά συστατικά, τα πυκνωτικά αποτελούν το σύστημα γέλης (Yaser 2017).

Χημικές οργανογέλες εφαρμόζονται σε δείγματα χαρτιού με μελάνι για την αφαίρεση κηλίδων από κερί όπως αναφέρει η Pianorsi⁵ με ένα οργανοπήγμα. Ο περιορισμός οργανικών διαλυτών με χαμηλότερη πολικότητα από το νερό, διευρύνει τη δυνατότητα εφαρμογής γελών για την αφαίρεση επικαλύψεων που βρίσκονται στην επιφάνεια των αντικειμένων. Η συγκράτηση του δικτύου της γέλης αυξήθηκε ειδικά με συστηματικό συντονισμό της ποσότητας του cross-linker (η οποία αυξήθηκε) και η αναλογία φάσης μονομερούς-διαλύτη κατά τη σύνθεση της γέλης, διεξήχθη μέσω του ελεύθερου ριζικού πολυμερισμού. Το τελευταίο επιλέχθηκε επειδή είναι ένας ευέλικτος ικανός διαλύτης διάλυσης ή διόγκωσης πολλών φυσικών και συνθετικών επικαλύψεων. Στην πραγματικότητα, οι προκαταρκτικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας έδειξε ότι ο διαλύτης ήταν σε θέση να μαλακώσει και να διογκώσει το παλαιωμένο κερί που βρέθηκε στο έντυπο έγγραφο που επιλέχθηκε για την παρέμβαση καθαρισμού (Pianorsi 2017).

Μια ομάδα επιστημόνων με επικεφαλής τον M. Bonini, συνέθεσε μια νέα μέθοδο δηλαδή τον συνδυασμό γέλης και νανομαγνητικών σωματιδίων για την αφαίρεση ακρυλικής ρητίνης (Paraloid B72) σε τοιχογραφία που δεν μπορούσε να αφαιρεθεί

⁴ International Institute for Conservation.

⁵ (Pianorsi 2017)

χρησιμοποιώντας παραδοσιακές μεθόδους καθαρισμού. Οι περιορισμοί στην χρήση των οργανικών διαλυτών ώθησε τους συντηρητές στην εύρεση νέων μεθόδων καθαρισμού για καλύτερη και με λιγότερες απώλειες συνθήκη καθαρισμού. Στην προσπάθεια αυτή δοκιμάστηκε μια καινοτόμα σύνθεση ενός νανοσυστήματος που απαρτίζεται από τρία μέρη: τα μαγνητικά νανοσωματίδια, το πολυακρυλαμίδιο γέλης, δίνοντας έτσι ένα χημικό σφουγγάρι που είναι ικανό να φορτωθεί με διαλύματα μικκυλίων και μικρογαλακτώματα ελαίου σε νερό. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι πως το χημικό σφουγγάρι που παράγεται είναι ικανό να τεμαχιστεί και να προσαρμοστεί σε κάθε επιθυμητή επιφάνεια αλλά και να ξηραθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί όποτε είναι αυτό επιθυμητό με αποτέλεσμα να υπάρχει μια οικολογική και οικονομική επιλογή για τον συντηρητή (Bonini 2007).

Πειραματικές διαδικασίες σχετικά με τις νανομαγνητικές γέλες έχουν πραγματοποιηθεί και από τον Baglioni και την ομάδα του με σκοπό την βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων της γέλης, ένα σύστημα <reversible> δηλαδή εύκολη φόρτωση μικρογαλακτωμάτων στο νανομαγνητικό σφουγγάρι για την ενσωμάτωση των κατάλληλων μέσων καθαρισμού το οποίο είναι επαναχρησιμοποιούμενο, δηλαδή δίνεται η δυνατότητα ο σπόγγος μέσω της διαδικασίας καθαρισμού, ξήρανσης και επαναφόρτωσης να χρησιμοποιηθεί εκ νέου (Baglioni 2007).

Η μέθοδος των νανομαγνητικών γελών δοκιμάστηκε, σε μελέτη που δημοσιεύθηκε το 2017, σε αιγυπτιακή τοιχογραφία fresco από τον Salama Kh. και τους συνεργάτες του σε μια προσπάθεια να προσαρμόσουν τις μελέτες και τις εφαρμογές του Bonini και Baglioni για τις νανομαγνητικές γέλες με στόχο τον καθαρισμό των τοιχογραφιών. Στο παρασκευαστικό κομμάτι υπάρχουν αρκετές διαφορές και στα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν αλλά η μεθοδολογία παραμένει με μικρές αποκλίσεις η ίδια. Πιο αναλυτικά, παρουσιάζεται η σύνθεση νανογέλης πολυακρυλαμιδίου, η σύνθεση μαγνητικών νανοσωματιδίων αλλά και η παρασκευή μαγνητικού πολυακρυλαμιδίου όπου ο συνδυασμός των παραπάνω χρησιμοποιήθηκε στην τοιχογραφία και η ολοκλήρωση της διαδικασίας χρησιμοποιούσε και έναν εξωτερικό μαγνήτη ο οποίος απομάκρυνε την γέλη ανέπαφα από την επιφάνεια, λόγω των ελκτικών δυνάμεων που ασκούνται ανάμεσα στους μαγνήτες. Τα αποτελέσματα της εφαρμογής όσον αφορά στην αποτελεσματικότητα της δεν ήταν τα επιθυμητά καθώς παρέμειναν υπολείμματα στην επιφάνεια της τοιχογραφίας όπου ήταν πολύ πιθανόν τα κολλώδη υπολείμματα να προσελκύσουν σκόνες και άλλους επιφανειακούς ρύπους, είτε να ευνοηθεί η ανάπτυξη μυκήτων και βακτηρίων, επίσης σημαντικό είναι πως η επιφάνεια παρέμεινε κολλώδης. Η παρουσία του ξυλενίου στην διαδικασία κατέστησε την γέλη λιπαρή και πολύ μαλακή, ωστόσο η ευκαμψία αλλά και η εύκολη προσαρμογή της γέλης σε κατακόρυφη χρήση αλλά και σε όποιο σχήμα και μέγεθος είναι από τους πιο σημαντικούς παράγοντες επιλογής της νανομαγνητικής γέλης (Salama 2017).

Το ίδιο έτος δημοσιεύθηκε από τον Salama Kh. και τους συνεργάτες του η εφαρμογή νανομαγνητικών γελών στη μονή του Αγίου Ιερεμία στη Saqqara του 4ου αι. σε τοιχογραφίες fresco. Στόχος ήταν να αφαιρεθεί ένα παχύ στρώμα κόλλας που χρησιμοποιήθηκε για τις αποσπάσεις των τοιχογραφιών για την ενίσχυση και μεταφορά τους, αλλά και την απομάκρυνση αιθάλης και επιφανειακών ρύπων από την επιφάνεια. Χρησιμοποιήθηκαν μικρογαλακτώματα με μη ιοντικά επιφανειοδραστικά και μαγνητικές γέλες σύμφωνα με την προηγούμενη εφαρμογή που αναφέρθηκε από τον Salama Kh. και τους συνεργάτες του.

Τα αποτελέσματα σε αυτή την περίπτωση ήταν θετικά καθώς αφαιρέθηκαν επιτυχώς τα ανεπιθύμητα στρώματα από την επιφάνεια της τοιχογραφίας ακόμα και σε πολύ σκληρά σημεία της επιφάνειας όπου απομακρύνθηκαν με εξωτερικό μαγνήτη. Οι ρύποι και οι ανεπιθύμητες ουσίες ομογενοποιήθηκαν με την γέλη και αφαιρέθηκαν μαζί με αυτήν (Salama 2017).

2.5 Πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα γελών στα έργα τέχνης έναντι στις παραδοσιακές μεθόδους

Η χρήση του νερού για τον καθαρισμό των επιφανειών της τοιχογραφίας είναι η παραδοσιακή μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως στην συντήρηση είτε απευθείας επάνω στην επιφάνεια είτε μέσω κάποιου άλλου συστήματος όπως γέλες καθώς είναι συμβατό με τα υλικά κατασκευής της τοιχογραφίας. Ωστόσο χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες σε περιπτώσεις που είναι απαραίτητη η αφαίρεση συνθετικών υλικών που έχουν χρησιμοποιηθεί για στερεώσεις (π.χ. καζείνη), επιζωγραφίσεις ή σύνθετοι ρύποι.

Για να μπορούν να αξιολογηθούν τα αποτελέσματα των γελών έναντι στις παραδοσιακές μεθόδους θα πρέπει να αναφερθούν τα αρνητικά και τα θετικά των γελών στην συντήρηση των έργων τέχνης και να κατανοηθεί πως η χρήση οργανικών διαλυτών εντός του πλέγματος της γέλης προσφέρει ακόμα καλύτερα αποτελέσματα σε πολλά επίπεδα, ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η μεγαλύτερη ευκολία του συντηρητή να χρησιμοποιεί την γέλη χωρίς περιορισμούς στον άξονα χ, ψ (Te Nijenhuis 1997, Michalski 1990).

Οι περισσότεροι οργανικοί διαλύτες είναι τοξικοί και δεν επιτρέπουν έναν ελεγχόμενο καθαρισμό, καθώς μπορούν να διαχέονται γρήγορα σε εσωτερικά στρώματα (Giorgi 2009, Andersson 2014). Σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι πως δεν είναι ελεγχόμενη καθώς ο υγρός διαλύτης διαχέεται στην επιφάνεια που τοποθετείται και εισχωρεί εντός της ζωγραφικής επιφάνειας προκαλώντας πιθανώς φθορές μη ορατές στο γυμνό μάτι, ο έλεγχος της διαδικασίας καθαρισμού με διαλύτες είναι δύσκολο να επιτευχθεί, καθιστώντας τον προβληματικό και σε πολλές περιπτώσεις η επιλεκτική αφαίρεση ανεπιθύμητων στρωμάτων υλικού από τις τοιχογραφίες να μην είναι εφικτή (Bonini 2007). Η εξάτμιση του διαλύτη επίσης είναι ένα μειονέκτημα το οποίο ζημιώνει την διαδικασία σε χρόνο και κόστος, αλλά και η δυσκολία της χρήσης τους σε κάθετες επιφάνειες μειώνει τις δυνατότητες τους και δυσχεραίνει τη διαδικασία προκαλώντας διάχυση και σε ανεπιθύμητα σημεία. Επομένως, για την επίτευξη της καλής επιλεκτικότητας στην απομάκρυνση ακαθαρσιών, βερνικιών, συνθετικών και πολυμερών που χρησιμοποιούνταν ευρέως στο παρελθόν για την προστασία των τοιχογραφιών και άλλων έργων τέχνης σήμερα αναγνωρίζεται ως επιβλαβής για τη συντήρησή τους (Wolbers 2000, Bonini 2007).

Έναντι των διαλυτών οι γέλες λόγω της τρισδιάστατης δομής τους με την δυνατότητα να εσωκλείουν τους διαλύτες στη δομή τους, έτσι μειώνουν τη τριχοειδή διείσδυση του διαλύτη στο αντικείμενο αλλά και την εξάτμιση του λόγω της ακινητοποίησης του διαλύτη μέσα στο δίκτυο της γέλης (Bonini 2007). Από το 1980, η τεχνολογία gel χρησιμοποιείται σε επιτυχημένα, καθαρά έργα τέχνης, καθώς διασφαλίζει μεγάλο έλεγχο της επαφής του υγρού καθαριστικού με την επιφάνεια (Domingues 2013). Η τεχνική του καθαρισμού γίνεται με μεγαλύτερη οριοθέτηση και με μεγαλύτερη ταχύτητα, διότι τα αντιδραστήρια καθαρισμού (όπως ένζυμα και χηλικοί παράγοντες) μαζί με τα προς απομάκρυνση στοιχεία μπορούν να «ζελατινοποιηθούν» και να απομακρυνθούν ελεγχόμενα χωρίς διάχυση τους (Dorge 2000, Bonini 2007). Δυστυχώς,

έχουν το μεγάλο μειονέκτημα αφήνοντας υπολείμματα στην επιφάνεια του έργου και συνήθως είναι κολλώδη και δεν μπορούν να αφαιρεθούν με απλό πλύσιμο (Baglioni 2017). Επιπλέον, είναι συχνά ακατάλληλα για πορώδη υποστρώματα όπως τοιχογραφίες με πολύ μεγάλο πορώδες (Brajner 2007).

Σημαντική να αναφερθεί θα ήταν και η επέμβαση του συντηρητή στη διαδικασία των καθαρισμών και της απομάκρυνσης των επιβλαβών ουσιών, στην περίπτωση με τους διαλύτες ο συντηρητής έχει άμεση επαφή με το έργο τέχνης επεμβαίνοντας συνεχώς με τον βαμβακοφόρο στυλεο για την επάλειψη του διαλύτη αλλά και την αφαίρεση των επικαθήσεων, ενώ στην περίπτωση των νανομαγνητικών γελών ο συντηρητής τοποθετεί τη γέλη και έπειτα ανέπαφα την αφαιρεί με την βοήθεια ενός μόνιμου μαγνήτη χωρίς να έρθει σε επαφή με το έργο και να προκληθούν οποιεσδήποτε περαιτέρω καταπονήσεις από μια ίσως σαθρή και εύθραυστη επιφάνεια (Blee 2008, Bonini 2007, Giorgi 2009). Επιπλέον η χρήση των νανομαγνητικών γελών επιτρέπει την ευκολότερη χρήση καθώς προσαρμόζεται σε μήκη και διαστάσεις που είναι επιθυμητές καθώς η σκληρότητα του υλικού που είναι κυμαινόμενη επιτρέπει τον τεμαχισμό της γέλης για την καλύτερη προσαρμογή ακόμα και σε περιπτώσεις κάθετης τοποθέτησης που οι δυνατότητες είναι περιορισμένες λόγω βαρύτητας, σε αντίθεση με τους κοινούς υγρούς διαλύτες που θα διαχέονταν και σε άλλο σημείο μη επιθυμητό (Giorgi 2009, Domingues 2013).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο ΝΑΝΟΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

3.1 Εισαγωγή

Ως νανοϋλικά μπορούν να ορισθούν οι φυσικές ουσίες οι οποίες έχουν τουλάχιστον τη μία από τις διαστάσεις τους μεταξύ 1–100 nm, τα οποία χαρακτηρίζονται από εξολοκλήρου διαφορετικές ιδιότητες (ηλεκτρικές, οπτικές, θερμικές, μηχανικές, χημικές) έναντι των αντίστοιχων στοιχείων όπου οι φυσικές ιδιότητες τους είναι σε μεγαλύτερη κλίμακα. Ο επιστημονικός κλάδος που ασχολείται με δομές ατόμων, μορίων αυτής της τάξης ονομάζεται Νανοτεχνολογία (Douglas 2012, Ταπεινός 2009).

Ένα nanometre (nm) είναι ίσο με το ένα δισεκατομμυριοστό του μέτρου (10^9m) και είναι η μονάδα του μήκους που ορίζεται ως η πιο κατάλληλη για την περιγραφή του μεγέθους των μορίων (Δάλλας 2007). Οι ιδιότητες παρουσιάζονται διαφορετικές στα υλικά όταν πρόκειται να τόσο μικρής τάξεως μεγέθη σε σχέση με αυτές των ίδιων υλικών σε μεγαλύτερες διαστάσεις. Οι δυο βασικότεροι λόγοι για αυτή την αλλαγή είναι η αύξηση της επιφάνειας σε σχέση με τον συνολικό όγκο και η επικράτηση των κβαντικών φαινομένων, αλλάζοντας έτσι τις οπτικές, ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες του υλικού, επηρεάζοντας το στις αλληλεπιδράσεις του με το περιβάλλον όπως επίσης και την δραστικότητα του αφού μεταβάλλονται τα μεγέθη των επιφανειών του. Αυτές οι μεταβολές στην επιφάνεια μπορεί να οδηγήσει σε τροποποίηση της δραστικότητας του ακόμα και να του προσδώσει νέες ιδιότητες. Τα νανοϋλικά είναι η βάση της νανοτεχνολογίας και μπορούν να επεξεργαστούν με φυσικό ή με χημικό τρόπο με στόχο και να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές. Τα υλικά τα οποία αναφέρονται ως νανοϋλικά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία αφορά τα φουλερένια τα οποία είναι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα (φύλλα γραφίτη τα οποία διπλώνονται σχηματίζοντας σωλήνες ή σφαίρες) και η δεύτερη κατηγορία αφορά τα ανόργανα νανοσωματίδια τα οποία παρασκευάζονται από μέταλλα, ημιαγωγούς ή οξειδία μετάλλων (Δάλλας 2007).

Τα πλεονεκτήματα του μικρότερου μεγέθους των κόκκων των σωματιδίων σε σύγκριση με τα μεγαλύτερου μεγέθους υλικά περιλαμβάνουν τη σύντηξη χαμηλής θερμοκρασίας, την υπερπλαστικότητα, βελτιωμένη διάχυση, βελτιωμένες διηλεκτρικές ιδιότητες και τριβολογικές ιδιότητες (Baglioni 2006). Τα νανοδομημένα υλικά εμφανίζουν ιδιαίτερες ηλεκτρικές, μηχανικές, χημικές, μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες που ενδιαφέρουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Η προσαρμογή της νανοδομής τους παράγει υλικά που μπορούν να αξιοποιηθούν για να ξεπεραστούν τα μειονεκτήματα των παραδοσιακών προσεγγίσεων (Ridi 2013, Carenza 2014).

3.2 Νανοϋλικά-νανοσφαίρες (NPs).

Η χημική σύνθεση των νανοσφαιρών NPs⁶ (τόσο μαγνητικών όσο και μη μαγνητικών) ανοίγει ένα ευρύ πεδίο έρευνας, αφορμή είναι η ανάγκη κατανόησης της σχέσης μεταξύ της μορφολογίας ενός σωματιδίου και των φυσικών του ιδιοτήτων. Η κατανόηση αυτής της συχνά περίπλοκης σχέσης επιτρέπει στους ερευνητές να προσαρμόσουν τις ιδιότητες των σωματιδίων για μια συγκεκριμένη εφαρμογή, αν και συχνά δεν είναι καθόλου ασήμαντο στη σύνθεση «υψηλής ποιότητας» Nps δηλαδή σωματίδια που έχουν στενή κατανομή μεγέθους, υψηλό βαθμό επιλεκτικότητας σχήματος και διαθέτουν ομοιόμορφη κρυσταλλικότητα σε όλο το δείγμα (Douglas 2012).

Τα υλικά αυτά αποτελούνται από κόκκους, οι οποίοι με τη σειρά τους περιλαμβάνουν πολλά άτομα. Τα συμβατικά υλικά έχουν μεγέθη κόκκων που κυμαίνονται από μικρόμετρα έως αρκετά χιλιοστά και περιέχουν αρκετά δισεκατομμύρια άτομα το καθένα. Τα νανοδομημένα υλικά αποτελούνται από κόκκους μεγέθους νανομέτρου που περιέχουν μερικά έως χιλιάδες άτομα το καθένα. Υπάρχουν διάφοροι τύποι νανοδομημένων υλικών. Αυτά κυμαίνονται από μηδενικές διαστάσεις συστάδων ατόμων έως τρισδιάστατες ισοσταθμισμένες δομές κόκκων. Τα μικροσωματίδια έχουν πολύ μεγαλύτερη αναλογία επιφάνειας προς όγκο από ό, τι στη μακροσκοπική κλίμακα και έτσι η συμπεριφορά τους μπορεί να είναι αρκετά διαφορετική (Chen 2011).

Τα νανοϋλικά συνήθως ταξινομούνται σύμφωνα με τις μορφολογίες τους. Τα τρισδιάστατα είδη είναι γνωστά είτε ως νανοσωματίδια είτε νανοκρύσταλλοι (καθώς μπορούν να συντεθούν ως διακριτοί μεμονωμένοι κρύσταλλοι). Τα είδη με υψηλές αναλογίες διαστάσεων (ορίζονται ως η αναλογία μήκους μεταξύ μεγάλων και δευτερευόντων αξόνων) είναι γνωστά ως νανοςύρματα (ή νανოსωλήνες εάν είναι κοίλα). Λεπτές μεμβράνες υλικού που εναποτίθενται σε μια επιφάνεια μπορούν επίσης να θεωρηθούν ως νανοϋλικά, υπό την προϋπόθεση ότι το πάχος τους είναι μικρότερο από 100 nm (Douglas 2012).

Στην περίπτωση των νανοδιασπορών εντοπίζονται σημαντικές διαφοροποιήσεις καθώς αποτελούνται από ένα ομογενές μέσο διασποράς (κενό, αέριο, υγρό ή στερεό) στο οποίο υπάρχει διασπορά των νανοδομών. Οι αποστάσεις των νανομορίων στο εσωτερικό αυτών των διασπορών διαφέρει από δεκάδες νανόμετρα έως κλάσματα του ενός νανομέτρου. Σημαντικό παράδειγμα είναι οι νανόσκονες (nanopowders) των οποίων οι κόκκοι διαχωρίζονται μεταξύ τους από λεπτά στρώματα ελαφρών ατόμων, που αποτρέπουν τη συσσωμάτωση (agglomeration) (Γεωργιάδου 2016, Ταπεινός 2009). Ο χαρακτηρισμός των υλικών, ο προσδιορισμός της μορφής, του μεγέθους, της διανομής, των μηχανικών και χημικών ιδιοτήτων τους είναι ένας σημαντικό μέρος της βιομηχανικής διαδικασίας. Οι διαφορετικές προσεγγίσεις που έχουν άμεση σχέση με τις

⁶ Συντομογραφία για τον αγγλικό όρο nanoparticles δηλαδή νανοϋλικά.

ιδιότητες των υλικών σχετίζονται με τον τρόπο κατασκευής τους και χωρίζονται σε δύο κατηγορίες "Bottom-up", και "Top-down" (Παπαϊωάννου 2006).

Οι μεγαλύτερες κατηγορίες νανοσωματιδίων μεταβατικών μετάλλων είναι: οι νανοκρύσταλλοι Fe, Co και τα κράματά τους, οι φερριτικοί νανοκρύσταλλοι (γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, CoFe₂O₄, MnFe₂O₄), οι νανοκρύσταλλοι TiO₂, ZrO₂, HfO₂ και ZnO, Cu και Cu₂O, οξειδίων του Mn (MnO, Mn₃O₄), FeO, οξειδίων του Co (CoO, Co₃O₄), Ni και NiO και Cr₁. Είναι σαφές ότι οι περισσότερες από αυτές αντιστοιχούν στα μαγνητικά μέταλλα Fe, Co, Ni. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην παραδοσιακά μεγάλη χρήση τους σε πολλές εφαρμογές, το υψηλό επίπεδο γνώσεων περί τις ιδιότητές τους, την ευρεία παρουσία τους στην φύση και συνεπώς το σχετικά χαμηλό τους κόστος και στην εμφάνιση ποικιλίας μαγνητικών ιδιοτήτων, σε μορφή συμπαγών υλικών και πολύ περισσότερο στην νανοκλίμακα (Παπαϊωάννου 2006, Γεωργιάδου 2016).

3.3 Ιδιότητες νανοσφαιρών.

Απ' τις πιο σημαντικές ιδιότητες των νανοσφαιρών είναι αυτές των μεγάλων επιφανειών τους παρά του μικρού συνολικού όγκου τους. Οι διαφοροποιήσεις που συνεχώς υπόκεινται τα υλικά ανάλογα με το μέγεθος και το υψηλό ποσοστό ατόμων που βρίσκεται στην επιφάνεια τους αποκτούν όσο πλησιάζουν στην νανοκλίμακα την λεγόμενη ειδική επιφάνεια δηλαδή τη σημαντική διαφορά του ποσοστού επιφάνειας σε σχέση με το ποσοστό του όγκου του υλικού. Για συμπαγή υλικά που ξεπερνούν το μικρόμετρο, το ποσοστό της επιφάνειας είναι χαμηλής σημασίας σε σχέση με τον όγκο του συμπαγούς υλικού. Αυτές οι αλλαγές στο επιφανειακό μέγεθος των νανοσφαιρών καθορίζουν τις φυσικές και χημικές ιδιότητες τους αυξάνοντας την χημική δραστηριότητα και τον μηχανισμό μετατροπής της ενέργειας καθώς και σε κβαντομηχανικά φαινόμενα, που εισάγουν περιορισμούς στις κινήσεις και τις διεγέρσεις των ηλεκτρονίων (Συμεωνίδης 2009, Διαμαντόπουλος 2003).

3.4 Νανογέλες

Στην περίπτωση των νανογελών η διαδικασία σύνθεσης είναι σε μεγάλο βαθμό ίδια με αυτή των υδρογελών με μόνη διαφορά ότι οι δομές βρίσκονται σε νανοκλίμακα. Μια νανογέλη συνήθως αποτελείται από υδάτινες διασπορές σωματιδίων υδρόφιλων ή αμφίφιλων που ο σχηματισμός του οφείλεται σε χημικές ή φυσικές συνδέσεις πολυμερικών δικτύων, τα δίκτυα αυτά μπορεί να είναι ιονικά είτε μη ιονικά. Όπως και οι υδρογέλες, μπορούν να συγκρατήσουν υψηλά ποσοστά νερού στο εσωτερικό των δικτύων τους χωρίς να επηρεάζεται η σταθερότητα τους αλλά και η αποκρίσή τους στους περιβαλλοντολογικούς παράγοντες (Kabanov 2009, Sepideh 2015).

Η διάμετρος τους συνήθως ξεκινά από δεκάδες έως εκατοντάδες νανόμετρα, ο συντονισμός στο μέγεθος των σωματιδίων αποκτώντας μια μεγάλη ειδική επιφάνεια και ένα ισχυρό εσωτερικό πολυμερικό δίκτυο τις καθιστά πολλά υποσχόμενες σε πολλούς τομείς. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω οι νανοδομές έχουν την τάση να δημιουργούν ανεπιθύμητες συσσωματώσεις έτσι και σε αυτή την περίπτωση των νανογελών η συσσωμάτωση μπορεί να αποφευχθεί με την εισαγωγή υδρόφιλων πολυμερών διασποράς, όπως η πολυ (αιθυλενογλυκόλη) (PEG) στη δομή τους. Κατά την κατάρρευση του συμπλόκου ουσιών-νανογέλης τέτοια πολυμερή εκτίθενται στην επιφάνεια και σχηματίζουν ένα προστατευτικό υδρόφιλο στρώμα γύρω από τη νανογέλη που αποτρέπει τον διαχωρισμό φάσεων (Vinogradov 2010, Kabanov 2009).

3.5 Εισαγωγή στο μαγνητισμό

Στη φυσική με τον όρο μαγνητισμός χαρακτηρίζεται το φαινόμενο στο οποίο κάποια υλικά, ασκούν ελκτικές ή απωστικές δυνάμεις σε άλλα, οφειλόμενες στην κίνηση ηλεκτρικών φορτίων, καθώς και το σύνολο των φαινομένων που παράγονται από την ιδιότητα αυτή και ονομάζονται μαγνήτες, και γίνεται η μελέτη τους από το τμήμα της φυσικής που ονομάζεται Μαγνητισμός. Οι ιδιότητες των μαγνητών αποδίδονται στη συσσώρευση της λεγόμενης μαγνητικής μάζας στους πόλους τους. Κάποια γνωστά υλικά που παρουσιάζουν εύκολα ανιχνεύσιμες μαγνητικές ιδιότητες είναι το νικέλιο, ο σίδηρος, μερικά είδη ατσαλιού και ο ορυκτός μαγνητίτης, τα οποία θα αναφερθούν εκτενέστερα στο κεφάλαιο, αν και όλα τα υλικά επηρεάζονται σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό από την παρουσία ενός μαγνητικού πεδίου (Διαμαντόπουλος 2003, Jiles 1991). Όλες οι ουσίες, είτε στερεές, υγρές είτε αέριες, εμφανίζουν ορισμένα μαγνητικά χαρακτηριστικά σε όλες τις θερμοκρασίες αν και μόνο τρία στοιχεία (Fe, Co, Ni) από τα 106 είναι σιδηρομαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου συνεπώς ο μαγνητισμός είναι μία από τις βασικές ιδιότητες των υλικών (Chin 1977).

3.6 Μαγνήτιση

Η δομική κατασκευή πάνω στην οποία χτίζεται ο μαγνητισμός είναι το άτομο, ο ατομικός πυρήνας όλων των στοιχείων. Συνεπώς οι ιδιότητες των στοιχείων καθορίζονται από τα ηλεκτρονικά κελύφη που περιβάλλουν τον πυρήνα. Οι περιστροφές των ηλεκτρονίων στο κέλυφος των ατόμων είτε γύρω από τον πυρήνα είτε γύρω απ' τους δικούς τους άξονες δημιουργούν μαγνητικές στιγμές. Οι περιστροφές των ηλεκτρονίων γύρω από τον άξονα τους μπορεί να είναι θετική είτε αρνητική στην μόνη περίπτωση που είναι ουδέτερο το φορτίο είναι όταν ο αριθμός των θετικών περιστροφών είναι ίδιος με τον αρνητικών έτσι οι ροπές περιστροφής ακυρώνονται μεταξύ τους (Jiles 1991, Nappini 2010).

Σημαντικό να αναφερθεί πως οι ιδιότητες των μαγνητικών υλικών και των νανοσωματιδίων διαφέρουν θεμελιωδώς, καθώς να μαγνητικά νανοσωματίδια έχουν μεγαλύτερη επιφάνεια από ότι τα μαγνητικά υλικά με αποτέλεσμα οι φυσικές μαγνητικές ιδιότητες, όπως η μαγνήτιση κόρου M_s (saturation magnetization), και η θερμοκρασία Curie T_c (Curie temperature), να εξαρτώνται μόνο από τη χημική και κρυσταλλογραφική τους δομή (Γεωργιάδου 2016). Η μονάδα έντασης του μαγνητικού πεδίου ορίζεται σε αμπέρ ανά μέτρο. Το μαγνητικό πεδίο H καθορίζεται αποκλειστικά από το μέγεθος και την κατανομή των ρευμάτων που το παράγουν και είναι ανεξάρτητο μέσο (Jiles 1991, Δάλλας 2007).

3.7 Μαγνητικά νανοσωματίδια

Οι μαγνητικές νανοσφαίρες αποτελούνται από έναν πυρήνα, ο οποίος είναι συνήθως ένα πολυμερικό υλικό και ένα κέλυφος το οποίο αποτελείται από μεταλλικά υλικά όπως Νικέλιο, Σίδηρος, Κοβάλτιο κ.α. ή και κράμματα αυτών τα οποία παρουσιάζουν μαγνητικές ιδιότητες και μπορεί να εντοπιστούν σε περιπτώσεις όπου θα υπάρχει κενός χώρος στο εσωτερικό τους η θα είναι γεμάτες. Για να επιτευχθεί ο κενός χώρος μέσα σε αυτές, υπάρχουν διάφοροι τρόποι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, όπως ο καθαρισμός των σφαιρών μέσω διαφόρων διαλυτών ή το κάψιμο των νανοσφαιρών σε υψηλές θερμοκρασίες (Ταπεινός 2009).

Τα νανοσωματίδια μπορούν να κατηγοριοποιηθούν κατά σχήμα, υλικό και ιδιότητες. Ως εκ τούτου, στις περισσότερες περιπτώσεις τα νανοσωματίδια διακρίνονται ανάλογα

με το υλικό και κατ' επέκτασιν τις ιδιότητες και τις εφαρμογές τους. Οι κατηγορίες νανοσωματιδίων με το μεγαλύτερο ερευνητικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον είναι τα μεταλλικά, τα ημιαγώγιμα και τα νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων (Xu 2006, Σημεωνίδης 2009).

- Νανοσωματίδια ημιαγωγών
- Νανοσωματίδια μετάλλων
- Νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων

3.8 Νανομαγνητικά σωματίδια (MNPs).

Τα υλικά της νανοκλίμακας αποτελούν ένα πολύ ισχυρό εργαλείο για πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία και στον τομέα της έρευνας (Πατσόπουλος 2019). Μαγνητικά νανοσωματίδια, είναι αυτά που αποτελούνται εξ ολοκλήρου από μαγνητικά στοιχεία (Fe, Co, Ni) ή περιέχουν κάποιες ποσότητες σε καθαρή μορφή ή σε μορφή ενώσεων με άλλα στοιχεία, και κυρίως οξειδία τους. Ανάλογα με την εφαρμογή στην οποία θα χρησιμοποιηθούν τα μαγνητικά νανοσωματίδια, χρησιμοποιούνται συγκεκριμένες μέθοδοι για την παρασκευή τους (Κουρίνου 2019).

Οι μαγνητικές τους ιδιότητες είναι ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα, καθώς τους προσδίδουν πολύ σημαντικές επιπλέον ιδιότητες. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια απαρτίζονται από τρία βασικά μέρη το μαγνητικό πυρήνα, το πολυμερικό κέλυφος και την τροποποιημένη επιφάνεια τους, η οποία είναι απαραίτητη προκειμένου να αποκτήσουν οι μαγνητικοί νανοφορείς την απαραίτητη σταθερότητα σε βιοσυστήματα (π.χ. αίμα) και την ικανότητα να μεταφέρουν φαρμακευτικές ουσίες. Υπάρχουν πολλά υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση των μαγνητικών νανοσωματιδίων. Πολλά από αυτά όμως όπως το κοβάλτιο και το χρώμιο είναι πολύ τοξικά. Για αυτόν το λόγο τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα είναι τα νανοσωματίδια που παρασκευάζονται από οξείδια του σιδήρου όπως ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) και ο μαγκεμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) τα οποία είναι βιοσυμβατά και εξετάζονται αναλυτικότερα παρακάτω (Δάλλας 2007, Πατσόπουλος 2019).

3.9 Φερορευστά (Ferrofluids)

Οι μαγνητικές διασπορές ταξινομούνται στα σιδηρόρευστα (FF⁷) πρόκειται για κολλοειδή εναιωρήματα πολύ λεπτών μαγνητικών σωματιδίων $\sim 10^{23} \text{ m}^3$ και μαγνητορεολογικά υγρά, τα οποία είναι αιωρήματα μεγαλύτερων συνήθως μη σταθερών μαγνητικών σωματιδίων (Scherer 2005) παρατηρούνται σε "ακίδες" κατά μήκος γραμμών μαγνητικού πεδίου (Blaney 2007) ενώ είναι αιωρούμενα σε ένα υγρό φορέα, ο υγρός φορέας μπορεί να είναι πολικός ή μη πολικός (οργανικός διαλύτης ή H_2O) (Scherer 2005).

Στα μαγνητικά υλικά νανοκλίμακας όπως αναφέρθηκε και παραπάνω δημιουργούνται συσσωματώσεις με την επικάλυψη τους κάθε σωματίδιο επικαλύπτεται με ένα επιφανειοδραστικό για την αναστολή της συσσώρευσης, μαζί με το υγρό συνήθως δεν διατηρούν μαγνητισμό απουσία εξωτερικού εφαρμοζόμενου πεδίου και έτσι συχνά ταξινομούνται ως "υπερπαραμαγνήτες" και όχι σιδηρομαγνήτες. Ένα φερρόρευστο διατηρεί τη ρευστότητά του ακόμη και αν υποβληθεί σε ισχυρά μαγνητικά

⁷ Ferrofluids

πεδία (~10 kG). Οπτικά είναι ισοτροπικά αλλά παρουσιάζουν επαγόμενη διφλεξιμότητα σε επαφή με εσωτερικό μαγνήτη (Scherer 2005, Medeiros 2011).

3.10 Ιονικά Φερρόρευστα

Στα ιοντικά σιδηρόρευστα, τα νανοσωματίδια φορτίζονται ηλεκτρικά για να διατηρείται το κolloειδές σύστημα σταθερό (Blaney 2007). Λαμβάνονται μέσω μιας μεθόδου χημικής καθίζησης και μιας όξινης-αλκαλικής αντίδρασης μεταξύ σωματιδίων, ο όγκος διατηρεί την επιφάνεια τους ηλεκτρικά φορτισμένο f συνήθως η αλκαλική αντίδραση μεταξύ σωματιδίων και του όγκου διατηρεί την επιφάνεια τους ηλεκτρικά φορτισμένη. Συνήθως, ο υγρός φορέας είναι νερό και το pH του διαλύματος μπορεί να κυμαίνεται από περίπου 2 έως 12, ανάλογα με το σημάδι του επιφανειακού φορτίου των σωματιδίων (Scherer 2005). Στα ιοντικά σιδηρόρευστα, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας δημιουργούν απωθητικές αλληλεπιδράσεις οι οποίες εγγυώνται την κolloειδή σταθερότητα, ενώ στα επιφανειοδρασμένα σιδηρούχα υγρά, υπάρχει στερική απώθηση δυνάμεων, μικρής εμβέλειας. Το όξινο IFF ($\text{pH} < 7$) έχει θετικά φορτισμένα σωματίδια και το αλκαλικό IFF ($\text{pH} > 7$) έχει αρνητικά φορτισμένα σωματίδια. Η πυκνότητα επιφανειακού φορτίου των σωματιδίων, τυπικά της τάξης των $10 \text{ pC} / \text{cm}^2$, είναι συνάρτηση του pH του διαλύματος. Το σημείο μηδενικής φόρτισης (PZC) ορίζεται ως η τιμή του pH στο οποίο τα σωματίδια δεν φορτίζονται ηλεκτρικά (δηλ. τα ιζήματα του σιδηρορευστού). Τα μαγνητικά σωματίδια εμφανίζουν μια σχεδόν σφαιρική γεωμετρία, με κατανομή σχήματος. Σε αυτή τη δομή, η μονάδα bcc έχει 32 άτομα οξυγόνου, με 64 και 32 διάκενα τετραεδρικών και οκταεδρικών συμμετρικών αντίστοιχα (Scherer 2005, Chen 2011).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Παρασκευή νανομαγνητικής γέλης και εφαρμογή σε δοκίμια τοιχογραφίας.

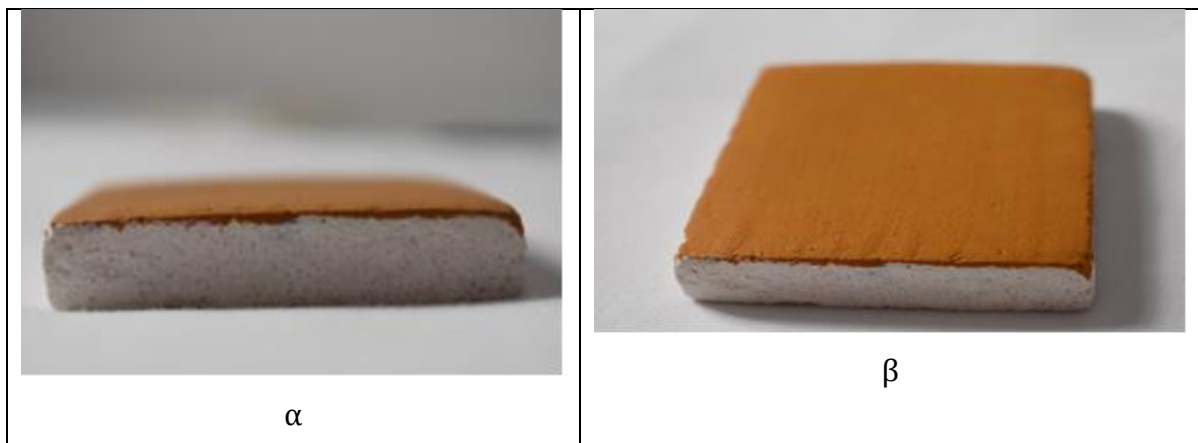
4.1 Εισαγωγή

Στη διεθνή βιβλιογραφία μπορεί κανείς να βρει ποικίλους τρόπους και μεθόδους για τον καθαρισμό των έργων τέχνης και συγκεκριμένα των τοιχογραφιών, ο συνδυασμός της τεχνικής και της επιστήμης οδηγεί σε μια πληθώρα επιλογών κατάλληλα προσαρμοσμένων στην εκάστοτε περίπτωση. Μια από αυτές τις επιλογές είναι και η χρήση των γελών έναντι των παραδοσιακών τεχνικών καθαρισμού κάνοντας τη χρήση των διαλυτών μια εύκολη και ελεγχόμενη επιλογή καθώς απευθύνεται σε πολλές περιπτώσεις τοιχογραφιών όπως οροφωγραφίες είτε στην σύνηθες κατακόρυφη θέση τους. Η προσθήκη των νανομαγνητών εντός των γελών είναι μια πρωτοποριακή εφαρμογή με σκοπό την ασφαλή και χωρίς υπολείμματα χρήση. Σε αυτή την προσπάθεια στηρίχθηκε και η παρούσα διπλωματική, έναυσμα στάθηκαν μελέτες και εφαρμογές που έχουν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν από τους Bonini, Baglioni και Salama χρησιμοποιώντας νανομαγνητικό υλικό στο πλέγμα της γέλης για την αφαίρεση των επικαλυπτικών ρητινών paraloid B72 καθώς παρατηρήθηκαν σχετικά καλά αποτελέσματα. Η προσπάθεια παρασκευής αυτής της νανομαγνητικής γέλης αλλά και εφαρμογή της σε δοκίμια τοιχογραφίας για την αφαίρεση επικαλυπτικών ρητινών έθετε ως στόχο την εύρεση των καλύτερων προϋποθέσεων για την ελεγχόμενη απομάκρυνση επικαθήσεων κατά τη διάρκεια της συντήρησης τοιχογραφιών, αλλά και η ελεγχόμενη απομάκρυνση των υπολειμμάτων κατά την αφαίρεση της γέλης και η σύγκριση της νανομαγνητικής γέλης με μια γέλη αναφοράς (RefGEL). Παρακάτω θα αναλυθεί όλη η

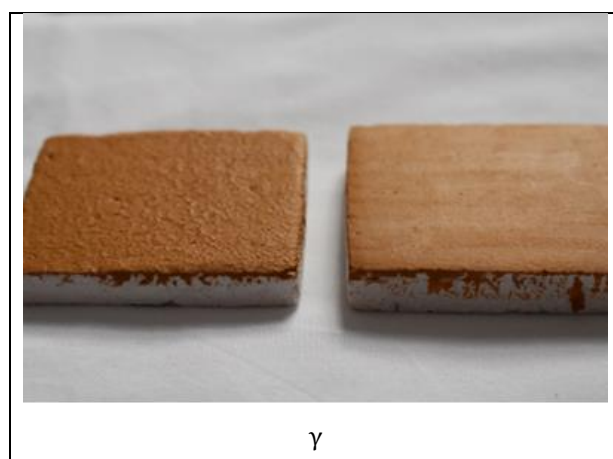
διαδικασία αλλά και οι προσπάθειες που προηγήθηκαν έως ότου να παραχθεί η νανομαγνητική γέλη.

4.2 Κατασκευή δοκιμών

Για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής χρησιμοποιήθηκαν 10 δοκίμια τοιχογραφίας περίπου 5 εκ. ύψος και 5 εκ. πλάτος το κάθε ένα από το εργαστήριο τοιχογραφίας του πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής. Η σύσταση τους είναι μαρμαρόσκονη, ανθρακικό ασβέστιο 1/1 και νερό. Τα δοκίμια στιλβώθηκαν για την εξομάλυνση των επιφανειών με γυαλόχαρτο δύο διαφορετικών κοκκομετριών no. 400, no.120 για την καλύτερη δυνατή επίπεδη επιφάνεια. Στη συνέχεια επιχρίστηκαν με μίγμα χρωστικής για την επικάλυψη τους με τεχνική secco. Η χρωστική αναμείχθηκε με κρόκο αυγού και τοποθετήθηκε με τη χρήση πινέλου στην επιφάνεια των δοκιμών. Η φωτογράφιση των δειγμάτων μετά την επεξεργασία τους πραγματοποιήθηκε με κάμερα NIKON D3400 στο ορατό σε ρύθμιση Auto. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση με την τεχνική χαρακτηρισμού SEM του κονιάματος των δοκιμών βρίσκεται στον πίνακα (xxx).



Εικόνα 4.2.1: Φωτογραφική τεκμηρίωση των δοκιμών μετά την ολοκλήρωση των εργασιών κατασκευής τους με κάμερα Nikon DSLR 3400 (πηγή: προσωπικό αρχείο).



Εικόνα 4.2.2: Φωτογραφική τεκμηρίωση των επιφανειών μετά την τοποθέτηση της χρωστικής στα αριστερά παρατηρείται κακή πρόσφυση στην επιφάνεια ενώ στην δεξιά παρατηρείται καλή πρόσφυση (πηγή: προσωπικό αρχείο).

4.3 Σύνθεση Νανομαγνητικού σπόγγου

Η επιμέλεια της σύνθεσης της νανομαγνητικού σπόγγου πραγματοποιήθηκε από τον καθηγητή κ. Μπογιατζή Σταμάτιο στο οποίο το εργαστήριο πραγματοποιήθηκαν και τα περισσότερα σκέλη της διπλωματικής εργασίας στο τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής. Ενώ η σύνθεση της νανομαγνητικής διασποράς έγινε με την επιμέλεια της κας Μπέλεση Αναπληρώτριας Καθηγήτριας του τμήματος Γραφιστικής και Οπτικής Επικοινωνίας του Πανεπιστημίου δυτικής Αττικής.

Επεξήγηση πειραματικής διαδικασίας

Για τον νανομαγνητικό σπόγγο ακολουθήθηκε μια sol gel διαδικασία για την οποία τα στάδια που ακολουθήθηκαν βασίστηκαν στις χημικές συστάσεις και ιδιότητες του κάθε συστατικού που χρησιμοποιήθηκε ώστε στο σύνολο τους να συντεθεί ο σπόγγος και τα χαρακτηριστικά του να είναι τα επιθυμητά για την χρήση που απαιτείται. Θα εξηγηθεί παρακάτω η επιλογή των πολυμερικών συστατικών και των αντιδραστηρίων αλλά και πως όλα αυτά αλληλεπίδρασαν μεταξύ τους έως την σύνθεση του σπόγγου.

Για την σύνθεση χρησιμοποιήθηκαν τα εξής:

- Ακρυλαμίδιο
- Methylenebis acrylamide
- Νερό HPLC
- Υπερθειικό αμμωνιο
- Μηλεϊνικός ανυδρίτης
- Πολυαιθυλενογλυκόλη
- Νανομαγνητικά σωματίδια

Τα πολυμερή υλικά είναι μια κατηγορία μαλακών υλικών που περιέχουν υδρόφιλα δίκτυα με σταυροδεσμούς με υψηλή ικανότητα διόγκωσης. Η υδρόφιλη φύση των μακρομοριακών αλυσίδων βασίζεται σε πλευρικές υδρόφιλες ενεργές ομάδες. Η διασύνδεση των υδρόφιλων αλυσίδων είναι απαραίτητη για την αποφυγή της διάλυσης του πολυμερούς υλικού. Η δημιουργία ενός διασυνδεδεμένου δικτύου προϋποθέτει το σχηματισμό διαμοριακών και ενδομοριακών γεφυρών, οι οποίες δεν επιτρέπουν στα μόρια του διαλύτη να λύσουν και να ξεδιπλώσουν τα μακρομόρια. Έτσι, ο διαλύτης μπορεί να διεισδύσει μόνο ανάμεσα στα πολυμερή μόρια και να διογκώσει το υλικό. Σε διογκωμένη κατάσταση, το πολυμερές πήκτωμα παρουσιάζει ευθραυστότητα και εμφανείς χαμηλές μηχανικές ιδιότητες. Η χρήση πολυμερικών πηκτωμάτων σχετίζεται άμεσα με τις εγγενείς μηχανικές ιδιότητες της στην διογκωμένη κατάσταση. Ο χαμηλός αριθμός των διαθέσιμων ομάδων τους για τις αντιδράσεις με τις πολυμερικές αλυσίδες, προτρέπει στην χρήση των ανόργανων νανοσωματίδιων για τις τροποποιήσεις με πολλαπλές ομάδες. Μια κατάλληλη τροποποίηση περιλαμβάνει το σχεδιασμό μοριακών αρχιτεκτονικών με μακριές και κοντές διαμοριακές και ενδομοριακές γέφυρες ταυτόχρονα. Η μηχανική καταπόνηση δημιουργεί πρώτα το σπάσιμο των κοντών αλυσίδων για να διαχέει μερικώς την ελαστική ενέργεια, ενώ οι μακριές αλυσίδες αναλαμβάνουν το υπόλοιπο φορτίο όσο η υδρογέλη είναι ακόμα ακέραια (Tanasa 2019).

Το ακρυλαμίδιο είναι ένα από τα βασικά συστατικά στη σύνθεση του σπόγγου. Πρόκειται για μια άοσμη λευκή κρυσταλλική ουσία η οποία όταν θερμαίνεται πολυμερίζεται. Είναι διαλυτό στο νερό, και σε οργανικούς διαλύτες (π.χ. ακετόνη, αιθανόλη) και είναι ένα ευρέως γνωστό συστατικό που χρησιμοποιείται και στη βιομηχανία τροφίμων αλλά και σε βιομηχανίες πετρελαίου λόγω της ικανότητας του να πολυμερίζεται εύκολα σε υγρά με διαφορετικό ιξώδες και να δημιουργεί γέλη (FSA, ACS, FDA¹⁴).

Από τη στιγμή της διάλυσης του ακρυλαμιδίου στο νερό αρχίζει ο πολυμερισμός του, ο οποίος επιταχύνεται καταλυτικά με ελεύθερες ρίζες (ριζικός πολυμερισμός), οι οποίες παρέχονται από ένα υπεροξειδίο ή ένα άλας που περιέχει υπεροξειδικό δεσμό, ως πηγή ριζών συνήθως χρησιμοποιείται το υπερθειικό αμμώνιο (NH₄)₂S₂O₈. Το ακρυλαμίδιο παρέχει μακρές γραμμικές αλυσίδες ομοπολυμερούς με την προσθήκη μικρών αναλογιών N,N'-μεθυλενοδισακρυλαμιδίου (CH₂=CH-CONH-CH₂-NHCO-CH=CH₂), πραγματοποιείται συμπολυμερισμός. Το τελευταίο γεφυρώνει κατά διαστήματα τις αλυσίδες του ακρυλαμιδίου σχηματίζοντας ένα μοριακό πλέγμα και το προκύπτον συμπολυμερές έχει την υφή πήγματος (γέλης). Ανάλογα με τις συγκεντρώσεις ακρυλαμιδίου και N,N'-μεθυλενοδισακρυλαμιδίου, το πήγμα αποκτά πόρους διαφόρων μεγεθών και μπορεί να δράσει σαν "μοριακό κόσκινο". Το μέγεθος του πόρου καθορίζεται από την ολική συγκέντρωση ακρυλαμιδίου T% (T=total, ολική συγκέντρωση ακρυλαμιδίου και N,N'-μεθυλενοδισακρυλαμιδίου) και τη συγκέντρωση C% (C=crosslinker) του N,N'-μεθυλενοδισακρυλαμιδίου, που δρα ως μέσω σύνδεσης (cross-linker) των αλυσίδων ακρυλαμιδίου. Το μέσο μέγεθος πόρου αυξάνει, όσο αυξάνει η T%. Χαρακτηριστική ιδιότητα του ακρυλαμιδίου είναι η εντονότατη υδροφιλικότητά του. Μικρή ποσότητα ακρυλαμιδίου μπορεί να απορροφήσει πολύ μεγαλύτερη ποσότητα ύδατος (200-400 φορές μεγαλύτερη) και να σχηματίσει ένα ημιστερεό πήγμα (Aliyar 2005, Tanasa 2019).

Τα ανόργανα νανοσωματίδια ως διασυνδετήρες διαθέτουν υψηλή ελαστικότητα, ελαστικότητα και ανώτερη σκληρότητα για πολυμερικές νανοσύνθετες υδρογέλες, με πιθανή χρήση σε εφαρμογές μαλακών ιστών. Τα ανόργανα νανοσωματίδια όπως ο μαγνητίτης παρουσιάζουν υψηλή δυνατότητα τροποποίησης με λειτουργικές ομάδες, λόγω της παρουσίας υδροξυλομάδων. Παρουσιάζουν εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες λόγω της παρουσίας και των δύο ειδών σιδήρου. Επιπλέον, ο μαγνητίτης έχει χρησιμοποιηθεί με μεγάλη επιτυχία για διάφορες βιοϊατρικές εφαρμογές (Tanasa 2019).

Το διάλυμα των πρωτεϊνών αναμιγνύεται με τον ανιονικό απορρυπαντικό δωδεκυλοθειικό νάτριο, CH₃[CH₂]₁₁OSO₃-Na⁺, η Sodium Lauryl Sulfate (SLS). Το SLS αποδιατάσσει τα μόρια των πρωτεϊνών και τους προσδίδει αρνητικό φορτίο ανάλογο του μήκους τους. Επι της ουσίας καταργεί τις συνδέσεις μεταξύ λιπόφιλων περιοχών των πρωτεϊνών και δημιουργεί ένα αρνητικά φορτισμένο εξωτερικό κάλυμα γύρω από την πολυπεπτιδική αλυσίδα που αποτρέπει την επαναδιάταξη του μορίου τους. Χωρίς SLS, η ηλεκτροφορητική ευκινησία των πρωτεϊνών δεν θα ήταν απλή συνάρτηση του μοριακού βάρους τους, αλλά θα εμπλέκονταν παράγοντες όπως το ισοηλεκτρικό σημείο τους και η διαμόρφωση του μορίου τους στον χώρο (Βαλαβανίδης 2009, Aliyar 2005). Το SLS συνδέεται με τις πρωτεΐνες σε αναλογία μαζών SLS/πρωτεΐνη και ουσιαστικά τις ξεδιπλώνει.

4.3.1 Σύνθεση MA-PEG-MA (μηλεϊνικό παράγωγο PEG)

Η χημική σύνθεση του σπόγγου αποτελείται από την σύνθεση επιμέρους συστατικών και αντιδραστηρίων μέχρι την τελική παρασκευή. Η πρώτη σύνθεση που

πραγματοποιήθηκε ήταν το μηλεϊνικό παράγωγο της πολυαιθυλενογλυκόλης. Για την σύνθεση πραγματοποιήθηκαν αρκετές απόπειρες με συνεχή παρακολούθηση απο την τεχνική χαρακτηρισμού FTIR, έως την επιθυμητή σύνθεση. Στόχος ήταν να πραγματοποιηθεί πλήρη αντίδραση των αντιδρώντων και να δημιουργηθεί εστερικός δεσμός που απαντάται στις κορυφές $\pm 1780, 1732, 1849$ -cm. Παρακάτω αναφέρεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στο διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για την τελική σύνθεση του σπόγγου.

Μηλεϊνικός ανυδρίτης

Ο μηλεϊνικός ανυδρίτης είναι μια οργανική ένωση όπου στην καθαρή του κατάσταση είναι άχρωμο ή άσπρο στερεό. Η μορφή του διαφέρει και παίρνει συνήθως μορφή κρυσταλλικών βελονών, νιφάδων, σβώλων, ράβδων, σβώλων ή μαζών. Ανήκει στην ομάδα των φουρανίων και χαρακτηρίζεται ως κυκλικός δικαρβοξυλικός ανυδρίτης που είναι ο κυκλικός ανυδρίτης του μηλεϊνικού οξέος. Το μηλεϊνικό οξύ παράγεται από την καταλυτική ετερογενή οξειδωση των ατμών του βενζολίου η ενός υδρογονάνθρακα (βουτάνιο) και σε συνδυασμό με άλλες αρωματικές ενώσεις, με υδρόλυση και σε εστέρες με αλκοολική $\text{cis-HOOC-CH=CH-COOH}$ με τις αλκοόλες παράγει ημι-εστέρες, π.χ., $\text{cis-HOOC-CH=CH-COOCH}_3$ ενώ το σημείο τήξης τους επιτρέπει την ευκολότερη και ευρεία χρήση τους στους 113°F . (Horie 2010, Timothy 2000, Jung 2003).

Πολυαιθυλενική γλυκόλη (PEG)

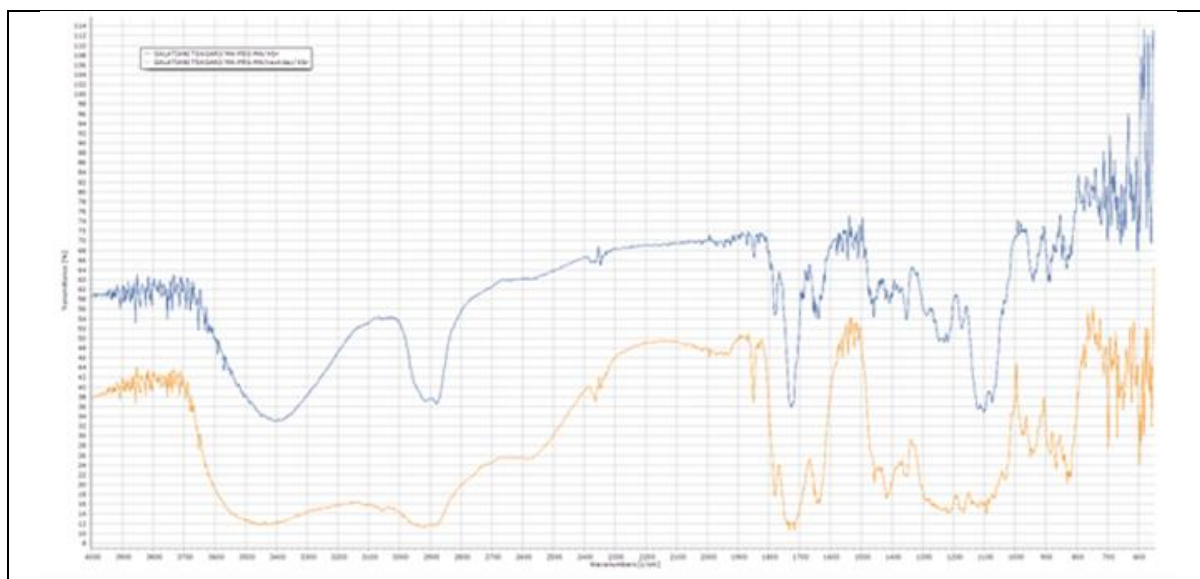
Ο χημικός τύπος της πολυαιθυλενογλυκόλης είναι $(\text{O-CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-OH}$ είναι ένας ευέλικτος πολυαιθέρας και ανήκει στην κατηγορία των πολυμερικών επιφανειοδραστικών, το μέγεθος των πόρων και οι μηχανικές ιδιότητες της βοηθούν σημαντικά την σύνθεση των νανομαγνητικών υλικών βελτιώνοντας τις επιφανειακές του ιδιότητες λειτουργώντας ως σταθεροποιητές. Οι πολυαιθυλενογλυκόλες έχουν υψηλή διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες όπως αιθανόλη, ακετόνη, βενζόλιο και διχλωρομεθάνιο και οι ακραίες ομάδες τους είναι εύκολο να τροποποιηθούν χημικά, καθώς είναι διαλυτές και στο νερό και εμφανίζουν χαμηλή εγγενή τοξικότητα. Οι υψηλές συγκεντρώσεις της πολυαιθυλενογλυκόλης αποδυναμώνουν τη στερεά μήτρα που έρχονται σε επαφή ενώ μικρή συγκέντρωση της προκαλεί ενίσχυση της. Η δημιουργία πολυαιθυλενογλυκόλης διαφορετικού μοριακού βάρους βασίζεται στην κατασκευή της με αλυσίδες διαφορετικού μήκους. Τα μεγαλύτερα μόρια της έχουν μεγαλύτερο αριθμό επαναλήψεων της δομής τους σε σύγκριση με μικρότερα (Zarrintaj 2020, Akhtar 2018).

Διαδικασία σύνθεσης μηλεϊνικού παραγώγου πολυαιθυλενογλυκόλης.

Για την σύνθεση ελήφθησαν από την Sigma Aldrich και χρησιμοποιήθηκαν όπως ελήφθησαν. Σε δοχείο με πώμα 250ml τοποθετήθηκαν 150ml χλωροφορμίου και απαιρώθηκε ο διαλύτης για 15 λεπτά με έντονη συνεχή ροή. Σε συνέχεια σε ζυγό ακριβείας ζυγίζονται 19,6 gr MA σε στερεά κατάσταση και τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml και αντίστοιχα 20 gr PEG σε υγρή μορφή και τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml. Το χλωροφόρμιο μοιράζεται ισόποσα και στα δύο ποτήρια ζέσεως με σκοπό της ομογενοποίηση των συστατικών πριν γίνει η τελική ανάμειξη. Μετά την ανάμειξη τοποθετούνται και πάλι στο δοχείο με το πώμα και στο εσωτερικό προστίθεται και ένας μαγνήτης ανάδευσης, το δοχείο τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα για 24 ώρες με συνεχή ήπια διαβίβαση αζώτου σε θερμοκρασία 340 C στο

σκοτάδι με μια αυτοσχέδια κατασκευή όπως φαίνεται παρακάτω στις φωτογραφίες (Εικόνα 3.4.1.2) για την αποφυγή φωτοοξείδωσης του διαλύματος.

Μετά από 24 ώρες αφαιρέθηκε το δοχείο από τον μαγνητικό αναδευτήρα το ιζώδες του είναι υψηλό και η εμφάνιση του διαυγής όπως επίσης η ποσότητα μειώθηκε σε λιγότερο απ' το μισό της αρχικής ποσότητας του καθώς εξατμίστηκε ο διαλύτης. Για τον έλεγχο της διαδικασίας πραγματοποιήθηκε λήψη ενός φάσματος kbr (φάσμα αναφοράς) για τον έλεγχο της υγρασίας της παστίλιας. Σε συνέχεια χρησιμοποιήθηκε η παστίλια με δείγμα απο διάλυμα για την εξέταση του με την τεχνική χαρακτηρισμού FTIR, το φάσμα που πάρθηκε έδειξε πως η αντίδραση εξελίχθηκε με την παρουσία αντιδρώντων να βρίσκονται σε χαμηλότερο ποσοστό και σε υψηλότερο εκείνο των προϊόντων απαντώντας στις κορυφές 1780,1732,1849-cm όπου διακρίνεται ο εστερικός δεσμός.



Εικόνα 4.3.1.1: Φάσματα της σύνθεσης του μηλεϊνικού παραγώγου της πολυαιθυλενογλυκόλης, οι κορυφές στα 1780,1732,1849-cm όπου διακρίνεται ο εστερικός δεσμός.



Εικόνα 4.3.1.2: Αυτοσχέδιες κατασκευές για απαέρωση δύο δοχείων και προστασία από το φως. (πηγή: προσωπικό αρχείο)

4.3.2 Παρασκευή υδατικής νανομαγνητικής διασποράς NMΣ 1%w/w

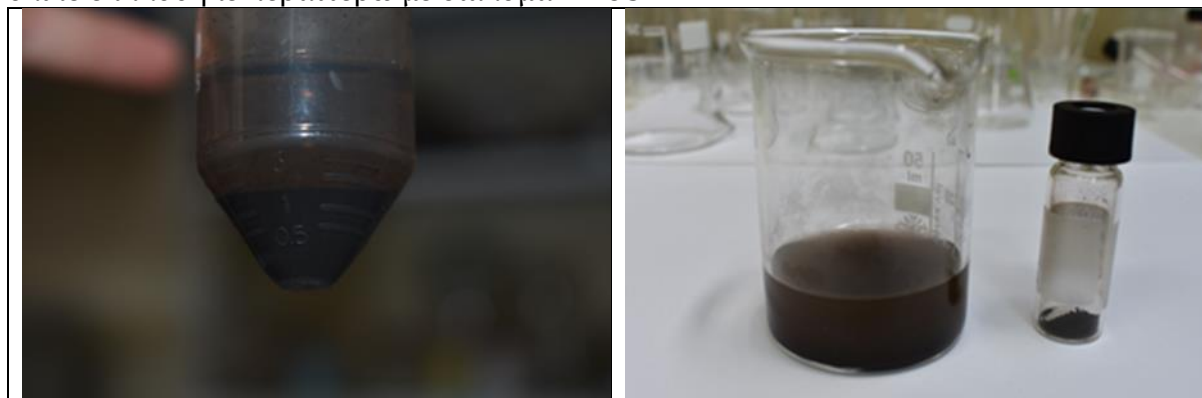
Η παρασκευή της νανομαγνητικής διασποράς που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Χημείας και Υλικών του Τμήματος Γραφιστικής και Οπτικής Επικοινωνίας του ΠαΔΑ με την

καθηγήτρια κα Μπέλεση Βασιλική Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του τμήματος Γραφιστικής και Οπτικής Επικοινωνίας του Πανεπιστημίου δυτικής Αττικής.

Παρόλο που για την καλύτερη ανταπόκριση των νανομαγνητικών υλικών συνήθως επικαλύπτονται με υδρόφιλα πολυμερή ώστε να σταθεροποιούνται αλλά και να διασπείρονται καλύτερα στην προκειμένη πειραματική διαδικασία δεν επικαλύφθηκαν τα νανομαγνητικά σωματίδια με κάποιο πολυμερές (Akhtar 2018, Belessi 2008).

Παρασκευή μαγνητικών νανοσωματιδίων

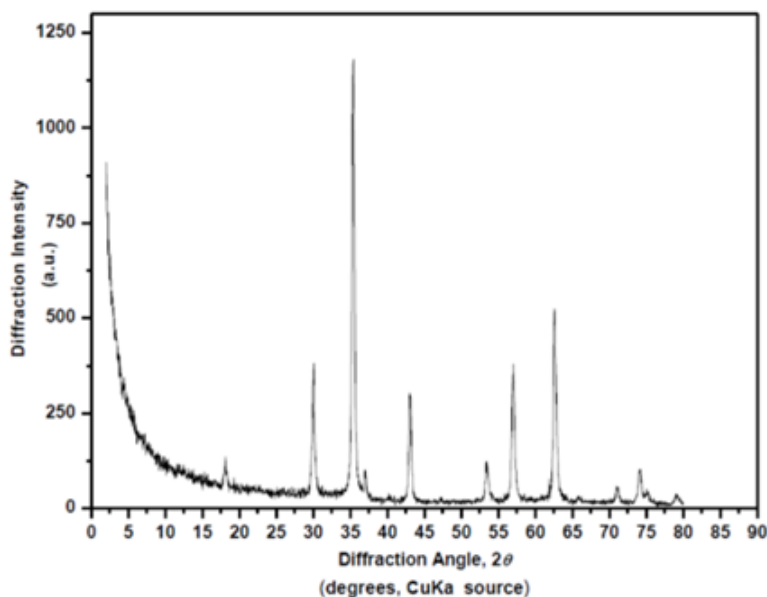
Η παρασκευή των μαγνητικών νανοσωματιδίων έλαβε χώρα με τη μέθοδο που περιγράφεται στην εργασία (Belessi 2008). Συγκεκριμένα, σε ένα διάλυμα $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4.1 g/100 mL απιονισμένου νερού) προστέθηκε σταδιακά διάλυμα KOH (2.28 g/60 mL απιονισμένου νερού) υπό ανάδευση. Στη συνέχεια, προστέθηκε στάγδην διάλυμα $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.47 g/40 ml απιονισμένου νερού) και αφέθηκε υπό ανάδευση σε 60 °C επί 1 h. Στη συνέχεια αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Το υπερκείμενο υγρό απορρίφθηκε και συλλέχθηκε το ίζημα το οποίο εκπλύθηκε 3 φορές με απιονισμένο νερό (50 ml/έκπλυση). Στη συνέχεια, το μαγνητικό υλικό εκπλύθηκε περαιτέρω με διάλυμα HNO_3 2M.



Εικόνα 4.3.2.1: Νανομαγνητική διασπορά και νανομαγνητικά σωματίδια (πηγή: προσωπικό αρχείο).

Χαρακτηρισμός μαγνητικών νανοσωματιδίων

Ο δομικός χαρακτηρισμός των υλικών πραγματοποιήθηκε με χρήση της τεχνικής περίθλασης ακτίνων-X (XRD) σε περιθλασίμετρο D-500 Siemens (Cu K α , $\lambda = 1.54\text{\AA}$). Επιπλέον χαρακτηρισμοί μπορούν να ληφθούν από προγενέστερη εργασία (Belessi 2008). Το διάγραμμα XRD του μαγνητικού υλικού απεικονίζεται στην Εικόνα 5.3.2 και είναι σε συμφωνία με ληφθέντα αποτελέσματα προϋπάρχουσας ερευνητικής εργασίας (Belessi 2008). Από την τεχνική περίθλασης ακτίνων-X δεν απορρέει αν το υλικό είναι $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ή Fe_3O_4 παρά μόνο από την τεχνική Mossbauer.



Εικόνα 4.3.2.2: Διάγραμμα ακτινών-X του παρασκευασθέντος μαγνητικού υλικού (Μπέλεση 2008).

Αποξίνηση νανομαγνητικής διασποράς Fe_3O_4

Μετά την ολοκλήρωση της σύνθεσης της νανομαγνητικής διασποράς το pH βρισκόταν στο 0-1 μετά τον έλεγχο με πεχαμετρική ταινία. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (εφαρμογές που πραγματοποιήθηκαν) το pH της νανομαγνητικής διασποράς πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 2 και 3. Ακολούθησε διαδικασία αποξίνησης της διασποράς με έκπλυση της με απιονισμένο νερό. Πιο συγκεκριμένα στην φιάλη φυγοκέντρησης όπου φυλάχθηκε αρχικά τοποθετήθηκαν ml απιονισμένου νερού και έπειτα ανακινήθηκε το διάλυμα, σε συνέχεια τοποθετημένη σε ένα σταθερό σημείο (μέσα σε ποτήρι ζέσεως) αφέθηκε για μερικά λεπτά μέχρι να καθιζάνουν τα σωματίδια και με μια πιπέτα απομακρύνθηκε το υπερκείμενο. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για τρεις φορές, έπειτα με πεχαμετρική ταινία επαναλήφθηκε η μέτρηση και πλέον το pH βρισκόταν ανάμεσα στο 2-3. Από την διασπορά αφαιρέθηκε το νερό και παρέμεινε για χρήση το ίζημα που θα χρησιμοποιηθεί στη σύνθεση του σπόγγου που θα αναλυθεί παρακάτω.

4.3.3 Σύνθεση του νανομαγνητικού σπόγγου.

Για τη σύνθεση του νανομαγνητικού σπόγγου ακολουθήθηκε η διαδικασία sol gel, είναι μια εξαιρετική οδός για τη σύνθεση NPs και αποτελείται από την παρασκευή ενός διαλύματος και τη διαδοχική ζελατινοποίηση του καθώς απομακρύνεται ο διαλύτης. Η διαδικασία sol-gel επι της ουσίας είναι η χημική μετατροπή ενός συστήματος από ένα υγρό «sol» (κυρίως ένα κολλοειδές εναιώρημα σωματιδίων) σε μια ζελατινώδη δικτυακή φάση «gel» με επακόλουθη μετεπεξεργασία και μετάβαση σε στερεό υλικό.

Αυτή η διαδικασία κολλοειδούς γέλης είναι καλά προσαρμοσμένη για τη σύνθεση των μαγνητικών νανοσωματιδίων του Fe_3O_4 . Αυτά τα μεταλλικά οξείδια δρουν ως πρόδρομες ουσίες για να σχηματίσουν σωματίδια οξειδίου που αλληλοεπιδρούν μέσω των δυνάμεων van der Waals ή του δεσμού H, διασκορπισμένα σε ένα «sol» διάλυμα που «πηκτοποιείται» με την εξάτμιση του διαλύτη ή με άλλες χημικές αντιδράσεις. Στο σύστημα sol gel, η μαγνητική διάταξη επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη διασπορά, τις

φάσεις που σχηματίζονται, το κλάσμα όγκου και την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων (Acidereli 2021). Παρακάτω θα αναλυθεί η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του μαγνητικού σπόγγου μέσω της διαδικασίας sol gel.

Σύνθεση σπόγγου αναφοράς Ref Gel

- Ακρυλαμίδιο
- Methylenebis acrylamide
- Νερό HPLC⁸
- Υπερθεϊκό αμμωνιο
- MA-PEG-MA

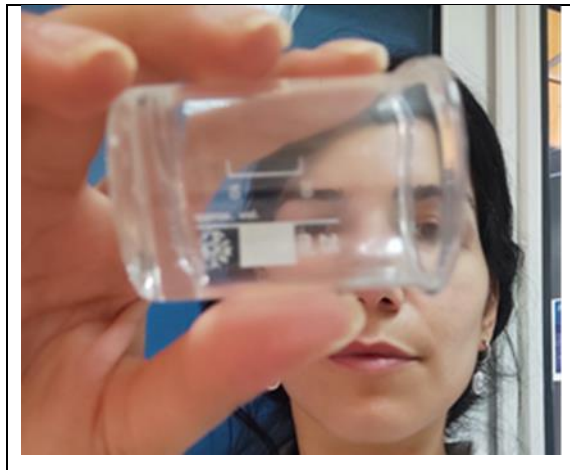
Η πρώτη σύνθεση που πραγματοποιήθηκε ήταν αυτή του σπόγγου αναφοράς χωρίς ναομαγνητική διασπορά στο εσωτερικό της τρισδιάστατης δομής της γέλης. Η μεθοδολογία δεν διαφέρει από αυτή που ακολουθήθηκε για την σύνθεση του ναομαγνητικού σπόγγου. Τα παραπάνω χρησιμοποιήθηκαν όπως ελήφθησαν από Sigma Aldrich, πριν την έναρξη των διαδικασιών πραγματοποιήθηκε σχολαστικός έλεγχος και καθαρισμός των σκευών και των αντικειμένων που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση.

Σε ογκομετρικό κύλινδρο τοποθετούνται 15 ml νερό HPLC, σε ζυγό ακριβείας τοποθετούνται τρυβλία όπου ζυγίζονται 0,75 gr ακρυλαμίδιου, 0,06 gr methylenebis acrylamide, και 0,01 gr υπερθεϊκό αμμώνιο. Σε ποτήρι ζέσεως 50 ml τοποθετούνται τα δύο ακρυλαμίδια και τα 15 ml νερού και αναδεύονται στο μαγνητικό αναδευτήρα καθώς απαερώνονται με έντονη διαβίβαση αζώτου για 10 λεπτά. Στη συνέχεια σε ποτήρι ζέσεως 50 ml ζυγίζονται 20 gr και τοποθετείται στο διάλυμα των ακρυλαμιδίων που αναδεύεται και συνεχίζεται η ανάδευση για μερικά λεπτά ακόμη, τέλος προστίθενται και το υπερθεϊκό αμμώνιο καθώς αναδεύεται. Μετά από μερικά λεπτά η ανάδευση σταματάει και το ποτήρι καλύπτεται με parafin tape αεροστεγώς και αφήνεται για 4 ώρες σε θερμοκρασία 42° C καλυπτόμενο με ένα σκουρόχρωμο πανί για την αποφυγή της φωτο οξειδωσης.

Μετά το πέρας των 4 ωρών η εξάτμιση του διαλύτη δεν είχε ολοκληρωθεί και συνεχίστηκε να θερμαίνεται για επιπλέον 2 ώρες σε θερμοκρασία 42° C, όπου δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή της κατάστασης του διαλύματος, προστίθεται ακόμα 0,01 gr υπερθεϊού αμμωνίου καθώς η λειτουργία του στην γέλη είναι αυτή του εκκινητή, και αναδεύεται για μερικά λεπτά πάντα με συνεχή διαβίβαση αζώτου και αφήνεται το διάλυμα για αρκετές ώρες στο ψυγείο. Ώρες μετά αφαιρέθηκε από το ψυγείο και καθώς δεν παρατηρήθηκε καμιά αλλαγή στο διάλυμα τοποθετήθηκε και πάλι σε θερμοκρασία 42o C για περίπου 30 λεπτά ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης, πράγματι όταν μετά από 30 λεπτά αφαιρέθηκε απ' την θερμότητα το ποτήρι ζέσεως με το διάλυμα παρατηρήθηκε εξάτμιση του διαλύτη και σχηματισμός γέλης όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα.

Η εμφάνιση της διαυγής και με δυνατότητα να τεμαχιστεί και να φορτωθεί με μικρογαλάκτωμα. Η όχι τόσο rigid μορφή της επιτρέπει κατά την τοποθέτηση της στην επιφάνεια της τοιχογραφίας να εφαρμόσει στο ανάγλυφο της επιφάνειας δίνοντας ενδεχομένως καλύτερα αποτελέσματα, δεν χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω ο σπόγγος αναφοράς σε κάποια δοκιμαστική διαδικασία στα δοκίμια.

⁸ Φιλτραρισμένο νερό για αναλυτικούς και προπαρασκευαστικούς διαχωρισμούς.



Εικόνα 4.3.3.1: Σπόγγος αναφοράς (RefGel) μέσα στο ποτήρι ζέσεως σε κάθετη κλίση.
(πηγή: προσωπικό αρχείο)

Σύνθεση νανομαγνητικού σπόγγου.

Πειραματικό Μέρος

- MA-PEG-MA
- Ακρυλαμίδιο
- Methylenebis acrylamide
- Νερό HPLC
- Υπερθειικό αμμωνιο
- Χλωροφόρμιο

Για τον καλύτερο έλεγχο της διαδικασίας πραγματοποιήθηκε σχολαστικός καθαρισμός όλων των σκευών και εργαλείων που θα χρειαστούν για την σύνθεση του διαλύματος, καθαρισμός του πάγκου εργασίας και των οργάνων. Ζύγιση των παραπάνω αντιδραστηρίων σε ζυγό ακριβείας. Η προσπάθεια σύνθεσης του νανομαγνητικού σπόγγου πραγματοποιήθηκε μετά την επιτυχή σύνθεση του σπόγγου αναφοράς (RefGel) που προαναφέρθηκε. Για την παρούσα πειραματική διαδικασία ακολουθήθηκε ομοίως η πορεία της προηγούμενης πειραματικής σύνθεσης με μόνη διαφορά την προσθήκη νανομαγνητικής διασποράς. Τα παραπάνω χρησιμοποιήθηκαν όπως ελήφθησαν από Sigma Aldrich και η ζύγιση τους πραγματοποιήθηκε σε ζυγό ακριβείας.

Για τη σύνθεση του νανομαγνητικού σπόγγου πραγματοποιήθηκαν αρκετές απόπειρες που όμως δεν είχαν το επιθυμητό αποτέλεσμα, η δυνατότητα να συγκρατηθεί κατά τη διάρκεια της διαδικασίας η μαγνήτιση στο τελικό προϊόν αλλά και να μπορέσουν να χωροθετηθούν σωστά τα νανοσωματίδια στο τρισδιάστατο πλέγμα της γέλης, δημιούργησε πολλά ερωτήματα σχετικά με το σημείο όπου οι ιδιότητες των υλικών μεταβάλλονται. Στην παρακάτω σύνθεση χρησιμοποιήθηκε νανομαγνητική σκόνη όπου έδειξε να ανταποκρίνεται καλύτερα στο εσωτερικό της γέλης σε σχέση με την νανομαγνητική διασπορά Fe_3O_4 όπου μετά απο φυγοκέντριση για να συλλεχθεί το υπερκείμενο για χρήση παρατηρούνταν ίζημα. Στη προσπάθεια χωροθέτησης των νανοσωματιδίων εντός του πλέγματος της γέλης το διάλυμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για αρκετά λεπτά κάτι που φαίνεται πως αποδυνάμωσε τις ιδιότητες του στην τελική ανάμειξη. Ο λόγος που επιλέγεται το λουτρό υπερήχων είναι ότι οι κρύσταλλοι της

δομής του μαγνητητικού υλικού πρέπει να διασπαστούν και να χωροθετηθούν εντός του πολυμερικού διαλύματος, αυτό επιτυγχάνεται με την διαβίβαση ενέργειας μέσω της δόνησης που παρέχεται απ' το λουτρό υπερήχων, για την αποφυγή αυτού στο λουτρό υπερήχων τοποθετήθηκε το διάλυμα αφού είχε ολοκληρωθεί η σύνθεση πράγμα που έδειξε πως είχε καλύτερα αποτελέσματα όπως περιγράφεται και παρακάτω στη πειραματική διαδικασία.

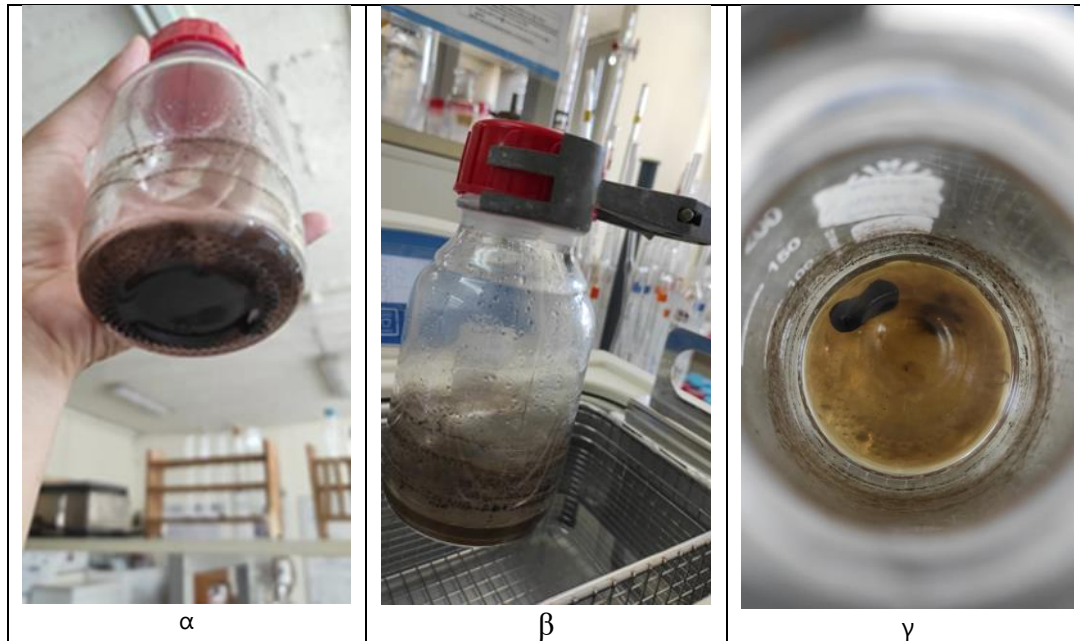
Για τη σύνθεση πραγματοποιείται απλή ανάμειξη των συστατικών και του MA-PEG-MA που είχε συντεθεί σε προηγούμενη φάση της πειραματικής διαδικασίας. Σε ένα ποτήρι ζέσεως των 20 ml ζυγίζονται 0,5 g νανομαγνητικής σκόνης με WAPX 248 mg, $MHNO_3$ 239 mg. Σε άλλο ποτήρι ζέσεως των 20 ml προσθέτονται διαδοχικά με τη σειρά που αναφέρονται 20 g MA-PEG-MA, 0,75g ακρυλαμιδίου και τα 0,06 NN' methylenebis acrylamide, έπειτα τα 10 ml νερού HPLC, τέλος τα 0,0010 gr απ' το ammonium persulfate και μετά την διάλυση των στερεών συστατικών στο νερό τοποθετήθηκε και η νανομαγνητική σκόνη Fe_3O_4 0.5 gr. Το διάλυμα τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για μερικά λεπτά.

Η γέλη οπτικά φαίνεται να έχει δύο φάσης όπου μακροσκοπικά αυτό είναι ορατό με την χρωματική διαφορά που υπάρχει στο εσωτερικό της γέλης, ένα τμήμα της διαθέτει μια σκουρόχρωμη φάση που οφείλεται στη μεγαλύτερη συγκέντρωση νανομαγνητικού υλικού και η δεύτερη σε μια διαυγή φάση με μια πολύ ανοιχτόχρωμη φάση που όμως και μακροσκοπικά φαίνεται να περιέχει νανομαγνητικό υλικό σε μικρότερη ποσότητα. Πιθανόν αυτή η διαφορά να οφείλεται στο γεγονός ότι δεν υπέστη κατεργασία με υπερήχους πριν από την τελική ανάμειξη του με την υπόλοιπη γέλη, καθώς συντέθηκε όλη η γέλη ταυτόχρονα.

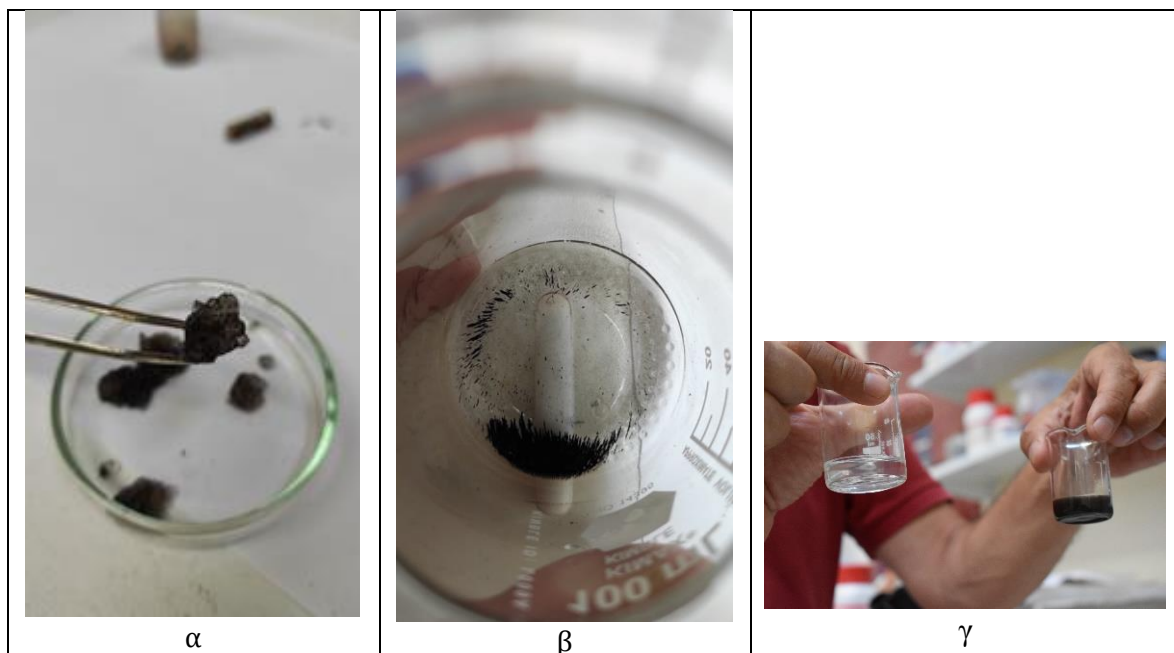
Οι μαγνητικές ιδιότητες της γέλης φαίνεται πως δεν επηρεάστηκαν από την θερμότητα είτε απ την ανάμειξη τους με τα πολυμερικά υλικά καθώς σε έλεγχο που πραγματοποιήθηκε με εξωτερικό μαγνήτη οι αντιδράσεις της γέλης είναι οι επιθυμητές.



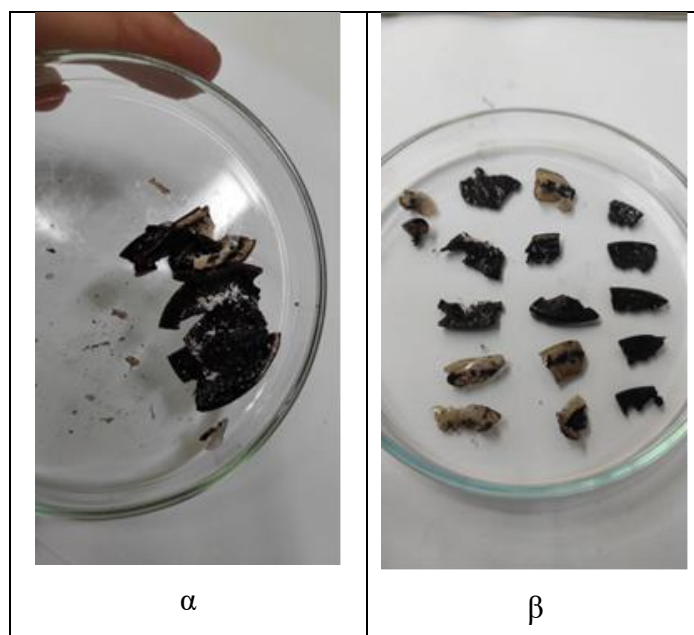
Εικόνα 4.3.3.2: Πρώτη απόπειρα σύνθεσης νανομαγνητικού σπόγγου. (πηγή: προσωπικό αρχείο)



Εικόνα 4.3.3.3: Στις εικόνες (α,β) παρατηρείται η προσπάθεια σύνθεσης της νανομαγνητικής γέλης στο λουτρό υπερήχων (β), και στην εικόνα (γ) παρατηρείται το εσωτερικό του δοχείου όπου φαίνεται πως ο εξωτερικός μαγνήτης ανάδευσης έχει συσσωρεύσει το περισσότερο



Εικόνα 4.3.3.4: (α) νανομαγνητική γέλη με αδυναμία στη μαγνήτηση, (β) έλεγχος μαγνήτησης της νανομαγνητικής σκόνης με εξωτερικό μαγνήτη, (γ) ανάμειξη διαλυμάτων (πηγή: προσωπικό αρχείο)



Εικόνα 4.3.3.5: (α, β) Νανομαγνητικός σπόγγος τεμαχισμένος πριν τον εμποτισμό του στο μικρογαλάκτωμα (πηγή: προσωπικό αρχείο)

4.3.4 Σύνθεση και φόρτωση νανομαγνητικού σπόγγου με μικρογαλάκτωμα (o/w).

Μετά την ολοκλήρωση της σύνθεσης του νανομαγνητικού σπόγγου σειρά έχει η σύνθεση του μικρογαλακτώματος (o/w) με το οποίο θα φορτωθεί ο νανομαγνητικός σπόγγος και θα αποτελεί φορέας διαλυτών και τασιενεργού για την απομάκρυνση των επικαλυπτικών ακρυλικών ρητινών και του άνθρακα από την επιφάνεια των δοκιμίων της τοιχογραφίας. Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε μικρογαλάκτωμα (o/w) είναι διότι είναι υδρόφιλα και έχουν τη δυνατότητα να αναπτύξουν μια μεγάλη επιφάνεια ανταλλαγής αλληλεπιδράσεων με ρυπογόνα υλικά διευκολύνοντας την διόγκωση και απομάκρυνση τους.

Τα μικρογαλακτώματα o/w έχουν αποδειχθεί μια έγκυρη εναλλακτική λύση στα μείγματα διαλυτών για την αφαίρεση παλαιωμένων συγκολλητικών, βερνικιών, χρώματος και άλλων ανεπιθύμητων υλικών από την επιφάνεια των τεχνουργημάτων (Visintin 2005). Για την σύνθεση αυτή χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω όπως ελήφθησαν από Sigma Aldrich. Το μέγεθος των σταγονιδίων είναι μία από τις θεμελιώδεις διαφορές μεταξύ "γαλακτωμάτων" και "μικρογαλακτωμάτων". Στα τυπικά γαλακτώματα, η διάμετρος των σταγονιδίων κυμαίνεται από 200 nm έως λίγα μικρά (Estoe 2005), ενώ τα μικρογαλακτώματα εμφανίζουν σταγονίδια 5-150 nm. Η μειωμένη διάσταση σταγονιδίων εξηγεί δύο σημαντικά χαρακτηριστικά των μικρογαλακτωμάτων: (i) τα μικρογαλακτώματα είναι οπτικά διαφανή λόγω του μεγέθους των μικκυλίων. (ii) τα νανοσταγονίδια αναπτύσσουν μια τεράστια επιφάνεια ανταλλαγής.

Κατά συνέπεια, η καθαριστική αποτελεσματικότητα των μικρογαλακτωμάτων ενισχύεται κινητικά σε σχέση με τα τυπικά γαλακτώματα. Πιο συγκεκριμένα, ένα μικρογαλάκτωμα ορίζεται ως «ένα σύστημα νερού, λαδιού και αμφίφιλου, το οποίο είναι ένα ενιαίο οπτικά ισότροπο και θερμοδυναμικά σταθερό υγρό διάλυμα» (Danielsson

1981). Ομοίως με τα γαλακτώματα, εάν η διεσπαρμένη φάση είναι λάδι και η συνεχής φάση είναι νερό, τα μικρογαλακτώματα ορίζονται λάδι σε νερό (o/w) (Carretti 2005).

Πειραματικό Μέρος Σύνθεσης μικρογαλακτώματος (o/w)

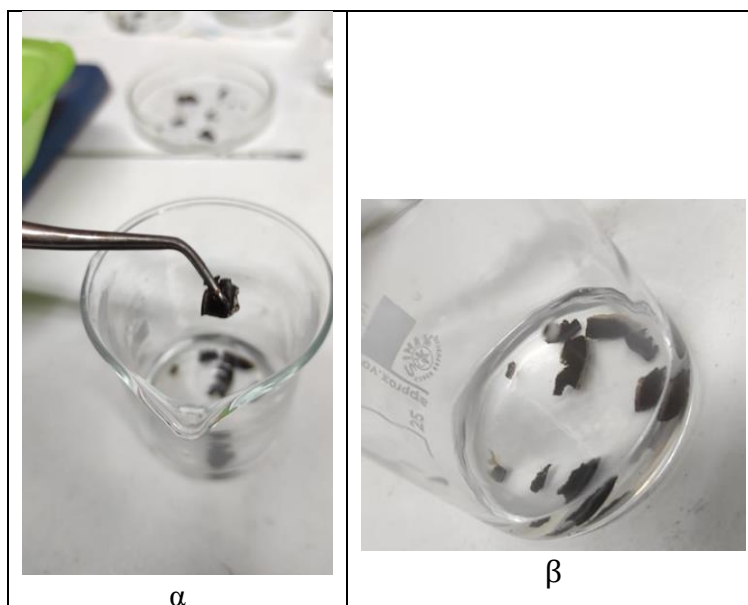
- 3 σταγόνες 1-pentanol
- 1,3 gr p-xylene
- 50 ml H₂O
- 4,8 gr Sodium Lauryl Sulfate (SLS)

Σύνθεση μικρογαλακτώματος (o/w)

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι απλή ανάμειξη των συστατικών σε ένα ποτήρι ζέσεως των 100 ml ογκομετρήθηκαν 50 ml νερό και προστέθηκαν 4,8 gr απο το τασιενεργό sodium lauryl sulfate. Τα τασιενεργά αυξάνουν την ικανότητα διαβροχής για να βελτιώσουν την επαφή με την επιφάνεια και να απομακρύνουν τη επιφανειακή επικάλυψη μέσω σχηματισμού μικκυλίου (Natali 2011), αναμείχθηκαν με την βοήθεια μιας γυάλινης ράβδου ανάμειξης και μετά την ομογενοποίηση τους προστέθηκε 1,3 gr p-xylene. Σε συνέχεια της ομογενοποίησης τους προστέθηκαν 3 σταγόνες 1-pentanol στο διάλυμα που μέχρι πρότινος είχε λευκή και θολή εμφάνιση και μετά την προσθήκη της πεντανόλης απέκτησε διαυγές όψη παρόμοια με αυτή του νερού.

Φόρτωση νανομαγνητικού σπόγγου με το γαλάκτωμα (o/w)

Ο νανομαγνητικός σπόγγος που φυλασσόταν σε ένα τρυβλίο αεροστεγώς κλειστό για να μην χάνει την υγρασία του, τεμαχίστηκε σε μικρά ίσα κομμάτια με νυστέρι και τοποθετήθηκε αυτούσιο στο εσωτερικό του ποτηριού ζέσεως όπου βρισκόταν το μικρογαλάκτωμα, αφέθηκε για χρονικά διαστήματα 5, 10, 15 λεπτών και έπειτα μια μεταλλική λαβίδα πραγματοποιήθηκε η απομάκρυνση τους από το ποτήρι και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στα δείγματα τοιχογραφίας, μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας οι νανομαγνητικές γέλες τοποθετήθηκαν σε νέο τρυβλίο, δεν ακολουθήθηκε κάποια διαδικασία ξήρανσής η έκπλυσης των νανομαγνητικών γελών όπως αναφέρεται ότι πραγματοποιείται στην εφαρμογή του Bonnini και Baglioni λόγω περιορισμένου χρόνου.



Εικόνα 4.3.4.1: (α) τοποθέτηση νανομαγνητικών γελών στο ποτήρι ζέσεως με το μικρογαλάκτωμα, (β) νανομαγνητικές γέλες τεμαχισμένες και τοποθετημένες για εμποτισμό στο γαλάκτωμα (πηγή: προσωπικό αρχείο).

4.3.5 Τοποθέτηση νανομαγνητικού σπόγγου φορτωμένο με μικρογαλάκτωμα (o/w) στα δοκίμια τοιχογραφίας.

Μετά την ολοκλήρωση του πειραματικού μέρους σειρά έχει η τοποθέτηση και αξιολόγηση των δυνατοτήτων της νανομαγνητικής γέλης στα δοκίμια της τοιχογραφίας που κατασκευάστηκαν και επικαλύφθηκαν με ακρυλικές ρητίνες και με άνθρακα. Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν είναι 6 όλα επιχρισμένα με την ίδια χρωστική ουσία εκ των οποίων 2 δοκίμια επικαλυμμένα κατά το ήμισυ με ακρυλική ρητίνη paraloid B72 σε ακετόνη, 2 δοκίμια επικαλυμμένα με ακρυλική ρητίνη paraloid B72 σε ακετόνη και ως τελικό επιφανειακό στρώμα ενεργό άνθρακα στο ένα και lamp black (άνθρακας) στο άλλο, και τέλος 2 δοκίμια επικαλυμμένα σε όλη της επιφάνεια τους με ακρυλική ρητίνη paraloid B72 σε ακετόνη το ένα δοκίμιο με αρκετά καλή πρόσφυση της χρωματικής επιφάνειας στο υπόστρωμα ενώ το άλλο όχι. Παρακάτω θα αναλυθούν τα τρία δοκιμαστικά σημεία που χρησιμοποιήθηκαν απ' το κάθε δοκίμιο για να εξεταστεί σε τρία διαφορετικά σημεία του δοκιμίου η ανταπόκριση και η ικανότητα της νανομαγνητικής γέλης για την αφαίρεση των επικαλυπτικών και του άνθρακα.



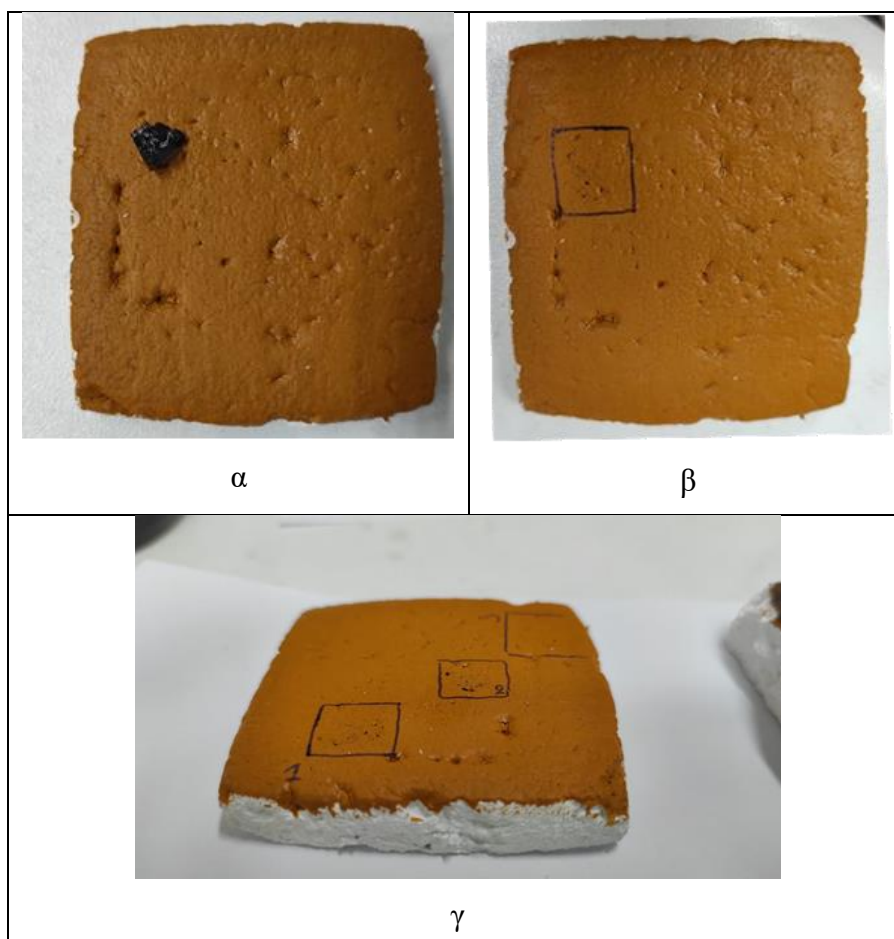
Εικόνα 4.3.5.1: Τα δοκίμια τοιχογραφίας που χρησιμοποιήθηκαν πριν την τοποθέτηση του νανομαγνητικού σπόγγου φορτωμένο με γαλάκτωμα στις επιφάνειες (πηγή: προσωπικό αρχείο).

Δοκίμιο Α'

Το δοκίμιο Α' επιστρώθηκε κατά το ήμισυ με ακρυλική ρητίνη Paraloid B72 σε ακετόνη 5% με τη χρήση πινέλου. Στόχος ήταν η τοποθέτηση της νανομαγνητικής γέλης στο κέντρο της κάθε περιοχής ώστε να καλύπτει τόσο το τμήμα με την επιστρωση του paraloid B72 όσο και την περιοχή χωρίς επιστρωση, με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται ο έλεγχος της διάχυσης της ακρυλικής ρητίνης μέσω της νανομαγνητικής γέλης από την περιοχή 1 (με paraloid B72) στην περιοχή 2 (χωρίς paraloid B72). Η νανομαγνητική γέλη τοποθετήθηκε με διαφορετικές χρονικές διάρκειες τόσο στον εμποτισμό όσο και στην τοποθέτηση τους.

Πίνακας 4.3.5.1: Παραμέτροι τοποθέτησης γελών στο δοκίμιο Α

A.K	Επίχριση κατά το ήμισυ	Χρόνος εμποτισμού	Χρόνος τοποθέτησης	Υπολείμματα
A1	Paraloid B72 5% ακετόνη	10min.	5min.	Ναι
A2	Paraloid B72 5% ακετόνη	15min.	10min.	Ναι
A3	Paraloid B72 5% ακετόνη	15min.	10min.	Ναι



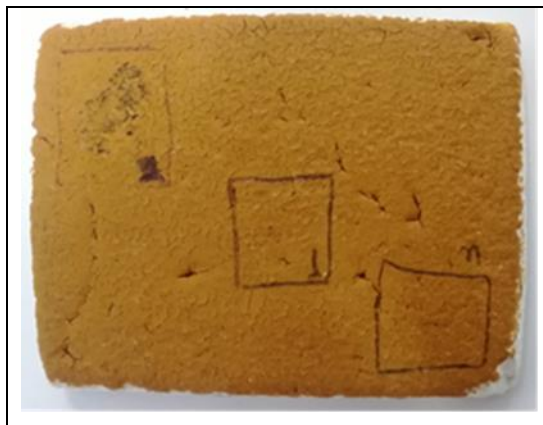
Εικόνα 4.3.5.2: Φωτογραφίες δοκιμίου Α κατά την εφαρμογή των νανομαγνητικών γελών. (προσωπικό αρχείο).

Δοκίμιο Β

Το δοκίμιο Β' επιστρώθηκε κατά το ήμισυ με ακρυλική ρητίνη Paraloid B72 σε ακετόνη 5% με τη χρήση πινέλου. Στόχος ήταν η τοποθέτηση της νανομαγνητικής γέλης στο κέντρο της κάθε περιοχής ώστε να καλύπτει τόσο το τμήμα με την επίστρωση του paraloid B72 όσο και την περιοχή χωρίς επίστρωση, με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται ο έλεγχος της διάχυσης της ακρυλικής ρητίνης μέσω της νανομαγνητικής γέλης απο την περιοχή 1 (με paraloid B72) στην περιοχή 2 (χωρίς paraloid B72). Η νανομαγνητική γέλη τοποθετήθηκε με διαφορετικές χρονικές διάρκειες τόσο στον εμποτισμό όσο και στην τοποθέτησή τους.

Πίνακας 4.3.5.2: Παραμέτρους τοποθέτησης γελών στο δοκίμιο Β

A.K	Επίχριση κατά το ήμισυ	Χρόνος εμποτισμού	Χρόνος τοποθέτησης	Υπολείμματα
B1	Paraloid B72 5% ακετόνη	10min.	5min.	Ναι
B2	Paraloid B72 5% ακετόνη	15min.	10min.	Ναι
B3	Paraloid B72 5% ακετόνη	15min.	15min.	Ναι



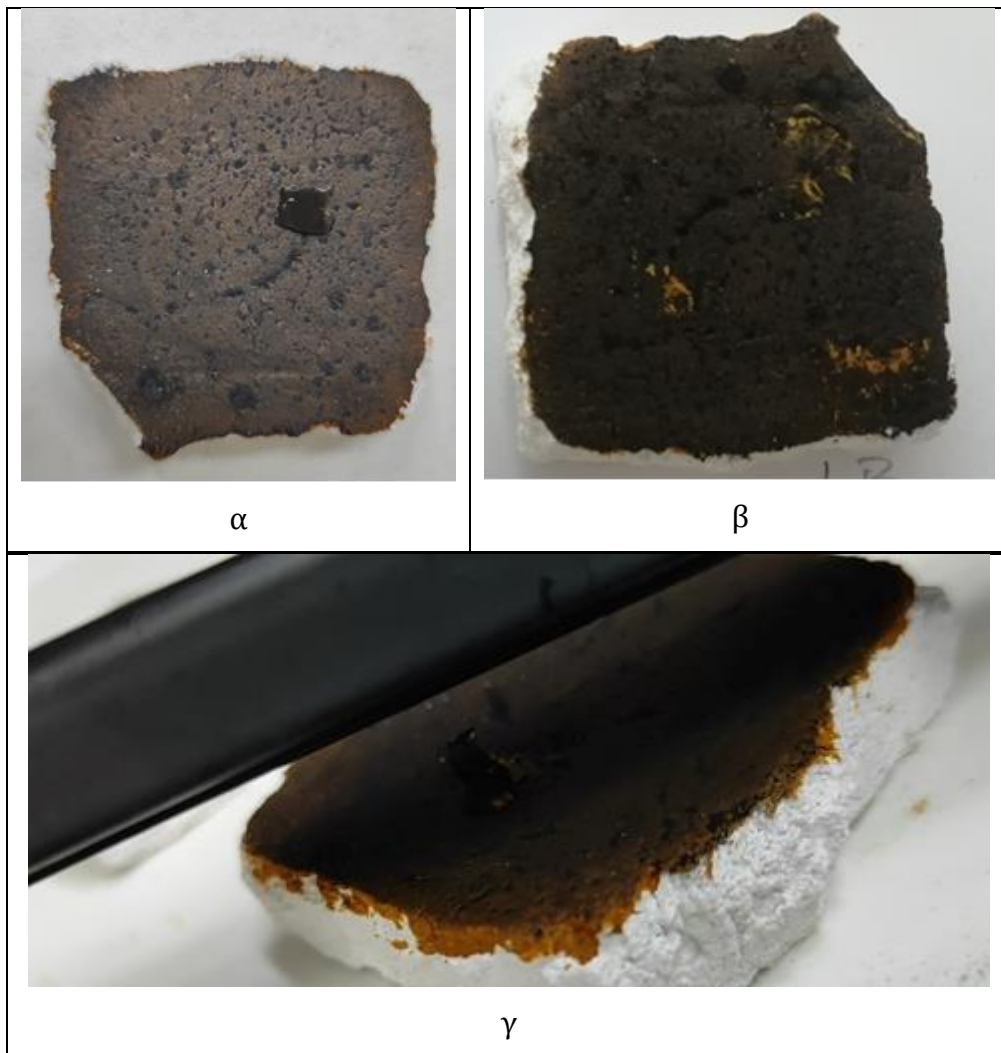
Εικόνα 4.3.5.3: Φωτογραφία δοκιμίου Β μετά την τοποθέτηση των νανομαγνητικών γελών. (προσωπικό αρχείο).

Δοκίμιο Γ

Στο δοκίμιο Γ' πραγματοποιήθηκε ολική επίστρωση με ακρυλική ρητίνη paraloid B72 σε ακετόνη 5% με τη χρήση πινέλου και επιπλέον επίστρωση με την χρωστική μαύρο του άνθρακα ως ρύπος. Στόχος ήταν να αφαιρεθεί ο επιφανειακός ρύπος και η ακρυλική ρητίνη με την εφαρμογή των νανομαγνητικών γελών και ο έλεγχος του υποστρώματος. Η νανομαγνητική γέλη τοποθετήθηκε με διαφορετικές χρονικές διάρκειες τόσο στον εμποτισμό όσο και στην τοποθέτηση τους.

Πίνακας 4.3.5.3: Παραμέτρους τοποθέτησης γελών στο δοκίμιο Γ

A.K	Επίχριση	Χρόνος εμποτισμού	Χρόνος τοποθέτησης	Υπολείμματα
Γ1	Τεχνητός ρύπος αιθάλης (LB)	10min.	5min.	Ναι
Γ2	Τεχνητός ρύπος αιθάλης (LB)	15min.	10min.	Ναι
Γ3	Τεχνητός ρύπος αιθάλης (LB)	15min.	15min	Ναι



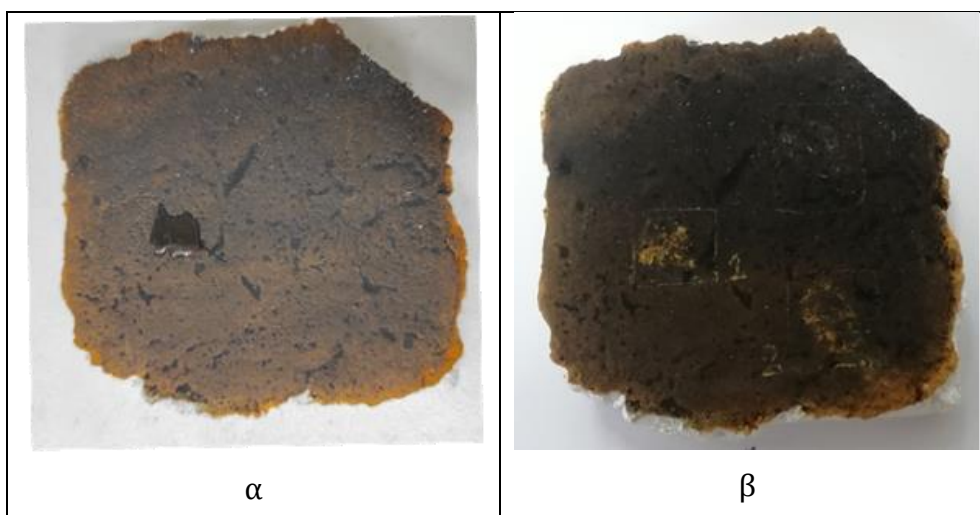
Εικόνα 4.3.5.4: Φωτογραφίες δοκιμίου Γ κατά την εφαρμογή των νανομαγνητικών γελών (α) και μετά την απομάκρυνση τους απο την επιφάνεια (β) στην εικόνα (γ) παρατηρείται η διαδικασία απομάκρυνσης της νανομαγνητικής γέλης με τον εξωτερικό μαγνήτη. (προσωπικό αρχείο).

Δοκίμιο Δ

Στο δοκίμιο Δ' πραγματοποιήθηκε ολική επίστρωση με ακρυλική ρητίνη paraloid B72 σε ακετόνη 5% με τη χρήση πινέλου και επιπλέον επίστρωση με ενεργό άνθρακα ως ρύπο. Στόχος ήταν να αφαιρεθεί ο επιφανειακός ρύπος και η ακρυλική ρητίνη με την εφαρμογή των νανομαγνητικών γελών και ο έλεγχος του υποστρώματος. Η νανομαγνητική γέλη τοποθετήθηκε με διαφορετικές χρονικές διάρκειες τόσο στον εμποτισμό όσο και στην τοποθέτηση τους.

Πίνακας 4.3.5.4: Παραμέτρους τοποθέτησης γελών στο δοκίμιο Δ

A.K	Επίχριση	Χρόνος εμποτισμού	Χρόνος τοποθέτησης	Υπολείμματα
Δ1	Τεχνητός ρύπος αιθάλης (AC)	10min.	5min.	Ναι
Δ2	Τεχνητός ρύπος αιθάλης (AC)	15min.	10min.	Ναι
Δ3	Τεχνητός ρύπος αιθάλης (AC)	15min.	15min.	Ναι



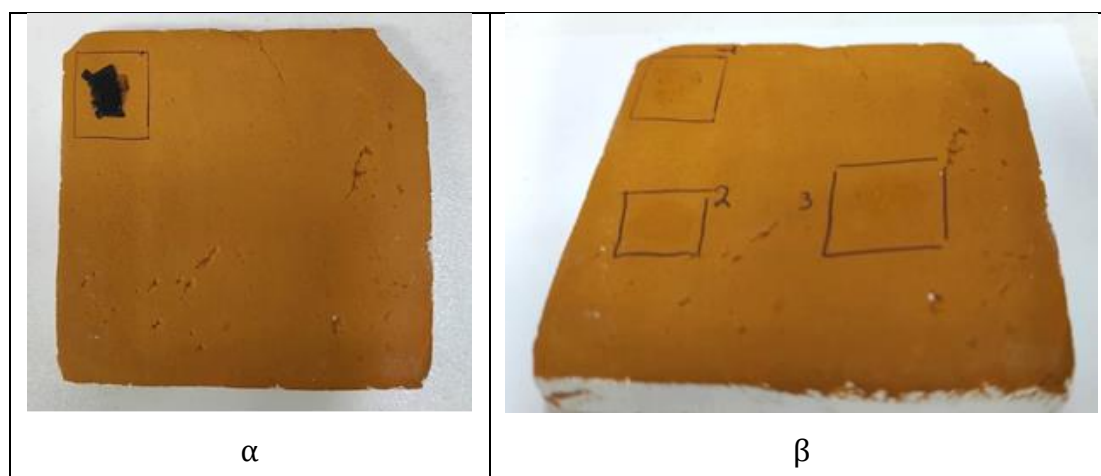
Εικόνα 4.3.5.5: Φωτογραφίες δοκιμίου Δ κατά την εφαρμογή των νανομαγνητικών γελών (α) και μετά την απομάκρυνση τους από την επιφάνεια (β) (προσωπικό αρχείο).

Δοκίμιο Ε

Στο δοκίμιο Ε' πραγματοποιήθηκε ολική επίστρωση με ακρυλική ρητίνη paraloid B72 σε ακετόνη 5% με την χρήση πινέλου. Στόχος ήταν να αφαιρεθεί η ακρυλική ρητίνη από την επιφάνεια του δοκιμίου, και να πραγματοποιηθεί έλεγχος για την κατάσταση διατήρησης του χρωματικού υποστρώματος και την ποσότητα των υπολειμμάτων της νανομαγνητικής γέλης στην επιφάνεια του δοκιμίου. Η νανομαγνητική γέλη τοποθετήθηκε με διαφορετικές χρονικές διάρκειες τόσο στον εμποτισμό όσο και στην τοποθέτησή τους.

Πίνακας 4.3.5.5: Παραμέτρους τοποθέτησης γελών στο δοκίμιο Ε

A.K	Επίχριση	Χρόνος εμποτισμού	Χρόνος τοποθέτησης	Υπολείμματα
E1	Paraloid B72 5% ακετόνη	10min.	5min	Ναι
E2	Paraloid B72 5% ακετόνη	15min.	10min.	Όχι
E3	Paraloid B72 5% ακετόνη	15min.	15min.	Ναι



Εικόνα 4.3.5.6: Φωτογραφίες δοκιμίου Ε κατά την εφαρμογή των νανομαγνητικών γελών (α) και μετά την απομάκρυνση τους από την επιφάνεια (β) (προσωπικό αρχείο).

Δοκίμιο ΣΤ

Στο δοκίμιο ΣΤ' πραγματοποιήθηκε ολική επίστρωση με ακρυλική ρητίνη paraloid B72 σε ακετόνη 5% με την χρήση πινέλου. Στόχος ήταν να αφαιρεθεί η ακρυλική ρητίνη απο την επιφάνεια του δοκιμίου, και να πραγματοποιηθεί έλεγχος για την κατάσταση διατήρησης του χρωματικού υποστρώματος και την ποσότητα των υπολειμμάτων της νανομαγνητικής γέλης στην επιφάνεια του δοκιμίου. Η νανομαγνητική γέλη τοποθετήθηκε με διαφορετικές χρονικές διάρκειες τόσο στον εμποτισμό όσο και στην τοποθέτηση τους.

Πίνακας 4.3.5.6: Παραμέτροι τοποθέτησης γελών στο δοκίμιο ΣΤ

Α.Κ	Επίχριση	Χρόνος εμποτισμού	Χρόνος τοποθέτησης	Υπολείμματα
ΣΤ1	Paraloid B72 5% ακετόνη	10min.	5min.	Ναι
ΣΤ2	Paraloid B72 5% ακετόνη	15min.	10min.	Ναι
ΣΤ3	Paraloid B72 5% ακετόνη	15min.	15min.	Ναι



Εικόνα 4.3.5.7: Φωτογραφίες δοκιμίου ΣΤ κατά την εφαρμογή των νανομαγνητικών γελών (α) και μετά την απομάκρυνση τους απο την επιφάνεια (β) (προσωπικό αρχείο).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Ένα από τα πιο σημαντικά στάδια της έρευνας είναι η τεκμηρίωση, η καταγραφή και ο έλεγχος της εξέλιξης της πειραματικής διαδικασίας και των αποτελεσμάτων. Η τεκμηρίωση της πειραματικής διαδικασίας αλλά και η καταγραφή των αποτελεσμάτων αυτής πραγματοποιήθηκαν με τη εξέταση με στερεοσκόπιο και ψηφιακό μικροσκόπιο, με την εφαρμογή υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier (FTIR), με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, SEM-EDS. Στην συνέχεια θα παρατεθούν τα αποτελέσματα των τεχνικών στην εκάστοτε κατηγορία.

Μικροσκοπικές τεχνικές

Το ψηφιακό μικροσκόπιο είναι η εξέλιξη του οπτικού μικροσκοπίου, δίνοντας μας την δυνατότητα να εξετάσουμε μέσω μιας ηλεκτρονικής δέσμης τις επιφάνειες των αντικειμένων όπου η εικόνα καταγράφεται από μια ψηφιακή κάμερα με ενσωματωμένο φωτισμό και εμφανίζεται σε μια οθόνη όπου είναι συνδεδεμένη. Το ψηφιακό μικροσκόπιο δεν απεικονίζει την εικόνα μέσω ενός προσοφθάλμιου φακού ή τις ιδιότητες του ανθρώπινου ματιού, είναι κατασκευασμένο για να λειτουργεί μόνο μέσω μιας οθόνης ηλεκτρονικής συσκευής. Πολλά ψηφιακά μικροσκόπια όπως και αυτό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία έχουν την μορφή φορητών usb μικροσκοπίων, όπου επιτρέπεται η ανάλυση του δείγματος με ρυθμιζόμενη ένταση του φωτός δίνοντας πολύ καλά αποτελέσματα (Buerger 2020).

Στο ψηφιακό μικροσκόπιο παρατηρήθηκαν τα δοκίμια πριν αλλά και μετά την τοποθέτηση της γέλης. Στόχος στην μικροσκοπική παρατήρηση είναι η μορφολογική εξέταση του δείγματος και η κατανόηση της κατανομής των υλικών που εναποτίθενται στην επιφάνεια των δοκιμίων καθώς και ο έλεγχος της διαδικασίας απομάκρυνσης των επιστρωμάτων και η παρουσία υπολειμμάτων. Για την καλύτερη απόδοση της μορφολογίας των δοκιμίων παρατηρήθηκαν με εφαπτομενικό και προσπίπτοντα φωτισμό. Τα δοκίμια εξετάστηκαν στο εργαστήριο τοιχογραφίας του ΠαΔΑ, και παρουσιάζονται παρακάτω στους πίνακες 5.5.1 και 5.5.2. Το ψηφιακό μικροσκόπιο USB που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Dino Lite AM7013 MZT⁹, με ρυθμιζόμενο πολωτή και μεγέθυνση 10x~50x και 200x.

Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR) χρησιμοποιεί τη μαθηματική διαδικασία (μετασχηματισμός Fourier) για να μεταφράσει τα πρωτογενή δεδομένα (interferogram) σε πραγματικό φάσμα (Song 2017, Chevali 2016). Ανάλογα με το εύρος συχνοτήτων απορρόφησης υπέρυθρων συνήθως μεταξύ 5000 και 400 cm^{-1} για μήκος κύματος περιοχής μεσαίου IR και μεταξύ 10.000 και 4000 cm^{-1} για μήκος κύματος περιοχής σχεδόν IR., οι συγκεκριμένες μοριακές ομάδες που επικρατούν στο δείγμα θα προσδιοριστούν μέσω δεδομένων φάσματος στο αυτοματοποιημένο λογισμικό φασματοσκοπίας (Shameer 2019). Το υπέρυθρο φάσμα σχηματίζεται από την απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε συχνότητες που σχετίζονται με το σύνολο των δονήσεων των χημικών δεσμών μέσα από ένα μόριο καθιστώντας την κατανομή της ενέργειας που υπάρχει σε κάθε μόριο την εκάστοτε δεδομένη στιγμή, ως το άθροισμα των όρων ενέργειας που συνεισφέρουν.

Η ενέργεια που μεταφέρεται συνδέεται με τη μετατόπιση των μορίων στο χώρο ως συνάρτηση των κανονικών θερμικών κινήσεων της ύλης. Καθώς τα μόρια περιστρέφονται παρατηρείται απορρόφηση της ενέργειας στην περιοχή των μικροκυμάτων. Η δονητική ενέργεια αντιστοιχεί στην απορρόφηση της ενέργειας από ένα μόριο καθώς τα άτομα του συστατικού δονούνται γύρω από το μέσο των χημικών τους δεσμών. Έτσι οι ενεργειακές μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων καθώς κατανέμονται σε όλο το μόριο, εντοπίζονται σε συγκεκριμένους δεσμούς είτε μετατοπίζονται σε δομές. Για να παρατηρηθούν τέτοιες ηλεκτρονικές μεταβάσεις, είναι απαραίτητο να εφαρμοστεί ενέργεια με τη μορφή ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας (Coates 2000).

⁹(Dynolite AM7013 MZT https://www.dinolite.com/products_detail.php?index_m1_id=9&index_m2_id=0&index_id=47)

Με την μέθοδο αυτή εντοπίζονται οργανικά υλικά όπως λάδια, πρωτεΐνες, φυσικές ρητίνες, χρωστικές, βαφές, συνθετικές και πολυμερικές ρητίνες π.χ. paraloid B72. Μέσω της τεχνικής αυτής γίνεται ταυτοποίηση των φυσικών δεσμών για τις χαρακτηριστικές ομάδες OH, C=O, NH₂, COOH και άλλες, λαμβάνοντας φάσματα που περιέχουν ποσοτικές, ημι-ποσοτικές πληροφορίες αλλά και χημικές αλλοιώσεις σχετικά με αυτές τις ομάδες. Δίνεται η δυνατότητα δηλαδή να ανιχνευθούν νέοι δεσμοί, αλλοιώσεις αλλά και τις αλλαγές στις συγκεντρώσεις κάποιας ομάδας στο προς ανίχνευση υλικό (Μπογιατζής 2019).

Για την πειραματική διαδικασία ο έλεγχος με την τεχνική FTIR αποτέλεσε ένα από τα πιο σημαντικά εργαλεία που καθόριζαν την εξέλιξη της διαδικασίας καθώς ήταν εφικτός ο συνεχής έλεγχος σχεδόν σε όλα τα στάδια της. Από το στάδιο της σύνθεσης του νανομαγνητικού σπόγγου (π.χ. η λήψη φάσματος για την αντίδραση του μηλεϊνικού παραγώγου της πολυαιθυλενογλυκόλης) έως τον έλεγχο των υπολειμμάτων στις επιφάνειες των δοκιμών μετά της εφαρμογή των νανομαγνητικών γελών, η τεχνική χαρακτηρισμού διασφάλισε τη επιτυχημένη σύνθεση και έπειτα την ανάλυση των πληροφοριών που λήφθηκαν μέχρι την διεξαγωγή των αποτελεσμάτων. Για τις ανάγκες των αναλύσεων FTIR στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο της Bruker, Alpha II και για τον ψηφιακό έλεγχο του συστήματος και την επεξεργασία των κορυφών χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Opus v.10.0

Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Για την ανάλυση των μικροδομών μιας μεγάλης ποσότητας υλικών για ποσοτικό και ποιοτικό έλεγχο χρησιμοποιείται η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM). Το SEM μπορεί με διακριτική ικανότητα μικρότερη από 1 nm με υψηλή ευκρίνεια εικόνες των δειγμάτων γίνεται ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο ιδιαίτερα στις αξιολογήσεις των πειραματικών διαδικασιών όπως αυτή.

Η δυνατότητα εστίασης σε τόσο μεγάλο βαθμό παρέχοντας τρισδιάστατες εικόνες οφείλεται στην πολύ στενή δέσμη ηλεκτρονίων η οποία προσπίπτει στα σωματίδια των υλικών με αποτέλεσμα την κατανόηση της δομής των επιφανειών των δειγμάτων (Γκομπούτσου 2002). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) είναι ένα από τα πιο ευέλικτα διαθέσιμα όργανα για την εξέταση και ανάλυση της μορφολογίας της μικροδομής και των χαρακτηρισμών της χημικής σύνθεσης.

Στην περίπτωση των χημικών αναλύσεων ενός δείγματος χρησιμοποιείται η Φασματοσκοπία Ενέργειας-Διασποράς των ακτίνων X (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS) με την ταυτόχρονη χρήση του SEM. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και των σωματιδίων αναλύονται μέσω των ακτίνων X που εκπέμπονται από το υλικό μετά την βομβάρδιση του με φορτισμένα σωματίδια. Αυτό συμβαίνει διότι κάθε στοιχείο έχει μια μοναδική ατομική δομή που επιτρέπει μοναδικό σύνολο κορυφών στο φάσμα των εκπεμπόμενων ακτίνων X (Κούη 2002). Έτσι η εικόνα που λαμβάνεται οφείλεται στα σήματα μεταξύ των αλληλεπιδράσεων της δέσμης ηλεκτρονίων και του δείγματος. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές κατατάσσονται σε δυο κατηγορίες, σε ελαστικές αλληλεπιδράσεις και ανελαστικές αλληλεπιδράσεις παρέχοντας ένα οπτικό σήμα που εμφανίζεται ως εικόνα (Γκομπούτσου 2002).

Για τον έλεγχο της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL JSM 6510LV (SEM, Scanning Electron Microscopy) με δυνατότητα μεγέθυνσης από 25 έως 300.000 φορές, για μορφολογική παρατήρηση γεωλογικών, μεταλλουργικών, βιολογικών, πολυμερών κ.ά. δειγμάτων και λήψη εικόνων μεγάλης ευκρίνειας δευτερογενών (Secondary Electron Images) και

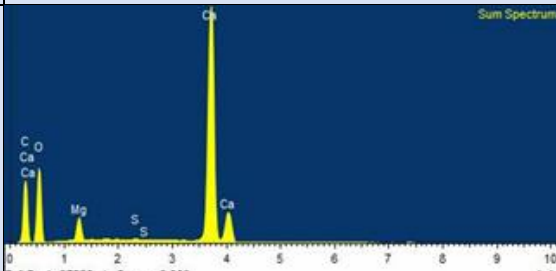
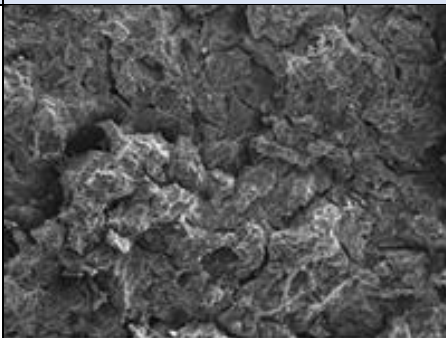
οπισθοσκεδαζομένων (Backscattered Electron Images) ηλεκτρονίων. Συνοδεύεται από φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων x, τύπου x act της Oxford Instruments(EDS, Energy Dispersive Spectrometry), για ποιοτική και ποσοτική μικροανάλυση και χαρτογράφηση κατανομής στοιχείων (element mapping), με λογισμικό ανάλυσης INCA.

5.1 Απεικονίσεις SEM EDS πειραματικής διαδικασίας πριν την εφαρμογή των γελών.

Δείγμα κονιάματος των δοκιμών τοιχογραφίας.

Για τις ανάγκες της πειραματικής διαδικασίας κατασκευάστηκαν δοκίμια τοιχογραφίας από ανθρακικό ασβέστιο (μαρμαρόσκονη) και νερό. Στις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν πιστοποιείται η ύπαρξη του ανθρακικού ασβεστίου (Ca) σε υψηλό ποσοστό όπως και η ύπαρξη του οξυγόνου (O) που προέρχεται απ' την ανάμιξη των συστατικών. Στην φωτογραφία δεξιά παρατηρείται η μορφολογική απεικόνιση σε μεγέθυνση του δείγματος.

Πίνακας 5.1.1: Απεικόνιση κονιάματος στο SEM EDS και στοιχειακή ανάλυση.

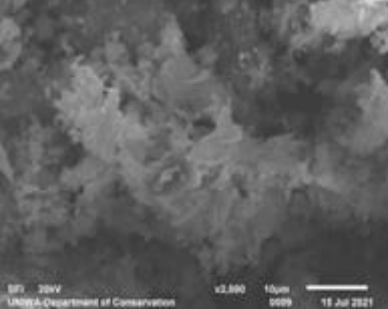
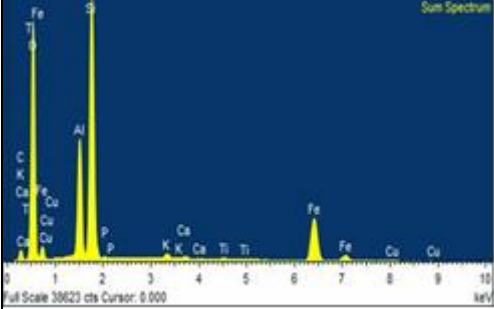
Δείγμα Κονιάματος	Στοιχειακή ανάλυση	Φωτογραφία SEM																																																
Σημείο 1	 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>App</th> <th>Intensity</th> <th>Weight%</th> <th>Weight%</th> <th>Atomic%</th> </tr> <tr> <td></td> <td>Conc.</td> <td>Conn.</td> <td></td> <td>Sigma</td> <td></td> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C K</td> <td>58.77</td> <td>0.9269</td> <td>21.12</td> <td>0.14</td> <td>31.49</td> </tr> <tr> <td>O K</td> <td>59.65</td> <td>0.4094</td> <td>48.53</td> <td>0.18</td> <td>54.32</td> </tr> <tr> <td>Mg K</td> <td>4.32</td> <td>0.6671</td> <td>2.16</td> <td>0.03</td> <td>1.59</td> </tr> <tr> <td>S K</td> <td>0.28</td> <td>0.9674</td> <td>0.09</td> <td>0.01</td> <td>0.05</td> </tr> <tr> <td>Ca K</td> <td>85.76</td> <td>1.0170</td> <td>28.09</td> <td>0.11</td> <td>12.55</td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td></td> <td>100.00</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%		Conc.	Conn.		Sigma		C K	58.77	0.9269	21.12	0.14	31.49	O K	59.65	0.4094	48.53	0.18	54.32	Mg K	4.32	0.6671	2.16	0.03	1.59	S K	0.28	0.9674	0.09	0.01	0.05	Ca K	85.76	1.0170	28.09	0.11	12.55	Totals			100.00			
Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%																																													
	Conc.	Conn.		Sigma																																														
C K	58.77	0.9269	21.12	0.14	31.49																																													
O K	59.65	0.4094	48.53	0.18	54.32																																													
Mg K	4.32	0.6671	2.16	0.03	1.59																																													
S K	0.28	0.9674	0.09	0.01	0.05																																													
Ca K	85.76	1.0170	28.09	0.11	12.55																																													
Totals			100.00																																															

Χρωστική (Ωχρα Γαλλίας)

Η επιφάνεια των δοκιμών επιχρίστηκε με αυγοτέμπερα σε μια secco τεχνική χρησιμοποιώντας ώχρα Γαλλίας (FeO(OH)·nH₂O) και κρόκο αυγού. Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε αφού πρώτα προηγήθηκε εξάχνωση με άνθρακα σε κενό 10⁻⁹ torr. Συνεπώς στη στοιχειακή ανάλυση παρατηρούνται υψηλές κορυφές άνθρακα και οξυγόνου λόγω της οργανικής ένωσης (αυγού) που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διαδικασία επίχρισης όπως επίσης και λόγω της επιγραφίτωσης που πραγματοποιήθηκε κατά τη διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων για ανάλυση στο SEM EDS η οποία προσδίδει 2% επιπλέον ανθρακική πρόσμιξη. Η παρουσία σιδήρου (Fe) και πυριτίου (Si) τα οποία επίσης κατέχουν υψηλό ποσοστό στην στοιχειακή ανάλυση της χρωστικής

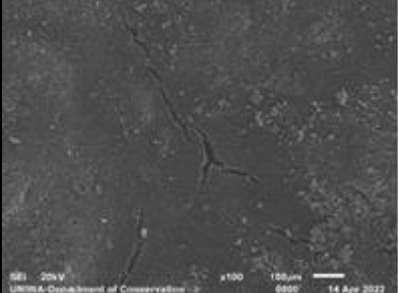
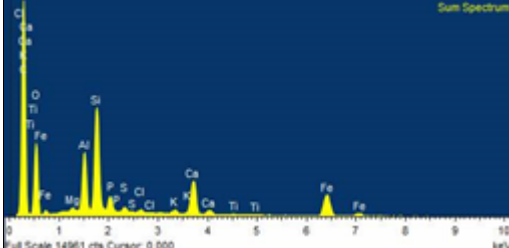
οφείλονται στην ίδια την χρωστική καθώς πρόκειται για μια γαιώδη σύνθεση. Σε σύγκριση με το στοιχειακό προφίλ των επιφανειών αυτών, οποιαδήποτε μεταβολή των σχετικών ποσοτήτων του σιδήρου στις εφαρμογές που πραγματοποιήθηκαν μπορεί να αποδοθεί στην εφαρμογή της ΝΜ γέλης που περιέχει μαγνητίτη (Fe₃O₄).

Πίνακας 5.1.2: Απεικόνιση της χρωστικής (ώχρα Γαλλίας) στο SEM EDS και στοιχειακή ανάλυση.

Δείγμα	Εικόνα SEM	Στοιχειακή ανάλυση																																																																														
Πιγμέντο Ωχρα Γαλλίας		 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>App Conc.</th> <th>Intensity</th> <th>Weight% Corr.</th> <th>Weight% Sigma</th> <th>Atomic% Sigma</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C K</td> <td>114.08</td> <td>0.6198</td> <td>56.57</td> <td>0.63</td> <td>69.05</td> </tr> <tr> <td>O K</td> <td>36.58</td> <td>0.4465</td> <td>25.18</td> <td>0.45</td> <td>23.07</td> </tr> <tr> <td>Al K</td> <td>9.77</td> <td>0.8695</td> <td>3.45</td> <td>0.06</td> <td>1.88</td> </tr> <tr> <td>Si K</td> <td>19.53</td> <td>0.8934</td> <td>6.72</td> <td>0.11</td> <td>3.51</td> </tr> <tr> <td>P K</td> <td>3.04</td> <td>1.1963</td> <td>0.78</td> <td>0.03</td> <td>0.37</td> </tr> <tr> <td>S K</td> <td>0.78</td> <td>0.8925</td> <td>0.27</td> <td>0.02</td> <td>0.12</td> </tr> <tr> <td>Cl K</td> <td>0.66</td> <td>0.7871</td> <td>0.26</td> <td>0.02</td> <td>0.11</td> </tr> <tr> <td>K K</td> <td>1.36</td> <td>1.0294</td> <td>0.41</td> <td>0.03</td> <td>0.15</td> </tr> <tr> <td>Ca K</td> <td>2.13</td> <td>0.9731</td> <td>0.67</td> <td>0.03</td> <td>0.25</td> </tr> <tr> <td>Ti K</td> <td>0.32</td> <td>0.8118</td> <td>0.12</td> <td>0.03</td> <td>0.04</td> </tr> <tr> <td>Fe K</td> <td>14.41</td> <td>0.7947</td> <td>5.57</td> <td>0.11</td> <td>1.46</td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td></td> <td>100.00</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Element	App Conc.	Intensity	Weight% Corr.	Weight% Sigma	Atomic% Sigma	C K	114.08	0.6198	56.57	0.63	69.05	O K	36.58	0.4465	25.18	0.45	23.07	Al K	9.77	0.8695	3.45	0.06	1.88	Si K	19.53	0.8934	6.72	0.11	3.51	P K	3.04	1.1963	0.78	0.03	0.37	S K	0.78	0.8925	0.27	0.02	0.12	Cl K	0.66	0.7871	0.26	0.02	0.11	K K	1.36	1.0294	0.41	0.03	0.15	Ca K	2.13	0.9731	0.67	0.03	0.25	Ti K	0.32	0.8118	0.12	0.03	0.04	Fe K	14.41	0.7947	5.57	0.11	1.46	Totals			100.00		
Element	App Conc.	Intensity	Weight% Corr.	Weight% Sigma	Atomic% Sigma																																																																											
C K	114.08	0.6198	56.57	0.63	69.05																																																																											
O K	36.58	0.4465	25.18	0.45	23.07																																																																											
Al K	9.77	0.8695	3.45	0.06	1.88																																																																											
Si K	19.53	0.8934	6.72	0.11	3.51																																																																											
P K	3.04	1.1963	0.78	0.03	0.37																																																																											
S K	0.78	0.8925	0.27	0.02	0.12																																																																											
Cl K	0.66	0.7871	0.26	0.02	0.11																																																																											
K K	1.36	1.0294	0.41	0.03	0.15																																																																											
Ca K	2.13	0.9731	0.67	0.03	0.25																																																																											
Ti K	0.32	0.8118	0.12	0.03	0.04																																																																											
Fe K	14.41	0.7947	5.57	0.11	1.46																																																																											
Totals			100.00																																																																													

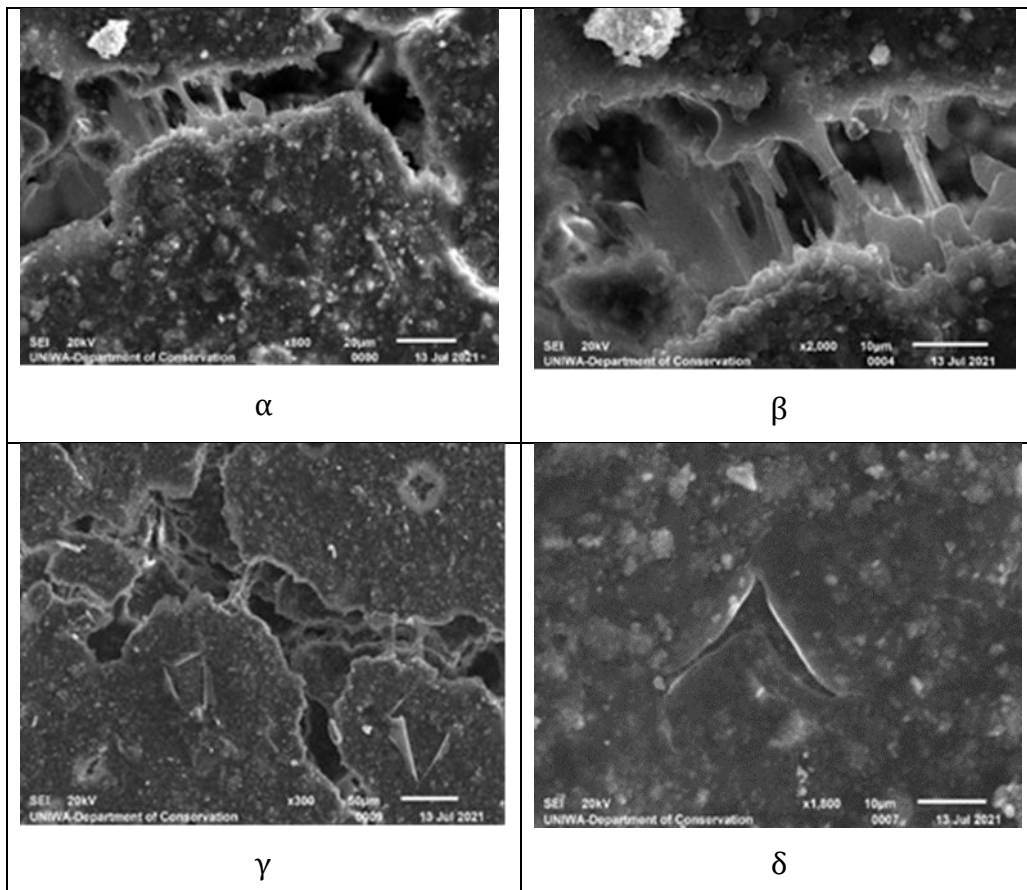
Δείγμα αναφοράς (Z3) κονιάματος με χρωστική (ώχρα Γαλλίας)

Πίνακας 5.1.3: Απεικόνιση δοκιμίου αναφοράς στο SEM EDS και στοιχειακή ανάλυση.

Δείγμα	Φωτογραφία SEM	Στοιχειακή ανάλυση																																																																																																							
Όχρα Γαλλίας σε δείγμα τοιχογραφίας		 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>App</th> <th>Intensity</th> <th>Weight%</th> <th>Weight%</th> <th>Atomic%</th> </tr> <tr> <th></th> <th>Conc.</th> <th>Corrn.</th> <th></th> <th>Sigma</th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C</td> <td>K</td> <td>139.54</td> <td>0.6475</td> <td>51.07</td> <td>0.56</td> <td>63.59</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>K</td> <td>60.01</td> <td>0.4663</td> <td>30.50</td> <td>0.41</td> <td>28.50</td> </tr> <tr> <td>Mg</td> <td>K</td> <td>0.65</td> <td>0.7471</td> <td>0.21</td> <td>0.02</td> <td>0.13</td> </tr> <tr> <td>Al</td> <td>K</td> <td>10.20</td> <td>0.8471</td> <td>2.85</td> <td>0.04</td> <td>1.58</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>K</td> <td>20.26</td> <td>0.8862</td> <td>5.42</td> <td>0.07</td> <td>2.88</td> </tr> <tr> <td>P</td> <td>K</td> <td>5.21</td> <td>1.2107</td> <td>1.02</td> <td>0.03</td> <td>0.49</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>K</td> <td>1.08</td> <td>0.8999</td> <td>0.28</td> <td>0.02</td> <td>0.13</td> </tr> <tr> <td>Cl</td> <td>K</td> <td>0.69</td> <td>0.7934</td> <td>0.21</td> <td>0.02</td> <td>0.09</td> </tr> <tr> <td>K</td> <td>K</td> <td>1.29</td> <td>1.0405</td> <td>0.29</td> <td>0.02</td> <td>0.11</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>K</td> <td>12.03</td> <td>0.9779</td> <td>2.92</td> <td>0.05</td> <td>1.09</td> </tr> <tr> <td>Ti</td> <td>K</td> <td>0.32</td> <td>0.8067</td> <td>0.10</td> <td>0.02</td> <td>0.03</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>K</td> <td>17.24</td> <td>0.7954</td> <td>5.14</td> <td>0.08</td> <td>1.38</td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>100.00</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%		Conc.	Corrn.		Sigma		C	K	139.54	0.6475	51.07	0.56	63.59	O	K	60.01	0.4663	30.50	0.41	28.50	Mg	K	0.65	0.7471	0.21	0.02	0.13	Al	K	10.20	0.8471	2.85	0.04	1.58	Si	K	20.26	0.8862	5.42	0.07	2.88	P	K	5.21	1.2107	1.02	0.03	0.49	S	K	1.08	0.8999	0.28	0.02	0.13	Cl	K	0.69	0.7934	0.21	0.02	0.09	K	K	1.29	1.0405	0.29	0.02	0.11	Ca	K	12.03	0.9779	2.92	0.05	1.09	Ti	K	0.32	0.8067	0.10	0.02	0.03	Fe	K	17.24	0.7954	5.14	0.08	1.38	Totals				100.00		
Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%																																																																																																				
	Conc.	Corrn.		Sigma																																																																																																					
C	K	139.54	0.6475	51.07	0.56	63.59																																																																																																			
O	K	60.01	0.4663	30.50	0.41	28.50																																																																																																			
Mg	K	0.65	0.7471	0.21	0.02	0.13																																																																																																			
Al	K	10.20	0.8471	2.85	0.04	1.58																																																																																																			
Si	K	20.26	0.8862	5.42	0.07	2.88																																																																																																			
P	K	5.21	1.2107	1.02	0.03	0.49																																																																																																			
S	K	1.08	0.8999	0.28	0.02	0.13																																																																																																			
Cl	K	0.69	0.7934	0.21	0.02	0.09																																																																																																			
K	K	1.29	1.0405	0.29	0.02	0.11																																																																																																			
Ca	K	12.03	0.9779	2.92	0.05	1.09																																																																																																			
Ti	K	0.32	0.8067	0.10	0.02	0.03																																																																																																			
Fe	K	17.24	0.7954	5.14	0.08	1.38																																																																																																			
Totals				100.00																																																																																																					

Δείγμα E πριν την τοποθέτηση της γέλης.

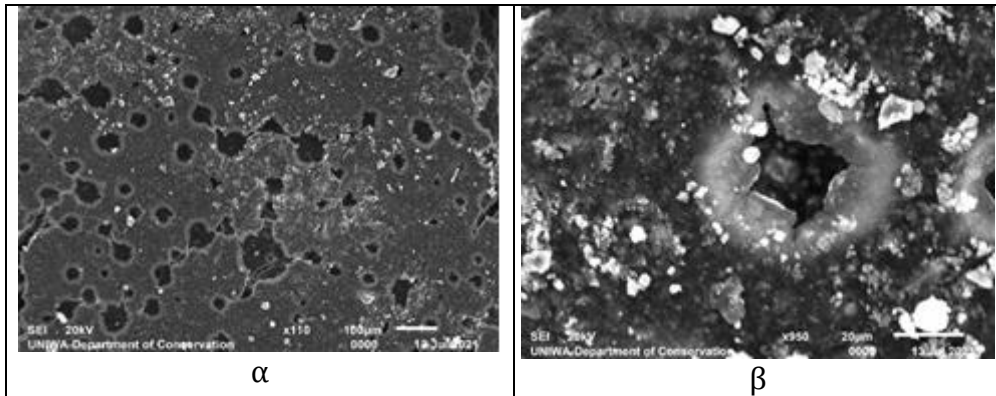
Το δείγμα που εξετάστηκε πρόκειται για μια επιχρισμένη επιφάνεια δοκιμίου με καλή πρόσφυση της χρωστικής και της ακρυλικής ρητίνης που τοποθετήθηκε. Η χρωματική επιφάνεια παρουσίαζε ρωγματώσεις με αποτέλεσμα κατά την επίχριση η ρητίνη να εισχωρήσει στο κενό που δημιουργεί η ρωγμάτωση, προς το κονίαμα. Στις παρακάτω φωτογραφίες παρατηρείται η έντονη επικάλυψη των επιφανειών απ' την ρητίνη αλλά και η κολλοειδής φάση κατά την οποία ξηράθηκε και αποτυπώνεται ανάμεσα στα ρωγματωμένα όρια της επιφάνειας (εικόνα 6.1.1 α, β). Αισθητή είναι και η παρουσία ανθρακικού ασβεστίου στην επιφάνεια του δείγματος μέσω συσπειρώσεων από κόκκους διαφόρων μεγεθών, πιθανόν συμπαρασύρθηκαν κατά την επίχριση. Χρησιμοποιώντας δευτερογενή ηλεκτρόνια παρατηρείται με μεγάλη ευκρίνεια η επικάλυψη της ρητίνης ως ένα λεπτό φιλμ το οποίο έχει δημιουργήσει στην επιφάνεια του δείγματος αποφλοιώσεις (εικόνα 6.1.1 γ,δ) με την βοήθεια του SEM πραγματοποιήθηκε μέτρηση του πάχους του φιλμ της ρητίνης και είναι +- 0,691 μm (το +- λόγω της επιγραφίτωσης, έχει προσθέσει πάχος στην επιφάνεια της ρητίνης).



Εικόνα 5.1.1: (α,β) έντονη επικάλυψη των επιφανειών απ' την ρητίνη αλλά και η κολλοειδής φάση κατά την οποία ξηράθηκε αποτυπώνεται ανάμεσα στα ρωγματωμένα όρια της επιφάνειας, (γ,δ) η επικάλυψη της ρητίνης ως ένα λεπτό φιλμ το οποίο έχει δημιουργήσει στην επιφάνεια του δείγματος αποφλοιώσεις.

Δείγμα ΣΤ πριν την τοποθέτηση της γέλης.

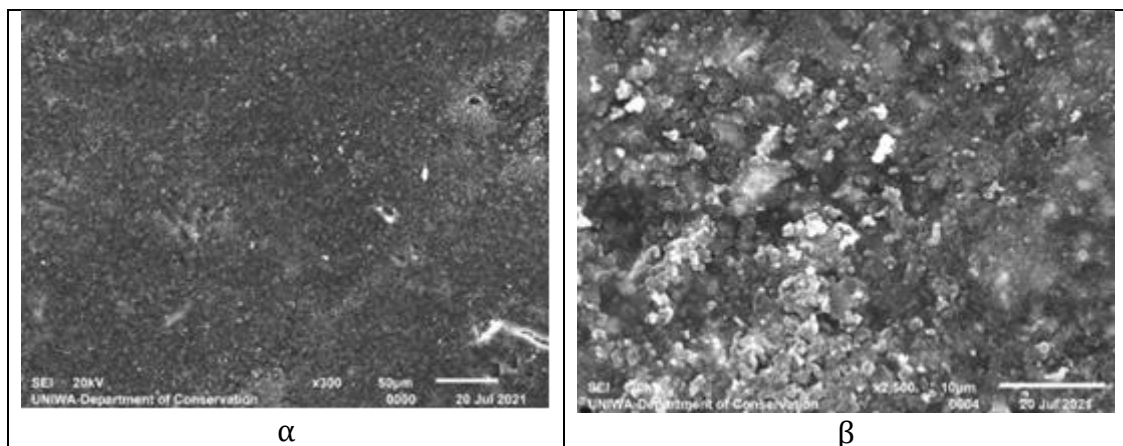
Το δείγμα που εξετάστηκε πρόκειται για μια επιχρισμένη επιφάνεια δοκιμίου με κακή πρόσφυση της χρωστικής και της ακρυλικής ρητίνης που τοποθετήθηκε. Η χρωματική επιφάνεια παρουσίαζε ρωγματώσεις με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιηθεί ομοιόμορφη επίστρωση της ρητίνης. Με τη ξήρανση της να δημιουργήθηκαν μικρό κενά όπου με δευτερογενή ηλεκτρόνια παρατηρούνται ως αποφλοιώσεις στην επιφάνεια του δείγματος με μορφή κρατήρων (εικόνα 6.1.2 α) αυτό οφείλεται στο πορώδες του πολυμερικού υλικού και όπως και στην προηγούμενη περίπτωση συμπαρασύρονται κόκκοι κονιάματος (Ca) με την μορφή λευκής συσπείρωσης σε ακανόνιστο σχήμα και μέγεθος στην επιφάνεια (εικόνα 6.1.2 β).



Εικόνα 5.1.2: (α) Το πορώδες του πολυμερικού υλικού στην επιφάνεια του δείγματος, (β) σημείο με υπολείμματα ασβεστίου στην επιφάνεια του φιλμ της ρητίνης.

Δείγμα Γ' με επίστρωση χρωστικής άνθρακα (LB) πριν την τοποθέτηση της γέλης.

Στα δοκίμια της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκε επίχριση με χρωστική και οργανικό φορέα, στη συνέχεια για τις ανάγκες του πειράματος επιχρίστηκαν με ακρυλική ρητίνη και τέλος με σκόνη από χρωστική άνθρακα (Ib) εμπορείου. Στην αριστερή φωτογραφία (εικόνα 6.1.3 α) εστιάζοντας x300 με δευτερογενή ηλεκτρόνια παρουσιάζεται η ομοιόμορφη επίχριση της χρωστικής του άνθρακα σε μια ομαλή επιφάνεια χωρίς ρωγματώσεις και επιφανειακές διαφοροποιήσεις. Στην δεξιά εικόνα και σε μεγαλύτερο βάθος x2,500 (εικόνα 6.1.3 β) πάλι με δευτερογενή ηλεκτρόνια οι κόκκοι του άνθρακα και η κατανομή τους στην επιφάνεια είναι άτακτη και παρουσιάζονται με λευκό χρώμα στις πολύ έντονα συσσωρευμένες περιοχές των κόκκων και σε μεγαλύτερη ποσότητα σε σχέση με την υπόλοιπη επιφάνεια.

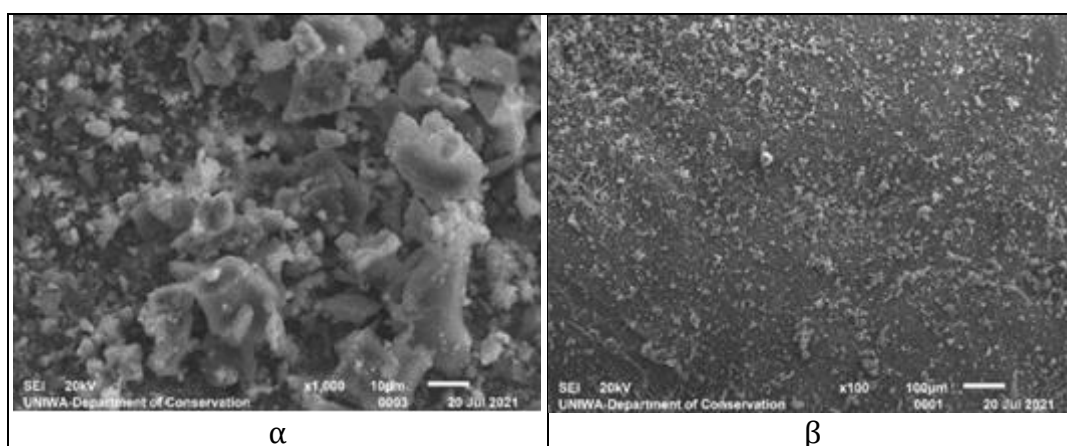


Εικόνα 5.1.3 : (α) ομοιόμορφη επίχριση της χρωστικής του άνθρακα σε μια ομαλή επιφάνεια χωρίς ρωγματώσεις και επιφανειακές διαφοροποιήσεις, (β) οι κόκκοι του άνθρακα και η κατανομή τους στην επιφάνεια.

Δείγμα Δ' με επίστρωση ενεργού άνθρακα (AC) πριν την τοποθέτηση της γέλης.

Στην περίπτωση αυτή ο ενεργός άνθρακας (AC) που χρησιμοποιήθηκε για την επίχριση παρατηρείται στο SEM με την χρήση δευτερογενών ηλεκτρονίων καθιστώντας εμφανές τις έντονες διαφοροποιήσεις από την προηγούμενη επίχριση, καθώς η μορφή των κόκκων του άνθρακα παρουσιάζονται στην αριστερή εικόνα (εικόνα 5.1.4 α) σε

μορφή συμπαγών συσσωματώσεων και όχι κόκκων, με μεγαλύτερη διάμετρο και εντονότερη συσσωμάτωση στην επιφάνεια, ενώ εμφανισιακά η μορφή τους παραπέμπει σε μια η κρυσταλλική δομή ή φυλλώδη. που είναι ορατή στο γκρι λευκό πεδίο, στην πραγματικότητα πρόκειται για έντονες, συμπαγής συσσωματώσεις των ανθρακικών ατόμων με αποτέλεσμα αυτή την εμφάνιση. Σε μεγαλύτερη κλίμακα στην δεξιά εικόνα (εικόνα 5.1.4 β) η επίχρηση παρουσιάζει επιφανειακές ανωμαλίες σε σχέση με την προηγούμενη περίπτωση με την χρωστική του άνθρακα, αυτό οφείλεται στην παρουσία των συσσωματώσεων του άνθρακα και του ανώμαλου επιφανειακού στρώματος.



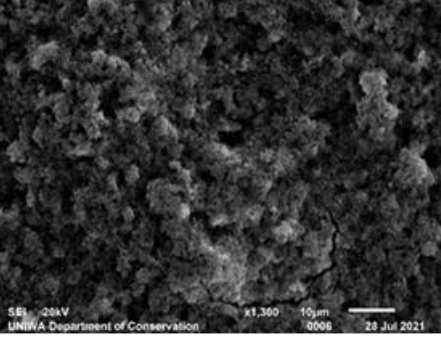
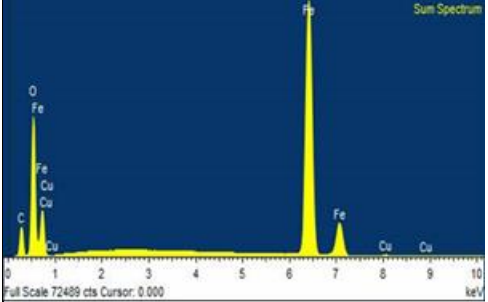
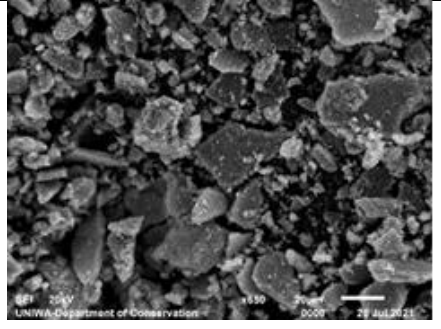
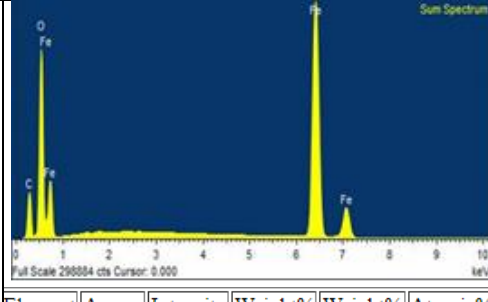
Εικόνα 5.1.4: (α) η μορφή των κόκκων του άνθρακα, (β) επίχρηση του ενεργού άνθρακα στην επιφάνεια του δοκιμίου.

Νανομαγνητικά σωματίδια (Fe_3O_4) πριν την τοποθέτηση στις γέλες

Για την σύνθεση της νανομαγνητικής γέλης χρησιμοποιήθηκαν, νανομαγνητική διασπορά οξειδίων του σιδήρου (Fe_3O_4) σε κολλοειδές διάλυμα και νανομαγνητικά σωματίδια οξειδίων σιδήρου (Fe_3O_4) σε στερεή μορφή. Σημαντικό να αναφερθεί πως οι εικόνες στο SEM EDS για τα μαγνητικά υλικά δεν είναι ευκρινείς καθώς η επίδραση του μαγνητικού πεδίου που παράγεται από το δείγμα στην τροχιά της δέσμης, πέφτει πάνω του και δημιουργεί αναπόφευκτες παραμορφώσεις καθώς πρόκειται για αλλοιωμένα σήματα που λαμβάνονται λόγω των μαγνητικών ιδιοτήτων του δείγματος. Θα ήταν εφικτό για καλύτερες εικόνες και καλύτερα αποτελέσματα να πραγματοποιηθεί επιχρυσωση του δείγματος ώστε να κάμψει τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού, στην παρούσα πειραματική εργασία δεν πραγματοποιήθηκε διότι δεν θα ήταν δυνατή η στοιχειακή ανάλυση καθώς ο χρυσός απορροφά τις ακτίνες χ και τα θα ήταν εσφαλμένα τα αποτελέσματα.

Στην πρώτη περίπτωση της νανομαγνητικής διασποράς οξειδίων του σιδήρου (Fe_3O_4) σε κολλοειδές διάλυμα, οι κόκκοι που καλύπτονται από υδάτινο διάλυμα δεν μπορούν να απεικονιστούν με μεγάλη ευκρίνεια καθώς κατά τη διάρκεια ξήρανσης της νανομαγνητικής διασποράς δημιουργήθηκαν συσσωματώματα λόγω της τάξεως μεγέθους των σωματιδίων με αποτέλεσμα να μην διακρίνεται ο κόκκος. Στην στερεάς μορφής νανομαγνητικής σκόνης όπου οι κόκκοι παρατηρούνται να έχουν δημιουργήσει έντονες και συμπαγής συσσωματώσεις που απεικονίζονται ως μια φυλλώδη μορφή με ακανόνιστο σχήμα και μέγεθος οφείλεται και πάλι στο νανομετρικό μέγεθος τους. Και στις δύο περιπτώσεις στην στοιχειακή ανάλυση πιστοποιείται η ύπαρξη σιδήρου (Fe), οξυγόνου (O) και χαλκού (Cu) στα νανομαγνητικά σωματίδια.

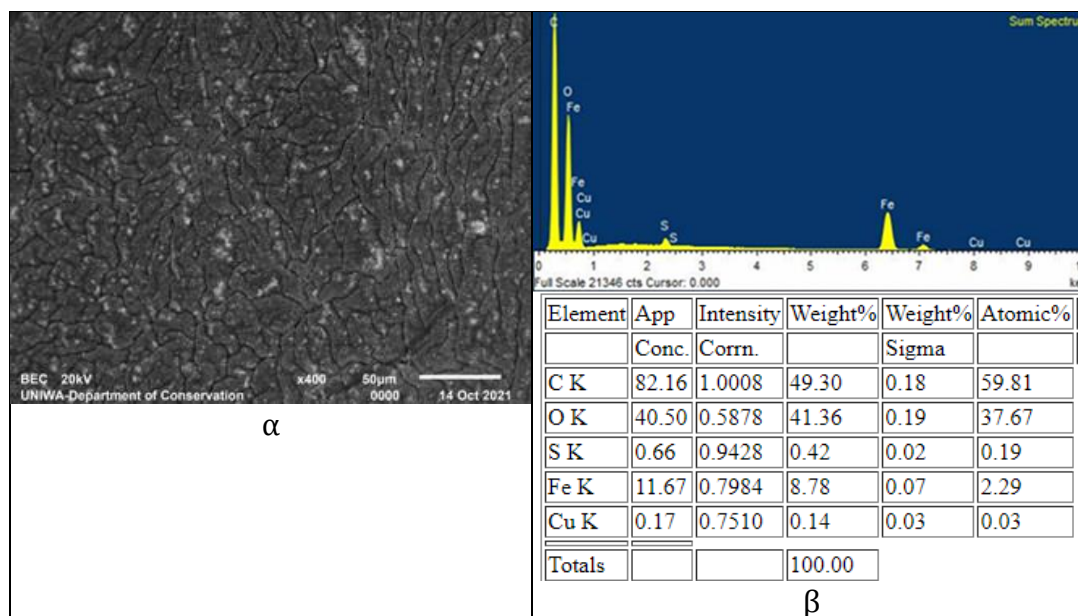
Πίνακας 5.1.4: Απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση της νανομαγνητικής διασποράς και νανομαγνητικής σκόνης στο SEM EDS.

Δείγμα	Φωτογραφία SEM	Στοιχειακή ανάλυση																																										
Νανομαγνητική διασπορά (υγρή μορφή)		 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>App</th> <th>Intensity</th> <th>Weight%</th> <th>Weight%</th> <th>Atomic%</th> </tr> <tr> <td></td> <td>Conc.</td> <td>Corn.</td> <td></td> <td>Sigma</td> <td></td> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C K</td> <td>66.07</td> <td>0.5654</td> <td>17.47</td> <td>0.05</td> <td>33.72</td> </tr> <tr> <td>O K</td> <td>232.04</td> <td>1.1204</td> <td>30.96</td> <td>0.04</td> <td>44.87</td> </tr> <tr> <td>Fe K</td> <td>306.63</td> <td>0.8888</td> <td>51.57</td> <td>0.04</td> <td>21.41</td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td></td> <td>100.00</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%		Conc.	Corn.		Sigma		C K	66.07	0.5654	17.47	0.05	33.72	O K	232.04	1.1204	30.96	0.04	44.87	Fe K	306.63	0.8888	51.57	0.04	21.41	Totals			100.00								
Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%																																							
	Conc.	Corn.		Sigma																																								
C K	66.07	0.5654	17.47	0.05	33.72																																							
O K	232.04	1.1204	30.96	0.04	44.87																																							
Fe K	306.63	0.8888	51.57	0.04	21.41																																							
Totals			100.00																																									
Νανομαγνητική σκόνη		 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>App</th> <th>Intensity</th> <th>Weight%</th> <th>Weight%</th> <th>Atomic%</th> </tr> <tr> <td></td> <td>Conc.</td> <td>Corn.</td> <td></td> <td>Sigma</td> <td></td> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C K</td> <td>29.61</td> <td>0.5226</td> <td>13.99</td> <td>0.10</td> <td>30.65</td> </tr> <tr> <td>O K</td> <td>117.40</td> <td>1.1798</td> <td>24.57</td> <td>0.08</td> <td>40.42</td> </tr> <tr> <td>Fe K</td> <td>225.35</td> <td>0.9103</td> <td>61.14</td> <td>0.10</td> <td>28.81</td> </tr> <tr> <td>Cu K</td> <td>0.98</td> <td>0.8138</td> <td>0.30</td> <td>0.03</td> <td>0.12</td> </tr> <tr> <td>Totals</td> <td></td> <td></td> <td>100.00</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%		Conc.	Corn.		Sigma		C K	29.61	0.5226	13.99	0.10	30.65	O K	117.40	1.1798	24.57	0.08	40.42	Fe K	225.35	0.9103	61.14	0.10	28.81	Cu K	0.98	0.8138	0.30	0.03	0.12	Totals			100.00		
Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%																																							
	Conc.	Corn.		Sigma																																								
C K	29.61	0.5226	13.99	0.10	30.65																																							
O K	117.40	1.1798	24.57	0.08	40.42																																							
Fe K	225.35	0.9103	61.14	0.10	28.81																																							
Cu K	0.98	0.8138	0.30	0.03	0.12																																							
Totals			100.00																																									

Νανομαγνητική γέλη (μικρότερη περιεκτικότητα σε ν.μ υλικό)

Η σύνθεση του νανομαγνητικού σπόγγου επιτεύχθηκε μετά από αρκετές απόπειρες. Στο έλεγχο με το SEM EDS όπου πραγματοποιήθηκε σε όλες τις δοκιμαστικές συνθέσεις παρατηρήθηκε πως σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις εντοπίζεται συσσωμάτωση του νανομαγνητικού υλικού στο εσωτερικό της γέλης, το νανομαγνητικό υλικό έχανε τη μαγνήτιση του στην διάρκεια της σύνθεσης και συσπειρώνεται αδυνατώντας να συγκρατηθεί στο τρισδιάστατο πλέγμα της γέλης. Η παρασκευή της σύνθεσης με την επιτυχημένη μαγνήτιση έδειξε να πετυχαίνει τον αρχικό στόχο και το αναμενόμενο αποτέλεσμα. Οι δυο φάσεις που σχηματίστηκαν είναι ορατές με γυμνό ακόμα μάτι καθώς αποτυπώνεται με χρωματική διαφορά στην γέλη, αυτό οφείλεται στην εντονότερη συσσωμάτωση των νανομαγνητικών σωματιδίων σε συγκεκριμένες περιοχές εντός της γέλης και αυτό είναι ορατό στην σκουρόχρωμη φάση αλλά και την συγκράτηση μικρότερου αριθμού νανομαγνητικών μορίων στο υπόλοιπο τμήμα της όπου καλύπτει την ανοιχτόχρωμη φάση με καλύτερη κατανομή εντός του πλέγματος. Σε φωτογραφία απ' το SEM σε μεγέθυνση x400 (εικόνα 6.1.7 α) με οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δείγμα απ' την φάση της γέλης με τον ανοιχτόχρωμο τόνο όπου

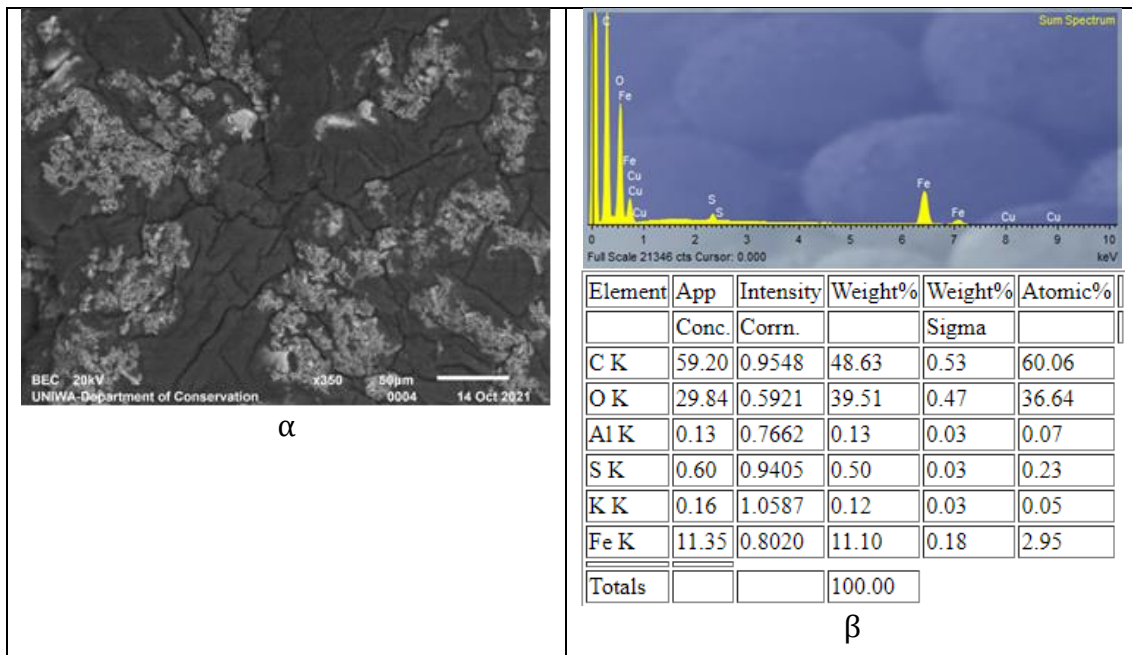
παρατηρείται μια καλή κατανομή και διασπορά του νανομαγνητικού υλικού στο τρισδιάστατο πλέγμα της γέλης, ωστόσο παρατηρούνται μικρές ποσότητες φερρίτη να συγκεντρώνονται σε σημεία, ποσότητες θείου κάνουν την εμφάνιση τους και σε αυτό το δείγμα της νανομαγνητικής γέλης.



Εικόνα 5.1.5: (α) δείγμα απ' την φάση της γέλης με τον ανοιχτόχρωμο τόνο όπου παρατηρείται μια καλή κατανομή και διασπορά του νανομαγνητικού υλικού στο τρισδιάστατο πλέγμα της γέλης, (β) στοιχειακή ανάλυση της νανομαγνητικής γέλης.

Νανομαγνητική γέλη (μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ν.μ υλικό)

Στο ορατό είναι η σκουρόχρωμη φάση στη νανομαγνητική γέλη που συντέθηκε εμφανίζει μαγνητικές ιδιότητες. Στις παραπάνω φωτογραφίες παρατηρείται πολύ μεγάλο ποσοστό φερρίτη στα σημεία που απεικονίζονται λευκά, οι συσσωματώσεις αυτές δείχνουν πως στο εσωτερικό της γέλης δεν πραγματοποιήθηκε ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων του φερρίτη στο τρισδιάστατο πλέγμα της γέλης αλλά πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις σε πολύ μικρές αποστάσεις μεταξύ τους. Σε μεγέθυνση x350 (εικόνα 6.1.8 α) με οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια παρατηρούνται οι υψηλές ποσότητες που προαναφέρθηκαν, όπως και στην δεξιά εικόνα από άλλο σημείο του δείγματος. Στη στοιχειακή ανάλυση η παρουσία του θείου (S) είναι εμφανής. Σε αυτή τη φάση όπου η ποσότητα του νανομαγνητικού υλικού βρίσκεται σε περίσσια εικάζεται πως λόγω μαγνητικών δυνάμεων που ασκούνται στα σωματίδια δημιουργούνται μάζες νανομαγνητικού υλικού σε συγκεκριμένες περιοχές ενώ στις υπόλοιπες δεν παρατηρούνται σωματίδια, αυτό μπορεί να οφείλεται διότι οι ελκτικές δυνάμεις αυξάνονται όσο η μάζα των μαγνητικών υλικών αυξάνεται με αποτέλεσμα μικρά μόρια νανοϋλικού να μην έχουν την δύναμη να χωροθετηθούν στο πλέγμα της γέλης.



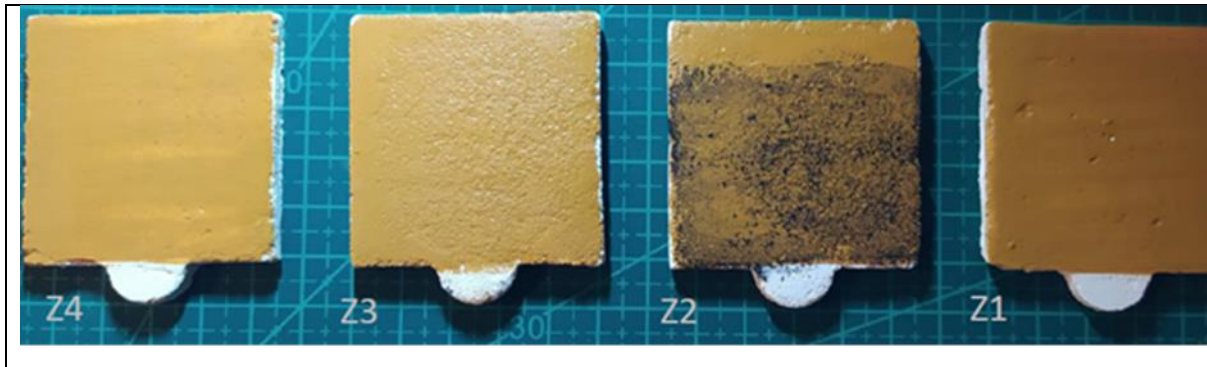
Εικόνα 5.1.6: (α) Συσσωματώσεις στο εσωτερικό της γέλης όπου δεν πραγματοποιήθηκε ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων του φερριτή στο τρισδιάστατο πλέγμα της γέλης αλλά πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις σε πολύ μικρές αποστάσεις μεταξύ τους, (β) στοιχειακή ανάλυση της νανομαγνητικής γέλης.

5.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕΤΑ ΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΜΕ ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

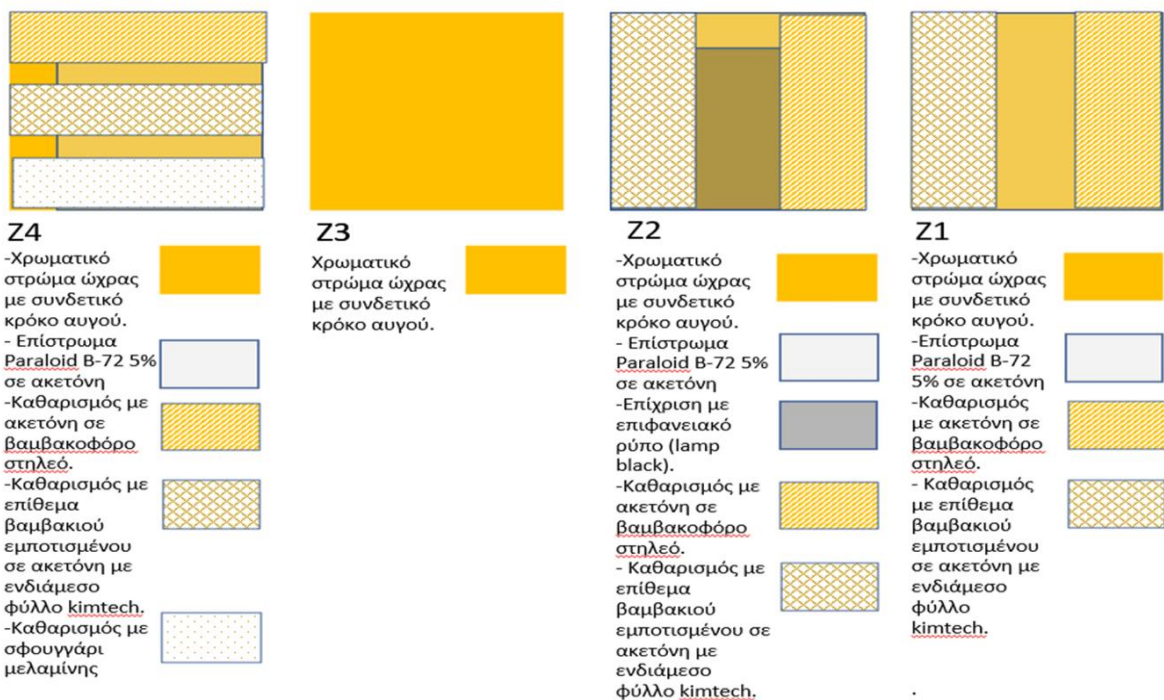
Μετά την εφαρμογή των παραδοσιακών μεθόδων καθαρισμού και των νανομαγνητικών γελών, τα δείγματα τοποθετήθηκαν για εκ νέου εξέταση στο SEM EDS για τον έλεγχο των υπολειμμάτων στις περιοχές και την αξιολόγηση της εφαρμογής. Στις φωτογραφίες αλλά και τις στοιχειακές αναλύσεις που παρατίθενται παρακάτω γίνεται ορατή η παρουσία υπολειμμάτων τόσο της νανομαγνητικής γέλης όσο και η παρουσία ακρυλικού υλικού που είχε ως αρχικό στόχο να αφαιρεθεί απ' την γέλη. Στις παραδοσιακές εφαρμογές παρατηρείται πως είναι εξίσου προβληματικές και χρειάζεται ιδιαίτερος χειρισμός καθώς μπορούν να προκαλέσουν φθορές όπως απομάκρυνση χρωματικού στρώματος.

Παραδοσιακές μέθοδοι καθαρισμού

Για να μπορέσει να κατανοηθεί η χρησιμότητα και ο σκοπός της παρούσας πειραματικής διαδικασίας θα πρέπει να αξιολογηθούν τα αποτελέσματα των παραδοσιακών μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό των τοιχογραφιών. Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν για την εφαρμογή των παραδοσιακών μεθόδων επιστρώθηκαν με την ίδια τεχνική που αναφέρθηκε παραπάνω στο 5.2. Τα παρακάτω δείγματα επιστρώθηκαν με Paraloid B72 5% σε ακετόνη και με τη χρήση τεχνητού ρύπου. Ο τεχνητός ρύπος ήταν μαύρο άνθρακα, χρωστική lamp black που προσομοιάζει με την αιθάλη που είναι ρύπος που απαντάται συχνά σε τοιχογραφίες. Η διαδικασία και τα διαφορετικά επιστρώματα παρουσιάζονται στο σχέδιο XXX.



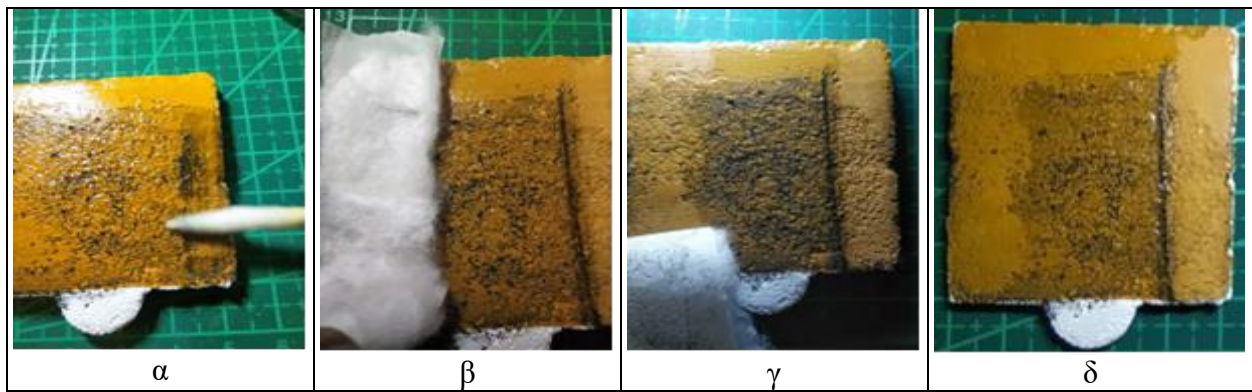
Εικόνα 5.2.1: Επίστρώσεις δοκιμίων, (Z4,Z1) επίστρωση δοκιμίου με χρωστική και συνδετικό κρόκο αυγού, και επιπλέον επίστρωση με paraloid B72 5% σε ακετόνη, (Z3) επίστρωση μόνο με χρωστική και συνδετικό, (Z2) επίστρωση με χρωστική και συνδετικό, επίστρωση paraloid B72 5% σε ακετόνη και τέλος επίστρωση επιφανειακού ρύπου (lamp black).



Σχέδιο 5.2.1: Σχεδιαστική αποτύπωση των δειγμάτων με τις επιστρώσεις τους, (Z4,Z1) επίστρωση δοκιμίου με χρωστική και συνδετικό κρόκο αυγού, και επιπλέον επίστρωση με paraloid B72 5% σε ακετόνη, (Z3) επίστρωση μόνο με χρωστική και συνδετικό, (Z2) επίστρωση με χρωστική και συνδετικό, επίστρωση paraloid B72 5% σε ακετόνη και τέλος επίστρωση επιφανειακού ρύπου (lamp black).

Δοκίμιο Z2'

Το δοκίμιο Z2 επιστρώθηκε με ακρυλική ρητίνη paraloid B72 5% σε ακετόνη με τη χρήση πινέλου και επίστρωση με την χρωστική μαύρο του άνθρακα ως ρύπο (lamp black). Οι συνθήκες εφαρμογής είναι συγκεντρωμένες στο υποκεφάλαιο 4.3.5. Στόχος ήταν να πραγματοποιηθεί καθαρισμός σε διαφορετικές περιοχές του δοκιμίου με παραδοσιακούς τρόπους καθαρισμού. Πραγματοποιήθηκε καθαρισμός με επίθεμα βαμβακιού εμποτισμένο με ακετόνη και ενδιάμεσο φύλλο kimtech και με βαμβακοφόρο στηλέο.



Εικόνα 5.2.2: Καθαρισμός του δοκιμίου Z2 με οργανικό διαλύτη (ακετόνη), (α) Καθαρισμός με ακετόνη σε βαμβακοφόρο στηλέο, (β) Καθαρισμός με επίθεμα βαμβακιού εμποτισμένου σε ακετόνη με ενδιάμεσο φύλλο kimtech, (γ) Αφαίρεση επιθέματος, (δ) Δοκίμιο μετά τις δύο εφαρμογές.

Δοκίμιο Z2'

Στο στερεοσκόπιο παρατηρήθηκε ο καθαρισμός της περιοχής του δοκιμίου Z2 που πραγματοποιήθηκε με επίθεμα βαμβακιού με ενδιάμεσο μέσο φύλλο kimtech. Σε μεγέθυνση x34 με προσπίπτοντα φωτισμό παρατηρείται πως στην επιφάνεια υπάρχουν μεγάλες ποσότητες επιφανειακού ρύπου που δεν απομακρύνθηκαν, όπως επίσης και ακρυλική ρητίνη που διαλυτοποιήθηκε μερικώς και δεν κατάφερε να απομακρυνθεί, η ρητίνη εντοπίζεται στην επιφάνεια μέσω της γυαλάδας που προσδίδει το πολυμερές στην επιφάνεια. Στην φωτογραφία (εικόνα 5.2.3 α,β) παρατηρούνται επίσης υπολείμματα απο το μέσο καθαρισμού (ίνες) που εναποτέθηκαν κατά την εφαρμογή ή την απομάκρυνση του.

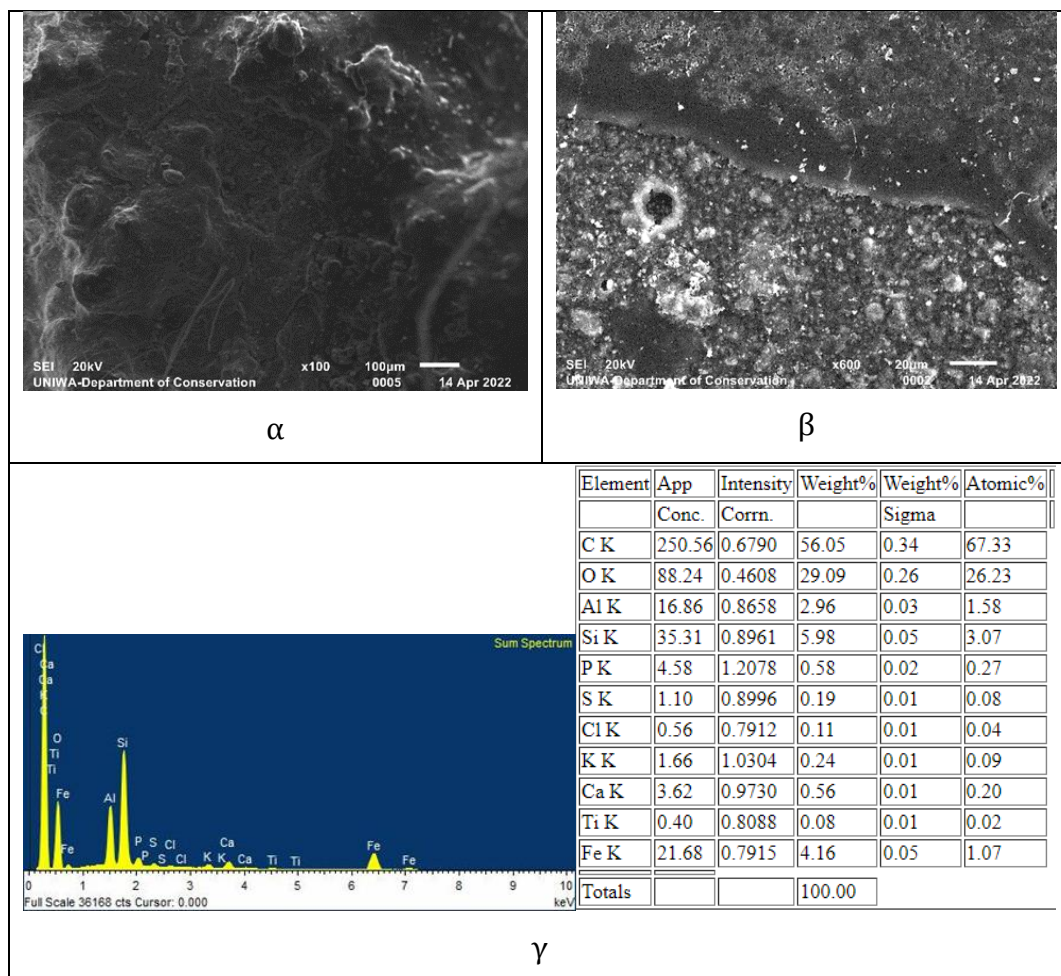


Εικόνα 5.2.3: Φωτογραφίες δοκιμίου Z', περιοχή Z2' στο στερεοσκόπιο, (α, β) καθαρισμός επιφάνειας με επίθεμα βαμβακιού εμποτισμένο με ακετόνη και ενδιάμεσο φύλλο kimtech. Παρατηρούνται υπολείμματα της ακρυλικής ρητίνης και του τεχνητού ρύπου εγκλωβισμένα στις εσοχές της επιφάνειας καθώς και ίνες βαμβακιού.

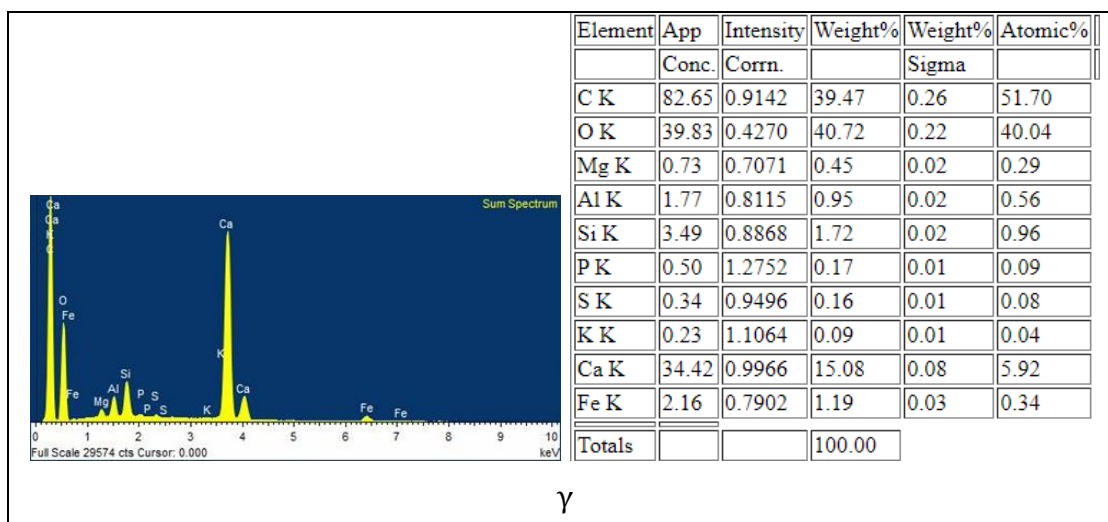
Στις φωτογραφίες του SEM EDS παρακάτω το δοκίμιο Z2 που καθαρίστηκε η επιφάνεια του με βαμβάκι εμποτισμένο σε ακετόνη με ενδιάμεσο φύλλο kimtech σε μεγέθυνση x100 (εικόνα 5.2.4 α) φαίνεται πως έχει πραγματοποιηθεί μερική απομάκρυνση του ρύπου (εικόνα 5.2.4 γ) και αυτό είναι ορατό στα πιο φωτεινά σημεία

της περιοχής. Τα υπολείμματα στην περιοχή είναι εμφανή και διακρίνονται με την χρωματική διαφοροποίηση, στις ανοιχτόχρωμες περιοχές εντοπίζονται τα σημεία που έχει πραγματοποιηθεί ο καθαρισμός με όχι τόσο καλά αποτελέσματα ενώ στις σκουρόχρωμες περιοχές παρατηρούνται τα υπολείμματα της ρητίνης που δεν κατάφεραν να απομακρυνθούν κατά τον καθαρισμό όπως φαίνεται στην εικόνα χχχ β σε μεγένθυση x600.

Στην στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε (εικόνα 5.2.4 γ) παρατηρείται μικρή ποσότητα σιδήρου (Fe) όπου οφείλεται στην χρωστική που έχει χρησιμοποιηθεί (βλ. Στοιχειακή Δοκίμιου αναφοράς σελ.), η παρουσία ασβεστίου (Ca), οξυγόνου (O) και πυριτίου (Si) τα οποία επίσης κατέχουν υψηλό ποσοστό στην στοιχειακή ανάλυση (εικόνα 5.2.4 γ) της χρωστικής οφείλονται στην ίδια την χρωστική καθώς πρόκειται για μια γαιώδη σύνθεση. Στις εικόνες α,β παρατηρούνται μικρά ποσοστά νανομαγνητικών υπολειμμάτων.



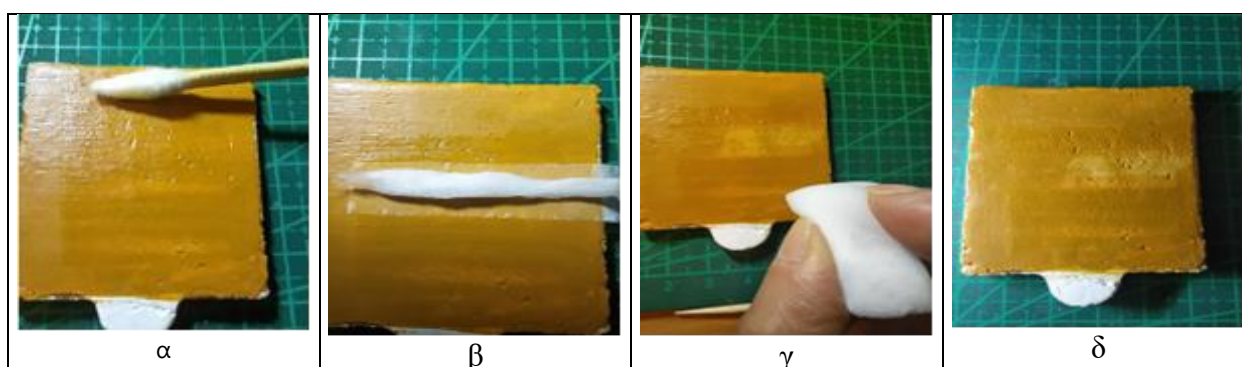
Εικόνα 5.2.4: Φωτογραφίες δοκίμιου Z2' στο SEM EDS από τον καθαρισμό με επίθεμα εμποτισμένο σε ακετόνη. (α) περιοχή καθαρισμού με επίθεμα βαμβακιού εμποτισμένο με ακετόνη και ενδιάμεσο φύλλο kimtech σε μεγένθυση x100 (β) περιοχή καθαρισμού σε μεγένθυση x600 με υπολείμματα ακρυλικής ρητίνης, (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής καθαρισμού.



Εικόνα 5.2.6: Απεικονίσεις δοκιμίου Z2' στο SEM EDS με χρήση βαμβακοφόρου στηλεού εμποτισμένο σε ακετόνη. (α) περιοχή καθαρισμού με βαμβακοφόρο στηλεό εμποτισμένο με ακετόνη σε μεγένθυση x100 (β) περιοχή καθαρισμού σε μεγένθυση x1.600 με υπολείμματα ακρυλικής ρητίνης και ρύπου (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής καθαρισμού.

Δοκίμιο Z4'

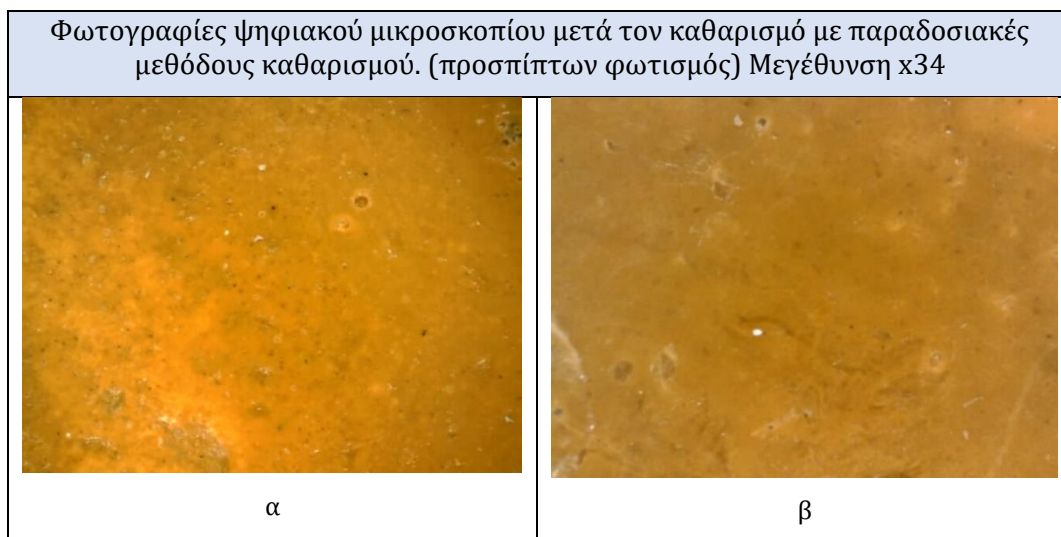
Το δοκίμιο Z4 επιστρώθηκε με ακρυλική ρητίνη paraloid B72 5% σε ακετόνη με τη χρήση πινέλου. Οι συνθήκες εφαρμογής είναι συγκεντρωμένες στο υποκεφάλαιο 5.3.2. Στόχος ήταν να πραγματοποιηθεί καθαρισμός σε διαφορετικές περιοχές του δοκιμίου με παραδοσιακούς τρόπους καθαρισμού. Με τη χρήση οργανικού διαλύτη (ακετόνη) πραγματοποιήθηκε καθαρισμός με επίθεμα βαμβακιού εμποτισμένο σε ακετόνη και ενδιάμεσο φύλλο kimtech και με βαμβακοφόρο στηλεό, επιπλέον πραγματοποιήθηκε καθαρισμός με σφουγγάρι μελαμίνης.



Εικόνα 5.2.7: Καθαρισμός του δοκιμίου Z4 με οργανικό διαλύτη (ακετόνη) και σφουγγάρι μελαμίνης, (α) Καθαρισμός με ακετόνη σε βαμβακοφόρο στηλεό, (β) Καθαρισμός με επίθεμα βαμβακιού εμποτισμένου σε ακετόνη με ενδιάμεσο φύλλο kimtech, (γ) καθαρισμός με σφουγγάρι μελαμίνης (δ) Δοκίμιο μετά τις εφαρμογές.

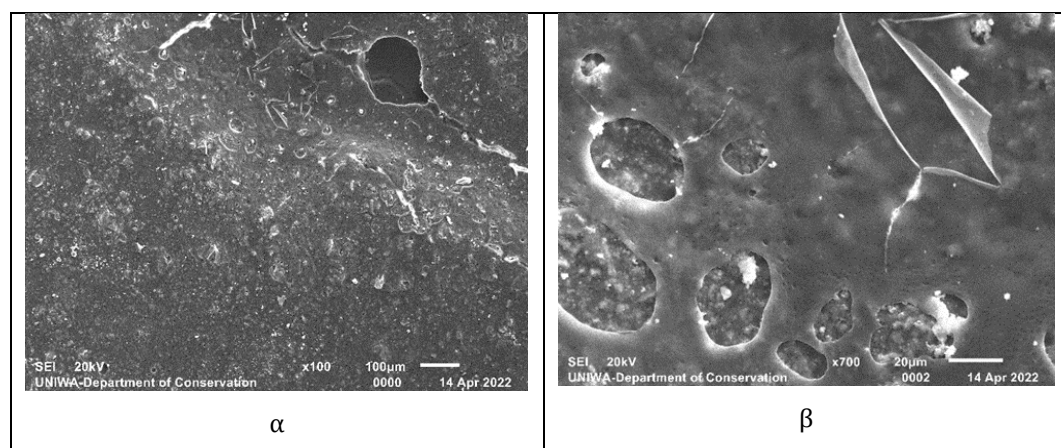
Δοκίμιο Z4'

Στο στερεοσκόπιο παρατηρήθηκε ο καθαρισμός της περιοχής του δοκιμίου Z4 που πραγματοποιήθηκε με σφουγγάρι μελαμίνης στόχος ήταν η απομάκρυνση της ακρυλικής ρητίνης από την επιφάνεια του δοκιμίου. Σε μεγέθυνση x34 με προσπίπτοντα και πλάγιο φωτισμό δεν είναι εφικτή η αξιολόγηση της εφαρμογής καθώς δεν υπάρχουν ορατά αποτελέσματα στην επιφάνεια.



Εικόνα 5.2.8: Φωτογραφίες δοκιμίου Z', περιοχή Z4', (α, β) καθαρισμός περιοχής με τη χρήση σφουγγαριού μελαμίνης.

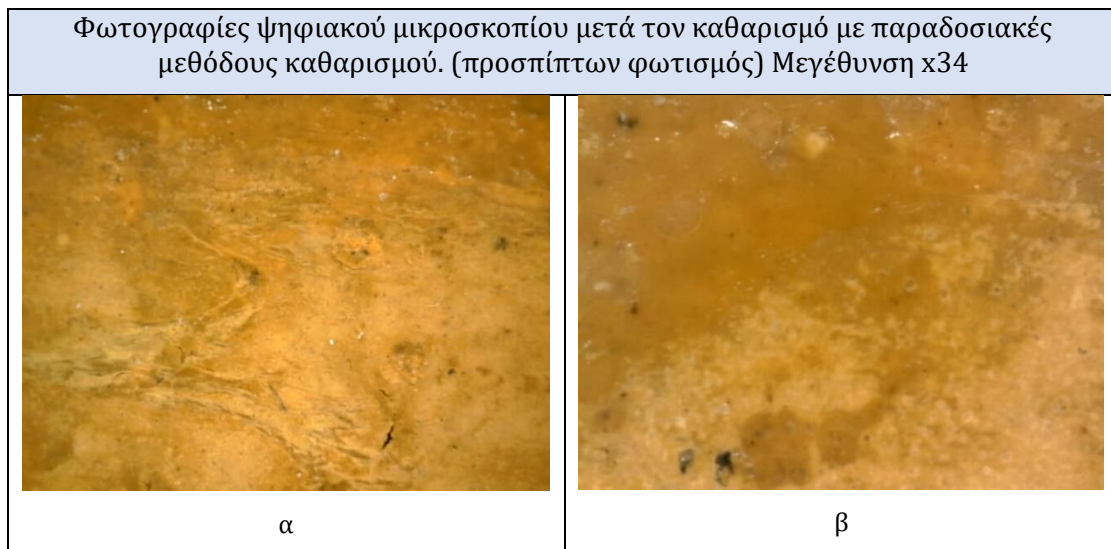
Στο δοκίμιο Z4 που πραγματοποιήθηκε καθαρισμός με σφουγγάρι μελαμίνης για την απομάκρυνση της ακρυλικής ρητίνης από την επιφάνεια, όπως παρατηρείται στην εικόνα 5.2.9 α σε μεγέθυνση x100 συνοχή της επικάλυψης της ρητίνης στην επιφάνεια δεν έχει διασπαστεί από την χρήση του σφουγγαριού, σε μεγαλύτερη μεγέθυνση x700 στην εικόνα 5.2.9 β παρατηρείται η προσπάθεια του σφουγγαριού να διασπάσει το φιλμ της ρητίνης στην επιφάνεια χωρίς όμως να το απομακρύνει.



Εικόνα 5.2.9 : Απεικονίσεις δοκιμίου Z4' στο SEM EDS με σφουγγάρι μελαμίνης. (α) περιοχή καθαρισμού με βαμβακοφόρο στηλέο εμποτισμένο με ακετόνη σε μεγέθυνση x100 (β) περιοχή καθαρισμού σε μεγέθυνση x1.600 με υπολείμματα ακρυλικής ρητίνης και ρύπου (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής καθαρισμού.

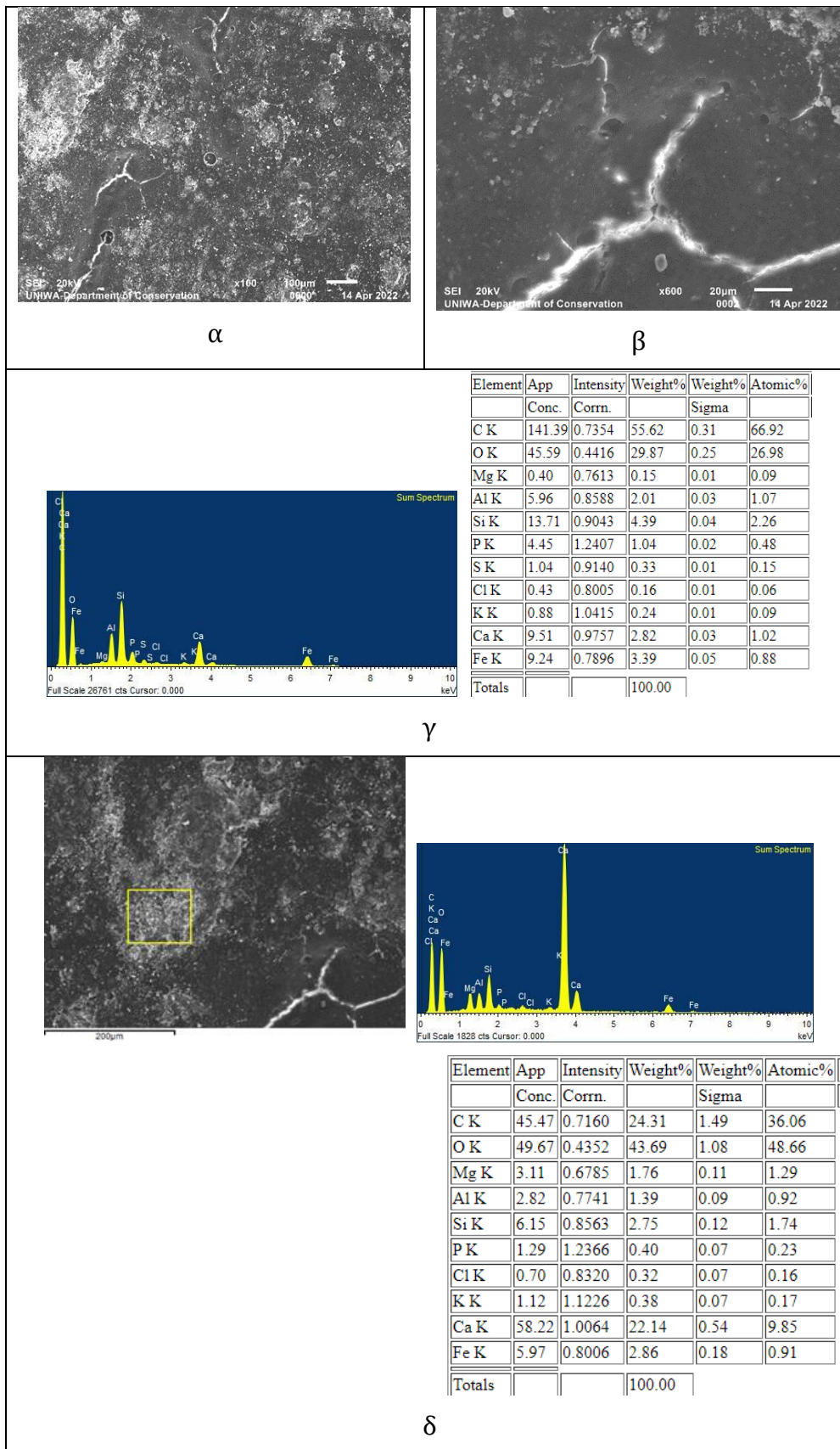
Σημείο Z4

Στο στερεοσκόπιο παρατηρήθηκε ο καθαρισμός της περιοχής του δοκιμίου Z4 που πραγματοποιήθηκε με επίθεμα βαμβακιού με ενδιάμεσο μέσο φύλλο kimtech. Σε μεγέθυνση x34 με προσπίπτοντα και πλάγιο φωτισμό παρατηρείται μεταβολή του χρώματος της επιφάνειας σε ανοιχτότερους τόνους κάτι που υποδεικνύει πως κατά την διαδικασία εφαρμογής του επιθέματος η ακετόνη διαλυτοποίησε το πρωτεϊνικό κλάσμα του συνδετικού της χρωστικής (αυγό) με αποτέλεσμα να αφαιρεθεί ποσότητα χρωστικής από την επιφάνεια.



Εικόνα 5.2.10: Φωτογραφίες δοκιμίου Z', περιοχή Z4' στο στερεοσκόπιο, (α, β) καθαρισμός επιφάνειας με επίθεμα βαμβακιού εμποτισμένο με ακετόνη και ενδιάμεσο φύλλο kimtech.

Στο δοκίμιο Z4 όπου πραγματοποιήθηκε καθαρισμός με επίθεμα βαμβακιού εμποτισμένο σε ακετόνη με ενδιάμεσο φύλλο kimtech παρατηρείται υπερκαθαρισμός στην περιοχή και πιθανόν διαλυτοποίησε το χρωματικό στρώμα και το απομάκρυνε κατά την αφαίρεση του από την επιφάνεια. Στην εικόνα 5.2.11 α σε μεγένθυση x100 παρατηρείται το πορώδες του χρωματικού στρώματος όπως επίσης οι πόροι του συνδετικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε (αυγό), η απομάκρυνση της χρωματικής επιφάνειας και εμφάνιση περιοχών του κονιάματος του φορέα πιθανόν να οφείλεται στο έντονο ανάγλυφο της περιοχής όπου βρίσκονταν σε επαφή με το επίθεμα. Αυτό είναι ορατό στο SEM EDS καθώς κατά την παρατήρηση εντοπίστηκε πως η περιοχή (εικόνα 5.2.11 β) όπου παρατηρούνται υπολείμματα ακρυλικής ρητίνης βρίσκεται σε πολύ κοντινή απόσταση με το σημείο όπου πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση (εικόνα 5.2.11 δ). Στην στοιχειακή ανάλυση (εικόνα 5.2.11 γ) που πραγματοποιήθηκε επιβεβαιώνεται ο υπερκαθαρισμός της επιφάνειας καθώς εντοπίζονται τα στοιχεία της χρωστικής (Fe, Ca, O, Si) στην επιφάνεια όπως αναφέρθηκαν στο δοκίμιο Z2 με την χρήση επιθέματος. Σε δεύτερο σημείο της επιφάνειας που πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση (εικόνα 5.2.11 δ) η κορυφή του ασβεστίου (Ca) είναι πολύ υψηλή και υποδεικνύει την περιοχή του υπερκαθαρισμού και της απομάκρυνσης της χρωστικής με αποτέλεσμα την εμφάνιση του κονιάματος του φορέα.

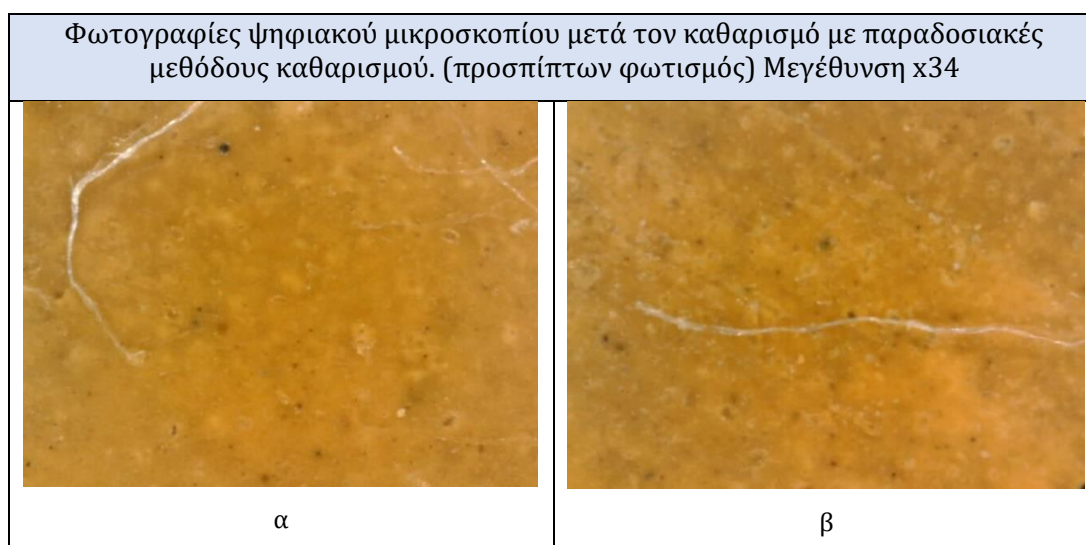


Εικόνα 5.2.11 : Απεικονίσεις δοκιμίου Z4' στο SEM EDS με τη χρήση επιθέματος εμποτισμένο με ακετόνη. (α) Το πορώδες του χρωματικού στρώματος όπως επίσης οι πόροι του συνδετικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε (αυγό) σε μεγέθυνση x100 (β) ανοιχτόχρωμες περιοχές που

υποδεικνύουν τα υπολείμματα ακρυλικής ρητίνης, (γ) στοιχειακή ανάλυση, (δ) σημείο που πραγματοποιήθηκε η δεύτερη στοιχειακή ανάλυση/στοιχειακή ανάλυση.

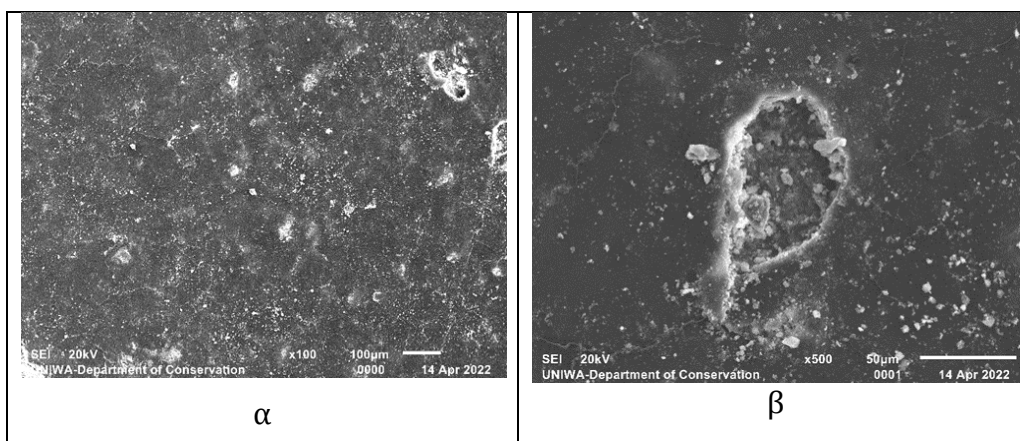
Σημείο Z4

Στο στερεοσκόπιο παρατηρήθηκε ο καθαρισμός της περιοχής του δοκιμίου Z4 που πραγματοποιήθηκε με βαμβακοφόρο στηλεό σε μεγέθυνση x34 με προσπίπτοντα και με πλάγιο φωτισμό παρατηρείται ακρυλική ρητίνη που διαλυτοποιήθηκε μερικώς και δεν κατάφερε να απομακρυνθεί, η ρητίνη εντοπίζεται στην επιφάνεια μέσω της γυαλάδας που προσδίδει το πολυμερές στην επιφάνεια. Στην φωτογραφία (εικόνα 5.2.12 β) παρατηρούνται επίσης υπολείμματα απο το μέσω καθαρισμού (ίνες) που εναποτέθηκαν κατά την εφαρμογή ή την απομάκρυνση του.



Εικόνα 5.2.12: Φωτογραφίες δοκιμίου Z', περιοχή Z4', (α, β) καθαρισμός περιοχής με τη χρήση βαμβακοφόρου στηλεού εμποτισμένο σε ακετόνη.

Στο δοκίμιο Z4 στην περιοχή καθαρισμού με βαμβακοφόρο στηλεό εμποτισμένο με ακετόνη παρατηρείται σε μικρό ποσοστό διάσπαση της συνοχής του φιλμ της ρητίνης στην επιφάνεια όπως φαίνεται στην εικόνα 5.2.13 α σε μεγέθυνση x100. Στην εικόνα 5.2.13 β παρατηρείται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση x500 το σημείο της διάσπασης της ρητίνης δημιουργώντας μια μεγαλύτερη οπή απο το πορώδες του πολυμερικού υλικού.



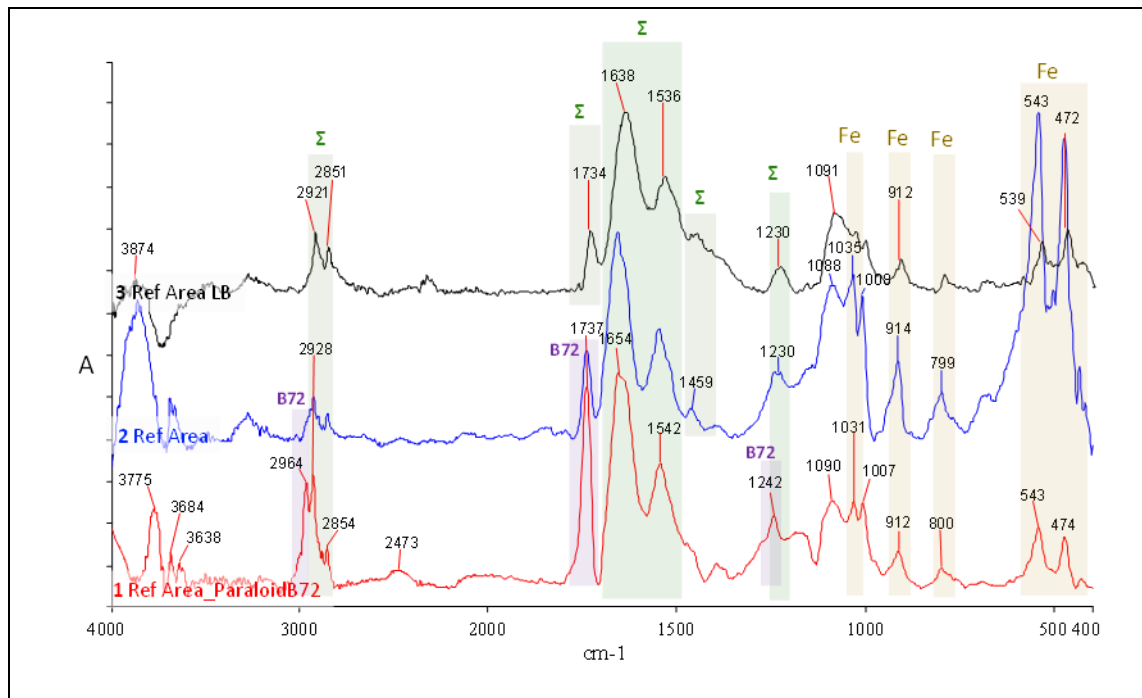
Εικόνα 5.2.13 : Απεικονίσεις δοκιμίου Z4' στο SEM EDS με χρήση βαμβακοφόρου στηλεού εμποτισμένο σε ακετόνη. (α) περιοχή καθαρισμού με βαμβακοφόρο στηλεό εμποτισμένο με ακετόνη σε μεγένθυση x100 (β) περιοχή σε μεγένθυση x500 που διακρίνεται η μεγαλύτερη όπη που έχει πραγματοποιηθεί στο πορώδες λόγω του καθαρισμού.

5.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕΤΑ ΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΜΕ ΝΑΝΟΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΓΕΛΕΣ

Η κατασκευή των δοκιμίων και η συνακόλουθη επίστρωση με Paraloid B72 περιγράφεται στην παράγραφο 4.5.2 του κειμένου. Για την καλύτερη παρακολούθηση των αποτελεσμάτων, γίνεται σε κάθε περίπτωση σύγκριση με τις περιοχές αναφοράς, που αντιστοιχούν στην επιφάνεια των δοκιμίων πριν την εφαρμογή της ΝΜ γέλης. Ιδιαίτερη αναφορά πρέπει να γίνει στις τεχνικές SEM-EDS και FTIR.

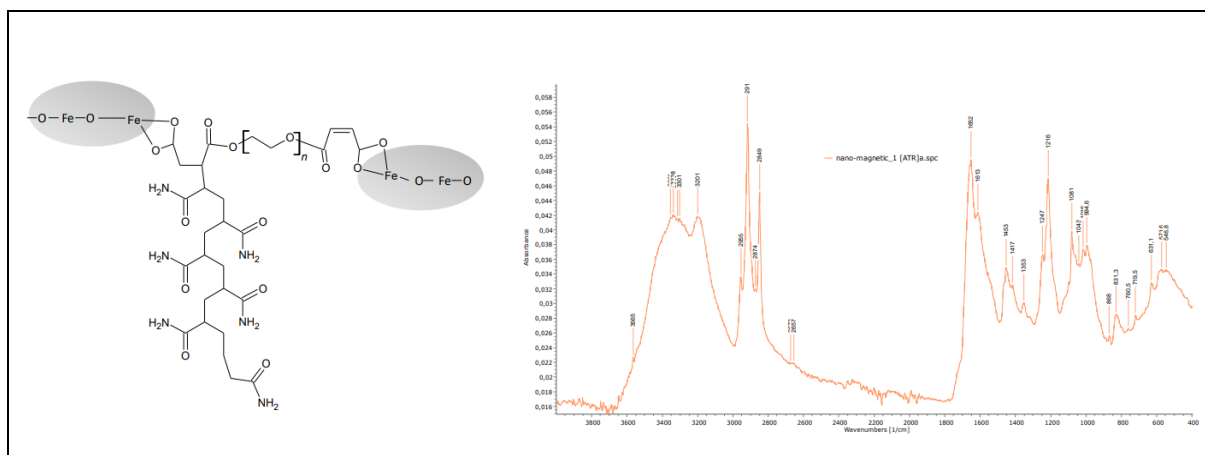
Κατ' αναλογία, η παρακολούθηση των μεταβολών μέσω του FTIR γίνεται σε σύγκριση με τα φάσματα που λήφθηκαν στις περιοχές αναφοράς (δηλ. όπου δεν εφαρμόστηκε η γέλη). Ανιχνεύονται: η χρωστική (ώχρα σιδήρου), το συνδετικό (αυγό) και το Paraloid B72 (στις περιοχές του δοκιμίου που εφαρμόστηκε), όπως φαίνονται στα φάσματα της Εικόνας 5.3.1. Κατόπιν ερμηνείας των φασμάτων, τα υλικά που ανιχνεύονται είναι τα εξής:

- Χρωστική (ώχρα σιδήρου), η οποία παρατηρείται και στα τρία φάσματα 1, 2 και 3. Συγκεκριμένα, ανιχνεύεται γκετίτης, λεπιδοκροκίτης, οξείδιο σιδήρου(III): 1035, 912, 800, 543, 472 cm^{-1} .
- Συνδετικό μέσο (αυγό), το οποίο παρατηρείται και στα τρία φάσματα 1, 2 και 3. Συγκεκριμένα, ανιχνεύεται το πρωτεϊνικό κλάσμα 1638, 1536, 1230 cm^{-1} , και το λιπαρό κλάσμα 2921, 2851, 1734, 1459, (720) cm^{-1} του συνδετικού.
- Η ακρυλική ρητίνη Paraloid B72, η οποία επιστρώθηκε στο ήμισυ κάθε δοκιμίου, και ανιχνεύεται βάσει των κορυφών: 2964, 1737, 1242 cm^{-1} . Συγκεκριμένα η κορυφή στα 1737 cm^{-1} η οποία οφείλεται στο εστερικό καρβονύλιο της ρητίνης πρακτικά συμπίπτει με το εστερικό καρβονύλιο του εστερικού κλάσματος του αυγού.



Εικόνα 5.3.1: φάσματα FTIR των περιοχών αναφοράς. 1: περιοχή με Paraloid B72, 2: περιοχή χωρίς Paraloid, 3: περιοχή με άνθρακα lamp black (δοκίμιο Γ) με Paraloid B72. Σύμβολα: Σ: Οργανικό συνδετικό, Fe: ώχρα σιδήρου (οξειδία και υδροξυ-οξειδία σιδήρου), B72: Paraloid B72.

Τέλος, ως υλικό αναφοράς, ο νανο-μαγνητικός σπόγγος παρουσιάζει το φάσμα FTIR που φαίνεται στην Εικόνα ... όπου οι κυριότερες κορυφές του αντιστοιχούν στις τιμές: 3338, 3201 (ν N-H), 2916 (ν C-H), 2850 (ν C-H), 1652 (δ HN-C=O), 1250, 1216 (δ NH₂), 1080, (ν CO), 1017 (ν C-O), 630, 580 (tCOO, tNH₂) cm⁻¹. Η παρατήρηση των κορυφών αυτών στα φάσματα των δοκιμών μετά την εφαρμογή του NM-σπόγγου, μαρτυρούν παραμένουσες ποσότητες (υπολείμματα).

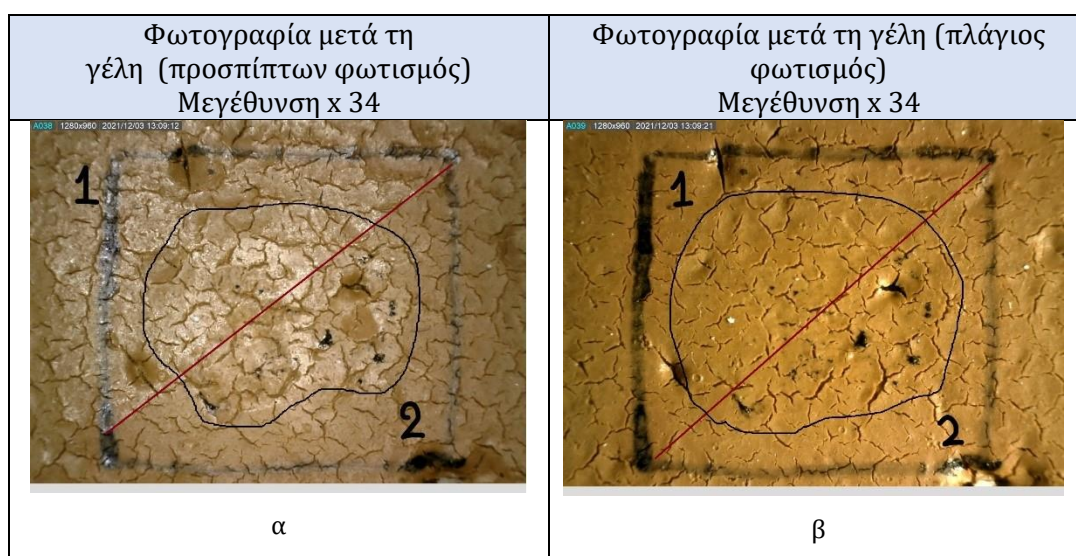


Εικόνα 5.3.2 (α) χημικός τύπος του νανομαγνητικού σπόγγου που συντέθηκε (βλ. Σελ.28) και χρησιμοποιήθηκε στις δοκιμές, (β) φάσμα FTIR του υλικού.

Δοκίμιο Α'

Το δοκίμιο Α' επιστρώθηκε κατά το ήμισυ με ακρυλική ρητίνη Paraloid B72 σε ακετόνη 5% με τη χρήση πινέλου. Στόχος ήταν η τοποθέτηση της νανομαγνητικής γέλης στο κέντρο της κάθε περιοχής ώστε να καλύπτει τόσο το τμήμα με την επίστρωση του paraloid B72 όσο και την περιοχή χωρίς επίστρωση, με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται ο έλεγχος της διάχυσης της ακρυλικής ρητίνης μέσω της νανομαγνητικής γέλης από την περιοχή 1 (με paraloid B72) στην περιοχή 2 (χωρίς paraloid B72). Η νανομαγνητική γέλη τοποθετήθηκε με διαφορετικές χρονικές διάρκειες τόσο στον εμποτισμό όσο και στην τοποθέτησή τους. Οι συνθήκες εφαρμογής είναι συγκεντρωμένες στο πίνακα 4.3.5.1.

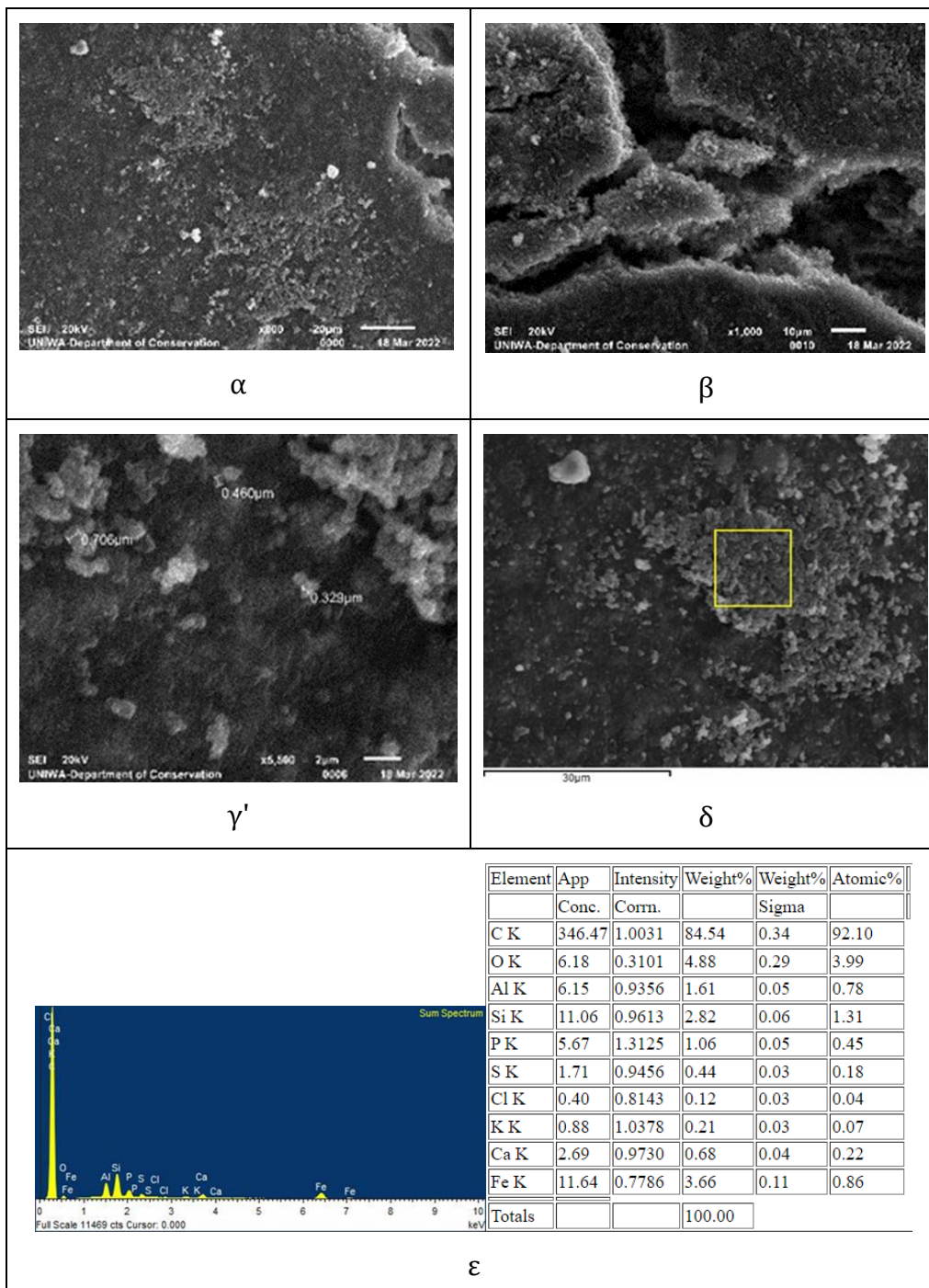
Στο σημείο Α1 ο εμποτισμός της γέλης διήρκησε 10 λεπτά ενώ ο χρόνος τοποθέτησης της στα 5 λεπτά. Στις παρακάτω εικόνες του μικροσκοπίου παρατηρείται η οριοθετημένη περιοχή που τοποθετήθηκε η νανομαγνητική γέλη (εικόνα 5.3.3) στο τμήμα (1) επάνω και αριστερά της κόκκινης διαγώνιας γραμμής που φέρει το επικαλυπτικό γίνεται αντιληπτή η διαλυτοποίηση της ρητίνης μετά την εφαρμογή της γέλης. Ενώ, γίνεται εμφανής εναπόθεση νέου υλικού (πιθανώς από την γέλη) και στην υπόλοιπη επιφάνεια (2). Στο στερεοσκόπιο αυτή η εναπόθεση διακρίνεται μέσω της γυαλάδας στην επιφάνεια του σημείου που δεν υπήρχε ρητίνη. Τα υπολείμματα της νανο-μαγνητικής γέλης είναι ορατά με γυμνό μάτι αλλά και με οπτική μικροσκοπία στην επιφάνεια με τη μορφή σκούρων εναποθέσεων.

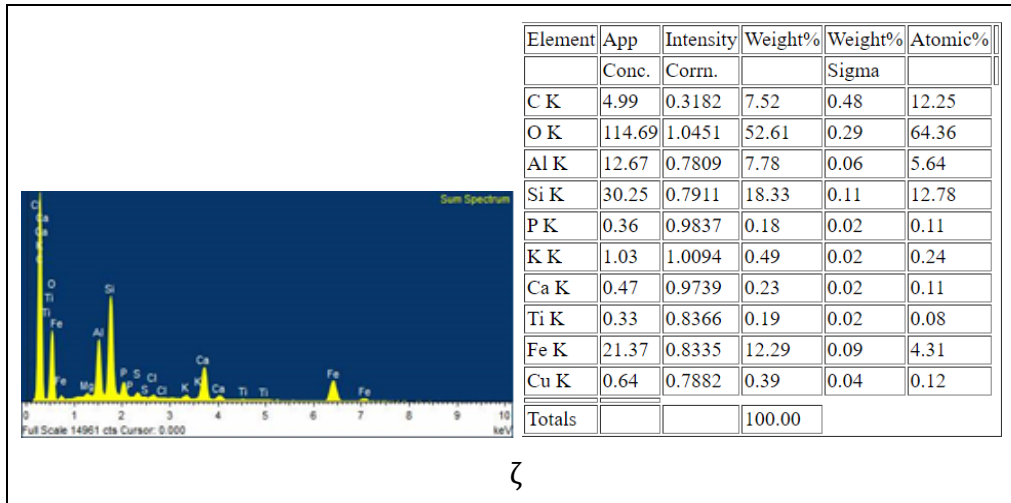


Εικόνα 5.3.3: Φωτογραφίες δοκιμίου Α', σημείο Α1 στο στερεοσκόπιο, α' με προσπίπτων φωτισμό και β' με πλάγιο φωτισμό.

Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται με την παρατήρηση στο SEM EDS όπου παρατηρούνται σημειακές εναποθέσεις νανομαγνητικού υλικού (x800) όπως επίσης έντονες συγκεντρώσεις στις ρωγματοωμένες περιοχές (x1,000). Σε μεγεθυνση x5.500 στο χρωματικό στρώμα παραμένει νανομαγνητικό υλικό, καθώς οι μετρήσεις των διαμέτρων των κόκκων μαρτυρούν ότι παρατηρούνται εναποθέσεις κόκκων του νανομαγνητικού υλικού όπως φαίνεται στην εικόνα 5.3.4 γ'. Η χρωστική που χρησιμοποιήθηκε περιέχει σίδηρο αλλά η διάμετρος των κόκκων της είναι πολύ μεγαλύτερη από το νανομαγνητικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε και αυτός είναι ο τρόπος ταυτοποίησής τους στην παρούσα πειραματική διαδικασία όπως φαίνεται στην εικόνα 5.3.4 γ'. Οι διαφοροποιήσεις των τόνων, όπου οι σκουρότεροι τόνοι αντιστοιχούν στο νανομαγνητικό υλικό ενώ οι

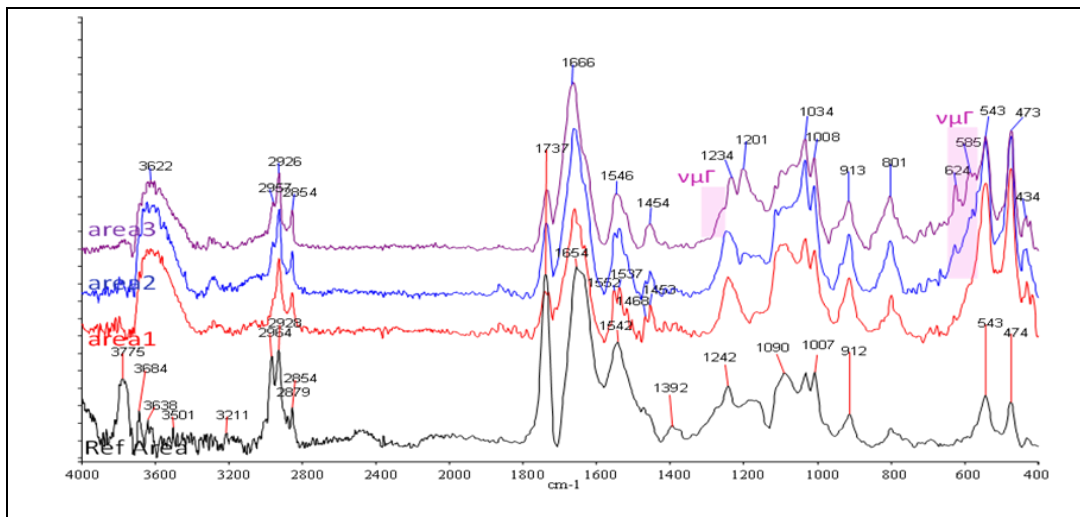
ανοιχτόχρωμοι στο ανθρακικό ασβέστιο, οφείλεται στον ατομικό αριθμό των στοιχείων καθώς όσο μεγαλύτερος είναι ο ατομικός αριθμός του στοιχείου εντοπίζεται με σκουρότερες αποχρώσεις π.χ νανομαγνητικό υλικό σε σχέση με στοιχεία όπως το ανθρακικό ασβέστιο που έχει μικρότερο ατομικό αριθμό και απεικονίζεται πιο ανοιχτόχρωμα. Στην εικόνα 5.3.4 δ' εντοπίζεται το σημείο που πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση και το ποσοστό του σιδήρου στην περιοχή είναι πολύ μικρό υποδηλώνοντας πως δεν υπάρχει μεγάλο ποσοστό υπολειμμάτων στην επιφάνεια κάτι που φάνηκε και στο στερεοσκόπιο. Στις περιοχές αναφοράς πριν την τοποθέτηση της γέλης στην εικόνα 5.3.4 ζ' τα ποσοστά του σιδήρου εντοπίζονται υψηλότερα.





Εικόνα 5.3.4: Απεικονίσεις δοκιμίου Α', σημείο Α1 στο SEM EDS. (α) επιφάνεια σημείου Α1 όπου εντοπίζονται σε μεγέθυνση x800 σημειακές εναποθέσεις ν.μ. υλικού, (β) ρωγματομένη περιοχή σε μεγέθυνση x1,100 με εναποθέσεις ν.μ. υλικού, (γ) μετρήσεις μεγεθών των ν.μ. μορίων από τις εναποθέσεις της επιφάνειας, (δ) σημείο όπου χρησιμοποιήθηκε για στοιχειακή ανάλυση, (ε) στοιχειακή ανάλυση περιοχής εναπόθεσης ν.μ υλικού στην επιφάνεια, (ζ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής αναφοράς δείγματος με χρωστική.

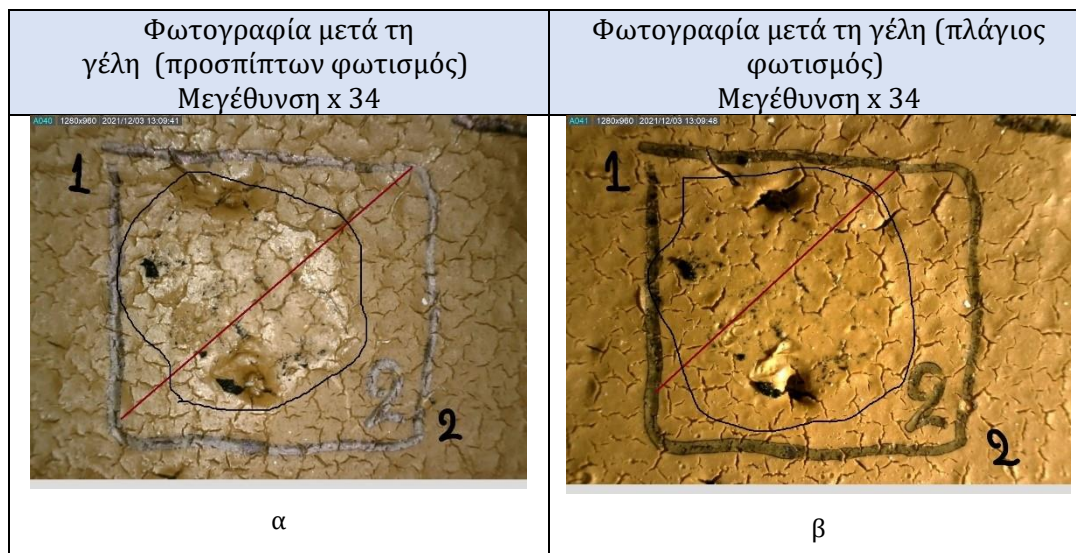
Οι περιοχές στις οποίες λαμβάνονται φάσματα FTIR είναι κατα πολύ μικρότερες από εκείνες που έχουν πραγματοποιηθεί οι εφαρμογές της νανομαγνητικής γέλης. Στο φάσμα που λήφθηκε για την περιοχή Α1 με κόκκινο χρώμα, η ακρυλική ρητίνη δεν έχει απομακρυνθεί από την επιφάνεια καθώς εντοπίζεται κορυφή στα 2964 cm⁻¹ στο φάσμα. Σε αυτό το φάσμα επίσης δεν εντοπίζονται υπολείμματα νανομαγνητικής γέλης.



Εικόνα 5.3.5: Φάσμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου Α, το φάσμα για την περιοχή Α1 είναι το area 1 με κόκκινο χρώμα.

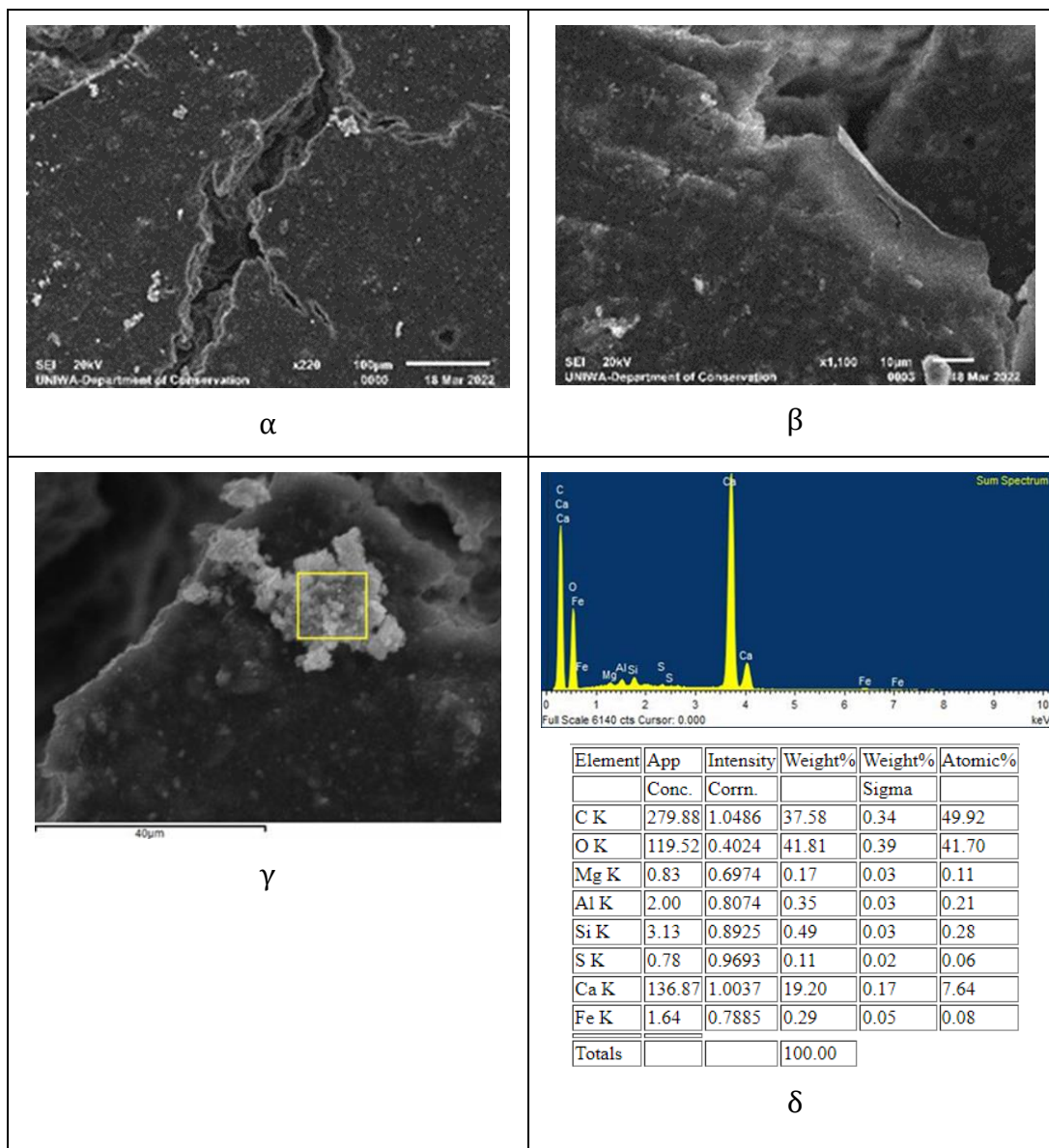
Στο σημείο Α2 ο εμποτισμός της γέλης διήρκησε 15 λεπτά και ο χρόνος τοποθέτησης της στα 10 λεπτά. Στο στερεοσκόπιο όπως φαίνεται και στην εικόνα 5.3.6 η οριοθετημένη περιοχή που τοποθετήθηκε η νανομαγνητική γέλη στο τμήμα (1) επάνω και αριστερά της κόκκινης διαγώνιας γραμμής που φέρει το επικαλυπτικό γίνεται αντιληπτή η διαλυτοποίηση της ρητίνης μετά την εφαρμογή της γέλης. Ενώ, γίνεται

εμφανής εναπόθεση νέου υλικού (πιθανώς από την γέλη) και στην υπόλοιπη επιφάνεια (2). Στο στερεοσκόπιο αυτή η εναπόθεση διακρίνεται μέσω της γυαλάδας στην επιφάνεια του σημείου που δεν υπήρχε ρητίνη (2). Τα υπολείμματα της νανο-μαγνητικής γέλης είναι ορατά με γυμνό μάτι αλλά και με οπτική μικροσκοπία στην επιφάνεια με τη μορφή σκούρων εναποθέσεων και εντοπίζονται σε μεγαλύτερη ποσότητα απο την περιοχή A1.



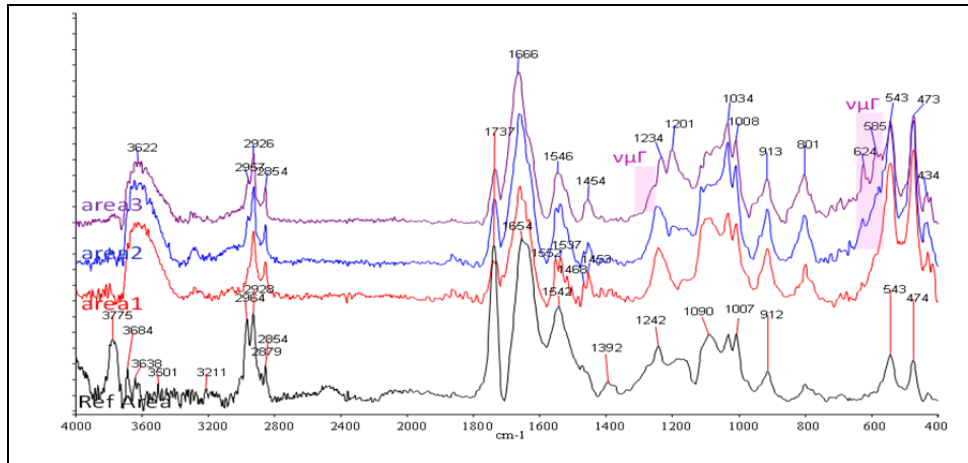
Εικόνα 5.3.6: Φωτογραφίες δοκιμίου Α', σημείο Α2 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτων φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.

Με τη τεχνική του SEM EDS στο σημείο Α2 δεν παρατηρούνται συγκεντρώσεις νανομαγνητικού υλικού στην επιφάνεια, σύμφωνα και με την στοιχειακή ανάλυση (εικόνα 5.3.7) όπου τα επίπεδα του νανομαγνητικού υλικού βρίσκονται σε πολύ χαμηλά ποσοστά. Σημαντικό να αναφερθεί η επίδραση της νανομαγνητικής γέλης στο δοκίμιο με την ακρυλική ρητίνη και η αποκόλληση που παρατηρείται σε μεγέθυνση x1.100 στην εικόνα 5.3.8 β' απομακρύνοντας την ρητίνη με την μορφή λεπτού φίλμ το οποίο δεν κατάφερε να διαλυτοποιηθεί και να απομακρυνθεί από την επιφάνεια και στη συνέχεια της διαδικασίας έχασε την υγρασία του και σταθεροποιήθηκε με την μορφή που παρατηρείται στην εικόνα. Στην στοιχειακή ανάλυση τα υψηλά ποσοστά ανθρακικού ασβεστίου (εικόνα 5.3.7 δ') οφείλονται στις εναποθέσεις κονιάματος στην επιφάνεια πιθανόν κατά την επίστρωση ή την μετέπειτα φύλαξης των δοκιμίων μέχρι την δειγματοληψία όπως φαίνεται και στην εικόνα 5.3.7 α'.



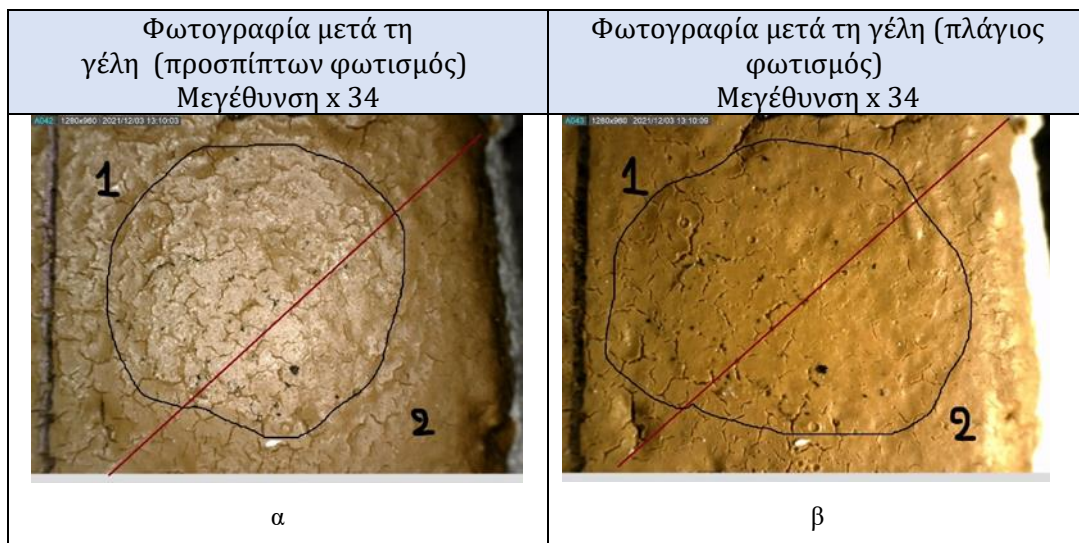
Εικόνα 5.3.7: Απεικονίσεις δοκιμίου Α', σημείο Α2 στο SEM EDS. (α) επιφάνεια σημείου Α2 όπου εντοπίζονται σε μεγέθυνση x220 σημειακές εναποθέσεις νμ. υλικού, (β) η ακρυλική ρητίνη με την μορφή λεπτού φιλμ αποκολλημένη από την επιφάνεια (γ) σημείο όπου χρησιμοποιήθηκε για στοιχειακή ανάλυση, (ε) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.

Στο φάσμα της περιοχής 2 με μπλε χρώμα, παρατηρείται κοντά στα 2964 cm^{-1} ελάχιστη παρουσία ακρυλικής ρητίνης ωστόσο στη κορυφή 1737 cm^{-1} λόγω της παρουσίας του ελαιώδους συστατικού του συνδετικού όπου ανιχνεύεται στην ίδια περιοχή οι απορροφήσεις των δύο αυτών υλικών αθροίζονται και η συνεισφορά της ρητίνης είναι μικρότερη στο φάσμα. Η σύγχυση που δημιουργείται σε αυτήν την περίπτωση οφείλεται στο γεγονός ότι όταν συμπίπτουν οι κορυφές λόγω των δεσμών στα μόρια των υλικών δεν διακρίνονται στο φάσμα. Τέλος στις περιοχές 624 και 585 cm^{-1} εντοπίζεται νανομαγνητική γέλη σε πολύ μικρή ποσότητα.



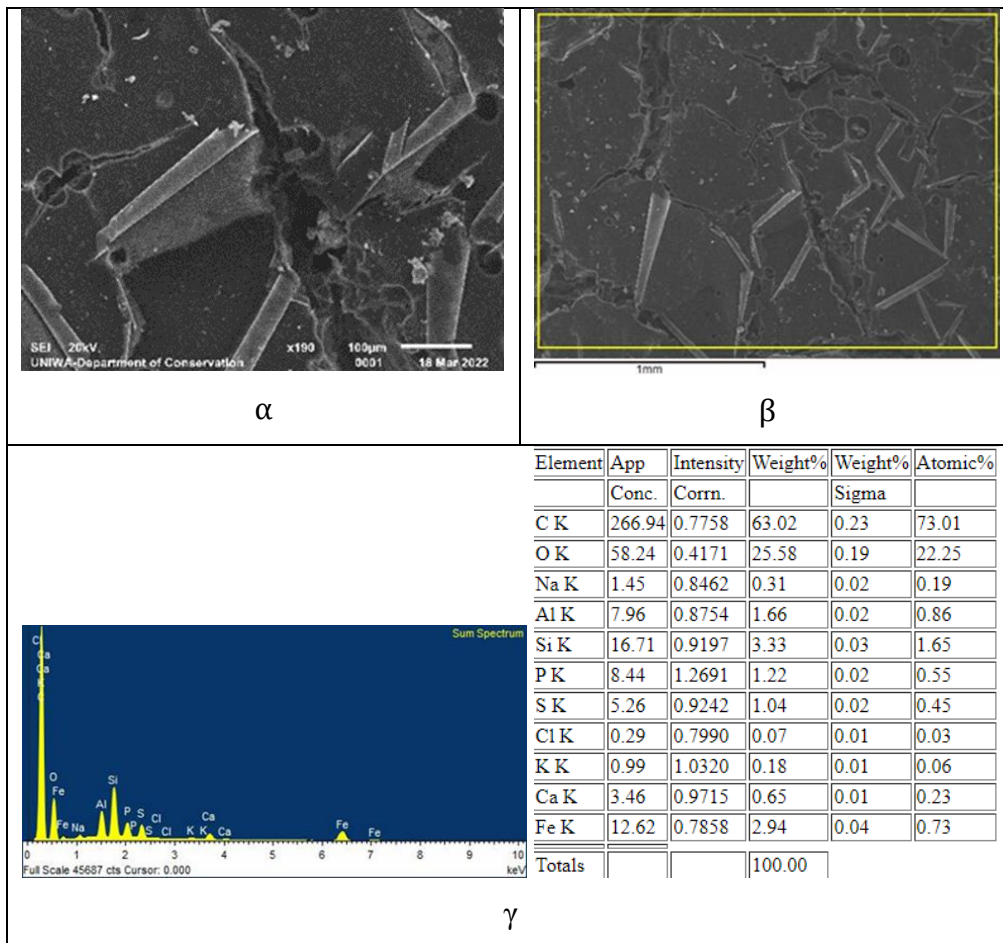
Εικόνα 5.3.8: Φάσμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου Α. Το φάσμα για την περιοχή Α2 (area 2) απεικονίζεται με μπλε χρώμα.

Στην περιοχή Α3 ο εμποτισμός της γέλης διήρκησε 15 λεπτά και ο χρόνος τοποθέτησης της στα 10 λεπτά. Στο σημείο αυτό παρατηρείται μικρότερη ποσότητα νανομαγνητικών υπολειμμάτων στην επιφάνεια, επιπλέον παρατηρείται μικρή έως αμελητέα απομάκρυνση της ακρυλικής ρητίνης και μικρότερο ποσοστό διάχυσης της ρητίνης σε σχέση με την μη επιστρωμένη περιοχή Α1,Α2, στο αποτέλεσμα πιθανόν να συνέβαλλε το γεγονός της διαφορετικής πρόσφυσης της χρωστικής στην επιφάνεια όπως φαίνεται στην εικόνα 5.3.9.



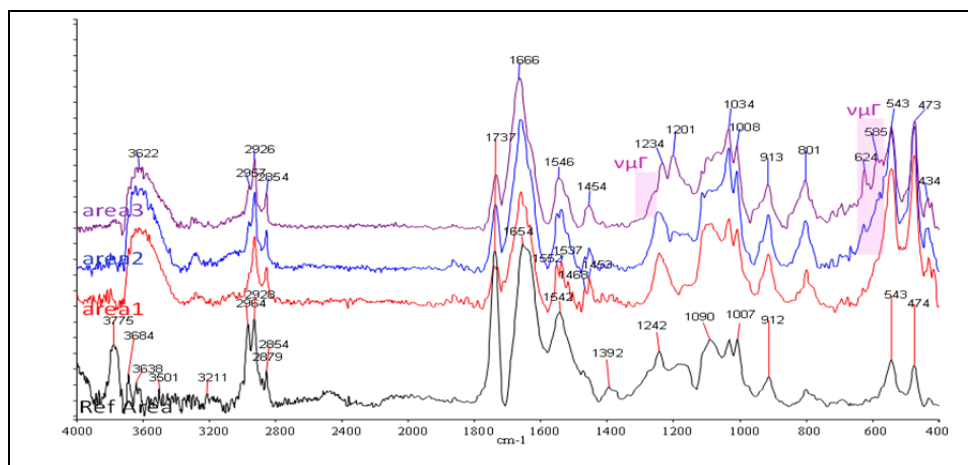
Εικόνα 5.3.9: Φωτογραφίες δοκιμίου Α', σημείο Α3 στο στερεοσκόπιο (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.

Στην περιοχή Α3 στο οποίο η νανομαγνητική γέλη παρέμεινε στην επιφάνεια 15 λεπτά φαίνεται πώς κατάφερε να διαλυτοποιήσει μερικώς την ακρυλική ρητίνη που βρισκόταν στην επιφάνεια αλλά δεν κατάφερε να την απομακρύνει στις εικόνες 5.3.10 α,β σε μεγέθυνση x100 παρατηρείται με την μορφή λεπτού φίλμ το οποίο σταθεροποιήθηκε μετά την εφαρμογή της γέλης στην επιφάνεια. Στις επιφάνειες όπου εξετάστηκαν δεν παρατηρήθηκαν ίχνη νανομαγνητικής γέλης.



Εικόνα 5.3.10: Απεικονίσεις δοκιμίου Α', σημείο Α3 στο SEM EDS. (α) επιφάνεια σημείου Α3 όπου εντοπίζονται σε μεγένθυση x100 η ακρυλική ρητίνη με την μορφή λεπτού φιλμ αποκολλημένη από την επιφάνεια (β) σημείο όπου χρησιμοποιήθηκε για στοιχειακή ανάλυση, (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.

Στο φάσμα της περιοχής 3 με μωβ χρώμα, παρατηρείται μικρή κορυφή στα 2957 cm^{-1} υποδεικνύοντας την παρουσία ελάχιστης ποσότητας ακρυλικής ρητίνης στην επιφάνεια. Τα υπολείμματα του νανομαγνητικού υλικού στην επιφάνεια της περιοχής εντοπίζονται με υψηλές κορυφές στα 1240 και στα 624, 585 cm^{-1} .

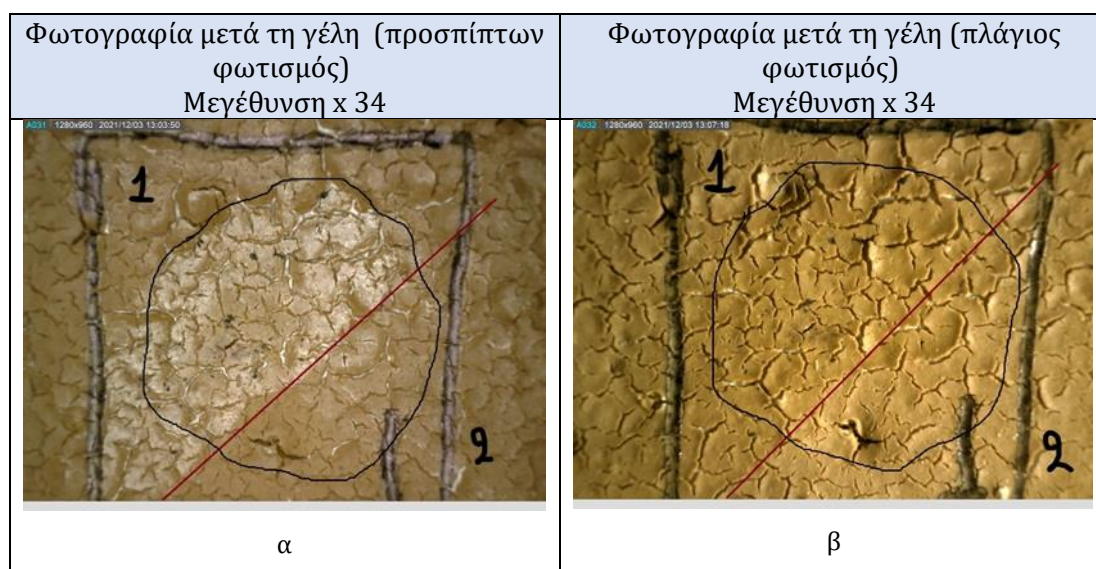


Εικόνα 5.3.11: Φάσμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου Α. Το φάσμα για την περιοχή Α3 (area 3) απεικονίζεται με μωβ χρώμα.

Δοκίμιο Β'

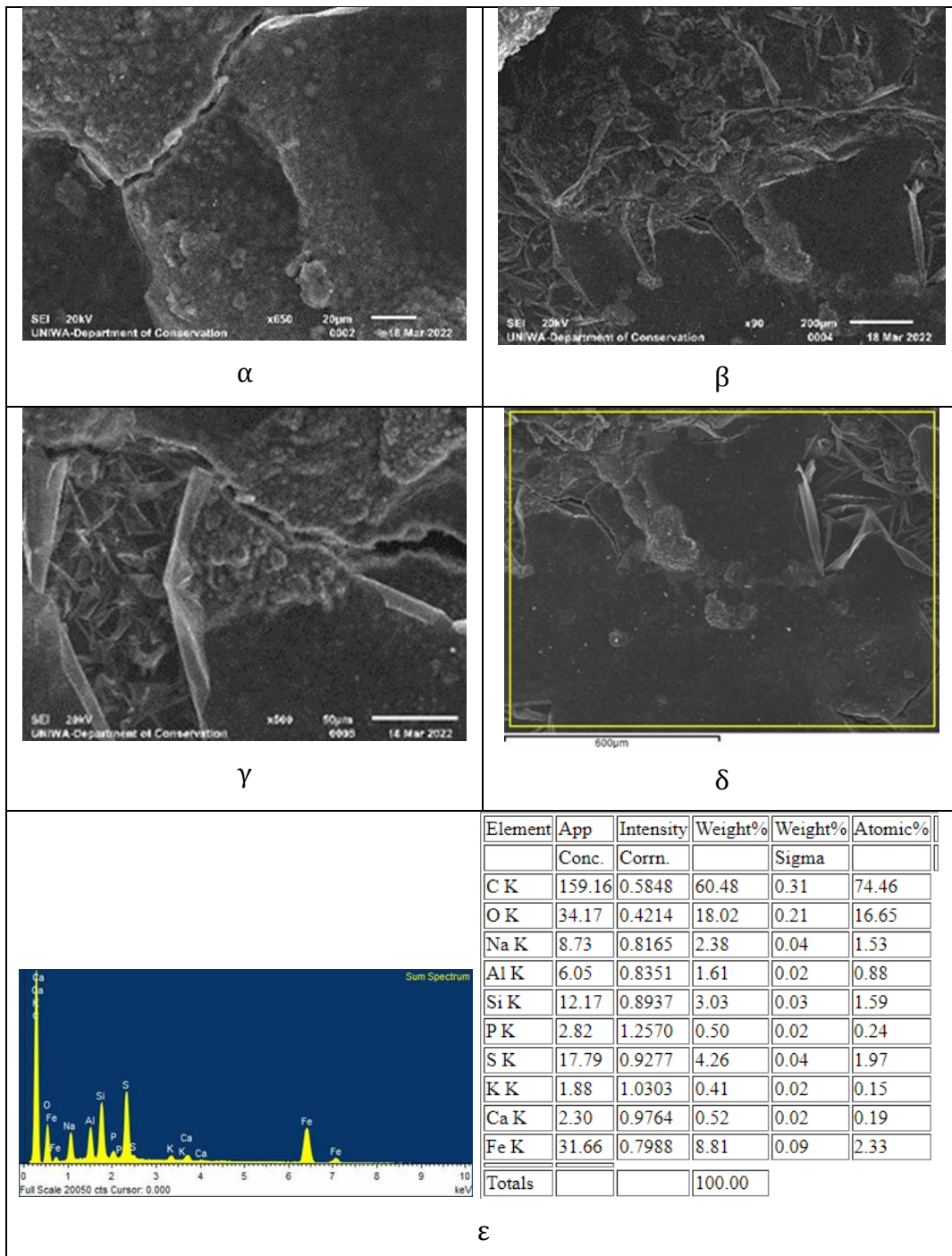
Το δοκίμιο Β' επιστρώθηκε κατά το ήμισυ με ακρυλική ρητίνη Paraloid B72 σε ακετόνη 5% με τη χρήση πινέλου. Στόχος ήταν η τοποθέτηση της νανομαγνητικής γέλης στο κέντρο της κάθε περιοχής ώστε να καλύπτει τόσο το τμήμα με την επίστρωση του paraloid B72 όσο και την περιοχή χωρίς επίστρωση, με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται ο έλεγχος της διάχυσης της ακρυλικής ρητίνης μέσω της νανομαγνητικής γέλης από την περιοχή 1 (με paraloid B72) στην περιοχή 2 (χωρίς paraloid B72). Η νανομαγνητική γέλη τοποθετήθηκε με διαφορετικές χρονικές διάρκειες τόσο στον εμποτισμό όσο και στην τοποθέτησή τους. Οι συνθήκες εφαρμογής είναι συγκεντρωμένες στο πίνακα 4.3.5.2.

Στις παρακάτω εικόνες του μικροσκοπίου παρατηρείται η οριοθετημένη περιοχή που τοποθετήθηκε η νανομαγνητική γέλη (εικόνα 5.3.12) στο τμήμα (1) επάνω και αριστερά της κόκκινης διαγώνιας γραμμής που φέρει το επικαλυπτικό γίνεται αντιληπτή η διαλυτοποίηση της ρητίνης μετά την εφαρμογή της γέλης. Σε σχέση με το δοκίμιο Α δεν πραγματοποιείται εναπόθεση της διαλυτοποιημένης ρητίνης στην υπόλοιπη επιφάνεια (2). Τα υπολείμματα της νανο-μαγνητικής γέλης είναι ορατά με γυμνό μάτι αλλά και με οπτική μικροσκοπία στην επιφάνεια με τη μορφή σκούρων εναποθέσεων όπου εντοπίζονται πολύ μικρές ποσότητες.



Εικόνα 5.3.12: Φωτογραφίες δοκιμίου Β', σημείο B1 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.

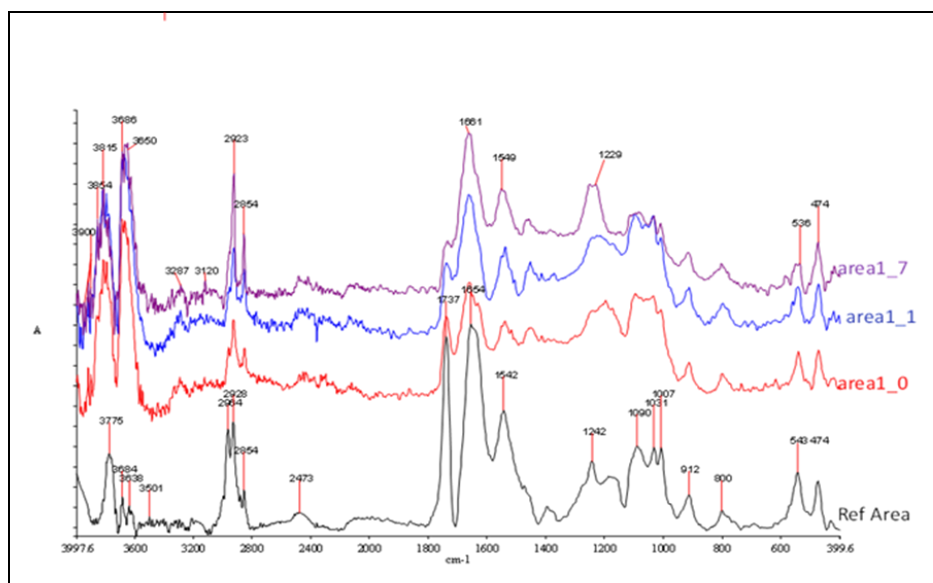
Στη περιοχή B1 στο SEM EDS παρατηρούνται εναποθέσεις νανομαγνητικών υπολειμμάτων στην επιφάνεια στις εικόνες α,β,γ σε μεγέθυνση x70,x500,x650, όπως πιστοποιείται και στην στοιχειακή ανάλυση (εικόνα 5.3.13 γ) που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή σε μεγάλα ποσοστά. Στην επιφάνεια της περιοχής επίσης εντοπίζεται η διαλυτοποιημένη ακρυλική ρητίνη που δεν απομακρύνθηκε κατά την εφαρμογή, με φυλλώδη μορφή φαίνεται πως καλύπτει πολύ μεγάλη έκταση της περιοχής (εικόνα 5.3.13 β,γ).



Εικόνα 5.3.13: Απεικονίσεις δοκιμίου Β', σημείο Β1 στο SEM EDS, (α, β) επιφάνεια σημείου Β2 όπου εντοπίζονται σε μεγέθυνση x650 σημειακές εναποθέσεις νμ. υλικού, (γ) η ακρυλική ρητίνη με την μορφή λεπτού φιλμ αποκολλημένη από την επιφάνεια (δ) σημείο όπου χρησιμοποιήθηκε για στοιχειακή ανάλυση, (ε) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.

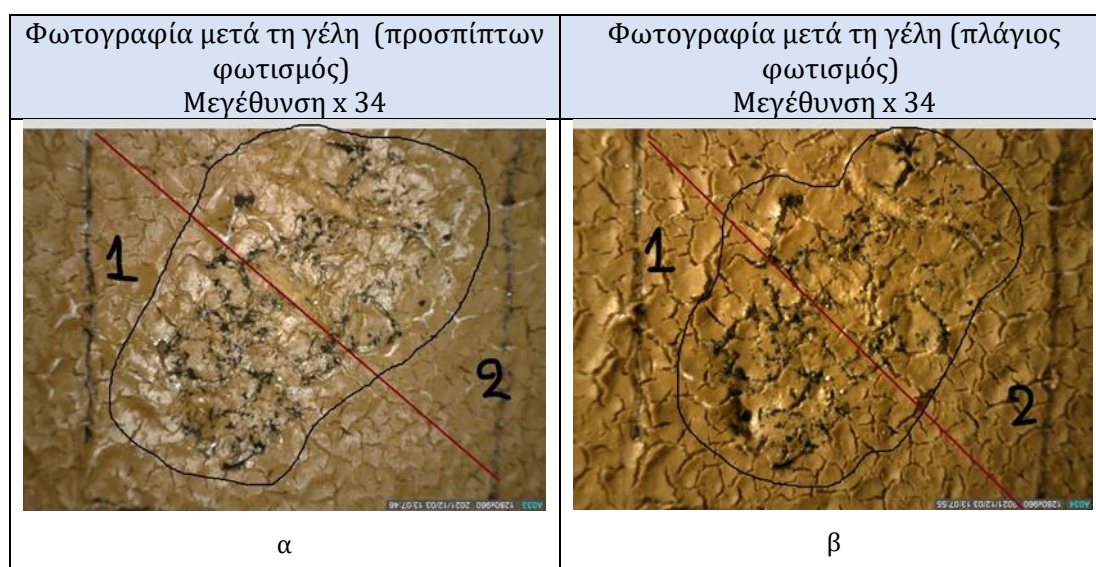
Στην περίπτωση του δοκιμίου αυτού πάρθηκαν 3 φάσματα μόνο από το σημείο Β1 λόγω της έντονης ανάγλυφης επιφάνειας του δείγματος, το FTIR που χρησιμοποιήθηκε λαμβάνει την πληροφορία μέσω της ανάκλασης της δέσμης που εκπέμπει συνεπώς όταν η επιφάνεια έχει έντονες παραμορφώσεις η διαδικασία συχνά οδηγεί σε προβληματικά φάσματα διότι η δέσμη σκεδάζεται επηρεασμένη από το ανάγλυφο. Στα παρακάτω φάσματα η ακρυλική ρητίνη δείχνει να έχει αφαιρεθεί καθώς

εντοπίζεται μόνο πολύ ασθενής κορυφή στα 2964 cm^{-1} . Σε αυτό το φάσμα επίσης εντοπίζονται υπολείμματα νανομαγνητικής γέλης στα 1229 , 1090 και 585 cm^{-1} .



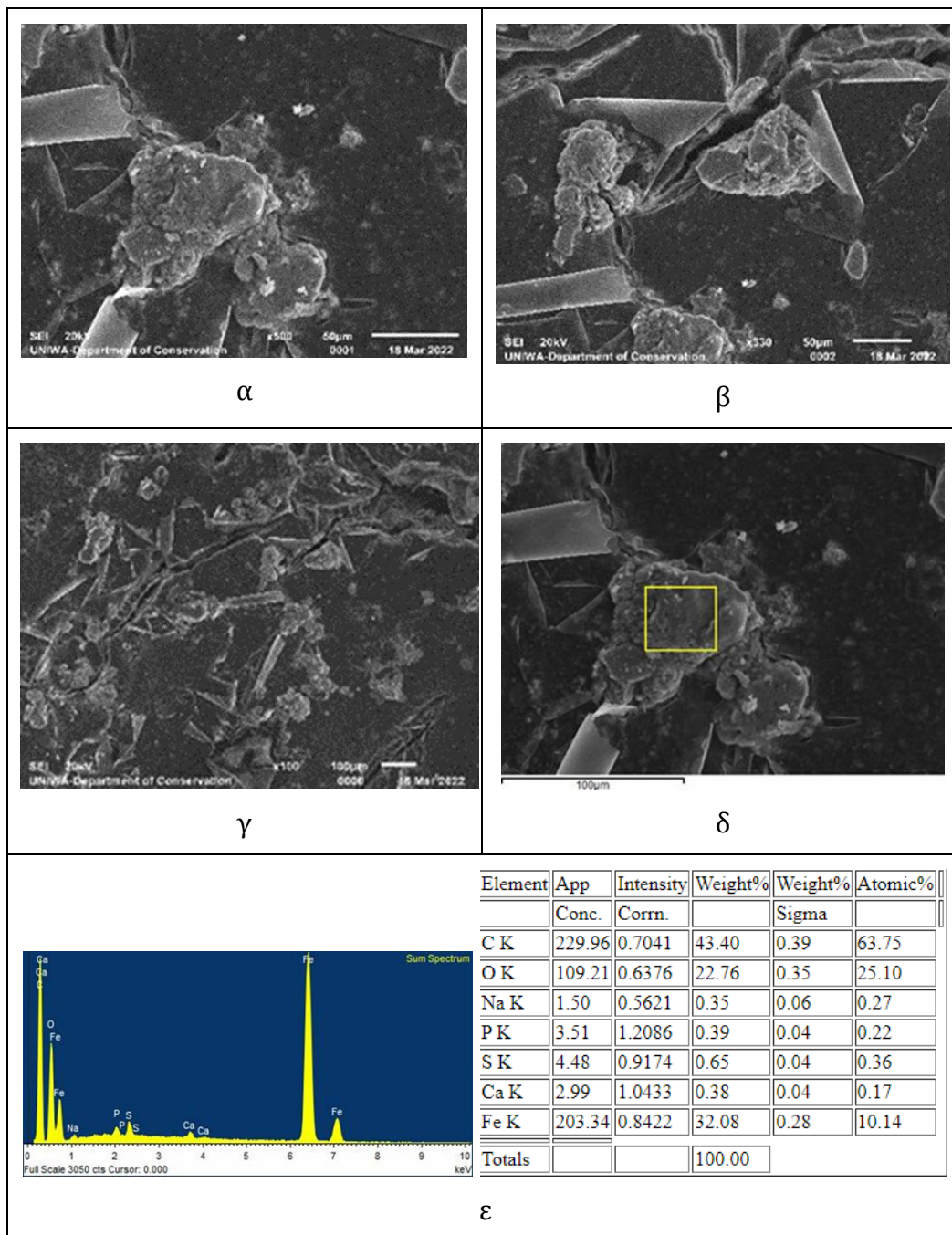
Εικόνα 5.3.14: Φάσμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου Β, το φάσμα για την περιοχή Β1 είναι το area 1 με κόκκινο χρώμα.

Στο σημείο Β2 ο εμποτισμός της γέλης διήρκησε 15 λεπτά ενώ ο χρόνος τοποθέτησης της στα 10 λεπτά. Στις παρακάτω εικόνες του μικροσκοπίου παρατηρείται η οριοθετημένη περιοχή που τοποθετήθηκε η νανομαγνητική γέλη (εικόνα 5.3.15 α,β) στο τμήμα (1) επάνω και αριστερά της κόκκινης διαγώνιας γραμμής που φέρει το επικαλυπτικό γίνεται αντιληπτή η διαλυτοποίηση της ρητίνης μετά την εφαρμογή της γέλης. Ενώ, γίνεται εμφανής εναπόθεση νανομαγνητικών υπολειμμάτων και στην υπόλοιπη επιφάνεια (2). Στο στερεοσκόπιο αυτή η εναπόθεση διακρίνεται μέσω της γυαλάδας στην επιφάνεια του σημείου που δεν υπήρχε ρητίνη. Τα υπολείμματα της νανο-μαγνητικής γέλης εντοπίζονται σε πολύ μεγάλη έκταση και είναι ορατά με γυμνό μάτι αλλά και με οπτική μικροσκοπία στην επιφάνεια με τη μορφή σκούρων εναποθέσεων.



Εικόνα 5.3.15: Φωτογραφίες δοκιμίου Β', σημείο Β2 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.

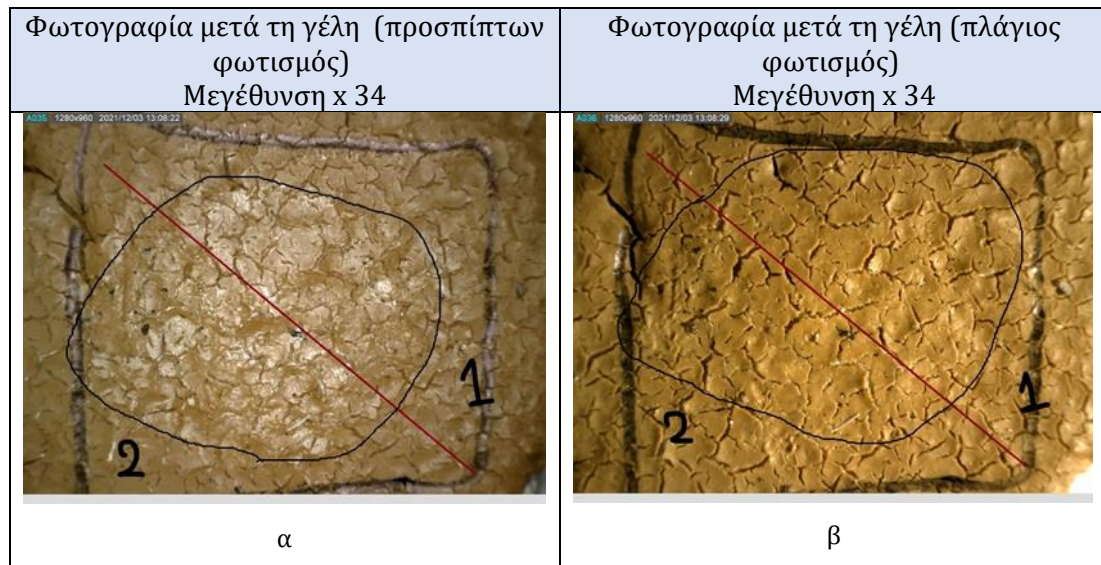
Τα παραπάνω στο στερεοσκόπιο βρίσκονται σε συμφωνία με την πληροφορία που λήφθηκε απο το SEM EDS στο σημείο B2 όπου παρατηρείται υψηλό ποσοστο υπολειμμάτων απο τη νανομαγνητική γέλη, όπως φαίνεται και στη στοιχειακή ανάλυση τα ποσοστά του σιδήρου είναι πολύ υψηλά και πιστοποιούν την παρουσία νανομαγνητικών εναποθέσεων. Τα υπολείμματα της νανομαγνητικής γέλης επικαλύπτουν σχεδόν όλη την επιφάνεια του δείγματος. Στις εικόνες 5.3.16 α,β σε μεγέθυνση x500 και x330 παρατηρείται η προσπάθεια να απομακρυνθεί η ακρυλική ρητίνη απο την επιφάνεια με αποτέλεσμα να έχει διαλυτοποιηθεί και να παρουσιάζεται με φυλλώδη μορφή στην επιφάνεια μαζί με νανομαγνητικό υλικό.



Εικόνα 5.3.16: Απεικονίσεις δοκιμίου Β', σημείο B2 στο SEM EDS, (α,β,γ) επιφάνεια σημείου B2 όπου εντοπίζονται σε μεγέθυνση x500 σημειακές εναποθέσεις νμ. υλικού, όπως

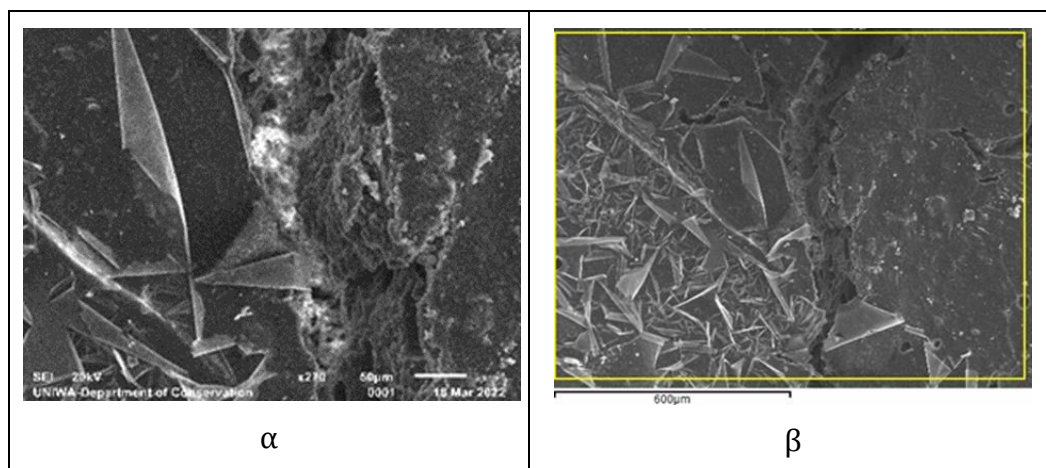
επίσης η ακρυλική ρητίνη με την μορφή λεπτού φιλμ αποκολλημένη απο την επιφάνεια (δ) σημείο όπου χρησιμοποιήθηκε για στοιχειακή ανάλυση, (ε) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.

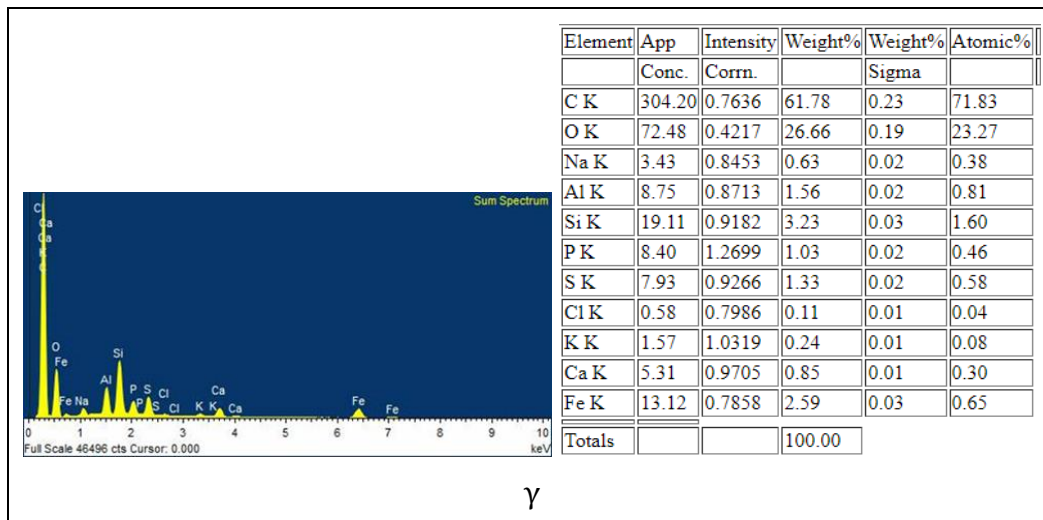
Στο σημείο B3 ο εμποτισμός της γέλης διήρκησε 15 λεπτά ενώ ο χρόνος τοποθέτησης της στα 15 λεπτά. Στις παρακάτω εικόνες του μικροσκοπίου παρατηρείται η οριοθετημένη περιοχή που τοποθετήθηκε η νανομαγνητική γέλη (εικόνα 5.3.16 α,β) στο τμήμα (1) επάνω και αριστερά της κόκκινης διαγώνιας γραμμής που φέρει το επικαλυπτικό γίνεται αντιληπτή η διαλυτοποίηση της ρητίνης μετά την εφαρμογή της γέλης. Σε αυτό το σημείο τα υπολείμματα της νανομαγνητικής γέλης βρίσκονται σε μικρό ποσοστό όπως φαίνονται καλύτερα με προσπίπτοντα φωτισμό στην εικόνα 5.3.16.



Εικόνα 5.3.17: Φωτογραφίες δοκιμίου Β', σημείο B3 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτων φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.

Στη περιοχή B3 στο SEM EDS δεν παρατηρούνται υπολείμματα νανομαγνητικού υλικού, όπως αυτό πιστοποιείται και στη στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε (εικόνα 5.3.18 γ). Η τοποθέτηση της γέλης φαίνεται να διαλυτοποίησε την ακρυλική ρητίνη στην επιφάνεια του δοκιμίου και να την επανατοποθέτησε σε όλη την έκταση του σημείου που έγινε η εφαρμογή. Παρακάτω στις φωτογραφίες 5.3.18 φαίνεται η μορφολογία της της ρητίνης στην επιφάνεια μετά τη διαλυτοποίηση και εναπόθεση της στις γύρω περιοχές με έντονα φυλλώδη μορφή.



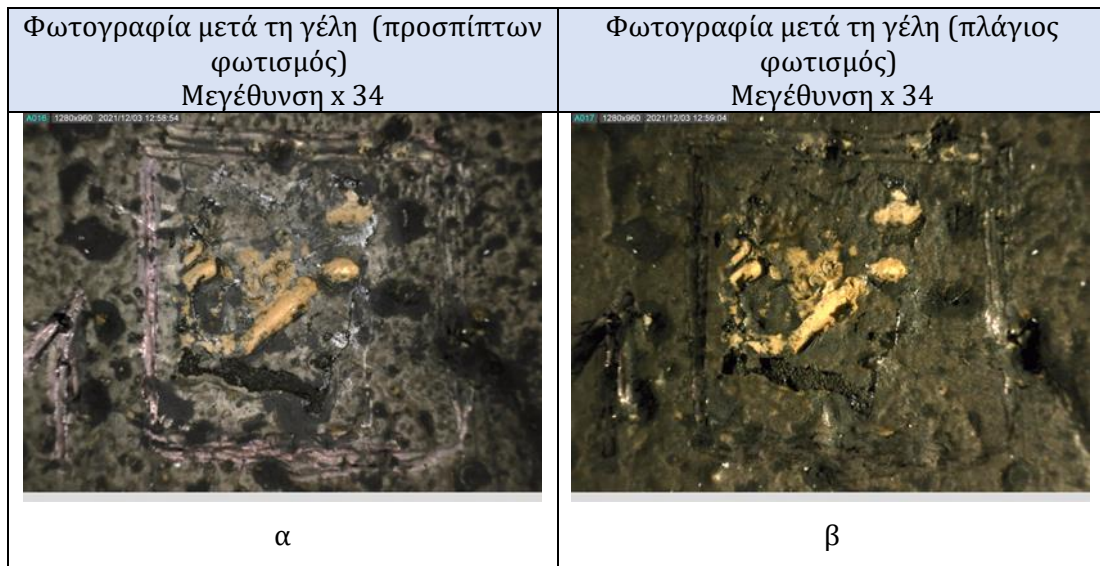


Εικόνα 5.3.18: Απεικονίσεις δοκιμίου Β', σημείο Β3 στο SEM EDS, (α) επιφάνεια σημείου Α2 όπου εντοπίζεται η ακρυλική ρητίνη με την μορφή λεπτού φιλμ αποκολλημένη από την επιφάνεια (β) σημείο όπου χρησιμοποιήθηκε για στοιχειακή ανάλυση, (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.

Δοκίμιο Γ'

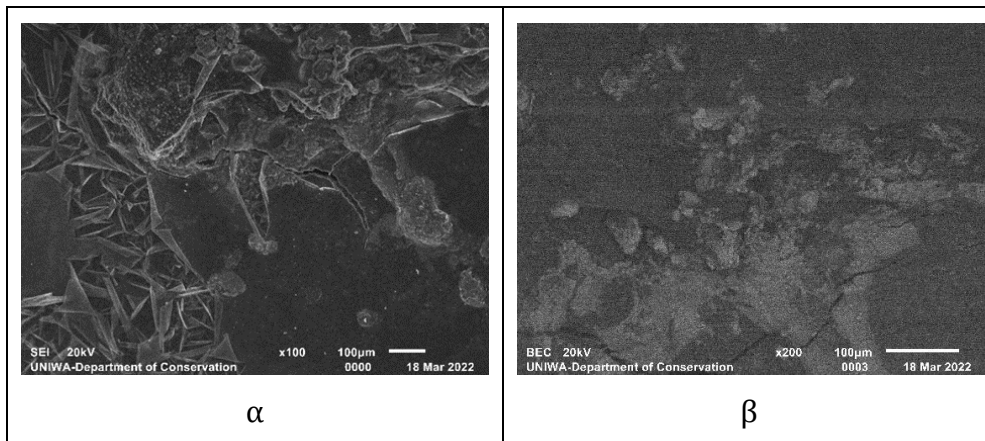
Στο δοκίμιο Γ' πραγματοποιήθηκε ολική επίστρωση με ακρυλική ρητίνη paraloid B72 σε ακετόνη 5% με τη χρήση πινέλου και επιπλέον επίστρωση με την χρωστική μαύρο του άνθρακα ως ρύπο. Στόχος ήταν να αφαιρεθεί ο επιφανειακός ρύπος και η ακρυλική ρητίνη με την εφαρμογή των νανομαγνητικών γελών και ο έλεγχος του υποστρώματος. Η νανομαγνητική γέλη τοποθετήθηκε με διαφορετικές χρονικές διάρκειες τόσο στον εμποτισμό όσο και στην τοποθέτηση τους. Οι συνθήκες εφαρμογής είναι συγκεντρωμένες στο πίνακα 4.3.5.3.

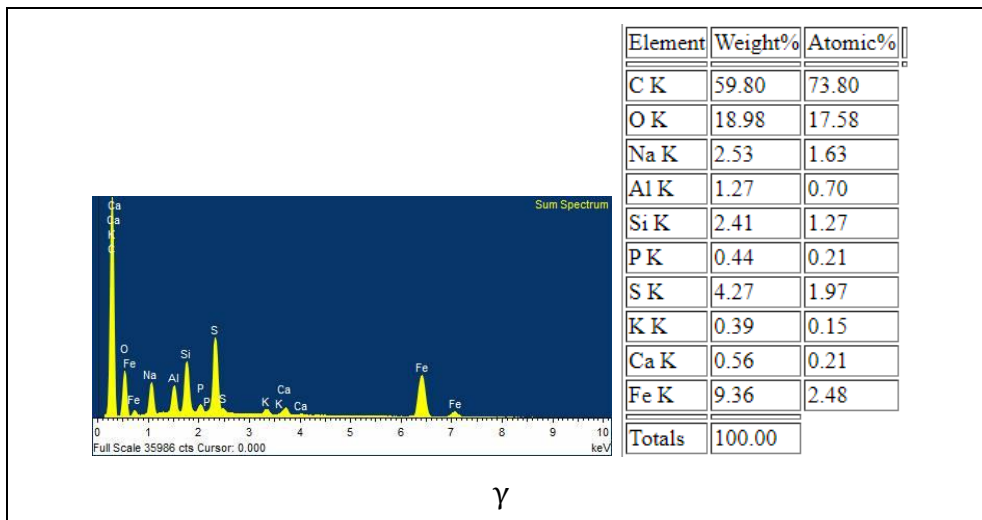
Στη περιοχή Γ1 ο εμποτισμός της γέλης διήρκησε 10 λεπτά ενώ ο χρόνος τοποθέτησης της στα 5 λεπτά. Στο στερεοσκόπιο όπως φαίνεται και παρακάτω η γέλη κατάφερε να διαλυτοποιήσει την ρητίνη και να διαχυθεί στην επιφάνεια μαζί με τον τεχνητό ρύπο, παρατηρείται η τμηματική αφαίρεση του ρύπου απ' τις περιοχές όπως επίσης και η αφαίρεση ρητίνης από σημεία (εικόνα 5.3.19). Σε όλη την έκταση της περιοχής παρατηρούνται υπολείμματα της νανομαγνητικής γέλης αλλά και υπολείμματα της ρητίνης με τη μορφή έντονης γυαλάδας, αυτο πιθανόν να οφείλεται στη διαυτοποίηση της ρητίνης από την γέλη, την προσπάθεια να αφαιρεθεί και την εναπόθεση της στην επιφάνεια καθώς δεν κατέστη δυνατή η απομάκρυνση της. Στη φωτογραφία με τον προσπίπτων φωτισμό (εικόνα 5.3.19 α) παρατηρείται επίσης σε σημεία η απομάκρυνση χρωματικού στρώματος από την επιφάνεια κάτι που υποδηλώνει πιθανόν πως το χρονικό διάστημα που παρέμεινε στην επιφάνεια η νανομαγνητική γέλη κατάφερε να διαλυτοποιήσει το λιπαρό κλάσμα του συνδετικού (αυγό) και να απομακρύνει το χρωματικό στρώμα.



Εικόνα 5.3.19: Φωτογραφίες δοκιμίου Γ', σημείο Γ1 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.

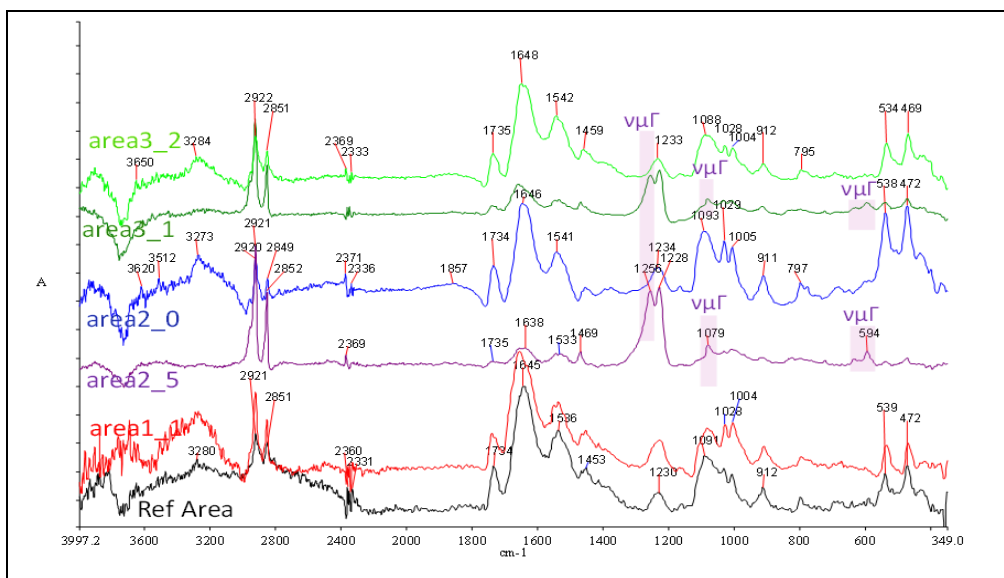
Σε συνέχεια των παραπάνω και χρησιμοποιώντας το SEM EDS ταυτίζονται οι πληροφορίες καθώς παρατηρούνται μάζες στην επιφάνεια με υπολείμματα νανομαγνητικού υλικού και ακρυλικής ρητίνης, με τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια σε μεγέθυνση x200 (εικόνα 5.3.20 β) οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων είναι ευδιάκριτες καθώς απεικονίζονται καλύτερα τα περιθώρια τους στην επιφάνεια του δοκιμίου. Στη στοιχειακή ανάλυση (εικόνα 5.3.20 γ) ο σίδηρος βρίσκεται σε υψηλά ποσοστά, κάτι που επιβεβαιώνει την παρουσία των νανομαγνητικών υπολειμμάτων στην περιοχή.





Εικόνα 5.3.20: Απεικονίσεις δοκιμίου Γ', σημείο Γ1 στο SEM EDS, (α,β) επιφάνεια του σημείου εντοπίζονται εναποθέσεις νμ. υλικού όπως επίσης και η ακρυλική ρητίνη με την μορφή λεπτού φίλμ αποκολλημένη από την επιφάνεια (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.

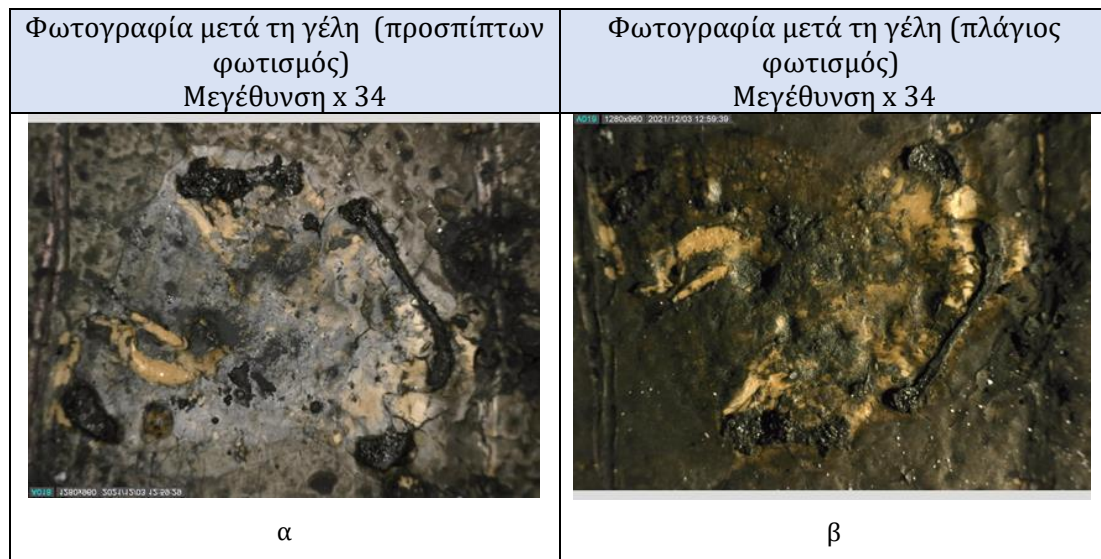
Στον έλεγχο με την τεχνική FTIR στο φάσμα της περιοχής 1 (aeria_1) με κόκκινο χρώμα, η ακρυλική ρητίνη δείχνει να έχει αφαιρεθεί καθώς δεν εντοπίζεται κορυφή στα 2964 cm^{-1} . Σε αυτό το φάσμα επίσης δεν εντοπίζονται κορυφές που να ταυτοποιούν την ύπαρξη υπολειμμάτων νανομαγνητικής γέλης στην επιφάνεια. Ωστόσο είναι σημαντικό να αναφερθεί πως οι κορυφές στα $539, 1028, 911, 979$ και 472 cm^{-1} επιβεβαιώνουν τον υπερκαθαρισμό της επιφάνειας που παρατηρήθηκε και στο στερεοσκόπιο καθώς σε αυτές τις περιοχές εντοπίζονται κορυφές που ταυτοποιούν την ύπαρξη χρωστικής.



Εικόνα 5.3.21: Φάσμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου Γ, το φάσμα για την περιοχή Γ1 είναι το area 1 με κόκκινο χρώμα.

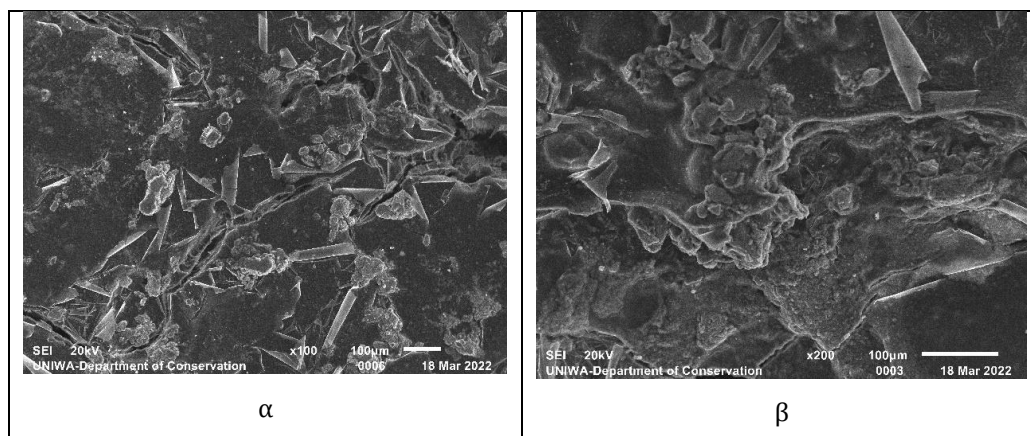
Στο σημείο Γ2 ο εμποτισμός της γέλης διήρκησε 15 λεπτά και ο χρόνος τοποθέτησης της στα 10 λεπτά. Στην περίπτωση αυτή παρατηρούνται παρόμοια αποτελέσματα με την περιοχή Γ1 καθώς εντοπίζονται μεγάλες ποσότητες νανομαγνητικών υπολειμμάτων στην επιφάνεια όπως επίσης μεγάλες ποσότητες ακρυλικού υλικού. Ο ρύπος τμηματικά έχει απομακρυνθεί και φαίνεται πως και σε αυτήν την περίπτωση έχει γίνει υπερκαθαρισμός της επιφάνειας. Η έντονη λευκή επικάλυψη

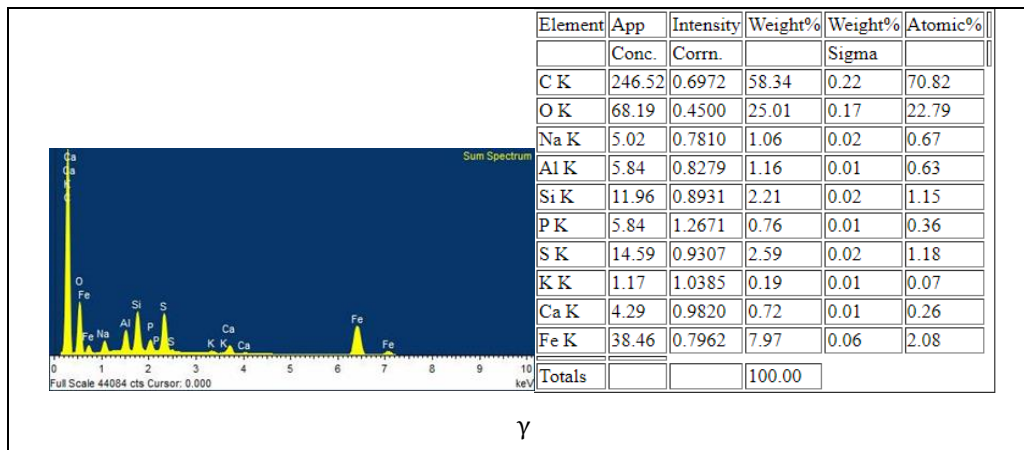
που παρουσιάζεται σε όλη την επιφάνεια της περιοχής πιθανόν να οφείλεται στη μερική διαλυτοποίηση και επανατοποθέτηση της ακρυλικής ρητίνης στην επιφάνεια του άνθρακα, με το φώς να διαθλάται στις νέες επιφάνειες που έχουν δημιουργηθεί κανοντας την ρητίνη ορατή μέσω αυτής της υπόλευκης επιφάνειας.



Εικόνα 5.3.22: Φωτογραφίες δοκιμίου Γ', σημείο Γ2 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτων φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.

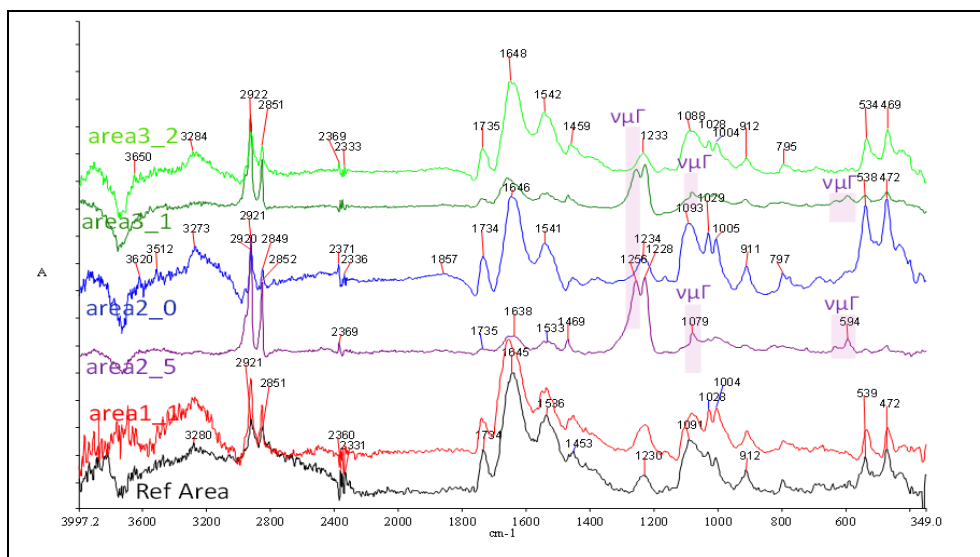
Η περιοχή Γ1 στο SEM EDS σε μεγένθυση x100 (εικόνα 5.3.23 α, β) παρατηρείται η διαδικασία διαλυτοποίησης και επανατοποθέτησης της ρητίνης στην επιφάνεια όπως περιγράφηκε παρα πάνω, η ρητίνη απεικονίζεται ως ένα λεπτο υμένιο που έχει καλύψει την επιφάνεια και το μικρογαλάκτωμα την διαλυτοποίησε μερικώς και την ανάγκασε να διασπάσει τους δεσμούς της με αποτέλεσμα στην ξήρανση αυτής να δημιουργηθεί μια επιφάνεια αποφλοιωσης σχεδόν σε όλη την έκταση του σημείου. Τα ποσοστά του σιδήρου στην επιφάνεια παρατηρούνται και στη στοιχειακή ανάλυση (εικόνα 5.3.23 γ) και επιβεβαιώνεται η παρουσία των νανομαγνητικών υπολλειμάτων.





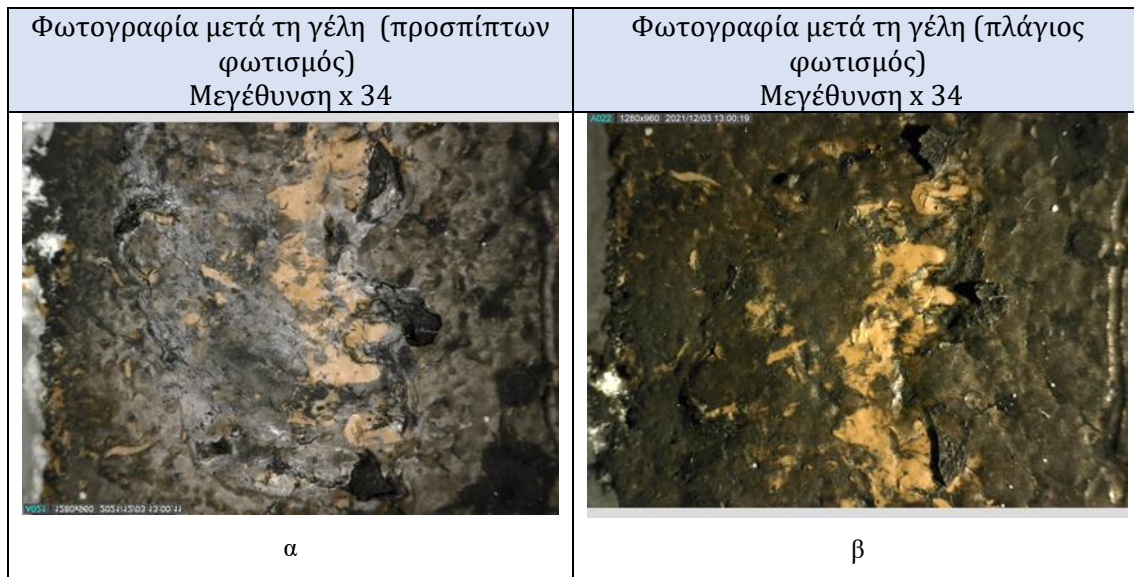
Εικόνα 5.3.23: Απεικονίσεις δοκιμίου Γ', σημείο Γ2 στο SEM EDS, (α,β) επιφάνεια όπου εντοπίζονται σημειακές ενάποθέςεις νμ. υλικού όπως επίσης η ακρυλική ρητίνη με την μορφή λεπτού φιλμ αποκολλημένη απο την επιφάνεια (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.

Στα φάσματα της περιοχής 2 με μπλέ και μωβ χρώμα, δεν παρατηρείται παρουσία ακρυλικής ρητίνης στα 2964 cm^{-1} . Όπως και στο σημείο Γ1 οι κορυφές 472 , 538 , 1029 και 911 cm^{-1} επιβεβαιώνουν τον υπερκαθαρισμό της επιφάνειας καθώς σε αυτές τις περιοχές εντοπίζεται η παρουσία της χρωστικής που έχει χρησιμοποιηθεί. Τέλος στις περιοχές 1256 , 594 , 1256 και 1079 cm^{-1} εντοπίζονται κορυφές που πιστοποιούν την παρουσία υπολειμμάτων νανομαγνητική γέλη σε μικρή ποσότητα.



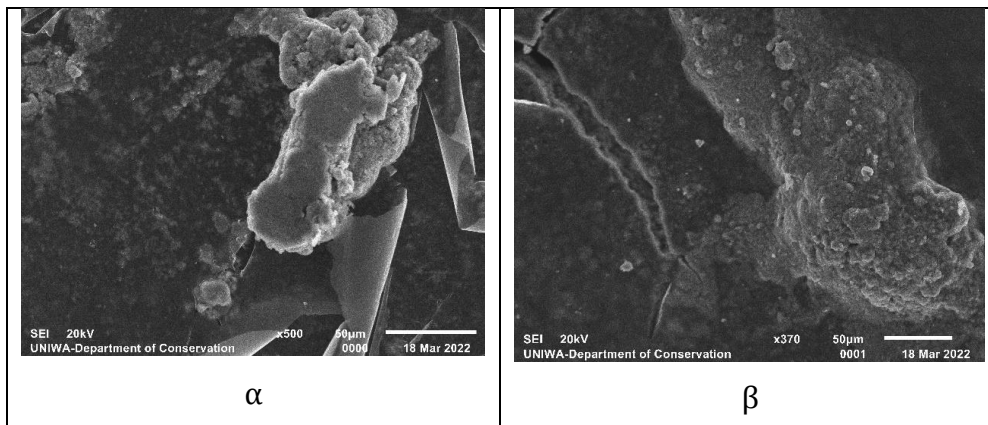
Εικόνα 5.3.24: Φάσμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου Γ, το φάσμα για την περιοχή Γ2 είναι το area 2_5, 2_0 με μωβ και μπλε χρώμα.

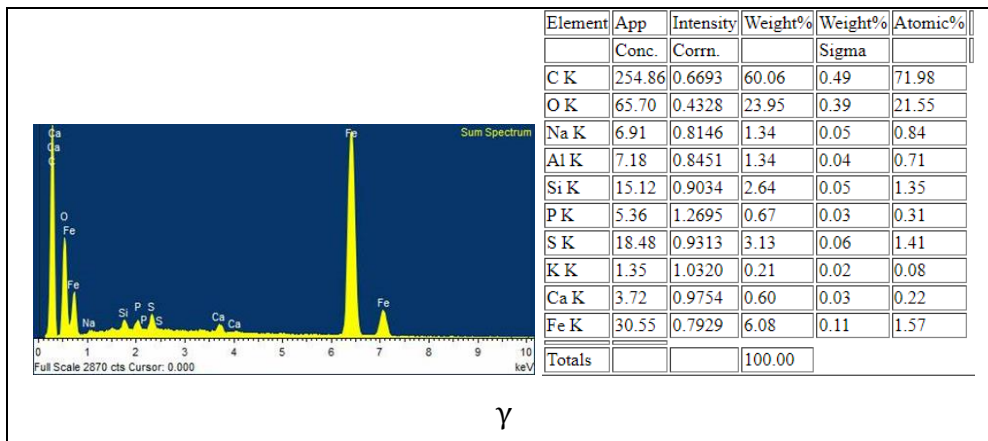
Στην περιοχή Γ3 ο εμποτισμός της γέλης διήρκησε 15 λεπτά και ο χρόνος τοποθέτησης της στα 10 λεπτά. Η απομάκρυνση του ρύπου και της ρητίνης απο την επιφάνεια δείχνει να έχει παρόμοια αποτελέσματα με την επιφάνεια Γ2. Η ρητίνη εντοπίζεται σε μικρότερα ποσοστά σε σχέση με τις προηγούμενες περιοχές που εφαρμόστηκε η νανομαγνητική γέλη. Το γαλάκτωμα φαίνεται πως κατάφερε να διαλυτοποιήσει το πρωτεϊνικό κλάσμα του συνδετικού (αυγό) και να απομακρύνει και το χρωματικό στρώμα απο την επιφάνεια, αυτό πιθανόν να οφείλεται στη μεγαλύτερη διάρκεια τοποθέτησης της γέλης στην επιφάνεια.



Εικόνα 5.3.25: Φωτογραφίες δοκιμίου Γ', σημείο Γ3 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.

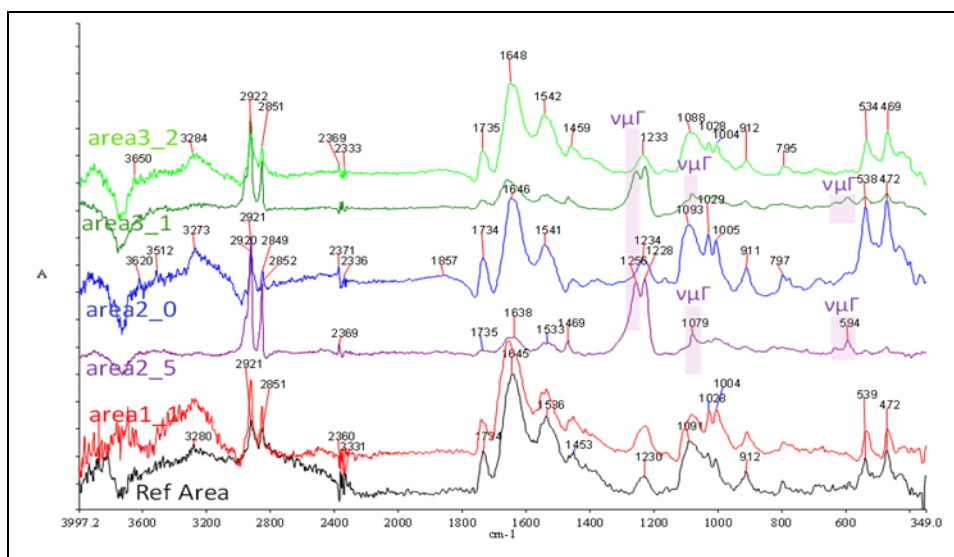
Στην περιοχή Γ3 στο SEM EDS εντοπίζεται έντονα η παρουσία υπολειμμάτων της ακρυλικής ρητίνης με την φυλλώδη μορφή που παρατηρείται και σε άλλες περιοχές, υποδεικνύοντας την ικανότητα της νανομαγνητικής γέλης να διαλυτοποιήσει την ρητίνη αλλά όχι να την απομακρύνει από την επιφάνεια (εικόνα 5.3.26 α). Επίσης σε μεγέθυνση x500,370 στις εικόνες 5.3.26 α,β εντοπίζεται η παρουσία νανομαγνητικών υπολειμμάτων, αυτο πιστοποιείται και από την στοιχειακή ανάλυση (εικόνα 5.3.26 γ) που πραγματοποιήθηκε και πιστοποιήθηκε η υψηλή ποσότητα του νανομαγνητικού υπολείμματος την επιφάνεια.





Εικόνα 5.3.26: Απεικονίσεις δοκιμίου Γ', σημείο Γ3 στο SEM EDS, (α,β) επιφάνεια όπου εντοπίζονται ενάποθες νμ. υλικού και η παρουσία της ακρυλικής ρητίνης με την μορφή λεπτού φιλμ αποκολλημένη από την επιφάνεια (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.

Στα φάσματα της περιοχής 3 με πράσινο και λαχανί χρώμα στις κορυφές κοντά στα 1090, 1256 και 600 cm^{-1} στο φάσμα (3_1) παρατηρείται η παρουσία νανομαγνητικού υλικού σε μικρό ποσοστό, όπως και στο φάσμα (3_2) στα 1088 cm^{-1} . Η διαφοροποίηση που παρατηρείται στις κορυφές που υποδεικνύουν την εναπόθεση του νανομαγνητικού υλικού που δεν απομακρύνθηκε στα 1256 cm^{-1} οφείλεται ίσως σε κάποια τυχαία εναπόθεση του υλικού σε σημεία που δεν κατάφερε ο εξωτερικός μαγνήτης να απομακρύνει. Όπως και στα σημεία Γ1, Γ2 έτσι και σε αυτή την περίπτωση οι κορυφές 469, 534, 1028 και 912 cm^{-1} επιβεβαιώνουν τον υπερκαθαρισμό της επιφάνειας καθώς σε αυτές τις περιοχές εντοπίζεται η παρουσία της χρωστικής που έχει χρησιμοποιηθεί. Στις κορυφές δεν παρατηρούνται υπολείμματα ακρυλικής ρητίνης στην επιφάνεια.

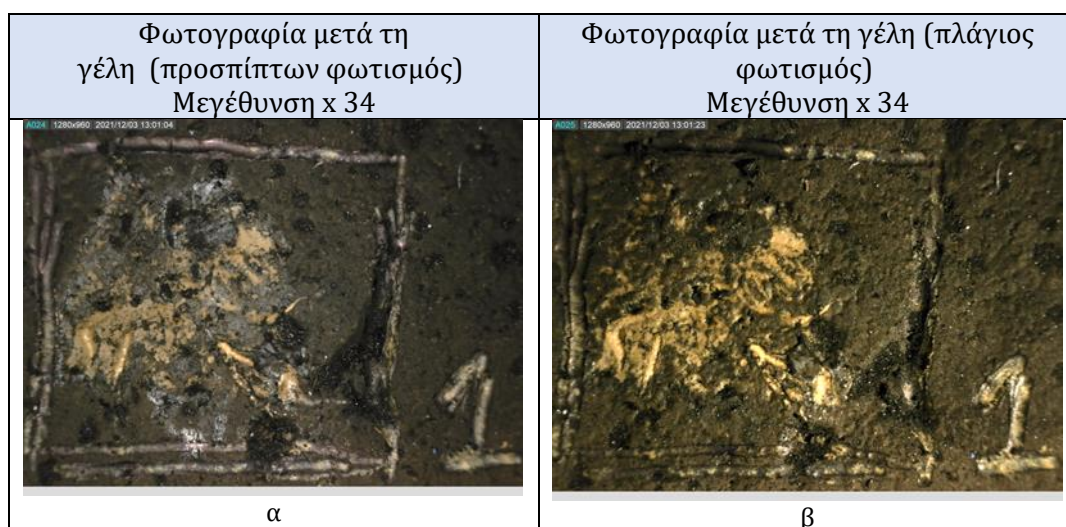


Εικόνα 5.3.27: Φάσμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου Γ, το φάσμα για την περιοχή Γ3 είναι το area 3_1, 3_2 με πράσινο και λαχανί χρώμα.

Δοκίμιο Δ'

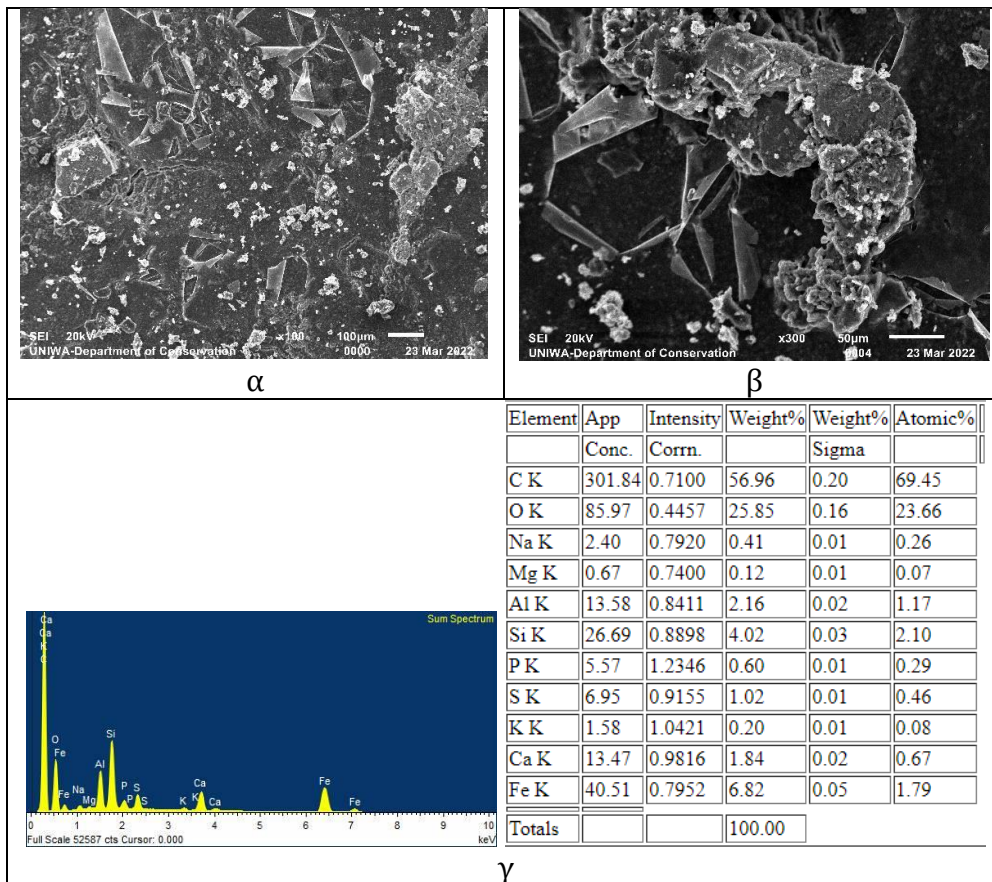
Στο δοκίμιο Δ' πραγματοποιήθηκε ολική επίστρωση με ακρυλική ρητίνη paraloid B72 σε ακετόνη 5% με τη χρήση πινέλου και επιπλέον επίστρωση με ενεργό άνθρακα ως ρύπο. Στόχος ήταν να αφαιρεθεί ο επιφανειακός ρύπος και η ακρυλική ρητίνη με την εφαρμογή των νανομαγνητικών γελών και ο έλεγχος του υποστρώματος. Η νανομαγνητική γέλη τοποθετήθηκε με διαφορετικές χρονικές διάρκειες τόσο στον εμποτισμό όσο και στην τοποθέτηση τους. Οι συνθήκες εφαρμογής είναι συγκεντρωμένες στο πίνακα 4.3.5.4.

Στο σημείο Δ1 ο εμποτισμός της γέλης διήρκησε 10 λεπτά και ο χρόνος τοποθέτησης της στα 5 λεπτά. Στην περιοχή Δ1 πραγματοποιήθηκε προσπάθεια απομάκρυνσης του επιφανειακού ρύπου (ενεργός άνθρακας) με πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα απο ότι στην προηγούμενη περίπτωση του δείγματος Γ' με την χρωστική άνθρακα (lamp black). Στο στερεοσκόπιο παρατηρούνται υπολείμματα νανομαγνητικού υλικού στην επιφάνεια σε μεγάλο ποσοστό όπως επίσης μεγάλο ποσοστό υπολειμμάτων ρητίνης (εικόνα 5.3.28 α,β). Το γαλάκτωμα φαίνεται πως κατάφερε να διαλυτοποιήσει το πρωτεϊνικό κλάσμα του συνδετικού (αυγό) και να απομακρύνει και το χρωματικό στρώμα απο την επιφάνεια.



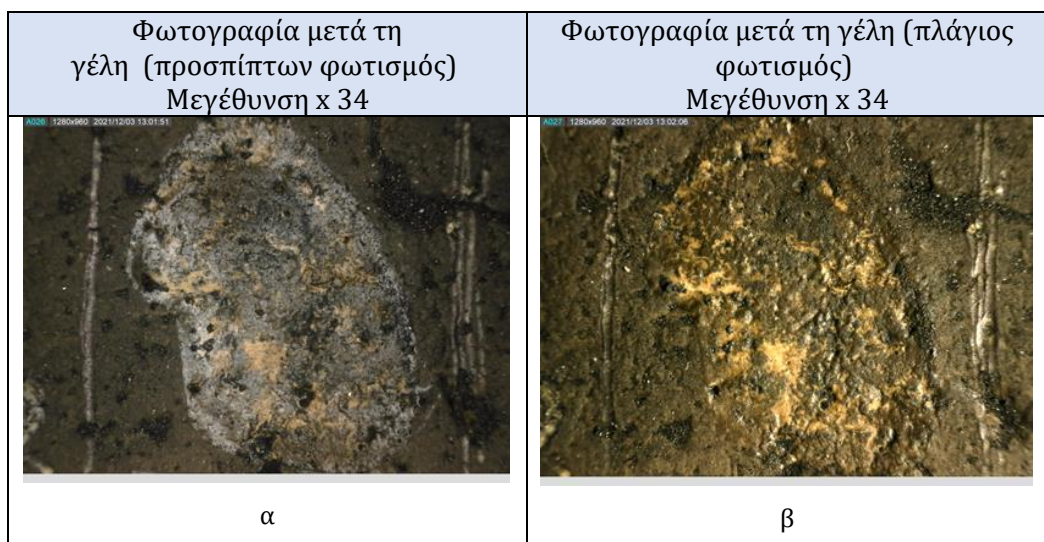
Εικόνα 5.3.28: Φωτογραφίες δοκιμίου Δ', σημείο Δ1 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.

Στη περιοχή 1 στο SEM EDS επιβεβαιώνεται η παρουσία νανομαγνητικού υλικού που παρατηρήθηκε στο στερεοσκόπιο όπως φαίνεται σε μεγέθυνση x300 (εικόνα 5.3.29 β) αλλά και στη στοιχειακή ανάλυση (εικόνα 5.3.29 γ) σε υψηλό ποσοστό. Στις εικόνες 5.3.29 α, β σε μεγέθυνση x100, x300 εντοπίζεται έντονα η παρουσία υπολειμμάτων της ακρυλικής ρητίνης με την φυλλώδη μορφή που παρατηρείται και σε άλλες περιοχές, υποδεικνύοντας την ικανότητα της νανομαγνητικής γέλης να διαλυτοποιήσει την ρητίνη αλλά όχι να την απομακρύνει απο την επιφάνεια.



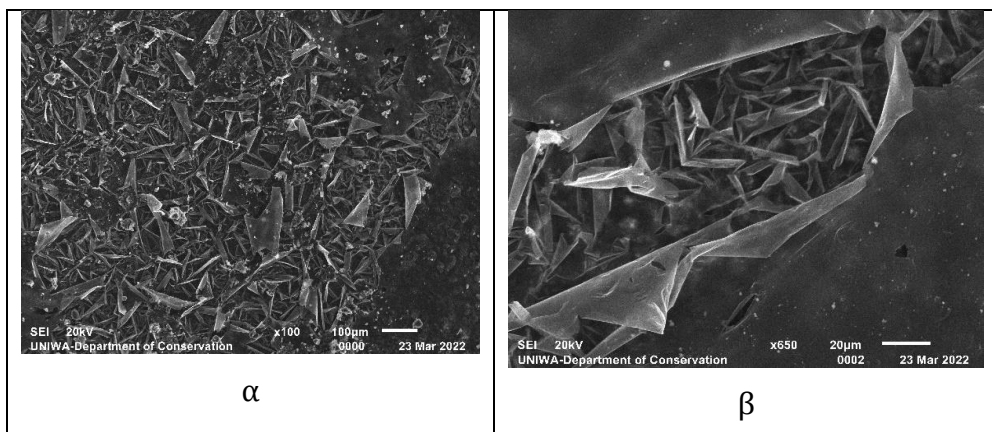
Εικόνα 5.3.29: Απεικονίσεις δοκιμίου Δ', σημείο Δ1 στο SEM EDS, (α) επιφάνεια περιοχής όπου εντοπίζονται σημειακές ενάποθέςεις νμ. υλικού και ασβεστίου, όπως επίσης ακρυλική ρητίνη με την μορφή λεπτού φιλμ αποκολλημένη απο την επιφάνεια (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.

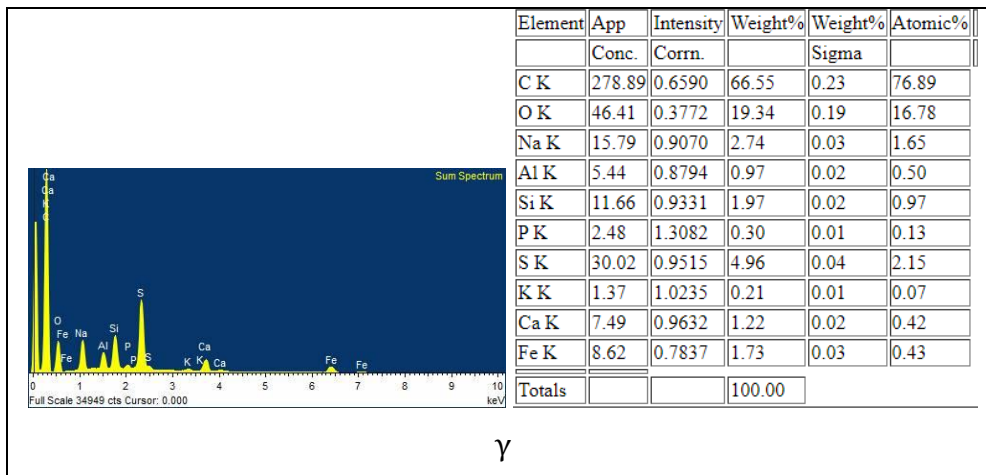
Στο σημείο Δ2 ο εμποτισμός της γέλης διήρκησε 15 λεπτά και ο χρόνος τοποθέτησης της στα 10 λεπτά. Τα αποτελέσματα στο σημείο αυτό είναι παρόμοια με το προηγούμενο σημείο Δ1. Η διαφορά στον εμποτισμό και την τοποθέτηση όπως παρατηρείται στις παρακάτω φωτογραφίες απο το στερεοσκόπιο δεν έδωσαν διαφορετικά αποτελέσματα στον καθαρισμό καθώς δεν απομάκρυναν την ρητίνη απο την επιφάνεια. Εντοπίζονται ναναομαγνητικά υπολείμματα και η παρουσία της διαλυτοποιημένης ρητίνης στην επιφάνεια του δοκιμίου, και σε αυτήν την περίπτωση πραγματοποιείται τμηματική αφαίρεση του ρύπου και της ρητίνης όπως φαίνεται καλύτερα στην φωτογραφία του στερεοσκοπίου με πλάγιο φωτισμό.



Εικόνα 5.3.30: Φωτογραφίες δοκιμίου Δ', σημείο Δ2 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.

Με το SEM EDS στην περιοχή 2 παρατηρείται όλη η προσπάθεια διαλυτοποίησης της ρητίνης και η επανατοποθέτηση της στην επιφάνεια (εικόνα 5.3.31 β), η κρυσταλλοποίηση της ρητίνης στην επιφάνεια είναι πολύ έντονη και σε πολύ μεγάλη μεγένθυση διακρίνεται η αποφλοιώση της από την επιφάνεια (εικόνα 5.3.31 α, β). Σε σημεία παρατηρούνται επικαθήσεις κονιάματος και επιβεβαιώνεται στη στοιχειακή ανάλυση (εικόνα 5.3.31 γ), πιθανόν κατά τη διάρκεια της επίστρωσης ή της μετέπειτα φύλαξης των δοκιμίων πριν την δειγματοληψία. Σύμφωνα με την στοιχειακή ανάλυση (εικόνα 5.3.31 γ) τα ποσοστά του σιδήρου στην επιφάνεια υποδεικνύουν πως βρίσκεται αμελητέα ποσότητα νανομαγνητικών υπολειμμάτων στην επιφάνεια.





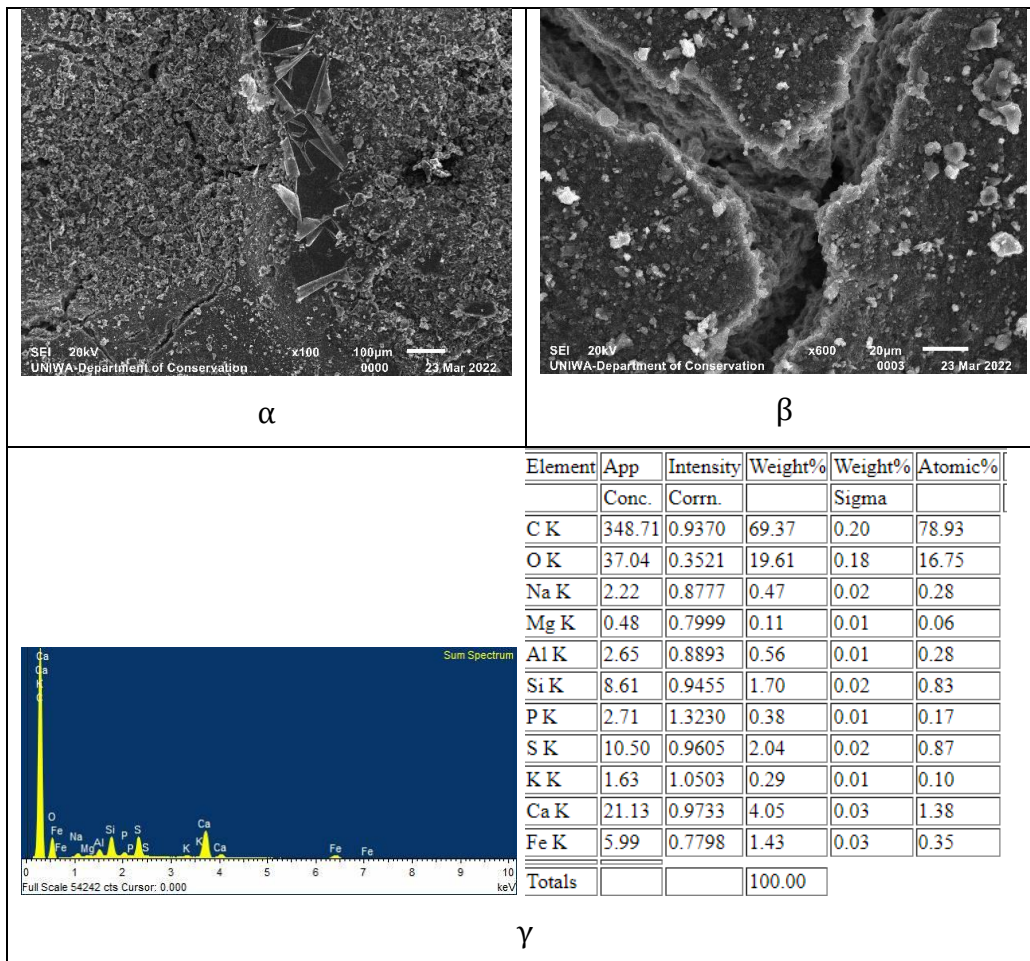
Εικόνα 5.3.31: Απεικονίσεις δοκιμίου Δ', σημείο Δ2 στο SEM EDS, (α) η ακρυλική ρητίνη μετά την διαλυτοποίηση και επανατοποθέτηση της στην επιφάνεια, (β) η ακρυλική ρητίνη με την μορφή λεπτού φίλμ αποκολλημένη από την επιφάνεια (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.

Στο σημείο Δ3 ο εμποτισμός της γέλης διήρκησε 15 λεπτά και ο χρόνος τοποθέτησης της στα 15 λεπτά. Στην περίπτωση αυτή η νανομαγνητική γέλη δεν κατάφερε να απομακρύνει τον επιφανειακό ρύπο (εικόνα 5.3.32 α, β). Η διαλυτοποίηση της ρητίνης πραγματοποιήθηκε σε πού μικρό ποσοστό ωστόσο δεν κατάφερε να απομακρυνθεί από την επιφάνεια. Εντοπίζονται ελάχιστα ποσοστά νανομαγνητικής γέλης στην επιφάνεια.



Εικόνα 5.3.32: Φωτογραφίες δοκιμίου Δ', σημείο Δ3 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.

Στη περιοχή 3 στο SEM EDS παρατηρείται μικρό ποσοστό διαλυτοποίησης της γέλης στην επιφάνεια όπως εντοπίστηκε και στο στερεοσκόπιο. Σημαντικό είναι πως δεν ανιχνεύονται εναποθέσεις νανομαγνητικού υλικού στις ρωγματώσεις του δείγματος όπως επίσης και στην υπόλοιπη επιφάνεια, τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και στη στοιχειακή ανάλυση (εικόνα 5.3.33 γ) διότι οι κορυφές του σιδήρου είναι εμφανώς πολύ χαμηλότερες από άλλα σημεία. Η επιφάνεια φέρει και πάλι ασβεστιτικά υπολείμματα όπως φαίνεται και στη στοιχειακή ανάλυση (εικόνα 5.3.33 γ).

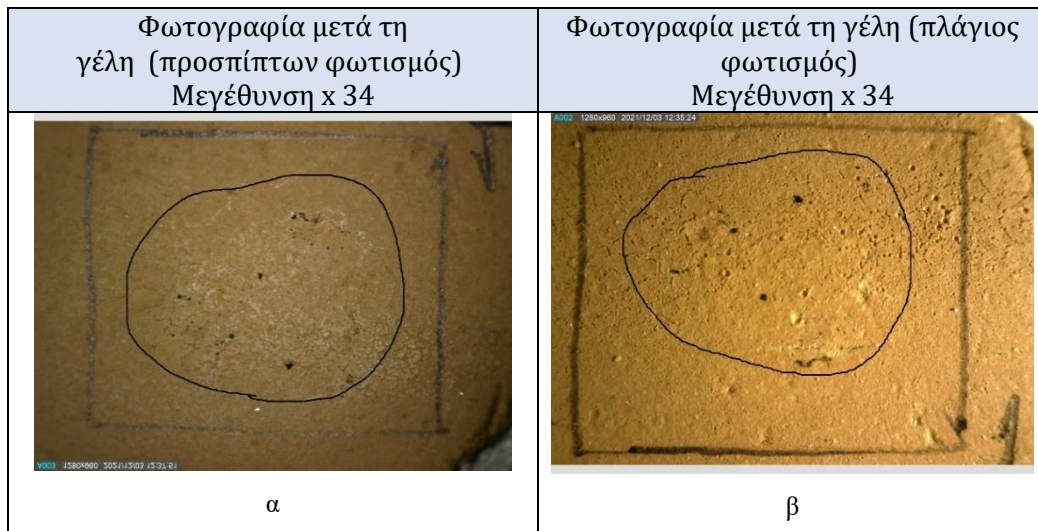


Εικόνα 5.3.33: Απεικονίσεις δοκιμίου Δ', σημείο Δ3 στο SEM EDS, (α)η ακρυλική ρητίνη μετά την διαλυτοποίηση και επανατοποθέτηση της στην επιφάνεια, (β) ρωγματωμένη περιοχή χωρίς εναποθέσεις νανομαγνητικού υλικού (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.

ΔΟΚΙΜΙΟ Ε'

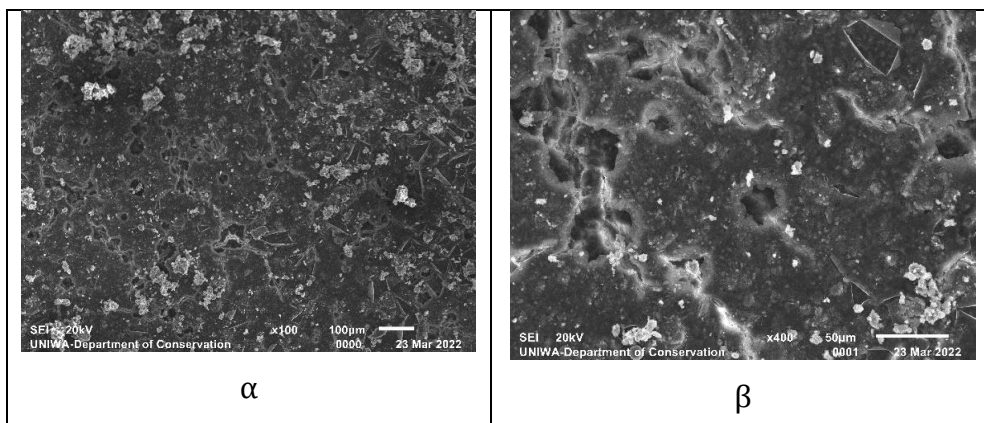
Στο δοκίμιο Ε' πραγματοποιήθηκε ολική επίστρωση με ακρυλική ρητίνη paraloid B72 σε ακετόνη 5% με την χρήση πινέλου. Στόχος ήταν να αφαιρεθεί η ακρυλική ρητίνη από την επιφάνεια του δοκιμίου, και να πραγματοποιηθεί έλεγχος για την κατάσταση διατήρησης του χρωματικού υποστρώματος και την ποσότητα των υπολειμμάτων της νανομαγνητικής γέλης στην επιφάνεια του δοκιμίου. Η νανομαγνητική γέλη τοποθετήθηκε με διαφορετικές χρονικές διάρκειες τόσο στον εμποτισμό όσο και στην τοποθέτησή τους στο εσωτερικό της περιοχής που έχει οριοθετηθεί (εικόνα 5.3.34 α, β). Οι συνθήκες εφαρμογής είναι συγκεντρωμένες στο πίνακα 4.3.5.5.

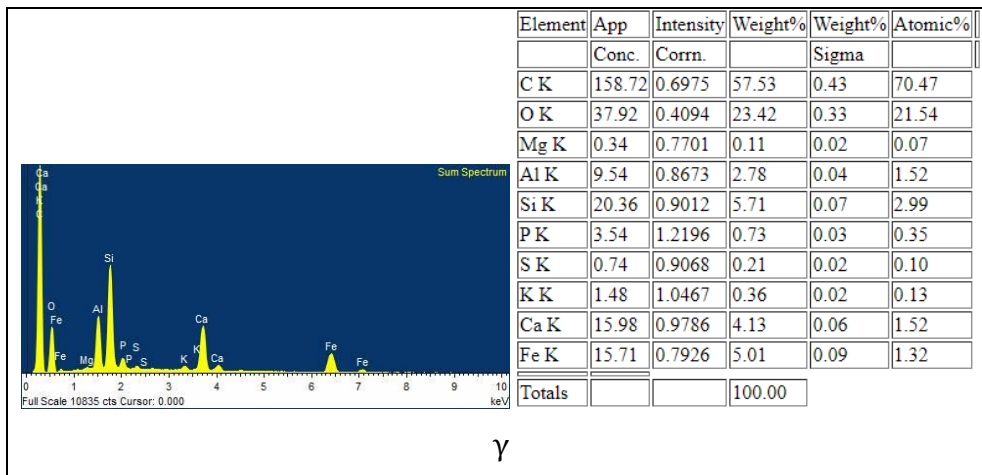
Στην περιοχή Ε1 ο εμποτισμός της γέλης διήρκησε 10 λεπτά ενώ ο χρόνος τοποθέτησης της στα 5 λεπτά. Όπως παρατηρείται στις φωτογραφίες του στερεοσκοπίου (εικόνα 5.3.34 α,β) η επιφάνεια της οριοθετημένης περιοχής όπου τοποθετήθηκε η γέλη παρουσιάζει νανομαγνητικά υπολείμματα με τη μορφή σκούρων εναποθέσεων σε μικρό ποσοστό. Στον έλεγχο με το ψηφιακό μικροσκόπιο δεν είναι ευδιάκριτα τα σημεία στην περιοχή όπου υπάρχουν υπολείμματα της ρητίνης.



Εικόνα 5.3.34: Φωτογραφίες δοκιμίου Ε', σημείο Ε1 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.

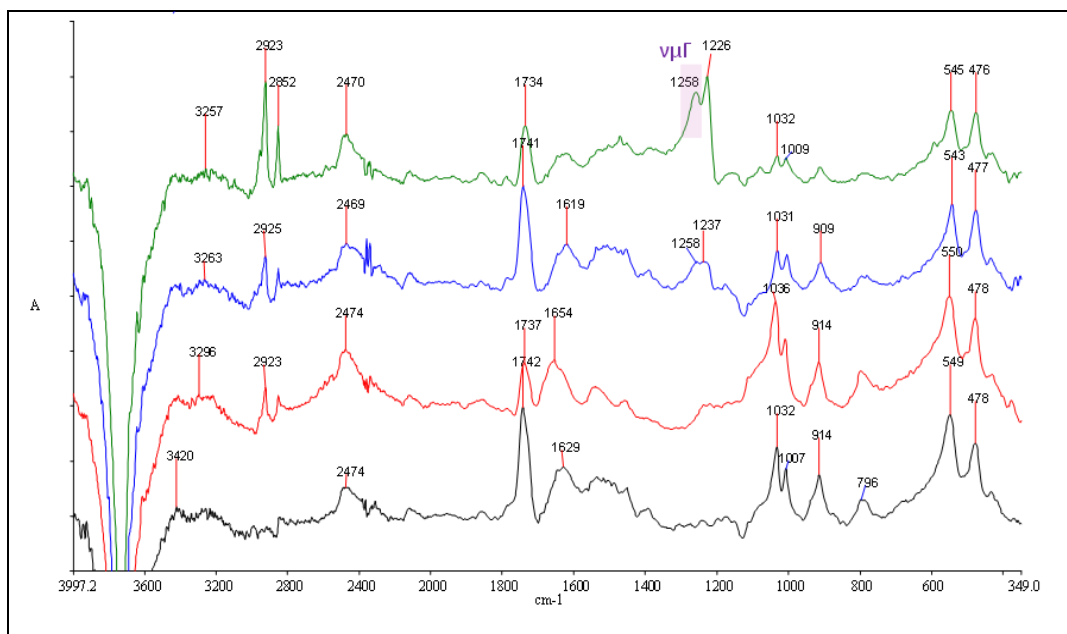
Η περιοχή Ε1 στο SEM EDS πιστοποιεί την παρουσία της ρητίνης στην επιφάνεια, με ελάχιστες περιοχές που έχουν επηρεαστεί από την νανομαγνητική γέλη καθώς δεν παρατηρείται διάσπαση και απομάκρυνση του φιλμ στην επιφάνεια του δείγματος, όπως φαίνεται στις εικόνες 5.3.35 α, β σε μεγέθυνση x100 και x400 παρατηρείται η διεπιφάνεια που έχει δημιουργηθεί ανάμεσα στο πορώδες του πολυμερικού υλικού και της χρωματικής επιφάνειας δημιουργώντας μερική αποφλοιώση και αποκόλληση της από την επιφάνεια. Στη στοιχειακή ανάλυση εντοπίζονται πολύ χαμηλά ποσοστά σιδήρου κάτι που επιβεβαιώνει τις εικόνες στο στερεοσκόπιο για την αμελητέα ποσότητα νανομαγνητικών υπολειμμάτων.





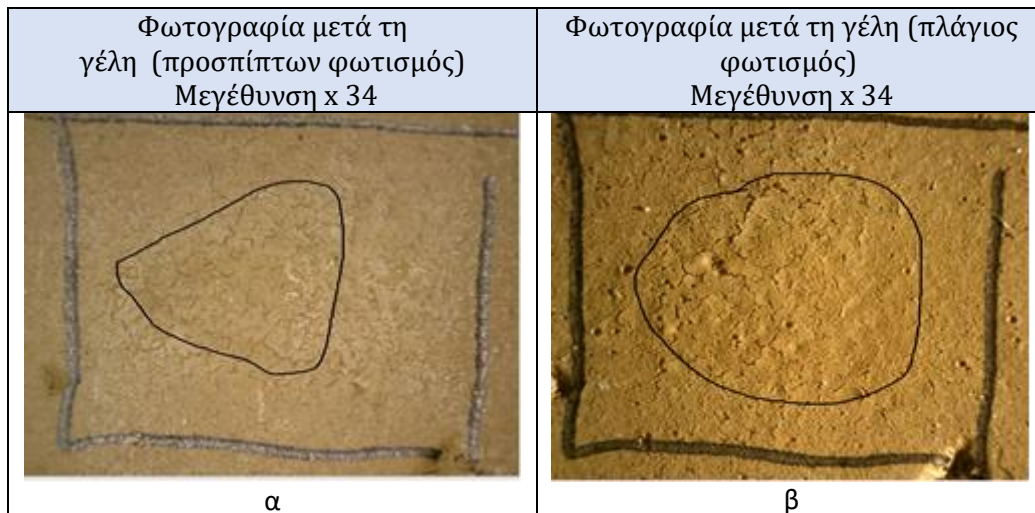
Εικόνα 5.3.35: Απεικονίσεις δοκιμίου Ε', σημείο Ε1 στο SEM EDS, (α, β) επιφάνεια σημείου Ε1 όπου εντοπίζεται σε μεγένθυση x100, x500 η ενεργοποίηση της διεπιφάνειας μεταξύ του στρώματος του πολυμερούς και του στρώματος της χρωστικής, (γ) στοιχειακή ανάλυση της περιοχής Ε1.

Στο φάσμα της περιοχής 1 με κόκκινο χρώμα, η ακρυλική ρητίνη δείχνει να έχει αφαιρεθεί καθώς δεν εντοπίζεται κορυφή στα 2964 cm^{-1} . Σε αυτό το φάσμα επίσης δεν εντοπίζονται υπολείμματα νανομαγνητικής γέλης. Σημαντικό να αναφερθεί σε αυτό το σημείο πως παρατηρούνται οι κορυφές 550 και 478 cm^{-1} όπου δείχνουν την ύπαρξη του συνδετικού (αυγό) και της χρωστικής, αυτές οι κορυφές υποδηλώνουν πως η επέμβαση έχει τη δυνατότητα να διατηρεί την επιφάνεια του χρωματικού υποστρώματος σε πολύ μεγάλο βαθμό ανέπαφο με τις επεμβάσεις καθαρισμού με νανομαγνητική γέλη.



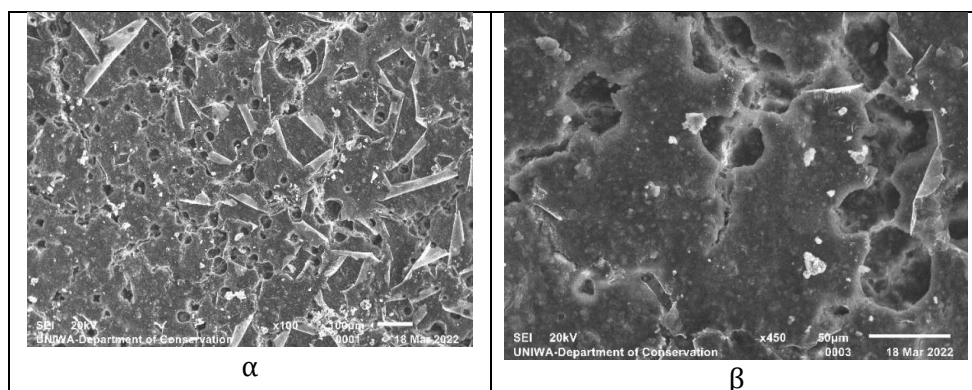
Εικόνα 5.3.36: Φάσμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου Ε, το φάσμα για την περιοχή Ε1 είναι το area 1 με κόκκινο χρώμα.

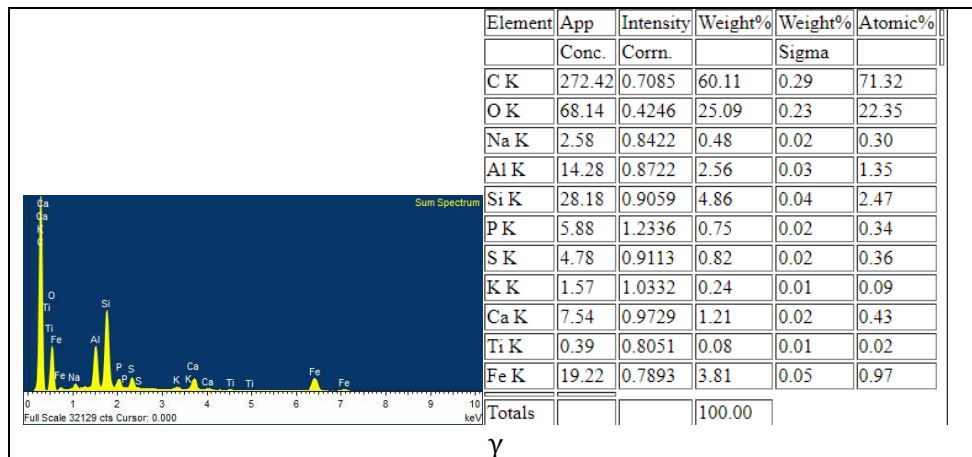
Στην περιοχή Ε2 ο εμποτισμός της γέλης διήρκτησε 15 λεπτά ενώ ο χρόνος τοποθέτησης της στα 10 λεπτά. Δεν παρατηρούνται υπολείμματα νανομαγνητικής γέλης στα σημεία στο στερεοσκόπιο (εικόνα 5.3.37 α,β) ούτε και μακροσκοπικά, επίσης η ρητίνη δεν είναι ευδιάκριτο αν έχει απομακρυνθεί από την επιφάνεια με επιτυχία.



Εικόνα 5.3.37: Φωτογραφίες δοκιμίου Ε', σημείο Ε2 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.

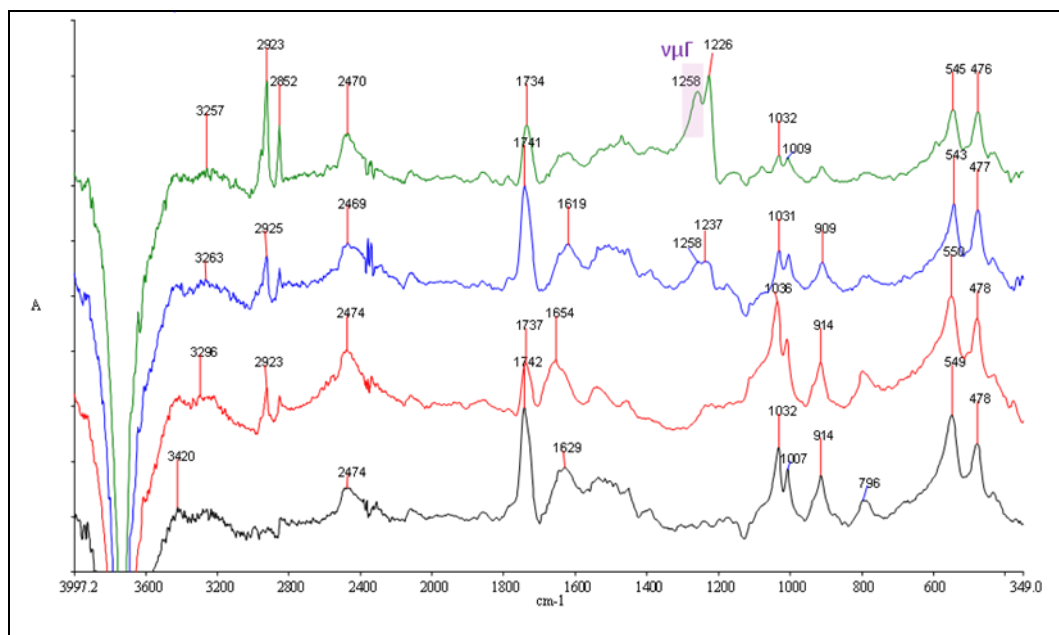
Στην περιοχή Ε2 στο SEM EDS παρατηρείται η πρόσπαθεια διαλυτοποίησης της ακρυλικής ρητίνης από την νανομαγνητική γέλη, ωστόσο δεν ήταν πιθανόν ικανή να απομακρύνει από την επιφάνεια την ρητίνη όμως διέκοψε την συνοχή του ακρυλικού φιλμ δημιουργώντας μικρές περιοχές με αποφλοιώσεις στην επιφάνεια (εικόνα 5.3.38 α) σε μεγέθυνση x100. Οι μικρότερες οπές διαμετρικά που είναι ορατές οφείλονται στην εξάτμιση του διαλύτη από την ακρυλική ρητίνη δημιουργώντας το δικό του πορώδες, με αυτό τον τρόπο παρέχει στο διαλύτη της γέλης μια οδό για να εισχωρήσει με μεγαλύτερη επιτυχία στο εσωτερικό της διεπιφάνειας και να απομακρύνει την ακρυλική ρητίνη (εικόνα 5.3.38 β) σε μεγέθυνση x450. Στην επιφάνεια της περιοχής δεν παρατηρείται εναπόθεση νανομαγνητικών υπολειμμάτων και επιβεβαιώνεται από την στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή καθώς τα ποσοστά του σιδήρου είναι πολύ χαμηλά.





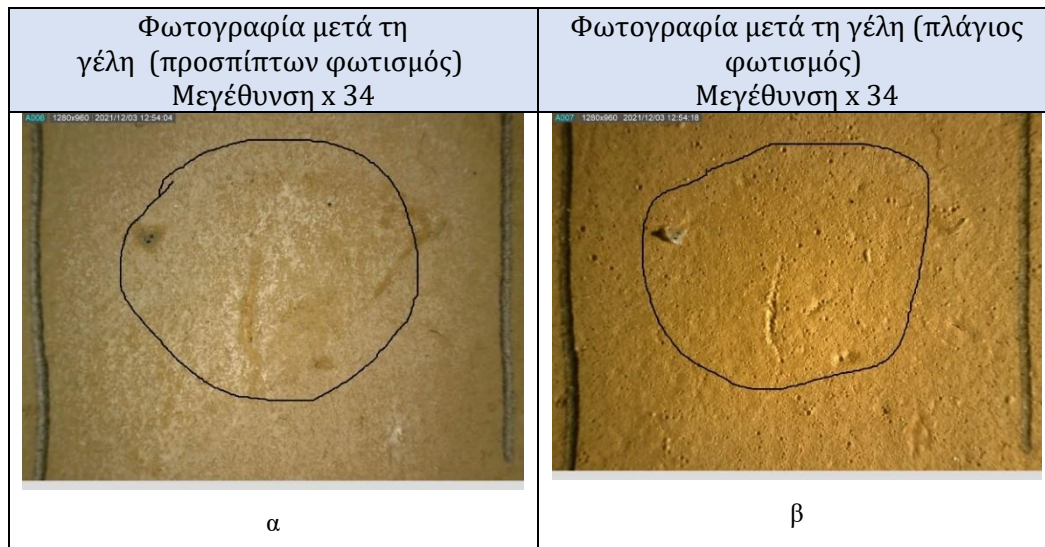
Εικόνα 5.3.38: Απεικονίσεις δοκιμίου Ε', σημείο Ε2 στο SEM EDS, επιφάνεια σημείου Ε2 όπου εντοπίζεται σε μεγέθυνση x100 η ενεργοποίηση της διεπιφάνειας μεταξύ του στρώματος του πολυμερούς και του στρώματος της χρωστικής, (β) σπές πορώδους του πολυμερικού υλικού στην επιφάνεια του δείγματος, (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής

Στο φάσμα της περιοχής 2 με μπλέ χρώμα εντοπίζονται κορυφές στα 1258 cm^{-1} υποδεικνύοντας ίχνη νανομαγνητικής γέλης σε πολύ μικρό ποσοστό στην επιφάνεια. Στο σημείο Ε2 εντοπίζονται οι κορυφές του συνδετικού και της χρωστικής στα 543 και 477 cm^{-1} κάτι που δηλώνει την απομάκρυνση της ακρυλικής ρητίνης σε σημεία με επιτυχία.



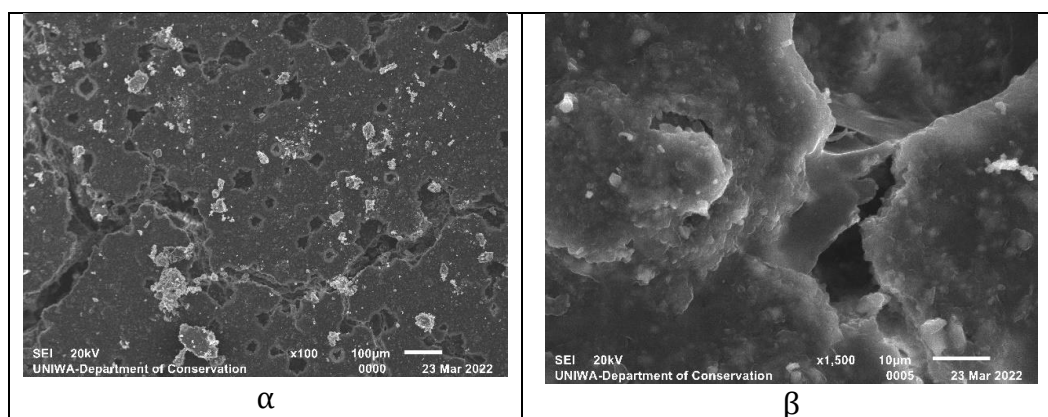
Εικόνα 5.3.29: Φάσμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου Ε, το φάσμα για την περιοχή Ε2 είναι το area 2 με μπλε χρώμα.

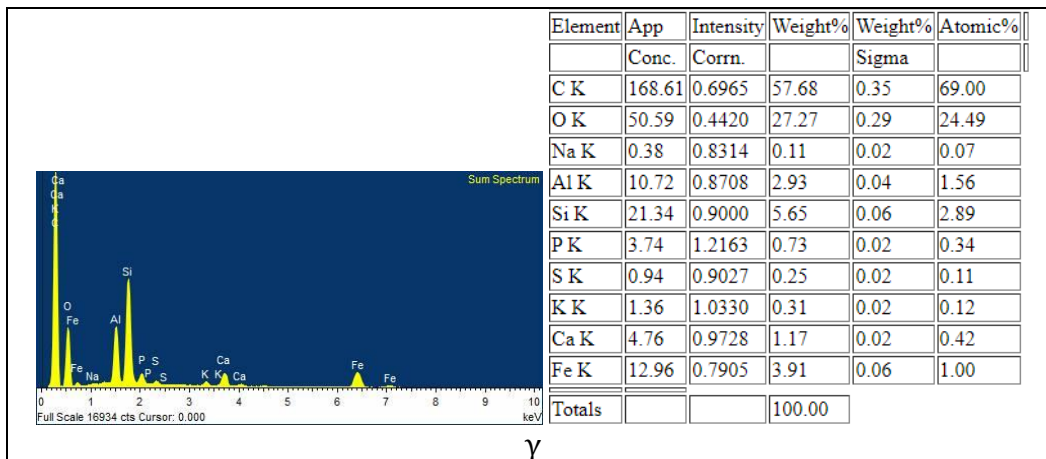
Στην περιοχή Ε3 ο εμποτισμός της γέλης διήρκησε 15 λεπτά ενώ ο χρόνος τοποθέτησης της στα 15 λεπτά. Στο στερεοσκόπιο παρατηρούνται αμελητέες ποσότητες νανομαγνητικών υπολειμμάτων σε σημεία με έντονο ανάγλυφο όπως φαίνεται στο σημείο της εικόνας 5.3.40 α, όπως και στις προηγούμενες περιοχές έτσι και στην περιοχή Ε3 είναι δύσκολο να παρατηρηθεί η ποσότητα των υπολειμμάτων της ακρυλικής ρητίνης στην επιφάνεια του δείγματος.



Εικόνα 5.3.40: Φωτογραφίες δοκιμίου Ε', σημείο Ε3 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.

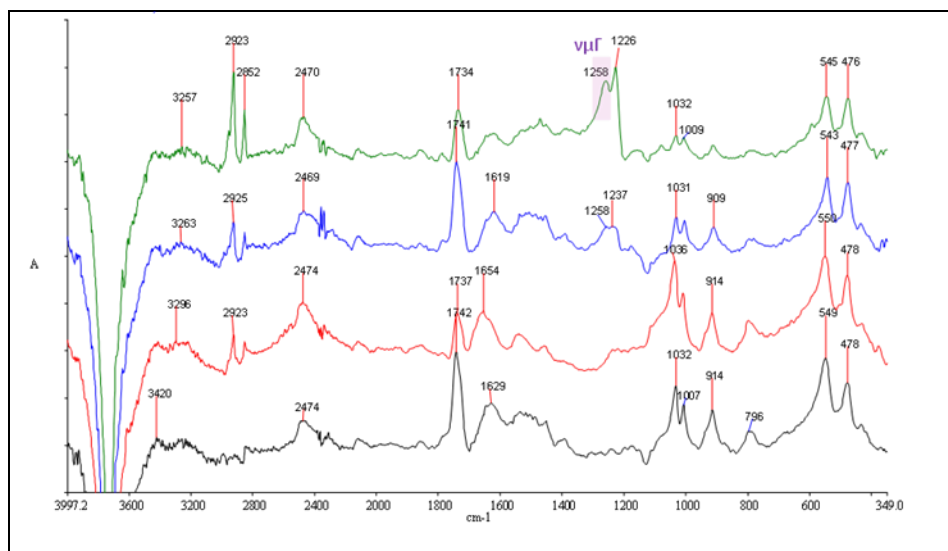
Στη περιοχή Ε3 στο SEM EDS παρατηρείται πως η νανομαγνητική γέλη δεν κατάφερε να διαλυτοποιήσει και να απομακρυνθεί η ακρυλική ρητίνη από την επιφάνεια (εικόνα 5.3.41 α). Σε μεγέθυνση x1.500 στην εικόνα 5.3.41 β παρατηρείται η πλήρη κάλυψη της περιοχής με την ρητίνη εξομαλύνοντας το τραχύ ανάγλυφο της επιφάνειας. Επίσης στην επιφάνεια όπως και στη στοιχειακή ανάλυση παρατηρούνται ελάχιστες ανθρακικές ενώσεις, πιθανόν να οφείλεται η παρουσία τους στην επίχριση που πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της εφαρμογής και συμπαρασύρθηκαν κόκκοι κονιάματος στην επιφάνεια. Τέλος σύμφωνα με την στοιχειακή ανάλυση δεν εντοπίζονται νανομαγνητικά υπολείμματα στην επιφάνεια.





Εικόνα 5.3.41: Απεικονίσεις δοκιμίου Ε', σημείο Ε3 στο SEM EDS, (α) περιοχή με ανθρακικές επικαθίσεις, στην επιφάνεια του φιλμ της ρητίνης που δεν έχει απομακρυνθεί, (β) πλήρη κάλυψη της περιοχής με την ρητίνη εξομαλύνοντας το τραχύ ανάγλυφο της επιφάνειας, (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.

Στο φάσμα της περιοχής 3 με πράσινο χρώμα, η κορυφή στα 1734 cm^{-1} δείχνει την παρουσία υπολειμμάτων της νανομαγνητικής γέλης στα 1258 cm^{-1} . Οι κορυφές 545 και 476 cm^{-1} ομοίως και στη παρούσα περιοχή πιστοποιούν το συνδεδετικό (αυγό) και τη χρωστική της επιφάνειας, υποδεικνύοντας την απουσία της ρητίνης από το φάσμα.

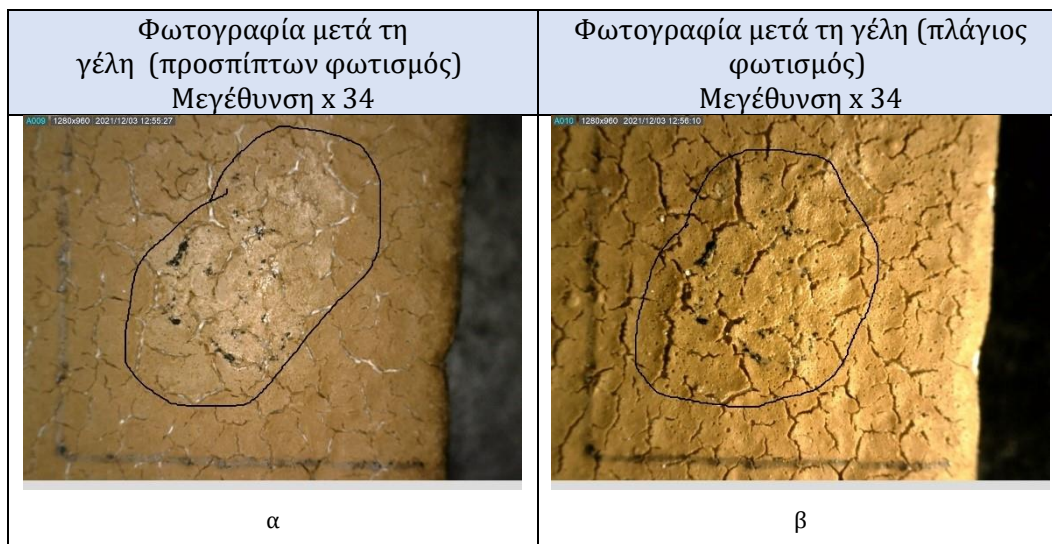


Εικόνα 5.3.42: Φάσμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου Ε, το φάσμα για την περιοχή Ε3 είναι το area 3 με πράσινο χρώμα.

ΔΟΚΙΜΙΟ ΣΤ'

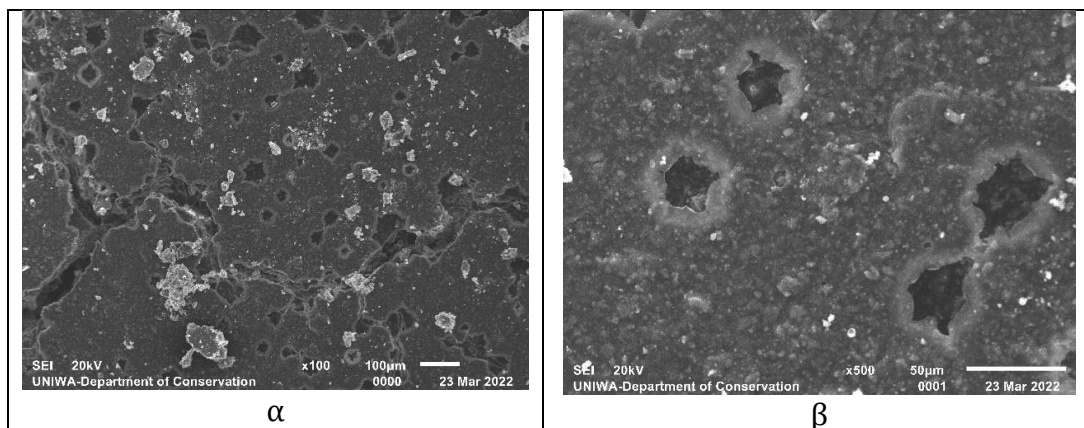
Στο δοκίμιο ΣΤ' πραγματοποιήθηκε ολική επίστρωση με ακρυλική ρητίνη paraloid B72 σε ακετόνη 5% με την χρήση πινέλου. Στόχος ήταν να αφαιρεθεί η ακρυλική ρητίνη από την επιφάνεια του δοκιμίου, και να πραγματοποιηθεί έλεγχος για την κατάσταση διατήρησης του χρωματικού υποστρώματος και την ποσότητα των υπολειμμάτων της νανομαγνητικής γέλης στην επιφάνεια του δοκιμίου. Η νανομαγνητική γέλη τοποθετήθηκε με διαφορετικές χρονικές διάρκειες τόσο στον εμποτισμό όσο και στην τοποθέτησή τους στο εσωτερικό της περιοχής που έχει οριοθετηθεί (εικόνα 5.3.43 α, β). Οι συνθήκες εφαρμογής είναι συγκεντρωμένες στο πίνακα 4.3.5.6.

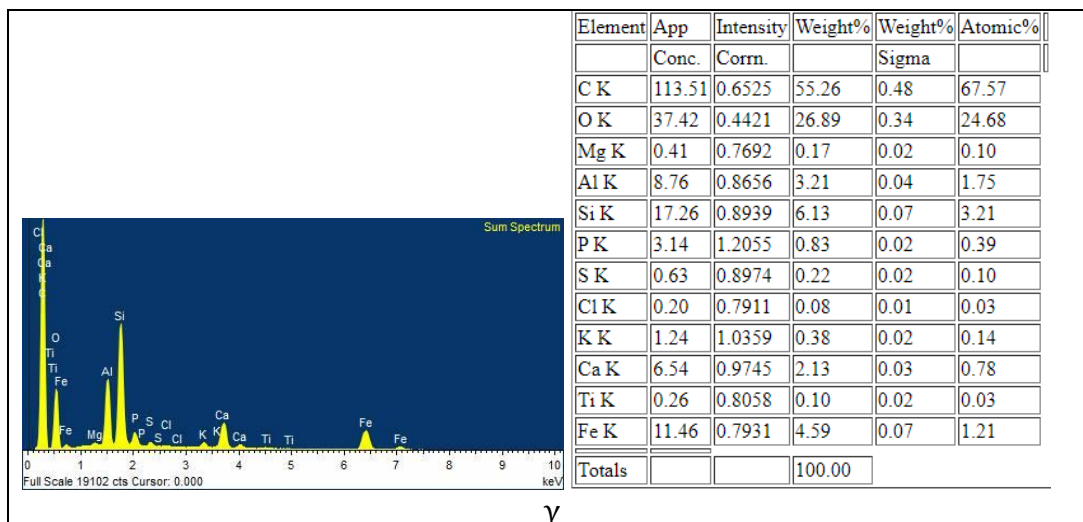
Στο σημείο ΣΤ1 ο εμποτισμός της γέλης διήρκησε 10 λεπτά ενώ ο χρόνος τοποθέτησης της στα 5 λεπτά. Στην επιφάνεια της περιοχής παρατηρούνται αρκετές ποσότητες υπολειμμάτων νανομαγνητικής γέλης όπου είναι ορατά με γυμνό μάτι αλλά και με οπτική μικροσκοπία στην επιφάνεια με τη μορφή σκούρων εναποθέσεων. Επιπλέον δεν παρατηρείται απομάκρυνση της ακρυλικής ρητίνης απο την επιφάνεια της περιοχής.



Εικόνα 5.3.43: Φωτογραφίες δοκιμίου ΣΤ', σημείο ΣΤ1' στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.

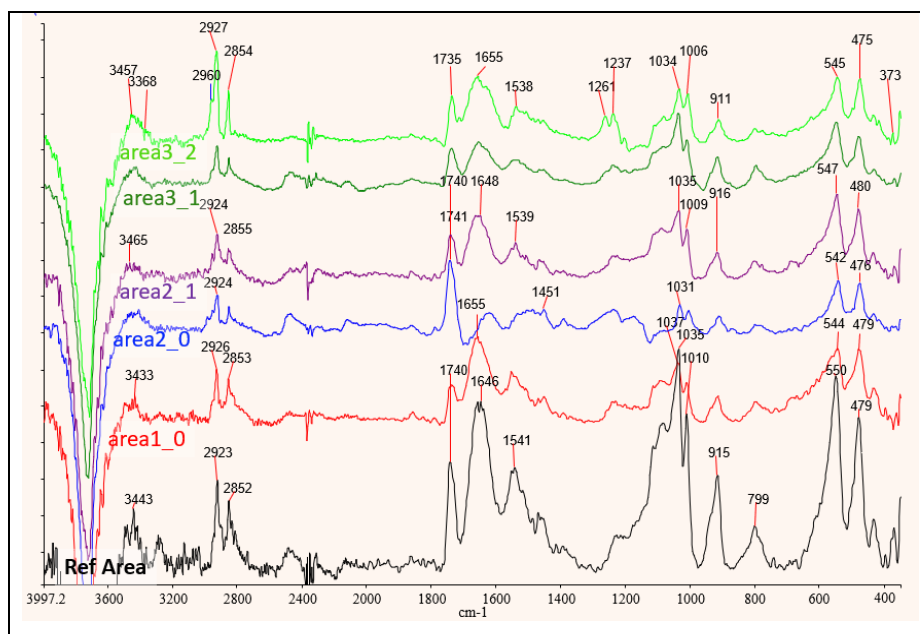
Στην περίπτωση αυτή στο SEM EDS είναι καλύτερα ορατή η επιφάνεια καθώς φαίνεται στις φωτογραφίες (x100,x500) η αδυναμία της νανομαγνητικής γέλης να απομακρύνει το φιλμ της ρητίνης. Παρατηρείται ωστόσο η ενεργοποίηση της διεπιφάνειας μεταξύ του στρώματος του πολυμερούς και του στρώματος της χρωστικής κάτι που υποδεικνύει πως η γέλη κατάφερε να εισχωρήσει στο πορώδες και να διαλυτοποιήσει μερικώς τις περιοχές γύρω από αυτό. Υπολείμματα νανομαγνητικής γέλης δεν παρατηρούνται παρότι στο ψηφιακό μικροσκόπιο και μακροσκοπικά υπάρχουν στην επιφάνεια. Στη στοιχειακή ανάλυση παρατηρείται το ποσοστό του σιδήρου χαμηλότερο απο την στοιχειακή ανάλυση αναφοράς κάτι που υποδεικνύει την απουσία νανομαγνητικών υπολειμμάτων. Το γεγονός οφείλεται πιθανόν στο δείγμα απο την περιοχή που εξετάστηκε, πρόκειται για σημείο το οποίο δεν έφερε στην επιφάνεια του υπολείμματα.





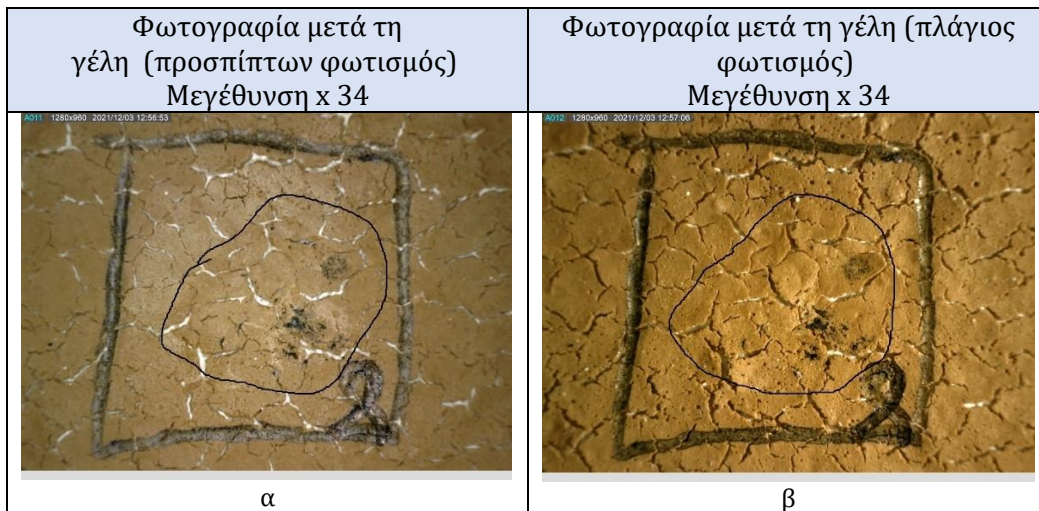
Εικόνα 5.3.44: Απεικονίσεις δοκιμίου ΣΤ', σημείο ΣΤ1' στο SEM EDS, (α, β) επιφάνεια σημείου ΣΤ1 όπου εντοπίζεται σε μεγένθυση x100, x500 η ενεργοποίηση της διεπιφάνειας μεταξύ του στρώματος του πολυμερούς και του στρώματος της χρωστικής, (γ) στοιχειακή ανάλυση της περιοχής ΣΤ1.

Στο φάσμα της περιοχής 1 με κόκκινο χρώμα (1_0), δεν παρατηρούνται κορυφές που συνδέονται με την ακρυλική ρητίνη. Επιπλέον στα 544 και 479 cm^{-1} εντοπίζονται κορυφές που αντιστοιχούν στο συνδεδετικό υλικό (αυγό) και η χρωστική κάτι που υποδηλώνει πως η ρητίνη απομακρύνθηκε επιτυχώς. Τέλος στο φάσμα δεν παρατηρείται κορυφή που να υποδεικνύει την παρουσία νανομαγνητικής γέλης.



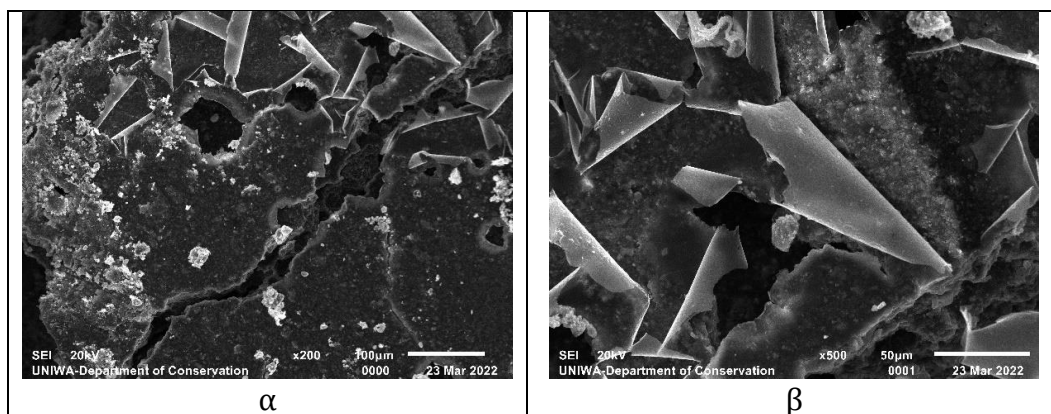
Εικόνα 5.3.45: Φάσμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου ΣΤ', το φάσμα για την περιοχή ΣΤ1 είναι το area_1 με κόκκινο χρώμα.

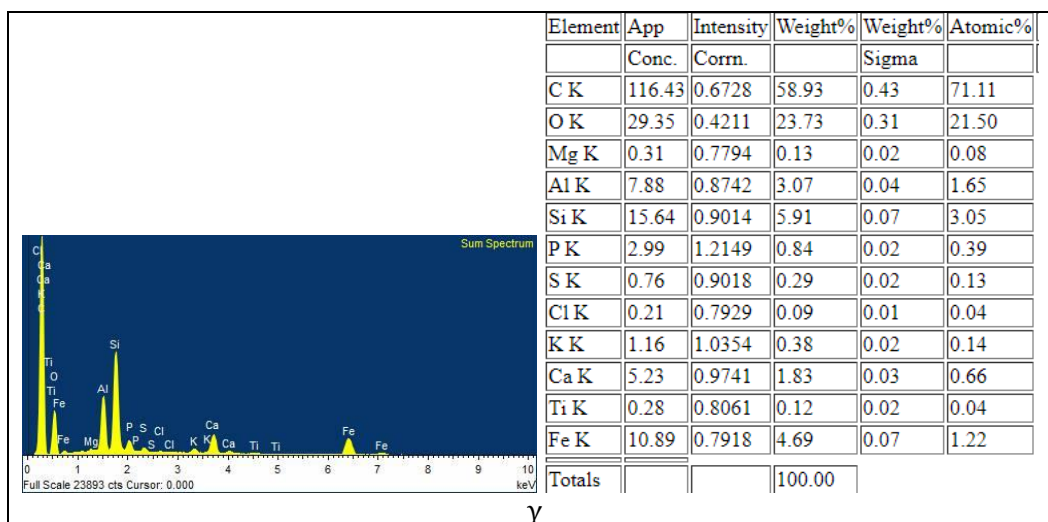
Στο σημείο ΣΤ2 ο εμποτισμός της γέλης διήρκτησε 15 λεπτά ενώ ο χρόνος τοποθέτησης της στα 10 λεπτά. Στην επιφάνεια της περιοχής εντοπίζονται σε σημεία μεγάλες ποσότητες νανομαγνητικών υπολειμμάτων ενώ η ακρυλική ρητίνη φαίνεται να απομακρύνθηκε απο την περιοχή χωρίς υπολείμματα.



Εικόνα 5.3.46: Φωτογραφίες δοκιμίου ΣΤ', σημείο ΣΤ2' στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.

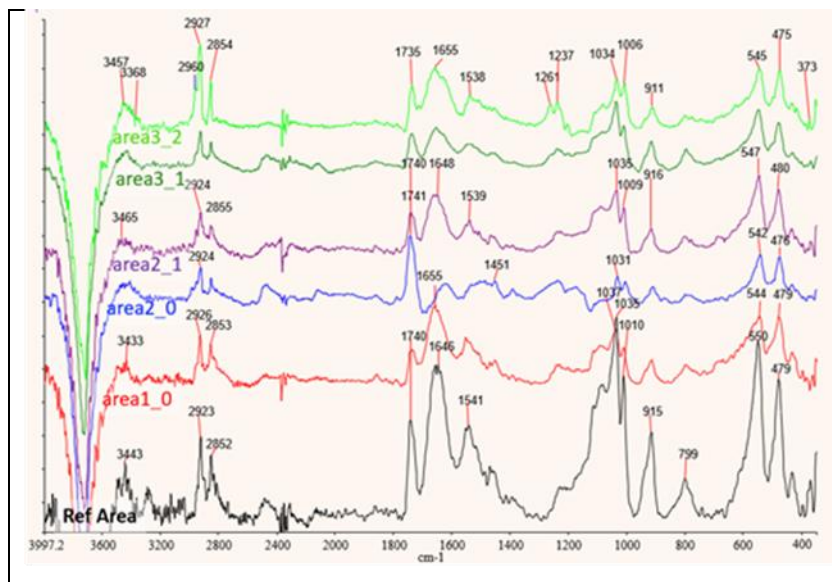
Η περιοχή ΣΤ2 στο SEM EDS παρουσιάζει υψηλές ποσότητες ακρυλικής ρητίνης στην επιφάνεια με φυλλώδη μορφή, μετά την διαδικασία της διαλυτοποίησης που υποβλήθηκε ύστερα από την τοποθέτηση της νανομαγνητικής γέλης (εικόνα 5.3.47 α,β) σε μεγέθυνση x200,x500. Στην επιφάνεια δεν παρατηρούνται νανομαγνητικά υπολείμματα, με την στοιχειακή ανάλυση στην επιφάνεια τα ποσοστά του σιδήρου (εικόνα 5.3.47 γ) επιβεβαιώνουν ότι δεν υπάρχουν νανομαγνητικά υπολείμματα στην επιφάνεια. αυτό να οφείλεται στο ότι η λήψη των φωτογραφιών απο το SEM ήταν από ένα σημείο της περιοχής.





Εικόνα 5.3.47: Απεικονίσεις δοκιμίου ΣΤ', σημείο ΣΤ2' στο SEM EDS, (α, β) επιφάνεια σημείου ΣΤ2 όπου εντοπίζονται σε μεγέθυνση x200, x500 η φυλλώδη μορφή της ακρυλικής ρητίνης μετά την τοποθέτηση της νανομαγνητικής γέλης, (γ) στοιχειακή ανάλυση της περιοχής ΣΤ2.

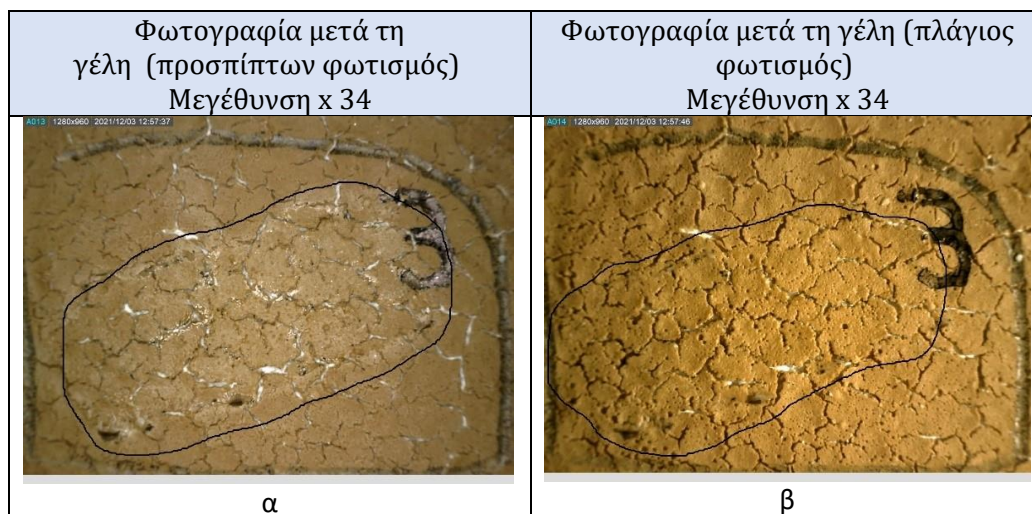
Στα φάσματα της περιοχής 2 με χρώμα μπλε (2_0) και μωβ (2_1), δεν παρατηρούνται κορυφές που υποδεικνύουν την παρουσία της ρητίνης. Στις κορυφές 542, 547, 480 και 476 cm^{-1} εντοπίζεται το συνδεδετικό υλικό (αυγό) και η χρωστική στα φάσματα που φαίνεται ότι πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση της ρητίνης αφού δεν εντοπίζονται κορυφές που πιστοποιούν την ύπαρξη της στην επιφάνεια. Τέλος δεν παρατηρούνται κορυφές στα φάσματα που να υποδεικνύουν την παρουσία νανομαγνητικής γέλης.



Εικόνα 5.3.48: Φάσμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου ΣΤ', το φάσμα για την περιοχή ΣΤ2' είναι το area 2_0,2_1 με μπλε και μωβ χρώμα.

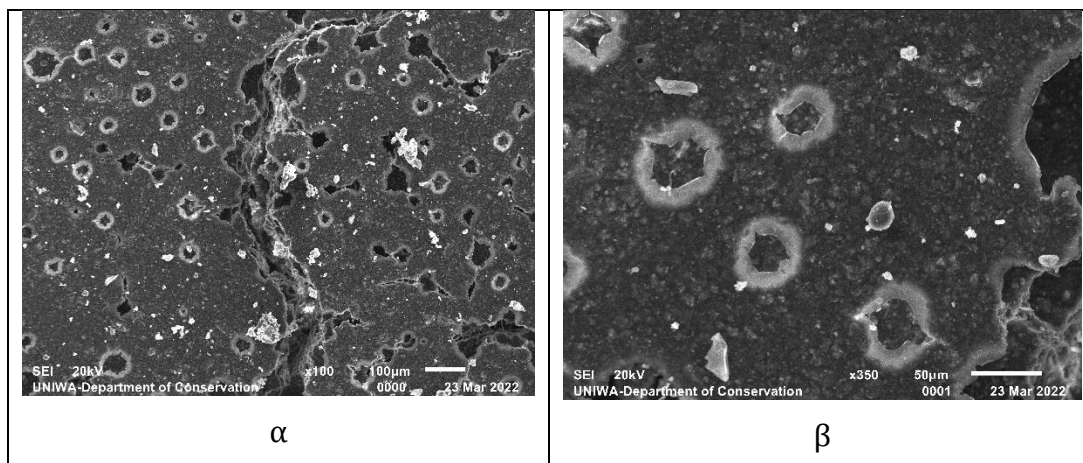
Στην περιοχή ΣΤ3 ο εμποτισμός της γέλης διήρκησε 15 λεπτά ενώ ο χρόνος τοποθέτησης της στα 15 λεπτά. Ομοίως με το προηγούμενο σημείο ΣΤ2 παρατηρείται απομάκρυνση της ακρυλικής ρητίνης σε μεγάλη έκταση της επιφάνειας καθώς σημειώνεται μικρότερη ποσότητα νανομαγνητικών υπολειμμάτων στην επιφάνεια

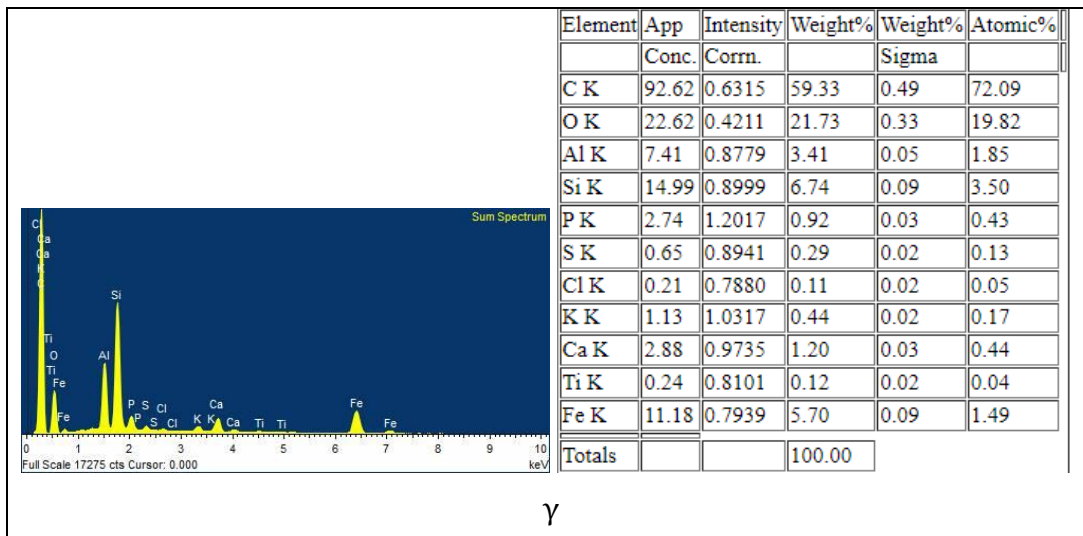
(εικόνα 5.3.49 β) ενώ παρατηρείται η εισχώρηση των υπολειμμάτων στις ρωγματώσεις της χρωματικής επιφάνειας.



Εικόνα 5.3.49: Φωτογραφίες δοκιμίου ΣΤ', σημείο ΣΤ3' στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.

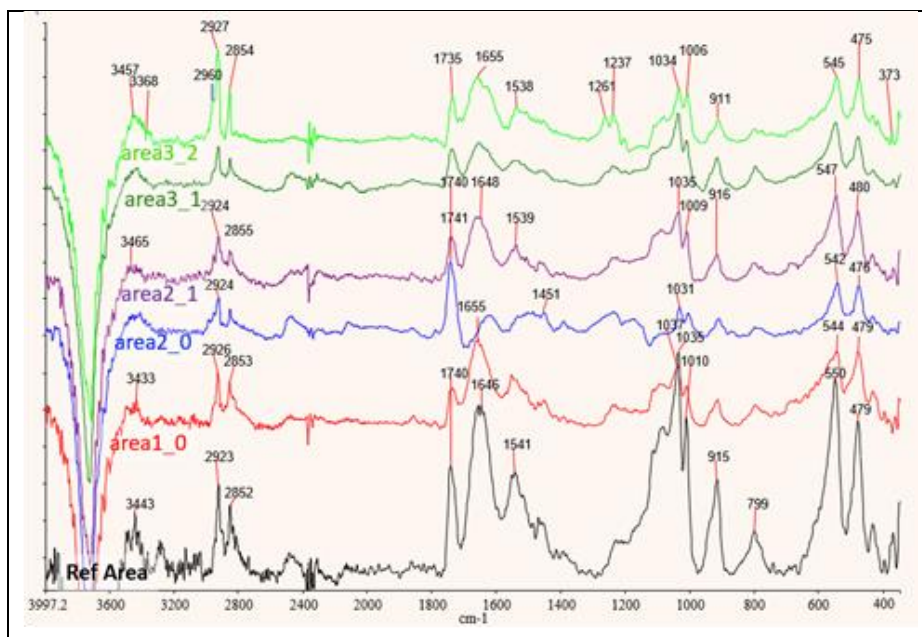
Στην περιοχή ΣΤ3 στο SEM EDS φαίνεται πως το φιλμ της ακρυλικής ρητίνης δεν έχει καταφέρει να διαλυτοποιηθεί και να απομακρυνθεί από την επιφάνεια (εικόνα 5.3.50 α,β) σε μεγεθύνσεις x100 και x350. Σημαντική παρατήρηση πως πραγματοποιήθηκε ενεργοποίηση της διεπιφάνειας μεταξύ στρώματος του πολυμερούς και του στρώματος της χρωστικής, κάτι που υποδεικνύει πως η γέλη κατάφερε να εισχωρήσει στο πορώδες και να διαλυτοποιήσει μερικώς τις περιοχές γύρω από αυτό. Υπολείμματα νανομαγνητικής γέλης δεν παρατηρούνται και επιβεβαιώνεται στην στοιχειακή ανάλυση και το χαμηλό ποσοστό σιδήρου.





Εικόνα 5.3.50: Απεικονίσεις δοκιμίου ΣΤ', σημείο ΣΤ3' στο SEM EDS, (α,β) επιφάνεια σημείου ΣΤ3 όπου εντοπίζεται σε μεγένθυση x100, x350 η ενεργοποίηση της διεπιφάνειας μεταξύ του στρώματος του πολυμερούς και του στρώματος της χρωστικής, (γ) στοιχειακή ανάλυση της περιοχής ΣΤ3.

Στα φάσματα για την περιοχή 3 με πράσινο (3_1) και λαχανί (3_2) χρώμα, παρατηρείται μια μικρή κορυφή στο 3_2 φάσμα στα 2964 cm^{-1} δείχνοντας την παρουσία της ακρυλικής ρητίνης σε πολύ μικρό ποσοστό. Επίσης στα 545 και 475 cm^{-1} το συνδετικό υλικό (αυγό) και η χρωστική λόγω της απομάκρυνσης της ρητίνης απο την επιφάνεια.



Εικόνα 5.3.51: Φάσμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου ΣΤ', το φάσμα για την περιοχή ΣΤ3' είναι το area 3_1,3_2 με πράσινο και λαχανί χρώμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Για την πειραματική διαδικασία με την νανομαγνητική γέλη χρησιμοποιήθηκαν 10 δείγματα τοιχογραφίας επιχρισμένα με χρωστική ώχρα Γαλλίας και συνδετικό αυγό. Σε κάθε δοκίμιο χρησιμοποιήθηκαν 3 διαφορετικές περιοχές για την εφαρμογή των νανομαγνητικών γελών φορτωμένων με μικρογαλάκτωμα όπου κάθε μια περιοχή αξιολογήθηκε με όλα τα μέσα που υπήρχαν διαθέσιμα όπως στερεοσκόπιο, FTIR και SEM EDS. Κάθε δοκίμιο είχε διαφορετικά επιστρώματα επάνω από το χρωματικό στρώμα αλλά και διαφορετική πρόσφυση του χρωματικού στρώματος στο κονίαμα. Ο χρόνος εμποτισμού της γέλης, ο χρόνος τοποθέτησης της αλλά και το ανάγλυφο της επιφάνειας συνέβαλλαν στην κατηγοριοποίηση των αποτελεσμάτων για την χρησιμότητα και τις παραμέτρους της εφαρμογής.

Σύμφωνα με τις τεχνικές ανάλυσης και χαρακτηρισμού που αναπτύχθηκαν παραπάνω φαίνεται πως τα καλύτερα αποτελέσματα της εφαρμογής επιτεύχθηκαν στην πρώτη περίπτωση όπου ο εμποτισμός κράτησε 10 λεπτά και ο χρόνος εφαρμογής της νανομαγνητικής γέλης στα 5 λεπτά. Τα 5 λεπτά φαίνεται πως ήταν ικανά να ενεργοποιήσουν τους μηχανισμούς που διαλυτοποίησαν και απομάκρυναν σε περιπτώσεις την ακρυλική ρητίνη, και δεν επέτρεψαν την εισχώρηση της νανομαγνητικής γέλης στο εσωτερικό των ρωγμών του δοκιμίου. Τα υπολείμματα της νανομαγνητικής γέλης φαίνεται να είναι λιγότερα από τις περιπτώσεις όπου η γέλη παρέμεινε πάνω από 5 λεπτά. Τέλος τα 5 λεπτά της τοποθέτησης ελαχιστοποίησε την περίπτωση του υπερκαθαρισμού των επιφανειών.

Τα νανοσωματίδια φορτίστηκαν θετικά για τις ανάγκες της πειραματικής διαδικασίας και φάνηκε πως δεν έχασαν την φόρτισή και τις μαγνητικές τους ιδιότητες όταν αυτά τοποθετήθηκαν στο εσωτερικό της γέλης και έπειτα στους υπερήχους, σε αντίθεση με όταν χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια παρασκευής της γέλης και τοποθετήθηκαν στους υπερήχους πριν την τελική ανάμειξη με τα ακρυλαμίδια όπου έχασαν την μαγνητική τους ιδιότητα. Δεν είναι σαφές σε ποιο σημείο της διαδικασίας έχασαν τις μαγνητικές τους ικανότητες να σωματίδια και αν ο λόγος ήταν η θερμική κατεργασία στους υπερήχους η διαδικασία τοποθέτησης τους έπειτα απ' την ανάμειξη στον μαγνητικό αναδευτήρα με θερμότητα.

Στη διαδικασία που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο για την χρήση της νανομαγνητικής διασποράς έγινε η προσπάθεια να αναμειχθεί το νερό που θα χρησιμοποιούνταν στη διαδικασία με τη συλλογή του υπερκείμενου διαλύματος της νανομαγνητικής διασποράς από τα φυγοκεντρικά φυαλίδια που είχαν τοποθετηθεί στη φυγόκεντρο, μετά τη διαδικασία φυγοκέντρωσης παρατηρείται έντονη η παρουσία ιζήματος όπου εντοπίζεται αδυναμία της νανομαγνητικής διασποράς να χρησιμοποιήσει τη θετική της φόρτιση ώστε να ομογενοποιηθεί με το νερό και αυτό έπειτα να χρησιμοποιηθεί.

Στα δοκίμια με την επίχριση του ενεργού άνθρακα πάνω απ' την επίχριση της ακρυλικής ρητίνης παρατηρείται μια λευκή-γυαλάδα και πιθανόν να δημιουργείται μια κυκλική ροή όπου μέσω του πολυακρυλαμιδικού πολυμερικού υλικού φορτωμένο με μικρογαλάκτωμα και την επιφάνεια της τοιχογραφίας όπου δίνεται η δυνατότητα μέσω της απελευθέρωσης των οργανικών διαλυτών η διόγκωση της ακρυλικής ρητίνης και φέρνοντας την στην επιφάνεια αλλά λόγω αυξημένου χρόνου παραμονής στην επιφάνεια λειτουργεί ως μια κυκλική ροή όπου γίνεται απόθεση οργανικών διαλυτών διόγκωσης και διαλυτοποίησης της ακρυλικής ρητίνης και εναπόθεσης της ξανά στην επιφάνεια.

Η χρωστική που χρησιμοποιήθηκε (ώχρα Γαλλίας) για την επίστρωση των δοκιμίων φαίνεται πως δυσχέρανε τις διαδικασίες αποτίμησης στο EDS με τις κορυφές του σιδήρου να συμπίπτουν, δημιουργώντας δυσκολίες στη διαφοροποίηση του σιδήρου που αντιστοιχεί στη χρωστική και του σιδήρου που αντιστοιχεί στα υπολείμματα της νανομαγνητικής γέλης. Ενδείκνυται για μελλοντικές εφαρμογές να χρησιμοποιείται χρωστική που δεν περιέχει σίδηρο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη διπλωματική εργασία παρασκευάστηκε ένας νανομαγνητικός σπόγγος για την απομάκρυνση ακρυλικής ρητίνης από την επιφάνεια των τοιχογραφιών με πρότυπη σύνθεση των Bonini και Baglioni στο πανεπιστήμιο της Φλωρεντίας. Στην προσπάθεια μελέτης, σύνθεσης και εφαρμογής αντιμετωπίστηκαν πολλά ζητήματα που συνέθεσαν τα τελικά συμπεράσματα και καθιστούν την σύνθεση δύσκολη και χρονοβόρα.

Η εργασία αυτή, είχε ως στόχο να παρουσιάσει την διαδικασία σύνθεσης ενός νανομαγνητικού σπόγγου αλλά και ενός μικρογαλακτώματος όπου θα ήταν εφικτό να λειτουργήσουν ως καθαριστικά μέσα για την απομάκρυνση επικαλυπτικών και προηγούμενων επεμβάσεων συντήρησης από τις τοιχογραφίες. Η πειραματική διαδικασία αξιολογούνταν σε όλα τα στάδια της από τεχνικές χαρακτηρισμού όπως είναι FTIR, SEM EDS, και O.M. για τον καλύτερο δυνατό έλεγχο της εξέλιξης της σύνθεσης, αλλά και των εφαρμογών. Οι παραμέτροι των εφαρμογών, δηλαδή η αποτελεσματικότητα, τα υπολείμματα και η ευκολία της χρήσης τους στις τοιχογραφίες όπως επίσης σε τι ποσοστό επηρεάζεται η τελική σύνθεση του νανομαγνητικού σπόγγου αν δεχθεί τροποποιήσεις στο μαγνητικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε είναι τα κύρια ερωτήματα που απαντούνται στην παρούσα διπλωματική σε μεγάλο βαθμό.

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαπιστώνεται πως η σύνθεση της νανομαγνητικής γέλης για τον καθαρισμό των έργων τέχνης είναι μια σύνθεση που μπορεί να παραχθεί σε ένα απλό εργαστήριο χημείας, τα αναλώσιμα που απαιτούνται έχουν πολύ μεγάλο κόστος αγοράς και είναι μια δαπανηρή διαδικασία όταν πρόκειται για εφαρμογή σε μεγάλες επιφάνειες όπως ένα τοιχογραφικό σύνολο. Η γνώση της σύνθεσης νανομαγνητικών διασπορών είναι το μεγαλύτερο περιοριστικό μέτρο που αντιμετωπίζει κανείς στη σύνθεση, όπως επίσης και ο εργαστηριακός εξοπλισμός.

Σχετικά με τις εφαρμογές που πραγματοποιήθηκαν σημειώνεται πως το πορώδες των επιφανειών όπως και η κατάσταση διατήρησης μετά την επίχριση των δοκιμίων αποτελούν πολύ σημαντικό παράγοντα. Στα δοκίμια όπου η επιφάνεια είναι ρωγματομένη παρατηρούνται μεγάλες ποσότητες υπολειμμάτων τα οποία εισχωρούν και στο εσωτερικό της ρωγματομένης επιφάνειας. Αντίθετα με μια όχι τόσο ρωγματομένη επιφάνεια που παρατηρείται μικρότερη ποσότητα υπολειμμάτων. Σημαντικό να αναφερθεί είναι πως η ποσότητα της νανομαγνητικής γέλης που παρασκευάστηκε ήταν πολύ μικρή με αποτέλεσμα να μην είναι σαφές ο λόγος που σε κάποιες επιφάνειες παρατηρήθηκαν τόσα υπολείμματα. Θα μπορούσε να αποδοθεί στις μικρές ποσότητες γέλης που χρησιμοποιήθηκαν σε μικρά φιλμ και όχι ως υλικό με ορισμένο πάχος που θα μπορούσε να συμπαρασύρει στο εσωτερικό του την ακρυλική ρητίνη και τους επιφανειακούς ρύπους.

Όπως προαναφέρθηκε η επίστρωση των νανομαγνητικών υλικών με πολυμερικά υλικά είναι πολύ σημαντική διότι ενισχύει τις ιδιότητες των υλικών και αυξάνει τις πιθανότητες της ενσωμάτωσής τους με καλύτερα αποτελέσματα σε άλλα υλικά. Στην περίπτωση της παρούσας διπλωματικής τα νανομαγνητικά σωματίδια δεν

επιστρώθηκαν με κάποια πολυμερή υλικά και αυτός ήταν ο λόγος που πιθανόν δημιουργήθηκαν συσσωματώσεις στο εσωτερικό της γέλης όπως παρατηρήθηκε και στο SEM.

Η χρήση του φερρίτη χωρίς την επικάλυψη του κοβαλτίου όπως στις περιπτώσεις της βιβλιογραφίας παρατηρείται διαφορά στην μαγνήτιση που αναφέρεται στις εφαρμογές που πραγματοποιήθηκαν, ωστόσο αυτό δεν μπορεί να ειπωθεί με βεβαιότητα καθώς και η ποσότητα του υλικού που χρησιμοποιήθηκε ήταν μικρότερη από αυτή που χρησιμοποιήθηκε στις εφαρμογές των Ιταλών και των Αιγυπτίων αλλά και η επίστρωση με κοβάλτιο δεν πραγματοποιήθηκε. Αναφέρεται πως η χρήση του φερρίτη χωρίς επίστρωση κατάφερε να διατηρήσει τις μαγνητικές του ιδιότητες ωστόσο δημιούργησε συσσωματώσεις είτε λόγω περίσσειας ποσότητας που χρησιμοποιήθηκε είτε λόγω μη επικάλυψης τους με το πολυμερικό υλικό.

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παρατηρήθηκε πως ο μαγνήτης ανάδευσης που χρησιμοποιήθηκε στα δοχεία με τις νανομαγνητικές γέλες κατά τη διάρκεια της ανάμειξης τους και στο λουτρό υπερήχων λειτούργησε αρνητικά καθώς ασκούσε μεγαλύτερης έντασης ελκτικές δυνάμεις στο νανομαγνητικό διάλυμα και το συσώρευε στην επιφάνεια του όπως φάνηκε στην εικόνα 4.3.1.17 γ' και δεν επέτρεψε στο υλικό να χωροθετηθεί στο τρισδιάστατο πλέγμα της γέλης.

Η αδυναμία της γέλης να συγκρατήσει τους διαλύτες του μικρογαλακτώματος όταν τοποθετήθηκε στα δοκίμια με την κατά το ήμισυ κάλυψη, σε μια μελλοντική προσέγγιση του πειράματος προτείνεται η χρήση μικρογαλακτώματος w/o διότι (o/w) υδρόφιλη και υδρόφοβη (w/o) επιτρέποντας έναν έλεγχο στην εξάπλωση της συνεχούς φάσης στο αντικείμενα προς επεξεργασία. Συμμετέχοντας έτσι και το γαλάκτωμα στη μη διάχυση του μικρογαλακτώματος στις γύρω περιοχές από την τοποθέτηση. Κατά τη διάρκεια της σύνθεσης η χρήση μαγνήτη στο εσωτερικό της νανομαγνητικής γέλης δεν ενδείκνυται καθώς ασκούνται δυνάμεις από το μαγνήτη και τα νανοσωματίδια δεν μπορούν να χωροθετηθούν.

Μια σημαντική παράμετρος η οποία δεν κατανοήθηκε ήταν η χρήση των υπερήχων, η διαδικασία επιλέχθηκε καθώς με τις δονήσεις που παρέχονται στο νανομαγνητικό διάλυμα παράγεται θερμότητα και αυτή βοηθάει στην ενεργοποίηση και σωστή κατανομή των σωματιδίων στο τρισδιάστατο πλέγμα της γέλης. Παρατηρήθηκε πως η θερμότητα επηρέασε αρνητικά τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού και κατά τη διαδικασία της σύνθεσης έχανε τις ιδιότητες του, σε αντίθεση με τη σκόνη που δεν έχασε τη μαγνήτισή της σε σχέση με τη διασπορά.

Για μελλοντικές συνθέσεις νανομαγνητικών γελών προτείνονται λιγότερα ml νερού στη διαδικασία της σύνθεσης του νανομαγνητικού σπόγγου καθώς ο μεγάλος όγκος νερού που χρησιμοποιήθηκε στις αρχικές συνθέσεις επιβράδυνε τη διαδικασία καθώς δημιουργήθηκε περίσσεια νερού όπου αφαιρέθηκε. Σημαντική θα είναι για μελλοντικές εφαρμογές η αύξηση των ποσοτήτων που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν καθώς θα εξακριβωθεί ο λόγος που παρέμειναν τόσο μεγάλες ποσότητες νανομαγνητικής γέλης στην επιφάνεια των δοκιμίων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Acidereli H., Karataşb Y., Burhana H., Gülcanb M., Şena F., (2021) “Magnetic nanoparticles”, Sabu and Balakrishnan, *Nanoscale Processing*, Elsevier, pp. 197-236 (10.1016/B978-0-12-820569-3.00008-6)

Ahmed E. M., (2015) “*Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review*” *Journal of advanced research* 6 (2), Egypt, pp.105-121 (10.1016/J.JARE.2013.07.006)

Akhtar Sh., Wenzhen A., Xiaoying N., Kang L., Shahzad A., Khan M., Muhammad M., Lan G., (2018) “*Toxicity of PEG-Coated CoFe₂O₄ Nanoparticles with Treatment Effect of Curcumin*”, *Nanoscale Research Letters* 13,52, Gansu, pp.1-8 (<https://doi.org/10.1186/s11671-018-2468-7>)

Alizadeth S., (2017) “*Cleaning and restoration of an oil painting with a polymer gel in Iran*”, *Conservation Science in Cultural Heritage*, 17, Iran, pp. 139-147 (10.6092/ISSN.1973-9494/7952)

Aliyar H., Hamilton P., Remsen E., Ravi N., (2005) “*Synthesis of polyacrylamide nanogels by intramolecular disulfide cross-linking*”, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, Vol. 20 (2), pp.169-180 (10.1177/0883911505051659)

Αυγερόπουλος Α., (2014) “Πολυμερή Υλικά, Επιστήμη πολυμερών”, Έκδοση 1:0, Ιωάννινα, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

Baglioni P., Giorgi R., (2006) “*Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of culture heritage*”, *Soft Mater*, 2 (4), pp. 293-303 (<https://doi.org/10.1039/B516442G>)

Baglioni P., Chelazzi D., Giorgi R., (2015) “*Cleaning of Wall Paintings and Stones*”, Springer, *Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage*, pp.61-82 (https://doi.org/10.1007/978-94-017-9303-2_3)

Baglioni P., Dei L., Carretti E., Giorgi R., (2009) “*Gels for the Conservation of Cultural Heritage*”, *Langmuir* 25 (15), pp. 8373–8374 (<http://dx.doi.org/10.1021/la900961k>)

Baglioni P., Berti D., Bonini M., Carretti E., Dei L., Fratini E., Giorgi R., (2014) "*Micelle, microemulsions, and gels for the conservation of cultural heritage*", *Advances in Colloid and Interface Science* 205, Elsevier, pp. 361–371 (10.1016/j.cis.2013.09.008)

Baglioni P., Dei L., Giorgi R., (2009) "Soft condensed matter for the conservation of cultural heritage", *C. R. Chimie* 12, Elsevier, pp. 61-69
(<https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.05.017>)

Bahram M., Mohseni N., Moghtader M., (2016), "*An Introduction to Hydrogels and Some Recent Applications*", in. *Emerging Concepts in Analysis and Applications of Hydrogels*, Intech, pp. 9-31 (10.5772/64301)

Βαρίτης Σ., (2009) "*Κατασκευή και μελέτη ξηρογέλης (xerogel)*", Διπλωματική εργασία [online], επ. καθ. Πολατόγλου Χ., Θεσσαλονίκη, ΑΠΘ

Bemmelen J.M., (1907) "*Der Hydrogel und das kristallinische Hydrat des Kupferoxydes*", *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide* 1, pp. 213–214
(<https://doi.org/10.1007/BF01830147>)

Βαλαβανίδης Α., (2009) "Η χημική ένωση του μήνα: Ακρυλαμίδιο", (http://195.134.76.37/chemicals/chem_acrylamide.htm), (ημ, επίσκεψης 10/10/2021)

Belessi V., Zboril R., Tucek J., Mashlan M., Tzitzios V., Petridis D., (2008) "*Ferrofluids from Magnetic-Chitosan Hybrids*", *Chem. Mater.* 20 (10), pp.3298-3305
(<https://doi.org/10.1021/cm702990t>)

Blee A., Matison, J., (2008) "*Nanoparticles and the Conservation of Cultural Heritage*", *Materials Forum* 32, pp. 121-128.
(https://www.researchgate.net/publication/286949013_Nanoparticles_and_the_conservation_of_cultural_heritage)

Blaney L., (2007) "*Magnetite (Fe₃O₄): Properties, Synthesis, and Applications*", *Lehigh Preserve* 15 (5), pp.33-81.
(https://www.researchgate.net/publication/304074602_Magnetite_Fe3O4Properties_synthesis_and_applications)

Bonini M., Lenz S., Giorgi R., Baglioni P., (2007) "*Nanomagnetic Sponges for the Cleaning of Works of Art*", *Langmuir* 23 (17), pp. 8681-8685
(<https://doi.org/10.1021/la701292d>)

Brajer, I., (2007) *“Problems with Past Conservation Treatments on the Wall Church Paintings in Undlose church, Senior research conservator- Restorer Isabelle Brajer”*, au: Garreau H., Removal of damaging conservation treatments on mural paintings, Sweden, Research and Development Report, pp.56-64
(<https://www.raa.se/publicerat/9789172095540.pdf>)

Buerger S., Foord L., (2020) *“Using Digital Microscopes in a online lab”*, American Biology Teacher, 82(3) (10.1525/abt.2020.82.3.178)

Γεωργιάδου Θ.Β., (2016) *“Σύνθεση φερριτών κοβαλτίου ως έξυπνα μαγνητικά νανοσωματίδια κατάλληλα ως σκιαγραφικά μέσα στη μαγνητική απεικονιστική τομογραφία, ιχνηθέτες φθορισμού και μεταφορείς φαρμάκων”*, Διδακτορική Διατριβή [online], επ. καθηγήτρια Δενδρινού- Σαμαρά Α., Θεσσαλονίκη, ΑΠΘ (10.12681/eadd/37365)

Γλένης Β.Γ., (2017) *“Ανάπτυξη Νανοδομών για Βελτίωση Φάσματος Απορρόφησης Φωτοβολταϊκών Στοιχείων και Προστασία Σύνθετων Διηλεκτρικών Υλικών από Περιβαλλοντικές Συνθήκες”*, Διδακτορική διατριβή [online], επ. καθ. Δέρβος Κ., Αθήνα, ΕΜΠ (<http://dx.doi.org/10.26240/heal.ntua.2804>)

Caccavo D., Cascone D., Lamberti G., Barba A. A., (2018) *“Hydrogels: experimental characterization and mathematical modelling of their mechanical and diffusive behaviour”*, Chemical Society Reviews 47 (7), pp. 2357-2373
(<https://doi.org/10.1039/C7CS00638A>)

Γκομπόιτσου Α., (2002) *“Εργαστήριο μικροσκοπίας”*, Ηράκλειο, Πανεπιστημίο Κρήτης

Callister W., Rethwisch D., (2017) *“Τεχνολογία και επιστήμη των υλικών”*, 9η έκδοση, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Τζιόλα

Carenza E., (2014) *“Engineering Iron Oxide Nanoparticles for Angiogenic Therapies”*, Doctoral Thesis, Sup. Serra R. A., Novel R. A., Univeritat Autunoma de Barcelona, Spain.

Caretti E., Dei L., Weiss G. R., Baglioni P., (2008), *“A new class of gels for the conservation of painted surfaces”*, Journal of Cultural Heritage 9 (4), Elsevier, pp. 386-393
(<https://doi.org/10.1016/j.culher.2007.10.009>)

Carretti E., Dei L., Weiss R.G., (2005) *“Soft matter and art conservation. Rheoreversible gels and beyond”*, Soft Matter 1, pp. 17-22 (<https://doi.org/10.1039/B501033K>)

Carretti, E., Grassi Sc., Cossalter M., Natali I., Caminati G., Weiss G. R., Baglioni P., Dei L., (2007) *"Poly (vivyl alcohol) -Borate Hydro/Cosolvent gels: Viscoelastic properties, solubilizing power, and application to art conservation"*, Langmuir, 25 (15), pp. 8656-8662.

Carretti, E., Salvadori B., Baglioni P., Dei L., (2005) *"Microemulsions and Micellar Solutions for Cleaning Wall Painting Surfaces"*, Studies in conservation 50 (2), pp. 1–8 (<https://doi.org/10.1179/sic.2005.50.2.128>)

Cornell R. M., Schwertmann U., (1996) *"The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses, Second Edition"*, Germany, Wiley-VCH Press, (10.1002/3527602097)

Chevali V., Kandare E., (2016) *"Rigid biofoam composites as eco-efficient construction materials"*, au: Torgal F., Volodymyr I., Jonkers H., Biopolymers and Biotech Admixtures for Eco-Efficient Construction Materials, Woodhead Publishing, pp. 275-304 (<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100214-8.00013-0>)

Chelazzi D., Fratini E., Giorgi R., Mastrangelo R., (2018) *"Gels for the Cleaning of Works of Art"*, Gels and Other Soft Amorphous Solids, ACS Symposium Series 1296, American Chemical Society, pp. 373-375(10.1021/bk-2018-1296.ch015)

Chang Y., Kramer L. P., Yuan R., Fayer D. M., (2018) *"Water Dynamics in Polyacrylamide Hydrogels"*, Journal of the American Society 140 (30), pp. 9466-9477 (<https://doi.org/10.1021/jacs.8b03547>)

Chiantore O., Lazzari M., (2001) *"Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers"*, Polymer 42 (1), pp.17–27 ([https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00327-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00327-X))

Casoli A., Di Diego Z., Isca Cl., (2014) *"Cleaning painted surfaces:evaluation of leaching phenomenon induced by solvents applied for the removal of gels residues"*, Environmental Science and Pollution Research 21 (23), pp. 3-13(10.1007/s11356-014-2658-5)

Chen M., Liao Sh., Yang H., Lee H., Liu Y., Chen H., Horng H., Yang S., (2011) *"Characterizing longitudinal and transverse relaxation rates of ferrofluids in microtesla magnetic fields"*, Journal of Applied Physics 110 (12) (<https://doi.org/10.1063/1.3671420>)

Δάλλας Π., (2007) “Σύνθεση, χαρακτηρισμός και ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών από μαγνητικά νανοσωματίδια και οργανικές πολυμερείς ενώσεις”, Διδακτορική διατριβή [online], επ. καθ. Μεθενίτης Κ., Αθήνα, ΕΚΠΑ (<https://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/17635#page/1/mode/2up>)

Διαμαντόπουλος Γ., (2003) “Μελέτη μοριακών μαγνητών με φασματοσκοπία πθρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)”, Διδακτορική διατριβή [online], επ.καθ. Παπαβασιλείου Γ., Φαρδή Μ., Αθήνα, ΕΜΠ (10.12681/eadd/16816)

Dagani R.I., (1997) “*Intelligent gels*”, Chem. Eng. News 75 (23), pp. 26-36 (10.1021/cen-v075n023.p026)

Datta P., (2018) “*Magnetic Gels*”, Kunal P., Polymeric gels, India, Woodhead Publishing (10.1016/B978-0-08-102179-8.00017-X)

Dorge V., (2000) “*ConserVation*”, Getty Conservation Institute Newsletter 15, pp. 16-19

Domingues J., Bonelli N., Giorgi R., Fratini E., Gorel Fl., Baglioni P., (2013) “*Innovative Hydrogels Based on Semi- Interpenetrating p(HEMA)/PVP Networks for the Cleaning of Water-Sensitive Cultural Heritage Artifacts*”, Langmuir 29,8, pp. 2476-2755 (10.1021/la3048664)

Douglas J. Fr., (2012) “*Synthesis and nanocharacterisation of magnetic nanoparticles: from cubes and spheres to octapods and wires*”, PhD thesis, Sup. Murrie M., School of Chemistry, College of Science and Engineering, University of Glasgow (<http://theses.gla.ac.uk/id/eprint/3740>)

Ebner A. D., Ritter J. A., Ploehn H. J., (1997) “*Feasibility and limitations of nanolevel high gradient magnetic separation*”, Separation and Purification Technology 11 (3), pp. 199-210 ([https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(97\)00021-X](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(97)00021-X))

Ebner A. D., Ritter J.A., Ploehn H.J., Klochen R.L., Navratil J., (1999) “*New magnetic field-enhanced process for the treatment of aqueous wastes*”, Separation Science and Technology 34 (6-7), pp. 1277-1300 (<https://doi.org/10.1080/01496399908951093>)

Enz U., (1982) *Chapter 1 Magnetism and magnetic materials historical developments and present role in industry and thechology*, Handbook of Ferromagnetic Materials 3, pp. 1-36 ([https://doi.org/10.1016/S1574-9304\(05\)80087-2](https://doi.org/10.1016/S1574-9304(05)80087-2))

Fletcher A., (2021) *Answers in Advances in Xerogels*, Journals in MDPI (https://www.mdpi.com/journal/gels/special_issues/xerogels)

Field J., (2008) *Bottom up and top down*, ELT Journal 53 (4), pp.338-339 (<https://doi.org/10.1093/eltj/53.4.338>)

Ganji F., Farahani S., Farahani E., (2010) *Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review*, Iranian Polymer Journey 19 (5), pp. 375-398 (https://www.researchgate.net/publication/260706034_Theoretical_Description_of_Hydrogel_Swelling_A_Review)

Gulrez, S.K., Al-Assaf S., Phillips, G.O., (2011) *Hydrogels: methods of preparation, characterisation and applications. Progress in molecular and environmental bioengineering—from analysis and modeling to technology applications*, In Tech, pp. 117-150 (10.5772/24553)

Giorgi, R., Baglioni, M., Berti, D., Baglioni, P., (2009) *New Methodologies for the Conservation of Cultural Heritage: Micellar Solutions, Microemulsions, and Hydroxide Nanoparticles*, Account of Chemical Research 43 (6), pp.604-704 (<https://doi.org/10.1021/ar900193h>)

Gomoiu I., Radvan R., Ghervase L., Mohanu I., Enache M., Neagu S., Ruginescu R., Cojoc R., (2020) *Cleaning of mural paintings and mortars: Review*, Romanian Journal of Materials 50 (4), pp. 485-492 (<https://solacolu.chim.upb.ro/pg485-492.pdf>)

Hayles N.K., (2004) *Nanoculture, implications of the new technoscience*, 1st Edison, UK, Intellect Books Ltd, Briston.

Heck C., (1974) *Magnetic materials and their applications*, London, Butterworths-Heinemann (<https://doi.org/10.1016/C2013-0-01016-X>)

Honda H., Kawabe A., Shinkai M., Kobayashi T., (1998) *Development of chitosan-conjugated magnetite for magnetic cell separation*, Journal of Fermentation and Bioengineering 86 (2), pp. 191 –196 ([https://doi.org/10.1016/S0922-338X\(98\)80060-3](https://doi.org/10.1016/S0922-338X(98)80060-3))

Horie T., Sumino M., Tanaka T., Matsushita Y., Ichimura T., Yoshida J., (2010) "*Photodimerization of Maleic Anhydride in a Microreactor Without Clogging*", Organic Process Research & Development 14 (2), pp. 405–410 (<https://doi.org/10.1021/op900306z>)

ICOMOS (2003), "ICOMOS Principles for the preservation and conservation-restoration of wall paintings (2003)", 14th General Assembly in Victoria Falls, Zimbabwe, pp. 1-3 (<http://orcp.hustoj.com/icomos-principles-for-the-preservation-and-conservationrestoration-of-wall-paintings-2003/>)

Irmukhametova G.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., (2020) "*Chapter 9*", Boateng J., Hydrogel Dressings, Kazakhstan, John Wiley & Sons Ltd., pp.180 (<https://doi.org/10.1002/9781119433316.ch9>)

Javed Iqbal M., (2014) "*Synthesis and characterization of nanostructured spinel ferrites*", Nanoscience 2, Islamabad, Department of Chemistry, Quaid-i-Azam University (<https://documents.pub/document/synthesis-and-characterization-of-nanostructured-spinel-and-characterization.html?page=1>)

Jiles D., (1991) "*Introduction to magnetism and magnetic materials*", 3rd Edition, Boca Raton, CRC Press, pp. 25-100 (<https://doi.org/10.1201/b18948>)

Jung M. S., Godard E., Jung S.Y., Park K.C., Choi J.U., (2003) "*Liquid-phase hydrogenation of maleic anhydride over Pd–Sn/SiO₂*", Catalysis Today 87 (1-4), pp. 171–177 (<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.10.010>)

Καβογιαννάκη Σ., (2013) "*Κατασκευή σύνθετων μαγνητικών υλικών πολυμερικής μήτρας και εφαρμογές τους*", Διδακτορική Διατριβή [online], επ. καθ., Ζουμπουλάκης Λ., Αθήνα, ΕΜΠ (<http://dx.doi.org/10.26240/heal.ntua.1099>)

Kabanov V.A., Vinogradov V.S., (2009) "*Nanogels as pharmaceutical carriers: Finite networks of infinite capabilities*", Angew Chem Int Ed Engl 48 (30), pp. 5418-5421 (<https://doi.org/10.1002/anie.200900441>)

Kahn O., Larionova J., Yakhmi J. V., (1999) "*Molecular Magnetic Sponges*", Chemistry European Journal 5 (12), pp. 3443-3449 ([https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19991203\)5:12<3443::AID-CHEM3443>3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19991203)5:12<3443::AID-CHEM3443>3.0.CO;2-%23))

Κούλη Μ. Ε., (2019) “Ανάπτυξη και ενεργοποίηση μαγνητικών κόνεων με εφαρμογή σε τεχνικές επιλεκτικού μαγνητικού διαχωρισμού για την παγίδευση βαρέων και ελαφρών ιόντων, και οργανικών ουσιών σε υδατικά διαλύματα”, Διδακτορική Διατριβή [online], επ. καθ. Χριστοφόρου Ε., ΕΜΠ, Αθήνα, ΕΜΠ (<http://dx.doi.org/10.26240/heal.ntua.17505>)

Kopecek J., (2009) “Hydrogels from soft contact lenses and implants to self-assembled nanomaterials”, Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 47 (22), p.p 5929-5946 (<https://doi.org/10.1002/pola.23607>)

Kost J., (1999) “Intelligent drug delivery systems: Polymeric Micelles and Hydrogels”, Mini Reviews in Medicinal Chemistry 8 (11), pp. 1065-1074 (10.2174/138955708785909952)

Κούη Μ., Λυμπεροπούλου Θ., (2002) “Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης”, Αθήνα, Ε.Μ.Π. (<https://www.chemeng.ntua.gr/files/SEM.doc>)

Kumar R., Katare O.P., (2005) “Lecithin organogels as a potential phospholipid-structured system for topical drug delivery: a review”, AAPS Pharm SciTech 6 (2), pp. 298-310 (10.1208/pt060240)

Kunzler F. J., “Hydrogels”, Encyclopedia of Pharmaceutical Technology 2, USA, Informa Healthcare USA, Inc., pp. 691 (<https://gmpua.com/Process/EncyclopediaPT.pdf>)

Klech C. M., (1990) “Gels and jellies”, 3rd Edition, Swarbrick J., Encyclopedia of Pharmaceutical Technology 3, USA, Informa Healthcare USA, Inc., pp. 415-439 (<https://gmpua.com/Process/EncyclopediaPT.pdf>)

Kopecek J., (2009) “Hydrogels from soft contact lenses and implants to self-assembled nanomaterials”, Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry 47 (22), p.p 5929-5946 (<https://doi.org/10.1002/pola.23607>)

Λευτέρης Κ., (2017) “Μαγνητική δύναμη, Ιστορία”, Fundamental physics concepts, Lefteris Kaliambos Wiki.

(<https://lefteriskaliambos.wikia.org/wiki/%CE%9C%CE%91%CE%93%CE%9D%CE%97%CE%A4%CE%99%CE%9A%CE%97%CE%94%CE%A5%CE%9D%CE%91%CE%9C%CE%97,%CE%99%CE%A3%CE%A4%CE%9F%CE%A1%CE%99%CE%91>)
([ημ](#)προσβασης 20/01/2020)

Li S., Liu L., John V.T., O'connor C.J., Harris V.G., (2001) "*Cobalt Ferrite Nanoparticles: Correlations between Synthesis Procedures, Structural Characteristics and Magnetic Properties*", IEEE Transactions on Magnetics 37(4) pp. 2350–2352 (10.1109/20.951169)

Medeiros, S.F., Santos, A.M., Fessi, H., Elaissari, A., (2011), "*Stimuli-responsive magnetic particles for biomedical applications*", International Journal of Pharmaceutics 403 (1-2) pp. 139-161 (<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.10.011>)

Meisen U., Kathrein H., (2000) "*The influence of particle size, shape and particle size distribution on properties of magnetites for the production of toners*", Journal of Imaging Science and Technology 44 (6), pp. 508-513 (https://www.researchgate.net/publication/279907091_Influence_of_particle_size_shape_and_particle_size_distribution_on_properties_of_magnetites_for_the_production_of_toners)

Miodownik M., (2014) "*Stuff Matters: the strange story of the marvellous materials that shape our man-made world*", International Edition, London, Viking, pp. 129-269 (<https://www.amazon.com/Stuff-Matters-Strange-Marvellous-Materials/dp/0241955181>)

Michalski S., (1990) "*Cleaning, Retouching and Coatings: Technology and Practice for Easel Paintings and Polychrome Sculpture*", London, International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (<https://collections.britishart.yale.edu/catalog/orbis:9312426>)

Muzzalupo, R., Tavano L., Rossi C.O., Picci N., Ranieri G.A., (2015) "*Novel pH sensitive ferrogels as new approach in cancer treatment: effect of the magnetic field on swelling and drug delivery*", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 134, pp. 273-278 (10.1016/j.colsurfb.2015.06.065)

Mora P., Mora L., Philippot P., (1984) "*Conservation of Wall Paintings*", Print Book, London, Butterworths (<https://www.worldcat.org/title/conservation-of-wall-paintings/oclc/9852678>)

Moro, F., Yu Tang S.V., Tuna, F., Lester E., (2016) "*Magnetic properties of cobalt oxide nanoparticles synthesised by a continuous hydrothermal method*", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 348, pp. 1-7 (<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.07.064>)

Nadir S., Moyo Th., (2015) "Structural and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoferrite simultaneously and symmetrically substituted by Mg, Sr and Mn", *Materials Chemistry and Physics* 164, pp. 138-144 (<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.08.034>)

Nappini S., (2010) "Magnetoliposomes for controlled drug release", *Soft Matter* 6, pp. 154-162 (10.1039/B915651H)

Nappini S., Magnano E., Bondino F., Pis I., Barla A., Fantechi E., Pineider Fr., Sangregorio Cl., Vaccari L., Venturelli L., Baglioni P., (2015) "Surface Charge and Coating of CoFe₂O₄ Nanoparticles: Evidence of Preserved Magnetic and Electronic Properties", *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (45), pp. 25529-25541 (<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04910>)

Natali I., Caretti E., Angelova L., Baglioni P., (2011) "Structural and mechanical properties of "peelable" organo-aqueous dispersions with partially hydrolyzed poly(vinylacetate)-borate networks: Applications to cleaning painted", *Langmuir* 27 (21), pp. 13226-13235 (<https://doi.org/10.1021/la2015786>)

Nayak, A. K., Das B., (2018) "Introduction to polymeric gels", In *Polymeric Gels*, pp. 3-27 (10.1016/B978-0-08-102179-8.00001-6)

Neguer J., Alef Y., (2014) "Excavation and Treatment of Plaster, Stucco and Wall Paintings in Archaeological Sites, A Guide for Archaeologists and Conservators, Israel Antiquities Authority", Jerusalem, The Israel Antiquities Authority ([https://www.iaa-conservation.org.il/images//IAA_WallPainting_guide\(1\).pdf](https://www.iaa-conservation.org.il/images//IAA_WallPainting_guide(1).pdf))

Niederberger M., (2006) "Nonaqueous Sol-Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles", *Acc. Chem. Res.* 40 (9), pp. 793-800 (<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar600035e>)

Nguyen H. H., (2003) "Nanomatériaux magnétiques élaborés par déformation mécanique", Thesis, Bruck E., Pierron Bohnes V., Thèse préparée au Laboratoire Louis Néel, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Grenoble.

Nicolas P., Saleta M., Troiani H., Zysler R., Lassalle V., Ferreira M. L., (2013) "Preparation of iron oxide nanoparticles stabilized with biomolecules: Experimental and mechanistic issues", *Acta Biomaterialia* 9 (1), pp. 4754-4762 (<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.09.040>)

Παπαϊωάννου Ε., (2006) “Συσχέτιση δομής και μαγνητισμού σε νέα μαγνητικά υλικά νανοδιαστάσεων”, Διδακτορική διατριβή, επ. Καθ. Φλεβάρης Ν.Κ, Θεσσαλονίκη, ΑΠΘ (10.12681/eadd/15321)

Πρόκος Π., (2017) “Επιπτώσεις των περιβαλλοντικών συνθηκών στις τοιχογραφίες: η περίπτωση της Δήλου”, Ημερίδα συντήρησης ΑΜΘ- Τοιχογραφία, Θεσσαλονίκη, 04 Οκτ 2011, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις ΑΜΘ (<https://www.amth.gr/news/imerida-syntirisis-amth-toihografia>)

Pawlow P., (1909) “Über die abhiingigkeit des schmelzpunktes von der oberflächenenergie eines festen korpers”, Zeitschrift für Physikalische Chemie, pp. 545 (<https://doi.org/10.1515/zpch-1909-6502>)

Pal K., Banthia K. A., Majumdar K. D., (2009), “Polymeric Hydrogels: Characterization and Biomedical Applications a mini review”, Designed Monomers and Polymers 12, pp 197-220 ([https://www.academia.edu/49669649/Polymeric Hydrogels Characterization and Biomedical Applications](https://www.academia.edu/49669649/Polymeric_Hydrogels_Characterization_and_Biomedical_Applications))

Parhi, R., (2017) “Cross-Linked Hydrogel for Pharmaceutical Applications: A Review”, Advanced pharmaceutical bulletin 7 (4), pp. 515-530 (10.15171/apb.2017.064)

Pernetti M., Van Malssen K.F., Flöter E., Bot A., (2007), “Structuring of edible oils by alternatives to crystalline fat”, Current Opinion in Colloid & Interface Science 12 (4-5), pp.221-231 (<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2007.07.002>)

Peppas, N., Slaughter, B. V., Kanelberger, M. A., (2012) “Hydrogels. In Polymer Science: A Comprehensive Reference”, Elsevier 10, pp. 385-395 (10.3390/gels7040182)

Pianorsi D. M., Raudino M., Bonelli N., Chelazzi D., Giorgi R., Fratini E., Baglioni P., (2017) “Organogels for the cleaning of artifacts”, Pure and Applied Chemistry 89 (1) (<https://doi.org/10.1515/pac-2016-0908>)

Petcharoen K., Sirivat A., (2012) “Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method”, Materials Science and Engineering B 177 (5), pp. 421-427 (<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.01.003>)

Peternele S.W., Fuentes V.M., Fascineli M.L., Da Silva J.R., Silva R.C., Lucci C.M., De Azevedo R. B., (2014) “Experimental Investigation of the Coprecipitation Method: An

Approach to Obtain Magnetite and Maghemite Nanoparticles with Improved Properties”, Journal of Nanomaterials 2014, pp. 1-2 (<https://doi.org/10.1155/2014/682985>)

Pourjavadi A., Farhadpour B., Seidi F., (2009) “*Synthesis and investigation of swelling behavior of new agar based superabsorbent hydrogel as a candidate for agrochemical delivery*”, Journal of Polymer Research 16 (655) (<https://link.springer.com/article/10.1007/s10965-009-9270-2>)

Raghuvanshi S., Kane S.N., Lalla N.P., Reddy V.R., (2016) “*Synthesis and characterization of Co_{0.8}Fe_{2.2}O₄ nano ferrite*”, Journal of Physics: Conference Series 755, pp. 1-6 (<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/755/1/012049>)

Reis M., (2013) “*Fundamentals of magnetism*”, Brazil, Academic Press (<https://doi.org/10.1016/C2012-0-02644-0>)

Ridi F., Bonini M., Baglioni P., (2004) “*Magneto-responsive nanocomposites: Preparation and integration of magnetic nanoparticles into films, capsules, and gels*”, Advances in Colloid and Interface Science 207, p.p 3-13 (<https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.09.006>)

Roger J., Pons J., Massart R., Halbreich A., Bacri J., (1999) “*Some biomedical applications of ferrifluids*”, European Physic, AP 5 (3), pp. 321-325 (<https://doi.org/10.1051/epjap:1999144>)

Rona Z., (1997) “*Yağlıboya*”, Yüksek Lisans Tezi, Giray K., Ankara Univeritesi, Ankara, pp.1911 (<https://dspace.ankara.edu.tr/xmlui/bitstream/handle/20.500.12575/29770/6179.pdf?sequence=1&isAllowed=y>)

Συμεωνίδης Κ., (2009) “*Ανάπτυξη διμεταλλικών μαγνητικών ναοσωματιδίων με διαμορφούμενη μαγνητική συμπεριφορά*”, Διδακτορική διατριβή [online], επ. καθ. Καλογήρου Ο., Θεσσαλονίκη, Α.Π.Θ (<https://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/19519#page/1/mode/2up>)

Salama K.K., Ali M., El-Sheikh S., A Nada A., (2017) “*A new way in synthesizing magnetic nano gel for cleaning an egyptian coptic fresco painting*”, Mediterranean Archaeology and Archaeometry 17 (1), pp. 189-195 (10.5281/zenodo.258102)

Samsonov G.V., (1973) “*The Oxide Handbook*”, Edition 1, New York, Springer New York, pp. 125-130 (<https://doi.org/10.1007/978-1-4615-9597-7>)

Scherer C., Figueiredo Neto A.M., (2005) "*Ferrofluids: Properties and applications*", Brazilian Journal of Physics 35 (3a) (<https://doi.org/10.1590/S0103-97332005000400018>)

Schmidt M., Kusche R., Kronmuller W., Issendorff B., Haberland H., (1997) "*Experimental determination of the melting point and heat capacity for a free cluster of 139 sodium atoms*", Physical Review Letters 79 (99), pp. 99-102 (<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.99>)

Schmitt E., Foskett S., (2016) "*Gelling in theory and practice: an examination of agarose gels in textile conservation*", Textile Specialty Group Postprints 26, pp.157-170 (http://www.museumtextiles.com/uploads/7/8/9/0/7890082/gelling_in_theory_and_practice_2016_aic_tsg_postprints.pdf)

Shameer P. M., Nishath P. M., (2019) "*Exploration and enhancement on fuel stability of biodiesel*", Kalam A., & Rasul M., Advanced Biofuels Applications: Technologies and Environmental Sustainability, Australia, Woodhead Publishing, pp. 181-213 (<https://doi.org/10.1016/C2018-0-00461-2>)

Shin Br., (2015) "*How can metal oxides and magnets save our next generation from man-made disaster (Metal oxide utilization for oil spill cleanup)*", Modern Oil Spill solution, pp. 4-15 (<https://www.scribd.com/document/281240762/Brian-Oil-Spill-Solution-Lab-Report>)

Shinjo T., (2009) "*Overview*", Shinjo T., Nanomagnetism and Spintronics, UK, Elsevier Science (<https://doi.org/10.1016/C2009-0-18006-6>)

Song K., (2017) "*Interphase characterization in rubber nanocomposites*", Thomas S., & Hanna M., Progress in Rubber Nanocomposites, Woodhead Publishing, pp. 115-152 (<https://doi.org/10.1016/C2014-0-03997-4>)

Stulik D., Miller D., Khanjian H., Khandekar N., Wolbers R., Carlson J., Petersen C.W., (2004) "*Solvent gels for the cleaning of works of art, the residue question*", Studies in Conservation 50 (3) (10.2307/25487748)

Siyamak A., (2017) "*Cleaning and restoration of an oil painting with polymer gel in Iran*", Historical-Tecnical Journal 17 (<https://doi.org/10.6092/issn.1973-9494/7952>)

Tanasa E., Zaharia C., Radu I.C., Surdu V.A., Vasile S.B., Damian C.M., Andronescu E., (2019) "Novel nanocomposites based on functionalized magnetic nanoparticles and polyacrylamide: preparation and complex characterization", *Nanomaterials* 9(10), pp. 1-16 (<https://doi.org/10.3390/nano9101384>)

Te Nijenhuis K., (1997) "*Thermoreversible Networks: Viscoelastic Properties and Structure of Gels*", Softcover reprint of the original 1st ed. 1997 edition, Berlin, Springer (<https://www.amazon.com/Thermoreversible-Networks-Viscoelastic-Properties-Structure/dp/3662147955>)

Terech P., (1997) "*Low-molecular weight organogelators*", Robb, I.D., Specialist Surfactants, Springer, pp. 208–268 (https://doi.org/10.1007/978-94-009-1557-2_8)

Thapa D., Palkar V. R., Kurup M. B., Malik S. K., (2004) "*Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route*", *Materials Letters* 58 (21), pp. 2692-2702 (<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.03.045>)

Timothy F., (2000) "*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology II Maleic Anhydride, Maleic Acid, and Fumaric*", Claudia L., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons (10.1002/0471238961)

Τριαντάφυλλος Π., (2015) "Πειραματική διερεύνηση της μηχανικής συμπεριφοράς ρευστοποιήσιμων εδαφών, πριν και μετά τη σταθεροποίησή τους με υγρόλυμα κολλοειδούς πυριτίας", Διδακτορική διατριβή [online], επ. καθ. Γεωργιανού Β.Ν, Αθήνα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (<http://dx.doi.org/10.26240/heal.ntua.3783>)

Tringham S., Rickerby St., (2020) "*Challenges of conserving wall paintings: A 30-year perspective*", *Studies in Conservation* 65 (1), pp.1-6 (<https://doi.org/10.1080/00393630.2020.1770418>)

Tüysüz H., Schuth F., (2012) "*Advances in catalysis*", 1st Edition, Gates B., & Jentoft F., *Advances in catalysis* Volume 55, Germany, Elsevier (<https://www.sciencedirect.com/bookseries/advances-in-catalysis/vol/55/suppl/C>)

Van Esch J., Schoonbeek F., De Loos M., Veen M.E., Kellogg M.R., Feringa B.L., (1999) "*Low molecular weight gelators for organic solvents*", Ungaro, R., Dalcanale, E. *Supramolecular science: where it is and where it is going*, NATO ASI Series 527, Dordrecht, Springer, pp. 233-259 (https://doi.org/10.1007/978-94-011-4554-1_14)

Vashist A., Kaushik A., Ghosal A., Moshai R.N., (2017) *"Journey of Hydrogels to Nanogels: A Decade After"*, Smart Materials Series, pp. 1-8 (10.1039/9781788010481-00001)

Vingradov V.S., (2010) *"Nanogels in the race for drug delivery"*, Nanomedicine 5 (2), pp. 165-168 (10.2217/nnm.09.103)

Wagner D., (1972) *"Introduction to the theory of magnetism"*, Pergamon Press
(<https://doi.org/10.1016/C2013-0-02446-2>)

Weidenfeller B., Hofer M., Schilling F., (2002) *"Thermal and electrical properties of magnetite filled polymers. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing"*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 33 (8), pp. 1041-1053
([https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(02\)00085-4](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(02)00085-4))

White R. L., (1965) Wichersheim K. A., *"Magnetism and magnetic material: 1965 Digest"*, White R. L., New York, Academic press (<https://www.amazon.com/Magnetism-Magnetic-Materials-1965-Digest/dp/1483250385>)

Visintin R.F., Lapasin R., Vignati E., D'Antona P., Lockhart T.P., (2005) *"Rheological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels"*, Langmuir 21 (14), pp. 6240-6249 (<https://doi.org/10.1021/la050705k>)

Wang X., (2020) *"Preparation, synthesis and application of Sol-Gel method"*, Preparation, synthesis and application of Sol-gel method
(https://www.researchgate.net/publication/344942631_Preparation_synthesis_and_application_of_Sol-gel_method)

Warren D. S., Sutherland P.H.S., Kao J.Y., Weal G.R., (2017) *"The Preparation and Simple Analysis of a Clay Nanoparticle Composite Hydrogel"*, Journal of Chemical Education 94 (11), pp. 1772-1779 (<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.6b00389>)

Wolbers R., (2000) *"Cleaning painted surface"*, Archetype Publications
(<https://archetype.co.uk/our-titles/cleaning-painted-surfaces/?id=108>)

Woerly S., (1997) *"Porous hydrogels for neural tissue engineering"*, Materials Science Forum 250, pp. 53-68 (10.4028/www.scientific.net/MSF.250.53)

Wichterle O., Lím J., (1960) "*Hydrophilic Gels for Biological Use*", Nature 185, pp. 117–118 (<https://www.nature.com/articles/185117a0>)

Woods T., (2011) "Aeronautics, Space Tech, NASA Content Administrator (<https://www.nasa.gov/topics/technology/features/aerogels.html>) (ημ. Επίσκεψης: 11/07/21)

Wu X., Wen Z., Lin B., Xu X., (2008) "*Sol-gel synthesis and sintering of nano-size Li₂TiO₃ powder*", Materials Letters 62 (6–7), pp. 837-839 (<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.06.073>)

Xu Q., Sharp I.D., Yuan C.W., Yi D.O., Liao C.Y., Glaeser A.M., Minor A.M., Beeman J.W., Ridgway M.C., Kluth P., Ager P.J., Chrzan D.C., Haller E.E., (2006) "*Large Melting-Point Hysteresis of Ge Nanocrystals Embedded in SiO₂*", Phys. Rev. Lett. 97 (15) (10.1103/PhysRevLett.97.155701)

Yamasaki Sh., Sakuma W., Yasui H., Daicho K., Saito T., Fujisawa S., Isogai A., Kanamori K., (2019) "*Nanocellulose Xerogels with High Porosities and Large Specific Surface Areas*", Frontiers in Chemistry 7 (10.3389/fchem.2019.00316)

Yaser D., (2017) "*Smart Nanomaterials, in Nanotechnology and Functional Materials for Engineers*", 1st Edition, Elsevier, pp. 47-66,93-119,175-190 (10.1063/1.5066552)

Zaragoza J., Babhadiashar N., O'Brien V., Chang A., Blanco M., Zabalegui A., Lee H., Asuri P., (2015) "*Experimental Investigation of Mechanical and Thermal Properties of Silica Nanoparticle-Reinforced Poly(acrylamide) Nanocomposite Hydrogels*", Plos One 10 (8), pp.2-10 (10.1371/journal.pone.0136293)

Zarrintaj P., (2020) "Application of compatibilized polymer blends in biomedical fields", Ajitha A.R., & Sabu T., Compatibilization of Polymer Blends-Micro and Nano Scale Phase Morphologies, Interphase Characterization and Properties, Elsevier, pp. 511-537 (<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816006-0.00018-9>)

Zhang Y., Zhai Y., "*Magnetic induction heating of nano sized ferrite particles*", Grundas S., Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials, China, Intech Open, pp. 483-484 (10.5772/15339)

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1.1 Σχηματική απεικόνιση των στρωμάτων τοιχογραφίας (με την άδεια Χατζηδάκης Μ., Λαμπρόπουλος 1999).....	6
Εικόνα 4.2.1: Φωτογραφική τεκμηρίωση των δοκιμών μετά την ολοκλήρωση των εργασιών κατασκευής τους με κάμερα Nikon DSLR 3400 (πηγή: προσωπικό αρχείο).....	26
Εικόνα 4.2.2: Φωτογραφική τεκμηρίωση των επιφανειών μετά την τοποθέτηση της χρωστικής στα αριστερά παρατηρείται κακή πρόσφυση στην επιφάνεια ενώ στην δεξιά παρατηρείται καλή πρόσφυση (πηγή: προσωπικό αρχείο).....	26
Εικόνα 4.3.1.1: Φάσματα για τον έλεγχο της εξέλιξης της αντίδρασης.....	
Εικόνα 4.3.1.2: Αυτοσχέδιες κατασκευές για απαέρωση δύο δοχείων και προστασία από το φως. (πηγή: προσωπικό αρχείο).....	30
Εικόνα 4.3.2.1: Νανομαγνητική διασπορά και νανομαγνητικά σωματίδια (πηγή: προσωπικό αρχείο).....	31
Εικόνα 4.3.2.2: Διάγραμμα ακτινών-Χ του παρασκευασθέντος μαγνητικού υλικού (Μπέλεση 2008).....	32
Εικόνα 4.3.3.1: Σπόγγος αναφοράς (RefGel) μέσα στο ποτήρι ζέσεως σε κάθετη κλίση (πηγή: προσωπικό αρχείο).....	34
Εικόνα 4.3.3.2: Πρώτη προσπάθεια σύνθεσης νανομαγνητικού σπόγγου. (πηγή: προσωπικό αρχείο).....	35
Εικόνα 4.3.3.3: Στις εικόνες (α,β) παρατηρείται η προσπάθεια σύνθεσης της νανομαγνητικής γέλης στο λουτρό υπερήχων (β), και στην εικόνα (γ) παρατηρείται το εσωτερικό του δοχείου όπου φαίνεται πως ο εξωτερικός μαγνήτης ανάδευσης έχει συσσωρεύσει το περισσότερο μαγνητικό υλικό στην επιφάνεια του. (πηγή: προσωπικό αρχείο).....	36
Εικόνα 4.3.3.4: (α) νανομαγνητική γέλη με αδυναμία στη μαγνήτηση, (β) έλεγχος μαγνήτησης της νανομαγνητικής σκόνης με εξωτερικό μαγνήτη, (γ) ανάμειξη διαλυμάτων (πηγή: προσωπικό αρχείο).....	36
Εικόνα 4.3.3.5: (α, β) Νανομαγνητικός σπόγγος τεμαχισμένος πριν τον εμποτισμό του στο μικρογαλάκτωμα (πηγή: προσωπικό αρχείο).....	37
Εικόνα 4.3.4.1: (α) τοποθέτηση νανομαγνητικών γελών στο ποτήρι ζέσεως με το μικρογαλάκτωμα, (β) νανομαγνητικές γέλες τεμαχισμένες και τοποθετημένες για εμποτισμό στο γαλάκτωμα (πηγή: προσωπικό αρχείο).....	39
Εικόνα 4.3.5.1: Τα δοκίμια τοιχογραφίας που χρησιμοποιήθηκαν πριν την τοποθέτηση του νανομαγνητικού σπόγγου φορτωμένο με γαλάκτωμα στις επιφάνειες (πηγή: προσωπικό αρχείο).....	40
Εικόνα 4.3.5.2: Φωτογραφίες δοκιμίου Α κατά την εφαρμογή των νανομαγνητικών γελών. (προσωπικό αρχείο).....	41
Εικόνα 4.3.5.3: Φωτογραφία δοκιμίου Β μετά την τοποθέτηση των νανομαγνητικών γελών. (προσωπικό αρχείο).....	42
Εικόνα 4.3.5.4: Φωτογραφίες δοκιμίου Γ κατά την εφαρμογή των νανομαγνητικών γελών (α) και μετά την απομάκρυνση τους από την επιφάνεια (β) στην εικόνα (γ) παρατηρείται η διαδικασία απομάκρυνσης της νανομαγνητικής γέλης με τον εξωτερικό μαγνήτη. (προσωπικό αρχείο).....	43
Εικόνα 4.3.5.5: Φωτογραφίες δοκιμίου Δ κατά την εφαρμογή των νανομαγνητικών γελών (α) και μετά την απομάκρυνση τους από την επιφάνεια (β) (προσωπικό αρχείο).....	43
Εικόνα 4.3.5.6: Φωτογραφίες δοκιμίου Ε κατά την εφαρμογή των νανομαγνητικών γελών (α) και μετά την απομάκρυνση τους από την επιφάνεια (β) (προσωπικό αρχείο).....	44
Εικόνα 4.3.5.7: Φωτογραφίες δοκιμίου ΣΤ κατά την εφαρμογή των νανομαγνητικών γελών (α) και μετά την απομάκρυνση τους από την επιφάνεια (β) (προσωπικό αρχείο).....	45

Εικόνα 5.1.1: (α,β) έντονη επικάλυψη των επιφανειών απ' την ρητίνη αλλά και η κολλοειδής φάση κατά την οποία ξηράθηκε και αποτυπώνεται ανάμεσα στα ρωγματοωμένα όρια της επιφάνειας, (γ,δ) η επικάλυψη της ρητίνης ως ένα λεπτό φιλμ το οποίο έχει δημιουργήσει στην επιφάνεια του δείγματος αποφλοιώσεις.....	50
Εικόνα 5.1.2: (α) Το πορώδες του πολυμερικού υλικού στην επιφάνεια του δείγματος, (β) σημείο με επικαθίσεις ανθρακικού ασβεστίου στην επιφάνεια της ρητίνης.....	51
Εικόνα 5.1.3 : (α) ομοιόμορφη επίχριση της χρωστικής του άνθρακα σε μια ομαλή επιφάνεια χωρίς ρωγματώσεις και επιφανειακές διαφοροποιήσεις, (β) οι κόκκοι του άνθρακα και η κατανομή τους στην επιφάνεια.....	52
Εικόνα 5.1.4: (α) η μορφή των κόκκων του άνθρακα, (β) επίχριση του ενεργού άνθρακα στην επιφάνεια του δοκιμίου.....	52
Εικόνα 5.1.5: (α) δείγμα απ' την φάση της γέλης με τον ανοιχτόχρωμο τόνο όπου παρατηρείται μια καλή κατανομή και διασπορά του νανομαγνητικού υλικού στο τρισδιάστατο πλέγμα της γέλης, (β) στοιχειακή ανάλυση της νανομαγνητικής γέλης.....	54
Εικόνα 5.1.6: (α) Συσσωματώσεις στο εσωτερικό της γέλης όπου δεν πραγματοποιήθηκε ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων του φερρίτη στο τρισδιάστατο πλέγμα της γέλης αλλά πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις σε πολύ μικρές αποστάσεις μεταξύ τους, (β) στοιχειακή ανάλυση της νανομαγνητικής γέλης.....	55
Εικόνα 5.2.1: Επιστρώσεις δοκιμίων, (Z4,Z1) επίστρωση δοκιμίου με χρωστική και συνδετικό κρόκο αυγού, και επιπλέον επίστρωση με paraloid B72 5% σε ακετόνη, (Z3) επίστρωση μόνο με χρωστική και συνδετικό, (Z2) επίστρωση με χρωστική και συνδετικό, επίστρωση paraloid B72 5% σε ακετόνη και τέλος επίστρωση επιφανειακού ρύπου (lamp black).....	56
Εικόνα 5.2.2: Καθαρισμός του δοκιμίου Z2 με οργανικό διαλύτη (ακετόνη), (α) Καθαρισμός με ακετόνη σε βαμβακοφόρο στηλέο, (β) Καθαρισμός με επίθεμα βαμβακιού εμποτισμένου σε ακετόνη με ενδιάμεσο φύλλο kimtech, (γ) Αφαίρεση επιθέματος, (δ) Δοκίμιο μετά τις δύο εφαρμογές.....	57
Εικόνα 5.2.3: Φωτογραφίες δοκιμίου Z', περιοχή Z2' στο στερεοσκόπιο, (α, β) καθαρισμός επιφάνειας με επίθεμα βαμβακιού εμποτισμένο με ακετόνη και ενδιάμεσο φύλλο kimtech.....	58
Εικόνα 5.2.4: Φωτογραφίες δοκιμίου Z2' στο SEM EDS απο τον καθαρισμό με επίθεμα εμποτισμένο σε ακετόνη. (α) περιοχή καθαρισμού με επίθεμα βαμβακιού εμποτισμένο με ακετόνη και ενδιάμεσο φύλλο kimtech σε μεγένθυση x100 (β) περιοχή καθαρισμού σε μεγένθυση x600 με υπολείμματα ακρυλικής ρητίνης, (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής καθαρισμού.....	59
Εικόνα 5.2.5: Φωτογραφίες δοκιμίου Z', περιοχή Z2', (α, β) καθαρισμός περιοχής με τη χρήση βαμβακοφόρου στηλεού εμποτισμένο σε ακετόνη.....	60
Εικόνα 5.2.6: Φωτογραφίες δοκιμίου Z2' στο SEM EDS με χρήση βαμβακοφόρου στηλεού εμποτισμένο σε ακετόνη. (α) περιοχή καθαρισμού με βαμβακοφόρο στηλέο εμποτισμένο με ακετόνη σε μεγένθυση x100 (β) περιοχή καθαρισμού σε μεγένθυση x1.600 με υπολείμματα ακρυλικής ρητίνης και ρύπου (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής καθαρισμού.....	61
Εικόνα 5.2.7: Καθαρισμός του δοκιμίου Z4 με οργανικό διαλύτη (ακετόνη) και σφουγγάρι μελαμίνης, (α) Καθαρισμός με ακετόνη σε βαμβακοφόρο στηλέο, (β) Καθαρισμός με επίθεμα βαμβακιού εμποτισμένου σε ακετόνη με ενδιάμεσο φύλλο kimtech, (γ) καθαρισμός με σφουγγάρι μελαμίνης (δ) Δοκίμιο μετά τις εφαρμογές.....	61
Εικόνα 5.2.8: Φωτογραφίες δοκιμίου Z', περιοχή Z4', (α, β) καθαρισμός περιοχής με τη χρήση σφουγγαριού μελαμίνης.....	62

Εικόνα 5.2.9 : Φωτογραφίες δοκιμίου Z4' στο SEM EDS με σφουγγάρι μελαμίνης. (α) περιοχή καθαρισμού με βαμβακοφόρο στηλέο εμποτισμένο με ακετόνη σε μεγένθυση x100 (β) περιοχή καθαρισμού σε μεγένθυση x1.600 με υπολείμματα ακρυλικής ρητίνης και ρύπου (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής καθαρισμού.....	62
Εικόνα 5.2.10: Φωτογραφίες δοκιμίου Z', περιοχή Z4' στο στερεοσκόπιο, (α, β) καθαρισμός επιφάνειας με επίθεμα βαμβακιού εμποτισμένο με ακετόνη και ενδιάμεσο φύλλο kimtech.....	63
Εικόνα 5.2.11 : Φωτογραφίες δοκιμίου Z4' στο SEM EDS με τη χρήση επιθέματος εμποτισμένο με ακετόνη. (α) Το πορώδες του χρωματικού στρώματος όπως επίσης οι πόροι του συνδεδετικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε (αυγό)σε μεγένθυση x100 (β) ανοιχτόχρωμες περιοχές που υποδεικνύουν τα υπολείμματα ακρυλικής ρητίνης, (γ) στοιχειακή ανάλυση, (δ) σημείο που πραγματοποιήθηκε η δεύτερη στοιχειακή ανάλυση/στοιχειακή ανάλυση.....	64
Εικόνα 5.2.12: Φωτογραφίες δοκιμίου Z', περιοχή Z4', (α, β) καθαρισμός περιοχής με τη χρήση βαμβακοφόρου στηλέου εμποτισμένο σε ακετόνη.....	65
Εικόνα 5.2.13 : Φωτογραφίες δοκιμίου Z4' στο SEM EDS με χρήση βαμβακοφόρου στηλέου εμποτισμένο σε ακετόνη. (α) περιοχή καθαρισμού με βαμβακοφόρο στηλέο εμποτισμένο με ακετόνη σε μεγένθυση x100 (β) περιοχή σε μεγένθυση x500 που διακρίνεται η μεγαλύτερη όπη που έχει πραγματοποιηθεί στο πορώδες λόγω του καθαρισμού.....	65
Εικόνα 5.3.1: φάσματα FTIR των περιοχών αναφοράς. 1: περιοχή με Paraloid B72, 2: περιοχή χωρίς Paraloid, 3: περιοχή με άνθρακα lamp black (δοκίμιο Γ) με Paraloid B72. Σύμβολα: Σ: Οργανικό συνδεδετικό, Fe: ώχρα σιδήρου (οξειδία και υδροξυ-οξειδία σιδήρου), B72: Paraloid B72.....	66
Εικόνα 5.3.2 (α) χημικός τύπος του νανομαγνητικού σπόγγου που συντέθηκε (βλ. σελ. 28) και χρησιμοποιήθηκε στις δοκιμές, (β) φάσμα FTIR του υλικού.....	67
Εικόνα 5.3.3: Φωτογραφίες δοκιμίου A', σημείο A1 στο στερεοσκόπιο, α' με προσπίπτων φωτισμό και β' με πλάγιο φωτισμό.....	68
Εικόνα 5.3.4: Φωτογραφίες δοκιμίου A', σημείο A1 στο SEM EDS. (α) επιφάνεια σημείου A1 όπου εντοπίζονται σε μεγένθυση x800 σημειακές εναποθέσεις ν.μ. υλικού, (β) ρωγματομένη περιοχή σε μεγένθυση x1,100 με εναποθέσεις ν.μ. υλικού, (γ) μετρήσεις μεγεθών των ν.μ μορίων απο τις εναποθέσεις της επιφάνειας, (δ) σημείο όπου χρησιμοποιήθηκε για στοιχειακή ανάλυση, (ε) στοιχειακή ανάλυση περιοχής εναπόθεσης ν.μ υλικού στην επιφάνεια, (ζ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής αναφοράς δείγματος με χρωστική.....	69
Εικόνα 5.3.5: Φάσμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου A, το φάσμα για την περιοχή A1 είναι το area 1 με κόκκινο χρώμα.....	70
Εικόνα 5.3.6: Φωτογραφίες δοκιμίου A', σημείο A2 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτων φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.....	71
Εικόνα 5.3.7: Απεικονίσεις δοκιμίου A', σημείο A2 στο SEM EDS. (α) επιφάνεια σημείου A2 όπου εντοπίζονται σε μεγένθυση x220 σημειακές εναποθέσεις ν.μ. υλικού, (β)η ακρυλική ρητίνη με την μορφή λεπτού φιλμ αποκολλημένη από την επιφάνεια (γ) σημείο όπου χρησιμοποιήθηκε για στοιχειακή ανάλυση, (ε) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.....	72
Εικόνα 5.3.8: Φωτογραφίες δοκιμίου A', σημείο A2 στο SEM EDS. (α) επιφάνεια σημείου A2 όπου εντοπίζονται σε μεγένθυση x220 σημειακές εναποθέσεις ν.μ. υλικού, (β)η ακρυλική ρητίνη με την μορφή λεπτού φιλμ αποκολλημένη απο την επιφάνεια (γ) σημείο όπου χρησιμοποιήθηκε για στοιχειακή ανάλυση, (ε) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.....	72

Εικόνα 5.3.9: Φωτογραφίες δοκιμίου Α', σημείο Α3 στο στερεοσκόπιο (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.....	73
Εικόνα 5.3.10: Φωτογραφίες δοκιμίου Α', σημείο Α3 στο SEM EDS. (α) επιφάνεια σημείου Α3 όπου εντοπίζονται σε μεγένθυση x100 η ακρυλική ρητίνη με την μορφή λεπτού φιλμ αποκολλημένη απο την επιφάνεια (β) σημείο όπου χρησιμοποιήθηκε για στοιχειακή ανάλυση, (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.....	74
Εικόνα 5.3.11: Φάσμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου Α. Το φάσμα για την περιοχή Α3 (area 3) απεικονίζεται με μωβ χρώμα.....	74
Εικόνα 5.3.12: Φωτογραφίες δοκιμίου Β', σημείο Β1 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.....	75
Εικόνα 5.3.13: Φωτογραφίες δοκιμίου Β', σημείο Β1 στο SEM EDS, (α, β) επιφάνεια σημείου Β2 όπου εντοπίζονται σε μεγένθυση x650 σημειακές ενάποθέσεις νμ. υλικού, (γ) η ακρυλική ρητίνη με την μορφή λεπτού φιλμ αποκολλημένη απο την επιφάνεια (δ) σημείο όπου χρησιμοποιήθηκε για στοιχειακή ανάλυση, (ε) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.....	75
Εικόνα 5.3.14: Φάσμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου Β, το φάσμα για την περιοχή Β1 είναι το area 1 με κόκκινο χρώμα.....	77
Εικόνα 5.3.15: Φωτογραφίες δοκιμίου Β', σημείο Β2 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.....	77
Εικόνα 5.3.16: Φωτογραφίες δοκιμίου Β', σημείο Β2 στο SEM EDS, (α,β,γ) επιφάνεια σημείου Β2 όπου εντοπίζονται σε μεγένθυση x500 σημειακές ενάποθέσεις νμ. υλικού, όπως επίσης η ακρυλική ρητίνη με την μορφή λεπτού φιλμ αποκολλημένη απο την επιφάνεια (δ) σημείο όπου χρησιμοποιήθηκε για στοιχειακή ανάλυση, (ε) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.....	78
Εικόνα 5.3.17: Φωτογραφίες δοκιμίου Β', σημείο Β3 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.....	79
Εικόνα 5.3.18: Φωτογραφίες δοκιμίου Β', σημείο Β3 στο SEM EDS, (α) επιφάνεια σημείου Α2 όπου εντοπίζεται η ακρυλική ρητίνη με την μορφή λεπτού φιλμ αποκολλημένη απο την επιφάνεια (β) σημείο όπου χρησιμοποιήθηκε για στοιχειακή ανάλυση, (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.....	80
Εικόνα 5.3.19: Φωτογραφίες δοκιμίου Γ', σημείο Γ1 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.....	80
Εικόνα 5.3.20: Φωτογραφίες δοκιμίου Γ', σημείο Γ1 στο SEM EDS, (α,β) επιφάνεια του σημείου εντοπίζονται ενάποθέσεις νμ. υλικού όπως επίσης και η ακρυλική ρητίνη με την μορφή λεπτού φιλμ αποκολλημένη απο την επιφάνεια (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.....	81
Εικόνα 5.3.21: Φάσμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου Γ, το φάσμα για την περιοχή Γ1 είναι το area 1 με κόκκινο χρώμα.....	82
Εικόνα 5.3.22: Φωτογραφίες δοκιμίου Γ', σημείο Γ2 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.....	83
Εικόνα 5.3.23: Φωτογραφίες δοκιμίου Γ', σημείο Γ2 στο SEM EDS, (α,β) επιφάνεια όπου εντοπίζονται σημειακές ενάποθέσεις νμ. υλικού όπως επίσης η ακρυλική ρητίνη με την μορφή λεπτού φιλμ αποκολλημένη απο την επιφάνεια (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.....	83
Εικόνα 5.3.24: Φάσμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου Γ, το φάσμα για την περιοχή Γ2 είναι το area 2_5, 2_0 με μωβ και μπλε χρώμα.....	84

Εικόνα 5.3.25: Φωτογραφίες δοκιμίου Γ', σημείο Γ3 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.....	85
Εικόνα 5.3.26: Φωτογραφίες δοκιμίου Γ', σημείο Γ3 στο SEM EDS, (α,β) επιφάνεια όπου εντοπίζονται ενάποθέςεις νμ. υλικού και η παρουσία της ακρυλικής ρητίνης με την μορφή λεπτού φίλμ αποκολλημένη απο την επιφάνεια (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.....	85
Εικόνα 5.3.27: Φασμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου Γ, το φάσμα για την περιοχή Γ3 είναι το area 3_1, 3_2 με πράσινο και λαχανί χρώμα.....	86
Εικόνα 5.3.28: Φωτογραφίες δοκιμίου Δ', σημείο Δ1 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.....	87
Εικόνα 5.3.29: Φωτογραφίες δοκιμίου Δ', σημείο Δ1 στο SEM EDS, (α) επιφάνεια περιοχής όπου εντοπίζονται σημειακές ενάποθέςεις νμ. υλικού και ασβεστίου, όπως επίσης ακρυλική ρητίνη με την μορφή λεπτού φίλμ αποκολλημένη απο την επιφάνεια (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.....	87
Εικόνα 5.3.30: Φωτογραφίες δοκιμίου Δ', σημείο Δ2 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.....	88
Εικόνα 5.3.31: Φωτογραφίες δοκιμίου Δ', σημείο Δ2 στο SEM EDS, (α) η ακρυλική ρητίνη μετά την διαλυτοποίηση και επανατοποθέτηση της στην επιφάνεια, (β) η ακρυλική ρητίνη με την μορφή λεπτού φίλμ αποκολλημένη απο την επιφάνεια (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.....	89
Εικόνα 5.3.32: Φωτογραφίες δοκιμίου Δ', σημείο Δ3 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.....	90
Εικόνα 5.3.33: Φωτογραφίες δοκιμίου Δ', σημείο Δ3 στο SEM EDS, (α) η ακρυλική ρητίνη μετά την διαλυτοποίηση και επανατοποθέτηση της στην επιφάνεια, (β) ρωγματομένη περιοχή χωρίς ενάποθέςεις νανομαγνητικού υλικού (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.....	91
Εικόνα 5.3.34: Φωτογραφίες δοκιμίου Ε', σημείο Ε1 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.....	91
Εικόνα 5.3.35: Φωτογραφίες δοκιμίου Ε', σημείο Ε1 στο SEM EDS, (α, β) επιφάνεια σημείου Ε1 όπου εντοπίζεται σε μεγένθυση x100, x500 η ενεργοποίηση της διεπιφάνειας μεταξύ του στρώματος του πολυμερούς και του στρώματος της χρωστικής, (γ) στοιχειακή ανάλυση της περιοχής Ε1.....	92
Εικόνα 5.3.36: Φασμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου Ε, το φάσμα για την περιοχή Ε1 είναι το area 1 με κόκκινο χρώμα.....	93
Εικόνα 5.3.37: Φωτογραφίες δοκιμίου Ε', σημείο Ε2 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.....	93
Εικόνα 5.3.38: Φωτογραφίες δοκιμίου Ε', σημείο Ε2 στο SEM EDS, επιφάνεια σημείου Ε2 όπου εντοπίζεται σε μεγένθυση x100 η ενεργοποίηση της διεπιφάνειας μεταξύ του στρώματος του πολυμερούς και του στρώματος της χρωστικής, (β) οπές πορώδους του πολυμερικού υλικού στην επιφάνεια του δείγματος, (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.....	94
Εικόνα 5.3.39: Φασμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου Ε, το φάσμα για την περιοχή Ε2 είναι το area 2 με μπλε χρώμα.....	95
Εικόνα 5.3.40: Φωτογραφίες δοκιμίου Ε', σημείο Ε3 στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.....	95

Εικόνα 5.3.41: Φωτογραφίες δοκιμίου Ε', σημείο Ε3 στο SEM EDS, (α) περιοχή με ανθρακικές επικαθήσεις, στην επιφάνεια του φιλμ της ρητίνης που δεν έχει απομακρυνθεί, (β) πλήρη κάλυψη της περιοχής με την ρητίνη εξομαλύνοντας το τραχυ ανάγλυφο της επιφάνειας, (γ) στοιχειακή ανάλυση περιοχής.....	96
Εικόνα 5.3.42: Φασμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου Ε, το φάσμα για την περιοχή Ε3 είναι το area 3 με πράσινο χρώμα.....	97
Εικόνα 5.3.43: Φωτογραφίες δοκιμίου ΣΤ', σημείο ΣΤ1' στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.....	98
Εικόνα 5.4.44: Φωτογραφίες δοκιμίου ΣΤ', σημείο ΣΤ1' στο SEM EDS, (α, β) επιφάνεια σημείου ΣΤ1 όπου εντοπίζεται σε μεγένθυση x100, x500 η ενεργοποίηση της διεπιφάνειας μεταξύ του στρώματος του πολυμερούς και του στρώματος της χρωστικής, (γ) στοιχειακή ανάλυση της περιοχής ΣΤ1.....	99
Εικόνα 5.3.45: Φασμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου ΣΤ', το φάσμα για την περιοχή ΣΤ1 είναι το area_1 με κόκκινο χρώμα.....	99
Εικόνα 5.3.46: Φωτογραφίες δοκιμίου ΣΤ', σημείο ΣΤ2' στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.....	100
Εικόνα 5.3.47: Φωτογραφίες δοκιμίου ΣΤ', σημείο ΣΤ2' στο SEM EDS, (α, β) επιφάνεια σημείου ΣΤ2 όπου εντοπίζονται σε μεγένθυση x200, x500 η φυλλώδη μορφή της ακρυλικής ρητίνης μετα την τοποθέτηση της νανομαγνητικής γέλης, (γ) στοιχειακή ανάλυση της περιοχής ΣΤ2.....	100
Εικόνα 5.3.48: Φασμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου ΣΤ', το φάσμα για την περιοχή ΣΤ2' είναι το area 2_0,2_1 με μπλε και μωβ χρώμα.....	101
Εικόνα 5.3.49: Φωτογραφίες δοκιμίου ΣΤ', σημείο ΣΤ3' στο στερεοσκόπιο, (α) με προσπίπτοντα φωτισμό και (β) με πλάγιο φωτισμό.....	102
Εικόνα 5.3.50: Φωτογραφίες δοκιμίου ΣΤ', σημείο ΣΤ3' στο SEM EDS, (α,β) επιφάνεια σημείου ΣΤ3 όπου εντοπίζεται σε μεγένθυση x100, x350 η ενεργοποίηση της διεπιφάνειας μεταξύ του στρώματος του πολυμερούς και του στρώματος της χρωστικής, (γ) στοιχειακή ανάλυση της περιοχής ΣΤ3.....	102
Εικόνα 5.3.51: Φασμα για τις περιοχές 1, 2 και 3 του δοκιμίου ΣΤ', το φάσμα για την περιοχή ΣΤ3' είναι το area 3_1,3_2 με πράσινο και λαχανί χρώμα.....	103

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΧΕΔΙΩΝ

Σχέδιο 5.2.1: Σχεδιαστική αποτύπωση των δειγμάτων με τις επιστρώσεις τους, (Z4,Z1) επίστρωση δοκιμίου με χρωστική και συνδεδειγμένο κρόκο αυγού, και επιπλέον επίστρωση με paraloid B72 5% σε ακετόνη, (Z3) επίστρωση μόνο με χρωστική και συνδεδειγμένο, (Z2) επίστρωση με χρωστική και συνδεδειγμένο, επίστρωση paraloid B72 5% σε ακετόνη και τέλος επίστρωση επιφανειακού ρύπου (lamp black).....	56
---	----

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 4.3.5.1: Παραμέτροι τοποθέτησης γελών στο δοκίμιο Α.....	40
Πίνακας 4.3.5.2: Παραμέτροι τοποθέτησης γελών στο δοκίμιο Β.....	41
Πίνακας 4.3.5.3: Παραμέτροι τοποθέτησης γελών στο δοκίμιο Γ.....	42
Πίνακας 4.3.5.4: Παραμέτροι τοποθέτησης γελών στο δοκίμιο Δ.....	43
Πίνακας 4.3.5.5: Παραμέτροι τοποθέτησης γελών στο δοκίμιο Ε.....	44
Πίνακας 4.3.5.6: Παραμέτροι τοποθέτησης γελών στο δοκίμιο ΣΤ.....	45
Πίνακας 5.1.1: Απεικόνιση κονιάματος στο SEM EDS και στοιχειακή ανάλυση.....	48
Πίνακας 5.1.2: Φωτογραφική απεικόνιση της χρωστικής (ώχρα Γαλλίας) στο SEM EDS και στοιχειακή ανάλυση.....	49
Πίνακας 5.1.3: Απεικόνιση δοκιμίου αναφοράς στο SEM EDS και στοιχειακή ανάλυση...49	
Πίνακας 5.1.4: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση της νανομαγνητικής διασποράς και νανομαγνητικής σκόνης ατο SEM EDS.....	53