



ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Μελέτη της παθολογίας και συντήρηση του ζωγραφικού έργου με εφαρμογή συστήματος γελών για τον καθαρισμό οξειδωμένης ρητίνης»

Δανάη Ζαβερδινού



Επιβλέπωντας : Γεώργιος Μαστροθεόδωρος σε αντικατάσταση της Ελένης Βερόνικας Φαρμακαλίδου,
με αρ. πρακ. 27/20-10-2022 συνεδρίαση της συνέλευσης του Τμήματος

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2023

Αθήνα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ

«Μελέτη της παθολογίας και συντήρηση του ζωγραφικού έργου με εφαρμογή συστήματος γελών για τον καθαρισμό οξειδωμένης ρητίνης.»

Μέλη επιτροπής :

Σ. Ράπτη,

Δ. Χατζηγιάννης

Γ. Μαστροθεόδωρος

Εισηγητής: Γεώργιος Μαστροθεόδωρος σε αντικατάσταση της Ελένης Βερόνικας Φαρμακαλίδου,
με αρ. πρακ. 27/20-10-2022 συνεδρίαση της συνέλευσης του

Μέλη εξεταστικής επιτροπής:

Α/α	Όνομα-Επώνυμο	Ψηφιακή υπογραφή
1	Δρ. Μαστροθεόδωρος Γεώργιος	
2	Δρ. Ράπη Σταυρούλα	
3	Δρ. Χατζηγιάννης Δημήτριος	

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ/ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη Δανάη Ζαβερδινού του Κωνσταντίνου με αριθμό μητρώου 18676027 φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Τεχνών και Πολιτισμού του Τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

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

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

Η Δηλούσα



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα πτυχιακή, αφορά την μελέτη του ζωγραφικού έργου σε ύφασμα «Γυναίκα στην παραλία κρατώντας καλάθια με ψάρια» με υπογραφή Α.Σ. Πρέσας, ιδιωτικής συλλογής. Το έργο παρουσιάζει σημαντική φωτοχημική οξειδωση της προστατευτικής ρητίνης καθώς και έντονη αποδυνάμωση του καμβά, με αποτέλεσμα την διατάραξη της σταθερότητας του συνόλου της ζωγραφικής επιφάνειας.

Ο σκοπός της πτυχιακής είναι αρχικά να μελετηθεί η τεχνολογία κατασκευής του έργου και να ερευνηθεί η παθολογία που εξελίσσεται στην ζωγραφική επιφάνεια και στο ύφασμα του έργου. Γίνεται η παρουσίαση στοιχείων ιστορικής αναδρομής των ελαιογραφιών και των υλικών κατασκευής ζωγραφικών έργων. Έπειτα παρουσιάζεται ο μηχανισμός της γήρανσης της ρητίνης αλλά και ο τρόπος προσέγγισης της ως προς την αφαίρεση της, στα πλαίσια του καθαρισμού θεωρητικά και πρακτικά.

Με σκοπό την αποτελεσματική συντήρηση του ζωγραφικού έργου ξεχωριστά από την έρευνα, το έργο υποβάλλεται σε διαγνωστικές καταστρεπτικές και μη καταστρεπτικές μεθόδους ανάλυσης, ώστε να γίνει τεκμηρίωση της τεχνολογίας κατασκευής και της κατάστασης διατήρησης του. Οι μη καταστρεπτικοί μέθοδοι που εφαρμόστηκαν αρχικά είναι φωτογραφικοί. Πιο αναλυτικά έγινε φωτογράφιση και μακροφωτογράφιση στο ορατό, κατά την οποία διακρίθηκε η μορφολογία και παθολογία του έργου όπως επικαθίσεις, μηχανικές καταπονήσεις και προηγούμενες επεμβάσεις συντήρησης. Στην φωτογράφιση με εφαπτομενικά προσπίπτουσα ακτινοβολία έγιναν διακριτά μορφολογικά στοιχεία και η πιο έντονη φθορά του έργου το κρακελάρισμα (Craquelure) της ζωγραφικής επιφάνειας.

Συμπληρωματικές πληροφορίες για την παθολογία του υφάσματος φανέρωσε και η τεχνική του διερχόμενου φωτισμού που ανέδειξε το σχήμα και το είδος του κρακελαρίσματος. Στη συνέχεια εφαρμόστηκε μικροφωτογράφιση με σκοπό την κατανόηση της τεχνολογίας κατασκευής όπως το είδος του υφάσματος και η στρέψη της ίνας του. Πραγματοποιήθηκε φωτογράφιση υπεριώδους φθορισμού με την οποία διαπιστώθηκε η τοποθεσία και ο φθορισμός του βερνικιού, τα οποία ήταν απαραίτητα στοιχεία για την μετέπειτα αφαίρεση του. Επιπλέον μέσω της τεχνικής αυτής έγινε αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του καθαρισμού με σύστημα γελών. Κατόπιν εφαρμόστηκε η μέθοδος της χρωματομετρίας πριν και μετά το πειραματικό καθαρισμό με την οποία διαπιστώθηκε η μεταβολή του χρώματος κατά την αφαίρεση του βερνικιού.

Όσον αναφορά τις καταστρεπτικές μεθόδους πραγματοποιήθηκε τεχνική ανάλυσης φασματοσκοπίας υπέρυθρου, με μετασχηματισμό Fourier που είχε ως αποτέλεσμα την εύρεση του είδους της οξειδωμένης ρητίνης η οποία είναι η σανδαράχη. Εφαρμόστηκε Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης κατά την οποία κατανοήθηκε η στρωματογραφία, ανιχνεύτηκαν οι χρωστικές του ζωγραφικού στρώματος και έγινε έλεγχος της αποτελεσματικότητας του καθαρισμού της εφαρμογής των συστημάτων γελών.

Στα πλαίσια της συντήρησης του έργου έγινε πειραματικός καθαρισμός της ρητίνης με χρήση συστημάτων γελών διαφορετικής σύστασης σε επτά οριοθετημένα σημεία πάνω στην επιφάνεια του έργου. Τα τρία υλικά που εξετάστηκαν και πραγματοποιήθηκαν συνθέσεις με αυτά είναι το Carbopol 954 με

Ethommen C25, το Άγαρ-Άγαρ και η μεθυλοκυτταρίνη των οποίων τα αποτελέσματα με την βοήθεια των διαγνωστικών μεθόδων που προαναφέρθηκαν, αναλύονται και καταγράφονται. Τέλος στα πλαίσια της συντήρησης και αποκατάστασης του έργου γίνεται πρόταση των αναγκαίων μελλοντικών εργασιών για την διατήρηση, αποθήκευση και ανάδειξη του έργου.

Λέξεις κλειδιά: σύστημα γελών, καθαρισμός, οξείδωση, βερνίκι, σανδαράχη, πίνακας, ελαιογραφία.

ABSTRACT

The present thesis concerns the study of the painting on fabric "Woman on the beach holding baskets of fish" signed by A.S. Presas, came from a private collection. The work shows significant photochemical oxidation of the protective resin as well as strong weakening of the canvas resulting in disturbance of the stability of the entire painting surface. The purpose of the thesis is to initially study the construction technology of the painting and to investigate the pathology that develops on the painting surface and the fabric. Data of historical retrospective for oil paintings and materials for the construction technology is also presented. Then the mechanism of the aging of the resin is presented, as well as the approach to its removal, in the context of theoretical and practical cleaning.

In order to effectively preserve the painting separately from research, itself is subjected to diagnostic destructive and non-destructive methods in order to identify and document the state of its preservation. The non-destructive methods initially applied are photographic. That is to say photography and macro photography in the visible during which the morphology and pathology of the work was distinguished such as deposits, mechanical stresses and previous maintenance operations. Photography with tangentially incident radiation during which morphological elements became distinct and the most intense deterioration of the work was the "craquelure" effect of the painted surface. In addition to that, information about this wear is given with the technique of transmitted light which revealed the shape and type of the cracking. Microphotography was then applied in order to understand the manufacturing technology such as the type of fabric and the twist of its fiber. Ultraviolet fluorescence photography was conducted, which established the location and fluorescence of the varnish, as also the necessary elements for its subsequent removal. In addition, through this technique, the results of cleaning with a gel system were evaluated. Afterwards, the colorimetry method was applied before and after the experimental cleaning, which determined the color change during the removal of the varnish.

Regarding the destructive methods, an infrared spectroscopy analysis technique with Fourier transformator was carried out, resulted in finding the type of oxidized resin which is sandarach. Scanning Electron Microscopy then is applied in which the stratigraphy of the painting was understood, the pigments of the painting layer are detected and the effectiveness of the cleaning of the application of gel systems is checked.

As part of the maintenance of the project, an experimental cleaning of the resin was conducted using gel systems at seven points of different composition. The three materials examined, and compositions made with them are Carbopol 954 with Ethommen C25, Agar-Agar and Methylcellulose whose results with the with the help of the aforementioned diagnostic methods are analyzed and documented. Finally, in the context of the maintenance and restoration of the project, a proposal is made for the necessary future work for the preservation, storage and promotion of the painting.

Key words: gel system, cleaning, oxidation, varnish, sandarach, painting, oil painting.

Ευχαριστίες

Θέλω ιδιαίτερα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια κα Ελένη - Βερόνικα Φαρμακαλίδου διότι με την καθοδήγηση, και τις χρήσιμες συμβουλές της πραγματοποιήθηκε η εκπόνηση της παρούσας πτυχιακής, όπως επίσης και τον κο Γεώργιο Μαστροθεόδωρο για την πολύτιμη βοήθεια του στη συνέχεια της διεκπεραίωσης της.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον κο Σ. Μπογιατζή για την ταυτοποίηση δειγμάτων ρητίνης μέσω της μεθόδου ανάλυσης φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier, τον κο Θ. Καραμπότσο για την βοήθεια του στην κατανόηση της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης, τις κυρίες Α.Γ. Αλεξοπούλου και Α. Καμινάρη για την καθοδήγηση τους στην φωτογράφιση υπεριώδους φθορισμού, και τέλος τον κο Α. Στεφανή για την καθοδήγηση στην προετοιμασία των δειγμάτων της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές για τις πολύτιμες γνώσεις και την συνεργασία που μου προσέφεραν κατά την διάρκεια των σπουδών μου.

Συντομεύσεις

SEM - Scanning Electron Microscopy

EDS - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

FTIR - Fourier Transform InfraRed spectroscopy.

UV - Ultraviolet

CMC – Methylcellulose

Πίνακας περιεχομένων

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	12
Α. Επισκόπηση της Δομής της πτυχιακής εργασίας.....	12
Β. Σκοπός και Σημασία της πτυχιακής εργασίας.....	12
Γ. Πληροφορίες για τον πίνακα "Γυναίκα στην παραλία κρατώντας καλάθια με ψάρια"	12
1.1 Επισκόπηση της Ιστορίας της Ελαιογραφίας	13
1.2 Υλικά και τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή ελαιογραφιών συνδυαστικά με ιστορική ανασκόπηση αυτών.....	13
1.3 Μηχανισμοί γήρανσης και φθοράς της ρητίνης σε ελαιογραφίες	17
1.4 Επισκόπηση προηγούμενων μελετών και ερευνών που σχετίζονται με τη συντήρηση ελαιογραφιών.	19
1.5 Παρουσίαση του έργου.....	20
1.5.1 Περιγραφή του ζωγραφικού έργου	20
1.5.2 Εικονογραφική ανάλυση	21
1.6 Σύστημα γελών	22
1.6.1 Καθαρισμός ζωγραφικών έργων στη Συντήρηση (προσέγγιση καθαρισμού).....	22
1.6.2 Μέθοδος καθαρισμού -Γέλες.....	24
1.6.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου(γενική προσέγγιση)	29
2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ.....	30
2.1 Διαγνωστικές μέθοδοι τεκμηρίωσης : Μη καταστρεπτικοί φυσικοχημικοί μέθοδοι ανάλυσης. ...	30
2.1.1 Φωτογράφιση και μακροφωτογράφιση στο ορατό φάσμα.	30
2.1.2 Φωτογράφιση με επαπτομενικά προσπίπτουσα ακτινοβολία.	31
2.1.3 Μικροσκοπική παρατήρηση και φωτογράφιση	31
.....	31
2.1.4 Διερχόμενος φωτισμός	32
2.1.5 Υπεριώδης φωτογράφιση φθορισμού.....	32
2.1.5 Μικροσκοπική εξέταση του έργου.....	34
2.1.6 Χρωματομετρία (colorimetry).....	34

2.2	Διαγνωστικές μέθοδοι τεκμηρίωσης : Καταστρεπτικοί φυσικοχημικοί μέθοδοι ανάλυσης....	37
2.2.1	Τεχνική μεθόδου ανάλυσης Φασματοσκοπίας Υπέρυθρου με απορρόφηση από ανακλαστική διάθλαση (ATR-FTIR) και με Μετασχηματισμό Fourier(FTIR).....	37
2.2.2	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) με στοιχειακή ανάλυση EDS	39
2.2.3	Τεστ Διαλυτότητας Feller	41
2.3	Μεθοδολογία Συντήρησης Καθαρισμού της ρητίνης	43
2.4	Γέλες που χρησιμοποιήθηκαν στο παρόν έργο	46
2.4.1	Δημιουργία των πειραματικών συνθέσεων.....	49
2.4.2	Παρασκευή γελών	52
2.4.3	Εφαρμογή γελών.....	53
3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	54
3.1	Αποτελέσματα μεθόδων με σκοπό την τεκμηρίωση του έργου και της κατάσταση διατήρησης .	54
3.1.1	Αποτελέσματα EDS (Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς -Στοιχειακή ανάλυση)	54
3.1.2	Αποτελέσματα μεθόδου Ανάλυσης Φασματοσκοπίας Υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier	60
3.1.3	Αποτελέσματα φωτογραφικών μεθόδων	62
3.2	Αποτελέσματα καθαρισμού- εφαρμογής συστημάτων γελών.....	67
3.2.1	Αποτέλεσμα Τεστ Διαλυτότητας Feller- “Spot tests”	67
3.2.2	Αποτελέσματα εξέτασης γελών στην φωτογράφιση στο ορατό φάσμα.....	68
3.3.3	Αποτελέσματα εξέτασης γελών μέσω Υπεριώδους Φωτογράφισης Φθορισμού (UV).....	69
3.3.4	Αποτελέσματα εξέτασης γελών υπό Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης σε συνδυασμό με αναλυτή EDS (SEM-EDS).....	70
3.3.5	Αποτελέσματα χρωματομετρίας.....	71
4.	ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	74
4.1	Τεκμηρίωση της τεχνολογίας κατασκευής του έργου	74
4.2	Κατάσταση διατήρησης του έργου	91
4.3	Καθαρισμός -εξέταση αποτελεσματικότητας γελών	107
4.3.1	Τεστ Διαλυτότητας Feller	107
4.3.2	Εξέταση αποτελεσματικότητας των γελών με μακροφωτογράφιση στο ορατό	107

4.3.3 Εξέτασης αποτελεσματικότητας των γελών μέσω της υπεριώδους φωτογράφισης φθορισμού	109
4.3.4 Εξέταση αποτελεσματικότητας γελών με χρήση EDS (Φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς -Στοιχειακή ανάλυση)	111
4.3.5 Εξέταση Αποτελεσμάτων χρωματομετρίας	112
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	114
5.1 Τεκμηρίωση του έργου -Εφαρμογή συστημάτων γελών.....	114
5.2 Πρόταση συντήρησης- Αποθήκευση -Ανάδειξη του έργου	116
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	120
7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	127
7.1 Τεχνικά δελτία υλικών που χρησιμοποιήθηκαν	127

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

A. Επισκόπηση της Δομής της πτυχιακής εργασίας

Η διατριβή είναι δομημένη σε πολλές ενότητες. Η πρώτη ενότητα παρέχει μια βιβλιογραφική ανασκόπηση της ιστορίας της ελαιογραφίας, των υλικών και των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή τους, των μηχανισμών γήρανσης και φθοράς του προστατευτικού στρώματος ρητίνης, αλλά και την μεθοδολογία αφαίρεσης του. Επιπλέον παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις γέλες στα πλαίσια του καθαρισμού, παρέχει ιστορική ανασκόπηση αυτών, αναλύει τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου και τέλος προβάλλει τα χαρακτηριστικά των υλικών που χρησιμοποιούνται στο παρόν έργο.

B. Σκοπός και Σημασία της πτυχιακής εργασίας

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της τεχνολογίας κατασκευής, της παθολογίας και της διατήρησης του πίνακα «Γυναίκα στην παραλία κρατώντας καλάθια με ψάρια» με την υπογραφή του Α.Σ. Πρέσας. Ο πίνακας παρουσιάζει σημαντική φωτοχημική οξείδωση του προστατευτικού στρώματος ρητίνης και αποδυνάμωση του καμβά, τα οποία αποτελούν απειλή για τη σταθερότητα και τη διατήρηση του.

Η διπλωματική εργασία επιπλέον έχει ως στόχο να κατανοήσει τους μηχανισμούς γήρανσης και φθοράς, να αξιολογήσει την αποτελεσματικότητα των διαφορετικών συνθέσεων καθαρισμού με γέλες και να προτείνει ένα σχέδιο για τη διατήρηση του έργου. Αυτή η μελέτη είναι σημαντική γιατί συμβάλλει στις συνεχείς προσπάθειες για τη διατήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς για τις μελλοντικές γενιές και παρέχει πολύτιμες γνώσεις για τη συντήρηση των ελαιογραφιών.

Γ. Πληροφορίες για τον πίνακα "Γυναίκα στην παραλία κρατώντας καλάθια με ψάρια"

Ο πίνακας με τίτλο "Γυναίκα στην παραλία κρατώντας καλάθια με ψάρια" «είναι ένα έργο τέχνης που υπογράφει ο Α.Σ. Πρέσας. Προέρχεται από ιδιωτική συλλογή και πιστεύεται ότι δημιουργήθηκε στις αρχές του 20^{ου} αιώνα. Ο πίνακας απεικονίζει μια γυναίκα να στέκεται σε μια παραλία, κρατώντας καλάθια με ψάρια. Η σύνθεση χαρακτηρίζεται από την ελεύθερη πινελιά, τα ζωντανά χρώματα και την έντονη αίσθηση φωτός και σκιάς.

Είναι εκτελεσμένος σε καμβά και η επιφάνεια προστατεύεται από ένα στρώμα βερνικιού, το οποίο έχει υποστεί σημαντική φωτοχημική οξείδωση και άλλες μορφές φθοράς. Ο ίδιος ο καμβάς έχει επίσης αποδυναμωθεί, οδηγώντας σε αστάθεια τη συνολική ζωγραφική επιφάνεια. Το έργο αυτό είναι ένα σημαντικό δείγμα της δουλειάς του Α.Σ. Πρέσα και η διατήρησή του είναι ύψιστης σημασίας για την κατανόηση του στυλ και των τεχνικών του καλλιτέχνη, καθώς και της πολιτιστικής κληρονομιάς που αντιπροσωπεύει.

Η δεύτερη ενότητα περιγράφει τις διαγνωστικές και πειραματικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της κατάστασης διατήρησης του χρώματος και για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας διαφορετικών συνθέσεων με σύστημα γελών καθαρισμού. Η τρίτη ενότητα παρουσιάζει τα αποτελέσματα αυτών των μεθόδων.

Η τέταρτη ενότητα αναλύει τα αποτελέσματα αυτών ως προς τη τεκμηρίωση, τη διατήρηση του έργου και την εξέταση του καθαρισμού με σύστημα γελών. Τέλος η πέμπτη ενότητα παρέχει ένα συμπέρασμα που συνοψίζει τα κύρια ευρήματα της διατριβής, συσχετίζει τη βιβλιογραφία με τα αποτελέσματα του καθαρισμού με γέλες και προτείνει ένα σχέδιο για μελλοντικές εργασίες για τη διασφάλιση της διατήρησης και προβολής του πίνακα.

1.1 Επισκόπηση της Ιστορίας της Ελαιογραφίας

Η ελαιογραφία είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται από καλλιτέχνες εδώ και εκατοντάδες χρόνια για να δημιουργήσουν πλούσια, φωτεινά και εξαιρετικά λεπτομερή έργα τέχνης. Η προέλευση της εντοπίζεται στη Βόρεια Αναγέννηση του 15^{ου} αιώνα, όπου καλλιτέχνες όπως ο Jan van Eyck και ο Rogier van der Weyden χρησιμοποίησαν την τεχνική για να δημιουργήσουν εξαιρετικά λεπτομερείς, ρεαλιστικούς πίνακες που εξακολουθούν να έχουν τη δύναμη να αιχμαλωτίζουν τους θεατές μέχρι σήμερα. Ως αυθύπαρκτη όμως και τελειοποιημένη τεχνική η ελαιογραφία εδραιώνεται γύρω στο 1410 από τον Jean Van Eyck (Κουτσοῦρης, 2021).

Η χρήση του λαδιού ως μέσου ζωγραφικής εξαπλώθηκε γρήγορα σε όλη την Ευρώπη. Τον 16^ο και 17^ο αιώνα, καλλιτέχνες όπως ο Ρέμπραντ, ο Βερμέερ και ο Ρούμπενς χρησιμοποιούσαν το λάδι ως συνδετικό μέσο για να δημιουργήσουν μερικά από τα πιο εμβληματικά έργα στην ιστορία της τέχνης.

Κατά τη διάρκεια των αιώνων, η ελαιογραφία συνέχισε να εξελίσσεται, με τους καλλιτέχνες να πειραματίζονται με διαφορετικά στυλ, τεχνικές και υλικά για να ξεπεράσουν τα όρια των δυνατοτήτων αυτού του ευέλικτου μέσου (de Viguerie et al., 2009, Κουτσοῦρης, 2021).

Παρά τις πολλές αλλαγές που έχουν λάβει χώρα στον κόσμο της τέχνης τα τελευταία εκατοντάδες χρόνια, η ελαιογραφία παραμένει ένα από τα πιο δημοφιλή και ευρέως χρησιμοποιούμενα μέσα για τους καλλιτέχνες σήμερα.

1.2 Υλικά και τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή ελαιογραφιών συνδυαστικά με ιστορική ανασκόπηση αυτών

Η ελαιογραφία είναι μία πολύπλοκη και πολυεπίπεδη τεχνική που απαιτεί προσεκτική κατανόηση των υλικών και των ιδιοτήτων που εμπλέκονται στην κατασκευή της. Στον πυρήνα της, η ελαιογραφία αποτελείται από χρωστικές ουσίες που ενοποιούνται σε ένα μέσο, συνήθως λινέλαιο, το οποίο

εφαρμόζεται σε μια υποστηρικτική επιφάνεια, όπως ο καμβάς ή το ξύλο. Το σύστημα αυτό έπειτα αναδεικνύεται και προστατεύεται, με την χρήση στρώματος βερνικιού. Η επιλογή των χρωστικών του μέσου, του υποστηρίγματος και του βερνικιού έχουν μεγάλη επίδραση στην τελική εμφάνιση του έργου.

Όσον αφορά τις χρωστικές, οι καλλιτέχνες έχουν μια μεγάλη ποικιλία επιλογών για να διαλέξουν, που κυμαίνονται από παραδοσιακές χρωστικές της γης, όπως η ώχρα και η σιέννα, έως πιο σύγχρονες συνθετικές χρωστικές. Η επιλογή της χρωστικής έχει σημαντικό αντίκτυπο στο χρώμα, την υφή και τη συνολική εμφάνιση του πίνακα. Η χρήση των χρωστικών στην ελαιογραφία έχει μελετηθεί εκτενώς, με μεγάλο μέρος της εστίασης στις χημικές και φυσικές ιδιότητες των χρωστικών και την επίδρασή τους στην τελική εμφάνιση του πίνακα (Schilling and Smith, 2010).

Οι πρώτες ελαιογραφίες κατασκευάστηκαν στην Ευρώπη τον 15^ο αιώνα, όπου οι χρωστικές ουσίες ενοποιήθηκαν με λάδι για να παραχθεί το χρώμα. Εκείνη την εποχή, οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες χρωστικές ήταν, οι χρωστικές της γης, όπως οι ώχρες, οι όμπρες και οι σιέννες, καθώς και οι ορυκτές χρωστικές, όπως ο αζουρίτης και ο μαλαχίτης (Gottsegen, 2007).

Καθώς η ελαιογραφία κέρδισε δημοτικότητα, εισήχθησαν νέες χρωστικές από άλλα μέρη του κόσμου, όπως τη Μέση Ανατολή και την Ασία. Δηλαδή χρωστικές όπως το λουλάκι, το λάπις λαζούλι και το μπλε του κοβαλτίου, τα οποία ελήφθησαν από πολύτιμα ορυκτά και πέτρες (Swinden, 2000). Η ανάπτυξη νέων εμπορικών δρόμων τον 16^ο και 17^ο αιώνα, όπως ο “Δρόμος του Μεταξιού”, κατέστησε δυνατή την απόκτηση μεγαλύτερης ποικιλίας χρωστικών, οδηγώντας σε μεγαλύτερη ποικιλία χρωμάτων που χρησιμοποιούνται σε ελαιογραφίες (Brown, 2005).

Η εφεύρεση των συνθετικών χρωστικών τον 19^ο αιώνα επέκτεινε σημαντικά τη πληθώρα των χρωμάτων, που ήταν διαθέσιμα στους καλλιτέχνες (Eisenman, 2006). Αυτές οι χρωστικές, όπως το κίτρινο του καδμίου και το βερμιγιόν, παρασκευάζονταν από χημικές ενώσεις και ήταν λιγότερο ακριβές και πιο σταθερές από τις παραδοσιακές χρωστικές (Wolbers, 2004). Επίσης επέτρεψαν στους καλλιτέχνες να δημιουργήσουν νέα και μοναδικά χρώματα, κάτι που δεν ήταν δυνατό με τις φυσικές χρωστικές (Gottsegen, 2007).

Το συνδετικό μέσο των χρωστικών που χρησιμοποιείται στην ελαιογραφία εξυπηρετεί πολλές σημαντικές λειτουργίες, όπως στην ενσωμάτωση των χρωστικών, καθιστώντας το χρώμα πιο ρευστό, ευκολότερο στην εφαρμογή και επιβραδύνει τον χρόνο στεγνώματος, ώστε οι καλλιτέχνες να μπορούν να εργάζονται πιο αργά και να κάνουν διορθώσεις εάν είναι απαραίτητο. Τα κοινά χρησιμοποιούμενα μέσα περιλαμβάνουν το λινέλαιο, το «stand oil» και το βερνίκι δάμπαρης. Η επιλογή του μέσου επηρεάζει την τελική εμφάνιση του πίνακα, με ορισμένα να παράγουν γυαλιστερό φινίρισμα, ενώ άλλα να παράγουν πιο ματ φινίρισμα (Eastaugh et al., 2008).

Ιστορικά οι πρώτοι που χρησιμοποίησαν το λάδι σαν συνδετικό υλικό είναι οι Φλαμανδοί. Η αντικατάσταση του συνδετικού μέσου των χρωστικών και η χρήση των ξηραίνωμενων ελαίων και των φυσικών ρητινών, όπως το λινέλαιο, το καρυδέλαιο και διάφορα βερνίκια, συνδέονται με την αργή διαδικασία στερεοποίησής τους, που παρέχει μεγάλη ευκολία στο πλάσιμο των χρωμάτων και προέκυψε από την

ανάγκη των ζωγράφων της εποχής να δημιουργήσουν μία φυσιοκρατική ζωγραφική, που να αποδίδει την τρισδιάστατη αντίληψη της θέασης (Κουτσοурής, 2021).

Η υποστήριξη που χρησιμοποιείται στην ελαιογραφία είναι εξίσου σημαντική με τις χρωστικές και το συνδετικό μέσο. Ο καμβάς είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο υποστήριγμα στην ελαιογραφία, αλλά οι καλλιτέχνες έχουν χρησιμοποιήσει επίσης ξύλινα πάνελ, μεταλλικές πλάκες και άλλα υλικά. Η επιλογή του υποστηρίγματος έχει σημαντικό αντίκτυπο στην τελική εμφάνιση του πίνακα, καθώς και στη σταθερότητα και διατήρηση του έργου στο χρόνο (Bendorf et al., 2012).

Η εισαγωγή του καμβά ως υποστήριγμα για τη ζωγραφική, έγινε από Βενετούς ζωγράφους που ανέπτυξαν και διέδωσαν την χρήση του, σηματοδοτώντας ένα τεράστιο βήμα στην ιστορία της τέχνης. Ο καμβάς διέθετε πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τα παραδοσιακά στηρίγματα ζωγραφικής, δηλαδή ήταν πιο ανθεκτικός στην υγρασία από ό,τι η τοιχογραφία, ενώ ταυτόχρονα επέτρεπε μεγαλύτερα σχήματα από τα ξύλινα υποστηρίγματα. Επιπλέον ήταν λιγότερο ακριβός και λιγότερο επιρρεπής σε φθορές (ρωγμές, ζημιές από έντομα κ.λπ.) και καθώς ήταν πιο ελαφρύς μπορούσε να τυλιχτεί και να μεταφερθεί πιο εύκολα (Museo Del Prado).

Ως κύριες πρώτες ύλες για την κατασκευή των υφασμάτων υποστηρίγματος χρησιμοποιήθηκαν το λινάρι, η κάνναβη, η γιούτα, το βαμβάκι και το μετάξι. Ως αυτόνομο υποστήριγμα το ύφασμα καθιερώθηκε στην Ευρώπη τον 15^ο αιώνα και έκτοτε απέκτησε ευρύτατη εφαρμογή καθώς μέχρι τα τέλη του 14^{ου} αιώνα ως κύριο φορητό υποστήριγμα για τη ζωγραφική χρησιμοποιούνταν το ξύλο (Κουτσοурής, 2021).

Στα μέσα του 16^{ου} αιώνα, ακολουθώντας το παράδειγμα της Ιταλίας, η ζωγραφική σε καμβά άρχισε να αναπτύσσεται στην Ισπανία. Στη Βόρεια Ευρώπη ωστόσο, η χρήση ξύλινων υποστηρίγματος συνεχιζόταν ως το κύριο μέσο υποστήριξης και μόλις τον 17^ο αιώνα επικράτησε τελικά η χρήση του καμβά (Museo Del Prado). Στην Ελλάδα η χρήση του υφάσματος ως υποστήριγμα ζωγραφικής καθιερώνεται για πρώτη φορά στα Επτάνησα μόλις κατά το πρώτο τέταρτο του 18^{ου} αιώνα (Κουτσοурής, 2021).

Η χρήση του καμβά ως υποστήριγμα έφερε μαζί της μια νέα διαδικασία προετοιμασίας πριν ξεκινήσει το κυρίως στάδιο της ζωγραφικής. Καθώς η προετοιμασία που ήδη χρησιμοποιούνταν στα ξύλινα υποστηρίγματα (εφαρμογή παχιών στρώσεων γύψου ή ανθρακικού ασβεστίου συσσωματωμένο με ζωική κόλλα), αποδείχθηκε ότι ήταν πολύ άκαμπτη και σκληρή για ένα τόσο εύκαμπτο, ελαστικό υλικό όπως ο καμβάς και έτσι ξεκίνησε η αναζήτηση εναλλακτικών τύπων προετοιμασιών, για την επίτευξη μιας επιφάνειας, κατάλληλης για τις νέες απαιτήσεις, με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και συμπεριφορά (Museo del Prado).

Αυτός ήταν και ο κυριότερος λόγος, που οι καλλιτέχνες οδηγήθηκαν στην αναζήτηση περισσότερο ελαστικών προετοιμασιών, αποτελούμενων από διαφορετικά υλικά, εμπλουτίζοντας αρχικά τις παραδοσιακές προετοιμασίες με λιπαρές ουσίες και αντικαθιστώντας σταδιακά τις ζωικές κόλλες με ξηρανόμενα έλαια, όπως το λινέλαιο ή το καρυδέλαιο (Κουτσοурής, 2021).

Ο στόχος συνεπώς ήταν να βρεθεί μια προετοιμασία που να προσφέρει τη σωστή διατήρηση του πίνακα, ενώ παράλληλα να συνεισφέρει ελκυστικές δυνατότητες ως αφετηρία για τη δημιουργία ζωγραφικών στρωμάτων.

Όσον αφορά το βερνίκι, ιστορικά οι καλλιτέχνες προστάτευαν τις ζωγραφικές επιφάνειες των ελαιογραφιών με αυτό, ένα σύστημα που εξυπηρετούσε στο να καθαριστεί και ακόμα να «ξεπλυθεί» αρκετά συχνά, ώστε να αφαιρούνται οι ρύποι χωρίς να επιβάλουν την ζωγραφική σε κίνδυνο (Hackney,2012).

Οι συντηρητές έχουν ανακαλύψει εμπειρικά ότι δεν ήταν ασυνήθιστο για τους ζωγράφους του 19^{ου} αιώνα, να χρησιμοποιούν παρόμοια βερνίκια στο συνδετικό μέσο των χρωστικών με αυτά που χρησιμοποιούσαν ως τελικό βερνίκι. Στη βιβλιογραφία οι ζωγράφοι ήταν αρκετά σαφείς, πίστευαν ότι χρησιμοποιώντας την ίδια ρητίνη στο συνδετικό μέσο όπως στο τελικό βερνίκι, διασφαλίζονταν η ομοιογένεια των υλικών και μειωνόταν η πιθανότητα ρωγματώσεων στη ζωγραφική επιφάνεια (Carlyle, 1996).

Τα βερνίκια λαδιού (resin –oil varnishes) περιεγράφηκαν ήδη από τον Θεόφιλο τον 11^ο αιώνα, παρασκευάζονταν με βρασμό φυσικών ρητινών (σανδαράχη, μαστίχη, κολοφώνιο) και έλαια ξήρανσης όπως λινέλαιο ή καρυδέλαιο. Η “vernice liquida” που αναφέρεται συχνά από τον Cennini, είναι ένα αντίστοιχο παράδειγμα που αποτελούνταν από μια σύνθεση σανδαράχης σε λινέλαιο.

Έπειτα η χρήση τους αντικαταστάθηκε σταδιακά από βερνίκια «αλκοόλης» (spirit varnishes) ή βερνίκια «αιθέριων ελαίων», (essential oil varnishes) που ήταν διαλύματα φυσικών ρητινών σε πτητικό διαλύτη, συνήθως λάδι τερεβινθίνης. Αναφέρονται για πρώτη φορά σε πηγές του 16^{ου} αιώνα στην Ιταλία και χρησιμοποιούνται ευρέως τόσο στη νότια όσο και στη Βόρεια Ευρώπη τον 17^ο αιώνα.

Είναι πιθανό ότι τα βερνίκια αλκοόλης χρησιμοποιήθηκαν κυρίως ως “retouch” ή ως ενδιάμεσα με πρόσθεση λαδιού, ώστε να γίνουν πιο ανθεκτικά. Οι πιο συχνά χρησιμοποιημένες ρητίνες που χρησιμοποιούνταν για βερνίκια αλκοόλης ήταν η μαστίχη, η σανδαράχη και το κολοφώνιο (Rene de la Rie, 1987).

Τον 20^ο αιώνα όλα τα παραπάνω βερνίκια αντικαταστάθηκαν, με παραγωγή συνθετικών πολυακρυλικών, πολυβινυλικών, συνθετικών με βάση το πολυκυκλοεξάνιο και ρητίνες. Οι σύγχρονες ρητίνες που χρησιμοποιούνται ως βερνίκια προέρχονται από φυσικές μαλακές ρητίνες ή από συνθετικές (Knut,1999,312).

1.3 Μηχανισμοί γήρανσης και φθοράς της ρητίνης σε ελαιογραφίες

Οι ελαιογραφίες είναι επιρρεπείς στη γήρανση και τη φθορά με την πάροδο του χρόνου λόγω διαφόρων παραγόντων όπως η έκθεση στο φως, η θερμότητα, η υγρασία και οι ρύποι. Μία από τις πιο κοινές μορφές φθοράς στις ελαιογραφίες είναι η γήρανση της προστατευτικής ρητίνης. Η ρητίνη εφαρμόζεται ως βερνίκι στην επιφάνεια της ζωγραφικής για να παρέχει ένα προστατευτικό στρώμα και να ενισχύσει την οπτική εμφάνιση. Ωστόσο, με την πάροδο του χρόνου, η ρητίνη μπορεί να κιτρινίσει και να γίνει εύθραυστη, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε ρωγμές και αποχρωματισμό της ζωγραφικής επιφάνειας (Wiltse and Smith, 2008).

Ένας σημαντικός παράγοντας που συμβάλλει στη γήρανση της ρητίνης είναι η φωτοχημική οξείδωση, η οποία συμβαίνει όταν η ρητίνη εκτίθεται στο φως (Stolow and Rowe, 2010). Το φως προκαλεί μια χημική αντίδραση, που οδηγεί στο σχηματισμό ελεύθερων ριζών και στη διάσπαση της. Αυτή η διαδικασία μπορεί να επιταχυνθεί από υψηλές θερμοκρασίες και αυξημένα επίπεδα υγρασίας (Wiltse and Smith, 2008).

Σύμφωνα με την Ε. Ιωακείμογλου, «οι φωτοχημικές αντιδράσεις επιτελούνται υπό την επίδραση υπεριώδους και ορατής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Σε αυτές τις αντιδράσεις συμμετέχουν οι διεγερμένες καταστάσεις των μορίων. Η ενέργεια του φωτός χρησιμοποιείται για να μεταφέρει τα μόρια, από την θεμελιώδη στην διεγερμένη κατάσταση». Επίσης αναφέρει πως η υψηλή θερμοκρασία είναι εξίσου βλαπτική καθώς προκαλεί σχάση των ομοιοπολικών δεσμών, που έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ελεύθερων ριζών (Ιωακείμογλου, 2004, 190).

Ένας άλλος παράγοντας που συμβάλλει στη γήρανση της ρητίνης στις ελαιογραφίες είναι η παρουσία ακαθαρσιών, όπως οργανικών οξέων, στην ίδια τη ρητίνη (Stolow and Rowe 2010). Αυτές οι ακαθαρσίες μπορούν να οδηγήσουν στην υδρόλυση της, με αποτέλεσμα την απώλεια αντοχής και ευκαμψίας (Wiltse and Smith, 2008).

Για την καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών γήρανσης και φθοράς της ρητίνης στις ελαιογραφίες, έχουν διεξαχθεί προηγούμενες μελέτες. Για παράδειγμα, μια μελέτη των Wiltse και Smith (2008) διερεύνησε τις επιπτώσεις του φωτός και της υγρασίας στη γήρανση της ρητίνης σε ελαιογραφίες. Διαπίστωσαν ότι η έκθεση στο φως και τα υψηλά επίπεδα υγρασίας επιτάχυναν σημαντικά τη γήρανση της ρητίνης, οδηγώντας σε αποχρωματισμό και ρωγμάτωση. Μια άλλη μελέτη από τους Stolow και Rowe (2010) εξέτασε το ρόλο των ακαθαρσιών στη γήρανση της ρητίνης σε ελαιογραφίες και διαπίστωσε ότι οι ακαθαρσίες στη ρητίνη μπορούν να συμβάλουν στην υδρόλυση της.

Σύμφωνα με τον Feller (1994) η «ζωή» του βερνικιού χωρίζεται σε τρία στάδια. Το πρώτο ξεκινάει όταν κατά το άγγιγμα δεν υπάρχει η κολλώδης αίσθησή του. Αν και η παρουσία του διαλύτη είναι ακόμα παροδική, η εξάτμιση του συνεχίζεται. Τα βερνίκια από ρητίνες κατά το άγγιγμα είναι ξηρά πριν ακόμα ο διαλύτης εξατμιστεί πλήρως. Το δεύτερο στάδιο ξεκινάει με την εξάτμιση του διαλύτη και τον

τερματισμό των αλλαγών στην επιφάνεια. Στο τρίτο στάδιο το βερνίκι ξεκινάει να αλλοιώνεται ως αποτέλεσμα της οξειδωσης και άλλων χημικών αντιδράσεων, που ενεργοποιούνται λόγω των περιβαλλοντικών συνθηκών και του φωτός. Η μετάβαση από το ένα στάδιο στο άλλο δεν έχει ακόμα προσδιοριστεί επακριβώς, ωστόσο η όλη διαδικασία γίνεται σε 50-100 χρόνια ανάλογα την κατάσταση της διατήρησης του έργου(Feller, 1994).

Την χημική διαδικασία της αποσύνθεσης των ρητινών περιέγραψε και η G.van der Doelen σε ένα μοντέλο τριών σταδίων με βάση την εργαστηριακή ανάλυση τριτερπενικών ρητινών. Ξεκινώντας με αντιδράσεις αυτοοξειδωσης, στο πρώτο στάδιο της οξειδωσης, οι διεγερμένες τριτερπενικές ενώσεις διασπώνται προς ελεύθερες ρίζες. Στη συνέχεια, αυτές αντιδρούν με το μοριακό οξυγόνο δίνοντας οξειδωμένες τριτερπενικές ενώσεις. Έτσι στην επιφάνεια των βερνικιών συγκεντρώνονται οξειδωμένα τερπένια, τα οποία συγκρατούν μόρια νερού διαμέσου δεσμών υδρογόνου. Οι ελεύθερες ρίζες όμως, εκτός από την αντίδραση με το οξυγόνο, σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς οι οποίοι διασυνδέουν τα τριτερπενικά μόρια. Με αυτόν τον τρόπο, σχηματίζονται ενώσεις με μεγαλύτερο μοριακό βάρος από αυτό των τριτερπενίων.

Στο δεύτερο στάδιο της οξειδωσης, το οξυγόνο διαχέεται μέσα στο βερνίκι δίνοντας αντιδράσεις σχάσης καθώς και αντιδράσεις σχηματισμού διασταυρούμενων δεσμών. Αποτέλεσμα τα επιφανειακά στρώματα καταστρέφονται ακόμα περισσότερο, ενώ σχηματίζονται μικρότερα μόρια από την αποσύνθεση των τριτερπενικών μορίων. Τα πτητικά προϊόντα αποσύνθεσης διαχέονται προς την επιφάνεια και χάνονται στην ατμόσφαιρα. Από την άλλη μεριά, η αύξηση του αριθμού των διασταυρώσεων ανάμεσα στα τριτερπενικά μόρια, οδηγεί σε ενώσεις με μεγαλύτερο μοριακό βάρος, οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στις αλλαγές της ελαστικότητας των επιστρωμάτων. Συνέπεια των αντιδράσεων αποσύνθεσης είναι η σημαντική μείωση των αρχικών τριτερπενικών ενώσεων των φυσικών ρητινών.

Στο τελικό στάδιο, η αποσύνθεση του βερνικιού είναι σημαντική τόσο στην επιφάνεια όσο και στο εσωτερικό του βερνικιού. Οι πολικές ομάδες των πολυμερισμένων τριτερπενίων διασυνδέονται με μόρια νερού, που σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου (Ιωακείμογλου,2004, 190-192).

Η γήρανση των βερνικιών και συγκεκριμένα των ρητινών διαπιστώνεται με μακροσκοπικές, μικροσκοπικές και φυσικοχημικές μεταβολές. Παρατηρείται οξειδωση και χρωματική μεταβολή, ευθρυπτότητα, μείωση της ελαστικότητας, συρρίκνωση, ρωγμάτωση, επέκταση και ροή, με αποτέλεσμα τη κατακράτηση σκόνης, ρύπων στην επιφάνεια και μεταβολή της διαλυτότητάς της (Φαρμακαλίδου, 2021).

Η σχέση χρωματικής μεταβολής, μεταξύ του κιτρινίσματος και οξειδωσης του βερνικιού είναι περίπλοκη. Το κιτρίνισμα του βερνικιού είναι πιο έντονο μετά από την έκθεση της επιφάνειας στο φως, έπειτα από μακροχρόνια αποθήκευση στο σκοτάδι. Αυτό δείχνει ότι τα προϊόντα οξειδωσης ενισχύουν ή οδηγούν σε κιτρίνισμα, αλλά αυτός ο χρωματισμός συμβαίνει σταδιακά κατά τη γήρανση καθώς οι ενώσεις του κίτρινου μπορούν να λευκανθούν με ορατό φως. Έτσι, ο βαθμός του κιτρινίσματος δεν συσχετίζεται απαραίτητα με το βαθμό της οξειδωσης ή την γήρανση του βερνικιού (Dietemann et al., 2009).

Συμπερασματικά, η γήρανση και η φθορά της ρητίνης στις ελαιογραφίες είναι μια πολύπλοκη διαδικασία που επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως η φωτοχημική οξείδωση, οι υψηλές θερμοκρασίες και τα επίπεδα υγρασίας και η παρουσία ακαθαρσιών στη ρητίνη. Απαιτείται περαιτέρω έρευνα για την καλύτερη κατανόηση αυτών των μηχανισμών και για την ανάπτυξη μεθοδολογίας για τη συντήρηση των ελαιογραφιών για τις μελλοντικές γενιές.

1.4 Επισκόπηση προηγούμενων μελετών και ερευνών που σχετίζονται με τη συντήρηση ελαιογραφιών.

Η συντήρηση των ελαιογραφιών είναι ένα σύνθετο πεδίο που απαιτεί βαθιά κατανόηση των υλικών, των τεχνικών και των μηχανισμών γήρανσης και φθοράς. Με τα χρόνια, έχουν διεξαχθεί πολυάριθμες μελέτες για την καλύτερη κατανόηση των προκλήσεων και των περιορισμών της διατήρησης ελαιογραφιών.

Ένας από τους βασικούς τομείς έρευνας ήταν η διερεύνηση διαφόρων μεθόδων καθαρισμού και αποκατάστασης ελαιογραφιών. Για παράδειγμα, μια μελέτη από τους Scott και Smithenry (2003) συνέκρινε διάφορες τεχνικές καθαρισμού και διαπίστωσε ότι οι διαλύτες που είναι ειδικοί για το συνδετικό λαδιού και τη ρητίνη που χρησιμοποιούνται στη ζωγραφική είναι αποτελεσματικοί στην απομάκρυνση των επιφανειακών ρύπων.

Μια άλλη μελέτη από τους Bridgland και Woodcock (2011) εξέτασε τη χρήση τεχνικών απεικόνισης υψηλής ανάλυσης για την αξιολόγηση της κατάστασης των ελαιογραφιών και διαπίστωσε ότι αυτές οι τεχνικές μπορούν να παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες στη συντήρηση.

Ένας άλλος σημαντικός τομέας έρευνας ήταν η διερεύνηση των μηχανισμών γήρανσης και παθολογίας των ελαιογραφιών. Για παράδειγμα, οι μελέτες των Wiltse και Smith (2008) των Stolow και Rowe (2010) όπως προαναφέρθηκαν (βλ. 1.3) επέτρεψαν την καλύτερη κατανόηση της φθοράς των ρητινών.

Συμπερασματικά, προηγούμενες μελέτες και έρευνες έχουν παράσχει πολύτιμες γνώσεις για τις προκλήσεις και τους περιορισμούς της διατήρησης των ελαιογραφιών. Αυτές οι μελέτες βοήθησαν στην προώθηση του τομέα της συντήρησης και στην ανάπτυξη πιο αποτελεσματικών μεθόδων για τη ανάδειξη αυτών των σημαντικών έργων τέχνης για τις μελλοντικές γενιές.

1.5 Παρουσίαση του έργου

1.5.1 Περιγραφή του ζωγραφικού έργου

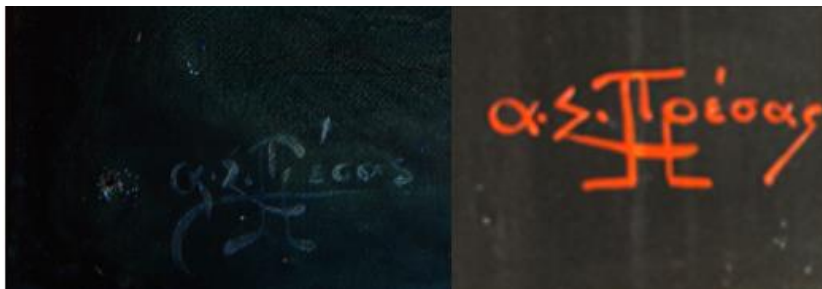
Το ζωγραφικό έργο (πιθανόν ελαιογραφία) σε καμβά διαστάσεων 45,3 x 70,5 x 1,2 cm είναι ιδιωτικής συλλογής και χρονολογείται στις αρχές του 20ού αιώνα. Το θέμα του είναι «Γυναίκα στην παραλία κρατώντας καλάθια με ψάρια». (βλ. Εικόνα 1). Προέρχεται από την Λευκάδα ενώ πιθανώς έχει αγοραστεί από την υπαίθρια αγορά του Μοναστηρακίου. Τα είκοσι τελευταία χρόνια τοποθετείται σε οικία στην περιοχή Αγίου Δημητρίου της Αθήνας. Το όνομα του καλλιτέχνη «Ανδρέας Πρέσας» φανερώθηκε στην υπογραφή με εξέταση του έργου κατά την υπεριώδη φωτογράφιση φθορισμού και σε σύγκριση της υπογραφής (βλ. Εικόνα 1.1) με άλλο έργο του (βλ. Εικόνα 1.2) που βρέθηκε στην ηλεκτρονική Πινακοθήκη του Δήμου Ηρακλείου και παρατίθεται παρακάτω.



Εικόνα 1 «Γυναίκα στην παραλία κρατώντας καλάθια με ψάρια». Ελαιογραφία με υπογραφή Α. Πρέσα



Εικόνα 1.2 "Προσωπογραφία ανδρός" έργο του Ανδρέα Πρέσα. (Πηγή εικόνας : Heraklionartgallery.gr Heraklionartgallery.gr



Εικόνα 1.1 Σύγκριση υπογραφής του παρόντος έργου, με λήψη από την υπεριώδους φωτογράφισης φθορισμού, με την αντίστοιχη του έργου "Προσωπογραφία ανδρός" που βρέθηκε στην ηλεκτρονική πινακοθήκη του δήμου Ηρακλείου. Διακρίνεται η ομοιότητα των υπογραφών.

Ο Αγιογράφος και ζωγράφος Ανδρέας Πρέσας γεννήθηκε στο Άργος το 1908. Κατά την περίοδο 1930-1934, σπούδασε στην Ανώτατη Σχολή Καλών Τεχνών με δάσκαλο τον Σπυρίδων Βικάτο. Ασχολήθηκε συστηματικά με την αγιογραφία και έργα του βρίσκονται σε διάφορους ναούς στην Αργολίδα, στην Κορινθία και στην Κρήτη. Επιπλέον, συμμετείχε στην Πανελλήνια Έκθεση του 1938, ενώ πραγματοποίησε και ατομικές εκθέσεις στην Κόρινθο το 1936 και στην Πάτρα το 1955. Δίδαξε στη δευτεροβάθμια εκπαίδευση και υπήρξε μέλος του ΕΕΤΕ. Απεβίωσε στην Πάτρα το 1985 (πηγή: Heraklionartgallery.gr, 2022).

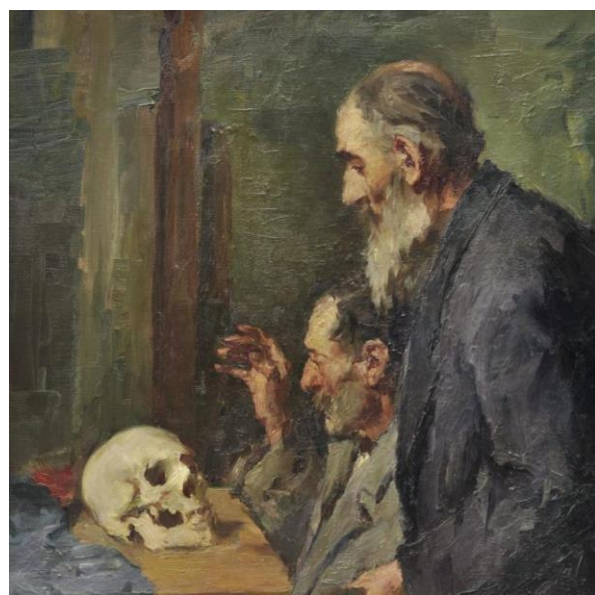
1.5.2 Εικονογραφική ανάλυση

Το έργο αναπαριστά καθημερινή σκηνή εργασίας ψαρέματος στη θάλασσα (βλ. Εικόνα 1.3). Το κύριο θέμα είναι μία νεαρή γυναίκα όπου κρατάει δύο ψάθινα καλάθια με ψάρια. Η ενδυμασία της είναι στα χρώματα του μπλε και του κόκκινου-καφέ. Φοράει φούστα μακριά χρώματος καφέ, από πάνω ποδιά ίδιου χρώματος, πουκαμίσα χρώματος μπλε με ανασηκωμένα τα μανίκια και τέλος κορσέ χρώματος καφέ. Στο κεφάλι της έχει καπέλο χρώματος μπλε και στα πόδια της μπότες καφέ. Αριστερά του πίνακα διακρίνεται η δύση του ηλίου, ένα καράβι ξύλινο που αποτελείται από δύο κατάρτια ένα στην πρύμνη με πανιά και ένα στην πλώρη και φέρει τρεις επιβάτες (ψαράδες). Η χρωματική παλέτα του έργου συνολικά απαρτίζεται σε κόκκινα καφέ πράσινα και μπλε χρώματα. Η υπογραφή του καλλιτέχνη είναι με λευκό χρώμα στην κάτω αριστερή γωνία του έργου.

Παρατηρώντας τα έργα του ζωγράφου Σπύρου Βικάτου (βλ. Εικόνα 1.4) διακρίνονται οι επιρροές που άσκησε στον μαθητευόμενο του Πρέσα στην τεχνοτροπία, στις υφές, στην χρωματική κλίμακα (βλ. Εικόνα 1.3) αλλά και στη θεματολογία. Θα έλεγε κανείς πως ανήκει στο ρεύμα του ρεαλισμού έχοντας εξπρεσιονιστική πινελιά και χρώματα. Με ιδιοτυπία φορτίζει την φόρμα, προσδίδοντας της φυσική ζωντάνια. Το χρώμα έχει νοηματική εμβάθυνση στην απόδοση του και αφαιρετική ελευθερία.



Εικόνα 1.3 Σύγκριση έργων αριστερά του Α.Πρέσα και δεξιά του Σ.Βικάτου("Γέροντας σε προφίλ"). Διακρίνεται η ομοιότητα της πινελιάς και των χρωμάτων καθώς και η εμφανή επιρροή που άσκησε ο δάσκαλος Σ.Βικάτος στον μαθητή Α.Πρέσα. (Πηγή εικόνας <https://www.mutualart.com/>)



Εικόνα 1.4 Μέρος έργου του Σπύρου Βικάτου «Το χριστουγεννιάτικο δένδρο»(προ 1932) τεχνοτροπίας λάδι σε καμβά και διαστάσεων 77 εκ. x 105 εκ. Βρίσκεται στην Εθνική Πινακοθήκη της Ελλάδος. (Πηγή εικόνας: <https://homouniversalisgr.blogspot.com/>)

Αν υποθετικά το θέμα διαιρεθεί με δύο νοητούς άξονες οριζόντιους και κάθετους, δημιουργώντας ένα πλέγμα ίσων χωρίων, η ανάλυση του θέματος γίνεται πιο στοχευμένη.

Επομένως στην κεντρική ζώνη εντοπίζεται το κύριο θέμα, το οποίο είναι η νεαρή γυναίκα που κρατάει δύο ψάθινα καλάθια με ψάρια, είναι το κέντρο βάρους, το σημείο που εστιάζει ο θεατής. Η στάση που έχει τοποθετήσει το σώμα της είναι πλάγια και το πρόσωπό της είναι στραμμένο προς τα πίσω κοιτάζοντας το καράβι που αγκυροβολεί.

Όσον αφορά το φόντο, αυτό χωρίζεται σε δύο μέρη, από τη μια η θάλασσα μαζί με το καράβι και από την άλλη ο ουρανός με την δύση του ήλιου. Υπάρχουν τονικές διαβαθμίσεις του φωτός και αντανακλάσεις σκιών της γυναίκας και του καραβιού στην θάλασσα, ωστόσο η αίσθηση του βάθους είναι αντιληπτή από το κέντρο του πίνακα και προς τα πάνω, με την διαφορετική κατανομή των όγκων (γυναίκας -καραβιού και ψαράδων). Παρατηρώντας το κέντρο του πίνακα και προς τα κάτω, η αίσθηση αυτή του βάθους χάνεται δημιουργώντας το οπτικό αποτέλεσμα της γυναίκας η οποία φαίνεται να “περπατάει” πάνω στο νερό της θάλασσας.

1.6 Σύστημα γελών

1.6.1 Καθαρισμός ζωγραφικών έργων στη Συντήρηση (προσέγγιση καθαρισμού)

Η μελέτη της διατήρησης ελαιογραφιών έχει μακρά και πλούσια ιστορία, με πολυάριθμες προηγούμενες μελέτες και ερευνητικές προσπάθειες που στοχεύουν στη βελτίωση της κατανόησής, για το πώς θα διατηρηθούν οι σημαντικοί αυτοί πολιτιστικοί θησαυροί. Για παράδειγμα, μια μελέτη από τους Smith και Wiltse (2009) διερεύνησε τη χρήση διαφόρων μεθόδων καθαρισμού για ελαιογραφίες, συμπεριλαμβανομένων τόσο των παραδοσιακών όσο και των μη παραδοσιακών προσεγγίσεων. Οι συγγραφείς διαπίστωσαν ότι ορισμένες παραδοσιακές μέθοδοι καθαρισμού, όπως η χρήση διαλυτών, μπορεί να βλάψουν το στρώμα της ζωγραφικής επιφάνειας και θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με πολύ προσοχή. Ανακάλυψαν επίσης ότι οι εναλλακτικές μέθοδοι καθαρισμού, όπως η χρήση “microemulsions” μπορούν να είναι αποτελεσματικές για την αφαίρεση ρύπων από την επιφάνεια του πίνακα χωρίς να προκαλέσουν φθορά (Smith and Wiltse 2009).

Συνεπώς η συντήρηση ελαιογραφιών είναι ένα ζωτικό και συνεχώς εξελισσόμενο πεδίο, με προηγούμενες μελέτες και προσπάθειες που στοχεύουν στην ενίσχυση της γνώσης για τη διατήρησή τους. Η πρόσθετη έρευνα και ανάπτυξη είναι ουσιαστικής σημασίας για την περαιτέρω προώθηση της τρέχουσας κατάστασης της τέχνης σε αυτόν τον τομέα και για να διασφαλιστεί ότι οι μελλοντικές γενιές θα μπορέσουν να εκτιμήσουν αυτά τα έργα τέχνης.

Η προσέγγιση του καθαρισμού μιας ελαιογραφίας είναι μια πολύπλοκη και λεπτή διαδικασία που απαιτεί ενδελεχή κατανόηση των υλικών και των τεχνικών που χρησιμοποιούνται στη δημιουργία της ζωγραφικής, καθώς και των μηχανισμών γήρανσης και φθοράς των υλικών με την πάροδο του χρόνου (Stolow and Rowe, 2010).

Στα μέσα του 19^{ου} αιώνα, ερωτήματα και προβληματισμοί, σχετικά με τις νέες τεχνικές ζωγραφικής και προσεγγίσεις στον καθαρισμό των πινάκων άρχισαν να εμφανίζονται. Αυτές οι ερωτήσεις οδήγησαν τους επιστήμονες στο να βρουν ένα νέο θεμελιώδες σημείο εκκίνησης για παρεμβάσεις. Ο Haag (1987) δήλωσε : «Αποκατάσταση σημαίνει να φέρεις ένα έργο τέχνης τόσο κοντά στην αρχική του εμφάνιση όσο το υπόλοιπο υλικό στο επιτρέπει». Ωστόσο, για την διαδικασία αυτή χρειάζονται αισθητικά, η-

θικά, ιστορικά και επιστημονικά κριτήρια και να τονιστεί πως οι ατομικές και εντελώς διαφορετικές αισθητικές αντιλήψεις δεν αποτελούν υπεύθυνη βάση για την λήψη αποφάσεων σχετικά με τις απαραίτητες επεμβάσεις αποκατάστασης. Θα ήταν ιδανικό εάν ο συντηρητής, όταν πλησιάζει έναν πίνακα προς καθαρισμό, δεν επηρεάζεται από την τρέχουσα «μόδα» της αποκατάστασης και της αισθητικής της εποχής (Laudenbacher, 2010).

Αναφορικά στον κώδικα δεοντολογίας επαγγέλματος του συντηρητή αρχαιοτήτων και έργων τέχνης (ΦΕΚ Β'382/24.3.2000), ο συντηρητής πρέπει να σέβεται την αισθητική, την ιστορική, την υλική και δομική αριότητα του έργου πρώτου επιχειρήσει να επέμβει. Οι επεμβάσεις πρέπει να περιορίζονται στην ελάχιστη αναγκαία επέμβαση, η οποία πρέπει να εντάσσεται σε τεκμηριωμένο μεθοδολογικό πλαίσιο. Οφείλει να χρησιμοποιεί προϊόντα, υλικά, τεχνικές και μεθόδους, που να είναι συμβατά και να μην βλάπτουν την επιφάνεια ή τον ίδιο.

Στο παρόν έργο αξιολογήθηκαν σύμφωνα με τη Szmelter (2013), οι δύο γενικές κατηγορίες αξιών των έργων πολιτιστικής κληρονομιάς, που είναι οι πολιτιστικές-ιστορικές αξίες και οι κοινωνικοοικονομικές αξίες, με στόχο την τεκμηρίωση της αφαίρεσης του βερνικιού του έργου. Η αξιολόγηση αυτή κατέληξε στο ότι το βερνίκι, οφείλει να αφαιρεθεί καθώς, αλλοιώνει το αισθητικό αποτέλεσμα των χρωμάτων του έργου και όντας παλαιωμένο στρώμα ο προστατευτικός του ρόλος δεν υφίσταται πλέον.

Στο παρελθόν, οι μέθοδοι καθαρισμού για ελαιογραφίες περιλάμβαναν συχνά τη χρήση διαλυτών και αποξεστικών υλικών (abrasive materials), τα οποία θα μπορούσαν να προκαλέσουν φθορά στην ευαίσθητη επιφάνεια του πίνακα. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί νέες τεχνικές καθαρισμού που είναι πιο ασφαλείς και αποτελεσματικές, όπως η χρήση υδατοδιαλυτών πηκτωμάτων (γελών) και “microemulsions” (Wiltse and Smith 2008).

Προτάσεις για την χρήση διαφόρων διαλυτών υπήρχαν παλαιότερα. Τα αποτελέσματά τους, έχουν περιγράψει από τις αρχές του 19^{ου} αιώνα. Τα ισχυρότερα καυστικά οξέα και διαλύτες χρησιμοποιούνταν χωρίς δεύτερη σκέψη. Διαλύματα με άγνωστες συνθέσεις, τα λεγόμενα «μυστικά διαλύματα» προτινόνταν στο κοινό ως κάτι που μπορούσε να χρησιμοποιήσει ο οποιοσδήποτε, χωρίς γνώσεις για να καθαρίσει πίνακες. Τέτοιες μέθοδοι έβλαπταν την ζωγραφική επιφάνεια με αποτέλεσμα ο συντηρητής να πρέπει να εφαρμόσει αισθητική αποκατάσταση.

Συνοπτικά, ο καθαρισμός των ελαιογραφιών είναι μια λεπτή και περίπλοκη διαδικασία που απαιτεί σε βάθος, γνώση των υλικών, των τεχνικών και των μηχανισμών γήρανσης που εμπλέκονται στη δημιουργία τους. Προηγούμενη έρευνα έχει αποδείξει την αποτελεσματικότητα καινοτόμων μεθόδων καθαρισμού, όπως είναι η χρήση γελών και τα “microemulsion” στην εξάλειψη των επιφανειακών ρύπων, αποφεύγοντας παράλληλα τη φθορά στα υποκείμενα χρωματικά στρώματα.

1.6.2 Μέθοδος καθαρισμού -Γέλες

Ο καθαρισμός με γέλες είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται στον τομέα της συντήρησης έργων τέχνης για τον καθαρισμό πινάκων και άλλων αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς. Περιλαμβάνει τη χρήση ενός μαλακού πηκτώματος που εφαρμόζεται στην επιφάνεια ενός αντικειμένου, επιτρέποντας την απομάκρυνση των ρύπων που έχουν συσσωρευτεί με την πάροδο του χρόνου.

Συνήθως κατασκευάζονται από συνδυασμό νερού, ήπιου απορρυπαντικού και πηκτωματοποιητή και εφαρμόζονται στην επιφάνεια του αντικειμένου χρησιμοποιώντας μία σπάτουλα ή ένα μαλακό πινέλο. Έπειτα αφήνονται για ένα χρονικό διάστημα, κατά το οποίο η γέλη θα διεισδύσει στην επιφάνεια και απορροφήσει τους ρύπους και στη συνέχεια αφαιρείται ή ξεπλένεται απαλά, παίρνοντας μαζί της αυτούς.

Ο καθαρισμός με σύστημα γελών θεωρείται μια σχετικά ήπια μέθοδος καθαρισμού που είναι κατάλληλη για ευαίσθητα αντικείμενα ή για ευαίσθητες επιφάνειες. Συχνά χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους καθαρισμού, όπως η χρήση διαλυτών ή υδατικών διαλυμάτων, για να επιτευχθούν τα καλύτερα αποτελέσματα.

Η χρήση των γελών για καθαρισμό στον τομέα της συντήρησης τέχνης έχει μια σχετικά σύντομη ιστορία, που χρονολογείται από τα μέσα έως τα τέλη του 20ου αιώνα. Ωστόσο, έχει γίνει γρήγορα μια ευρέως χρησιμοποιούμενη και καθιερωμένη μέθοδος, καθώς οι μη επιβλαβείς και αποτελεσματικές καθαριστικές της ιδιότητες, την έχουν κάνει δημοφιλή επιλογή μεταξύ των συντηρητών (Erhardt, 2003).

Αναπτύχθηκε ως μια πιο ήπια εναλλακτική λύση στις παραδοσιακές μεθόδους καθαρισμού, όπως η χρήση διαλυτών, τα οποία μπορεί να είναι σκληρά και δυνητικά επιβλαβή για ευαίσθητα αντικείμενα. Η χρήση γελών επέτρεψε στους συντηρητές να καθαρίζουν αντικείμενα πιο αποτελεσματικά και με μεγαλύτερο έλεγχο, ελαχιστοποιώντας τον κίνδυνο φθοράς κατά τη διαδικασία καθαρισμού (Jahoda, 2005).

Τις δεκαετίες από την εισαγωγή του, ο καθαρισμός με γέλες έχει γίνει μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος στον τομέα της διατήρησης της τέχνης και έχει τελειοποιηθεί και βελτιωθεί μέσω της συνεχούς έρευνας και ανάπτυξης (Khalil, 2011).

Στα μέσα της δεκαετίας του 1980, ο Richard Wolbers, αναπληρωτής καθηγητής και συντηρητής στο Πρόγραμμα Συντήρησης Τέχνης του Winterthur/University of Delaware, εισήγαγε συγκεκριμένα μία μέθοδο υδατικού καθαρισμού των επιφανειών ζωγραφικής. Η μέθοδος αποτελούνταν από ένα καθαριστικό (διαλύτη, ένζυμο, σαπούνι ρητίνης, κ.λπ.) το οποίο ήταν ενοποιημένο σε υδατική γέλη, ένα επιφανειοδραστικό και ένα ρυθμιστικό pH. Μια σειρά εργασιών που πραγματοποιήθηκαν το 1987, 1989 και το 1990 στο Ινστιτούτο Συντήρησης Getty, εισήγαγε για πρώτη φορά την «μέθοδο καθαρισμού με υδατικές γέλες» του R. Wolbers. Διάφορα άλλα σχετικά άρθρα εμφανίστηκαν σε επαγγελματικά ενημερωτικά δελτία στην Βόρεια Αμερική κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου (Khandekar, 2000).

Για παράδειγμα το 1999, οι Bellucci, Cremonesi και Pignagnoli ήταν αντιμέτωποι με την αφαίρεση του Paraloid B-72 (Rohm και Haas) και των οπλισμών («facings») από ριζόχαρτο που είχαν εφαρμοστεί σε δύο πίνακες ζωγραφικής. Χρησιμοποιώντας διαλύτες κατάλαβαν πως δεν ήταν εφικτό να γίνει

αφαίρεση του οπλισμού χωρίς να προκληθεί φθορά στην ζωγραφική επιφάνεια. Αυτό όμως επιλύθηκε με την χρήση ενζύμου ενοποιημένου σε γέλη μεθυλοκυτταρίνης. Συνεπώς είχαν επιτυχία με υδατικές γέλες όπου ο Fronek είχε αποτύχει σε αντίστοιχες πειραματικές δοκιμές μία δεκαετία πριν.

Η βάση αυτής της γέλης περιεγράφηκε το 1988 σε άρθρο του R. Wolbers μαζί με τον Gregory Landrey και την Nancy Reinhold. Χρησιμοποιήθηκαν εκλεκτικές βαφές για την αναγνώριση των στρωμάτων του βερνικιού και με αυτή τη γνώση, παρασκευάστηκαν οι συνθέσεις των γελών που αφαιρούσαν συγκεκριμένα στρώματα χωρίς να επηρεάζουν τα μη επιλεγμένα. Η χρήση εκλεκτικών βαφών για την αναγνώριση συνδετικών μέσων δεν είναι καινούρια σε εργασίες συντήρησης, ωστόσο οι R. Wolbers και Landrey βελτίωσαν τη διαδικασία, έτσι ώστε οι βαφές να έχουν σημαντικό ρόλο στην μετέπειτα επιλογή και σύνθεση της γέλης.

Το 1989 σε τριμερές άρθρο «Solvents and Sensibility», ο Chris Stavroudis και ο Sharon Blank δεν επικεντρώθηκαν σε συνθέσεις γελών αλλά παρουσίασαν τον θεωρητικό συλλογισμό πίσω από τη χρήση διαλυτών και γελών για τον καθαρισμό των ζωγραφικών επιφανειών. Ασχολήθηκαν με τη φύση των ρύπων και πως επηρεάζουν τη δράση του διαλύτη και τον υδατικό καθαρισμό, εξηγώντας παράλληλα πώς διαμορφώνονται οι γέλες για να λειτουργούν αποτελεσματικά. Το τελευταίο μέρος του άρθρου κάλυψε συνθέσεις και παρείχε χρήσιμες συμβουλές για την παρασκευή σαπουνιών ρητίνης, γέλες με διαλύτες, γέλες με Carbopol και γέλες με υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη (hydroxypropylmethyl cellulose / HPMC), (Khandekar, 2000). Βάσει των παραπάνω έγιναν πειραματικές δοκιμές, συλλέχθηκαν αποτελέσματα και διαμορφώθηκε η εξέλιξη των γελών στις επεμβάσεις καθαρισμού. Ο «χημικός» μηχανισμός δράσης της στηρίζεται στην υψηλή συγκράτηση του ιζώδους, δηλαδή ο ρυθμός τριχοειδούς αναρρίχησης των στάσιμων υγρών εντός της πολυμερικής γέλης μειώνεται σημαντικά, επιτρέποντας τον καλύτερο έλεγχο της δράσης των διαλυτών (Carretti et al., 2008).

Διάφορα είδη γελών έχουν διαμορφωθεί ανάλογα με την ζητούμενη επέμβαση. Τα είδη αυτά διαχωρίζονται σε σχέση κυρίως με τις ιδιότητες τους και την συμπεριφορά τους, όταν έρχονται σε επαφή με την επικείμενη επιφάνεια αλλά και με την σύνθεση τους.

Ο Piero Baglioni σε παρουσίαση του σε συνέδριο (Nanosystems: research and applications on cultural heritage, 2022, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής) κατατάσσει τις γέλες σε δύο κατηγορίες: “Hydrogels” και “Organogels”. Τα “hydrogels” ή αλλιώς υδρογέλες έχουν ως βάση υδατικό μέσο, ενώ τα “organogels” οργανογέλες έχουν ως βάση οργανικό μέσο. Επιπλέον διαχωρισμός με βάση ορισμένες ιδιότητές τους, οι συγκεκριμένες γέλες χωρίζονται σε “Φυσικές γέλες” (“Physical gels”) και “Χημικές γέλες” (“Chemical gels”) (Baglioni, 2022).

Οι φυσικές γέλες οι οποίες σχηματίζονται μέσω ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου οποία χρησιμοποιούν δεσμούς υδρογόνου μεταξύ μονομερών, μπορούν είτε να αναμειχθούν με τον διαλύτη και να εφαρμοστούν στην επιφάνεια την ζωγραφική, είτε ως σκόνες που πρέπει να αναμειχθούν ή θερμανθούν ώστε να δημιουργηθεί η γέλη.

Οι χημικές γέλες σχηματίζονται με αντιδράσεις μεταξύ πολυμερών για τη δημιουργία ομοιοπολικών χημικών δεσμών. Συντίθενται σε εξειδικευμένα χημικά εργαστήρια και μπορούν να αγοραστούν μόνο προκατασκευασμένες. Χρειάζεται μόνο να εμποτιστούν στον επιλεγμένο διαλύτη πριν την εφαρμογή τους

Στον παρακάτω Πίνακα 1 κατατάσσονται συγκεντρωτικά οι ιδιότητες των γελών σύμφωνα με τον P.Baglioni (2022), *Nanosystems :research and applications on cultural heritage*, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής.

Πίνακας 1 Ιδιότητες γελών

Ιδιότητες	Σχηματισμός δεσμών	Διαλυτότητα	Σχήμα	Συμπεριφορά κατά την θέρμανση
Physical gel	Αδύναμοι	διαλυτοποιείται	Δεν έχει σχήμα	Μετατρέπεται σε διάλυμα
Chemical gel	Ομοιοπολικοί δεσμοί(καλή συνοχή της γέλης)	Διογκώνεται αλλά δεν διαλυτοποιείται	Έχει σχήμα	Σταθερό

Οι υδρογέλες επίσης κατηγοριοποιούνται σε “soft gels” όπως είναι το Carbopol 954 και “rigid gels” όπως είναι το άγαρ-άγαρ, οι διαφορές των οποίων αναφέρονται στον παρακάτω Πίνακα 2:

Πίνακας 2 Διαφορές των “rigid gels” και “soft gels”.

Ιδιότητες ➡ Γέλες ⬇	Αφαίρεση μηχανικά ή χημικά από την επιλεγμένη επιφάνεια	Επαφή με επιλεγμένη επιφάνεια	Διόγκωση
Soft gels	απαραίτητη	Καλή πρόσφυση και σε τραχείες επιφάνειες	Χαμηλή
Rigid gels	Όχι απαραίτητη	Σε κάποιες περιπτώσεις όχι τόσο καλή επαφή	Υψηλή

Τα παράγωγα της κυτταρίνης όπως η μεθυλοκυτταρίνη (CMC) που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό επιφανειών, αναφέρονται ως τροποποιητές ιξώδους (thickening agents) και όχι ως γέλες, παρόλο που μοιάζουν εμφανισιακά, δεν μπορεί να ελεγχθεί πλήρως η δράση του διαλύτη μέσα σε αυτά (Baglioni, 2022).

Ο Caretti σε άρθρο του (Caretti et al, 2009) διαχωρίζει τις γέλες σε σχέση με τις ιδιότητες τους όταν έρχονται σε επαφή με κάποιο εξωτερικό ερέθισμα, όπως η θερμοκρασία, το pH και τα μαγνητικά πεδία καταλήγοντας σε τρεις κατηγορίες :

- Rheoreversible Gels: γέλες με χαμηλή μοριακή μάζα οργανοπηκτοποιητών (LMOGs) οι οποίες μπορούν να μετασχηματιστούν αντίστροφα χωρίς χρήση θερμότητας σε ρέοντα υγρά.
- Magnetic Gels: γέλες που συμπεριφέρονται σαν δοχεία για υδατικά σταγονίδια, δηλαδή μπορούν να ξηραθούν ώστε να διατηρήσουν τα μαγνητικά στοιχεία τους και έπειτα να ενυδατωθούν σαν «σφουγγάρια», περίπου 10 φορές το αποξηραμένο βάρος τους.
- “Peelable” Gels: υδρογέλες που χρησιμοποιούν δύο είδη συστατικών ζελατινοποίησης: πολυβινυλική αλκοόλη και βορικό(borate, PVA-B) ως παράγοντα διασταύρωσης (Caretti et al.,2010).

Όπως προαναφέρθηκε ο R. Wolbers εισήγαγε την μέθοδο καθαρισμού με βάση το νερό (aqueous cleaning methods). Εισήγαγε επίσης τις πολυακρυλικές γέλες με βάση το οξύ ως εργαλείο καθαρισμού στον κλάδο της συντήρησης. Για τη συγκράτηση των γελών, οι οξικές ομάδες του πολυμερούς κατεργάζονται με βάση, δίδοντας καρβοξυλικά. Αποκρουστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων ομάδων, προκαλούν το ξεδίπλωμα της δομής του πολυμερούς που επιτρέπει το σχηματισμό τρισδιάστατων πολυμερών μητρών αλληλοσυνδεδεμένων αλυσίδων και το σχηματισμό γέλης υψηλού ιξώδους. Η αποπρωτονίωση στους οργανικούς διαλύτες συνήθως επιτυγχάνεται με την προσθήκη ενός μη ιονικού επιφανειοδραστικού (surfactant) όπως το Ethomeen C12 ή C25, που χαρακτηρίζονται από ασθενώς βασικές ιδιότητες. Τα C12, C25 έχουν μια μακρά αλκυλική αλυσίδα και σχηματίζουν άλατα με καρβοξυλομάδες των πολυακρυλικών οξέων αλυσίδων. Μπορούν επίσης να ληφθούν γέλες νερού/πολυακρυλικού οξέος.

Η κύρια διαφορά μεταξύ των γελών που περιγράφονται παραπάνω και αυτών σχετίζεται με τη φύση της διαδικασίας εκτυλίξεως του πολυμερούς που προκαλείται με την προσθήκη ανόργανης βάσης, όπως NaOH ή NH₃, και συνήθως σε συγκέντρωση 0,1M (Caretti and Dei, 2006).

Συμπερασματικά η ονομασία των γελών εξαρτάται από τις ιδιότητες τους, την δράση τους, την σύνθεση τους αλλά και σε ποιον παράγοντα από τους παραπάνω επιλέγει να δώσει έμφαση ο συντηρητής που τις εφαρμόζει. Παραδείγματα ονομασιών άλλων γελών που δεν προαναφέρθηκαν είναι: «xylene gel», «lipase gel», «enzyme gel», «aqueous gel», «methylcellulose gel», «resin-soap gel» (Khandekar,2013), «molecular gels», «rheo-reversible gels» (Caretti and Dei, 2006).

Ωστόσο είναι δυνατή η ομαδοποίηση ορισμένων σε πέντε(5) κατηγορίες :

1. «Hydrogels»
2. «Organogels»
3. «Enzyme gels»
4. «Microemulsion gels»

5. «Polymeric gels»

Αναλυτικότερα :

«Hydrogels»

Οι υδρογέλες είναι με βάση το νερό και χρησιμοποιούνται ευρέως στη διατήρηση της τέχνης λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε νερό και της ικανότητάς τους να διαλυτοποιούν και να απομακρύνουν ρύπους από την επιφάνεια ενός αντικειμένου. Συνήθως κατασκευάζονται από φυσικά ή συνθετικά πολυμερή, όπως πολυβινυλική αλκοόλη, πολυακρυλαμίδιο και πολυαιθυλενογλυκόλη. Είναι αποτελεσματικές στην απομάκρυνση μιας ποικιλίας ρύπων, συμπεριλαμβανομένης της σκόνης, των επικαθίσεων και των διαλυτών αλάτων (Mecklenburg et al., 2001).

«Organogels»

Τα Organogels είναι γέλες που παρασκευάζονται από οργανικούς διαλύτες και πηκτωματικούς παράγοντες, όπως κόμμι ξανθάνης ή παράγωγα κυτταρίνης. Συχνά χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό χρωμάτων ή βερνικιών με βάση το λάδι, επειδή μπορούν να διαλύσουν και να αφαιρέσουν αυτά τα υλικά χωρίς να καταστρέψουν το υποκείμενο ζωγραφικό στρώμα. Είναι επίσης αποτελεσματικά στην απομάκρυνση άλλων τύπων ρύπων, όπως το κερί, το γράσο και τα υπολείμματα κόλλας (Baglioni and Giorgi 2006).

«Enzyme gels»:

Τα «Enzyme gels» είναι γέλες που περιέχουν ένζυμα που μπορούν να διασπάσουν συγκεκριμένους τύπους ρύπων, όπως πρωτεΐνες, άμυλα και λιπίδια. Συχνά χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό υφασμάτων και αντικειμένων με βάση το χαρτί που είναι μολυσμένα με οργανικά υλικά, όπως λεκέδες τροφίμων, μούχλα και περιττώματα εντόμων. Είναι αποτελεσματικά στην απομάκρυνση αυτών των ρύπων χωρίς να καταστρέφουν την επιφάνεια του αντικειμένου (Capriotti et al., 2012).

«Microemulsion gels»:

Τα «Microemulsion gels» είναι γέλες που περιέχουν μικρά σταγονίδια ελαίου και νερού, όπου σταθεροποιούνται με ένα επιφανειοδραστικό. Συχνά χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό επιφανειών, όπως περίπλοκα γλυπτά ή υφάσματα. Είναι αποτελεσματικά στην απομάκρυνση ενός ευρέος φάσματος ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των ελαίων, των λιπών, ή της αιθάλης και έχουν ήπια δράση για χρήση σε ευαίσθητες επιφάνειες (Tsang and Garside, 2009).

«Polymeric gels»

Τα «Polymeric gels» είναι γέλες που κατασκευάζονται από πολυμερή, όπως πολυακρυλαμίδιο ή πολυβινυλική αλκοόλη. Συχνά χρησιμοποιούνται για τη σταθεροποίηση και ενίσχυση εύθραυστων επιφανειών, όπως χαρτί ή καμβά, γεμίζοντας ρωγμές και κενά στην επιφάνεια. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την αφαίρεση συγκεκριμένων τύπων ρύπων, όπως υπολείμματα από κόλλες ή βερνικιών (Calvini and Zendri, 2013).

1.6.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου (γενική προσέγγιση)

Τα πλεονεκτήματα των συστημάτων γελών είναι τα παρακάτω:

1) Αργή απελευθέρωση του διαλύτη κατά μήκος της γέλης μειώνοντας έτσι τον κίνδυνο διόγκωσης των χρωματικών στρωμάτων.

2) Το υψηλό ιξώδες της γέλης μειώνει τη μαζική διάχυση των μορίων του διαλύτη μέσα στο υγρό της γέλης και κατά συνέπεια επιβραδύνει την διαλυτοποίηση με αποτέλεσμα να ελέγχεται πιο εύκολα. Δηλαδή ο ρυθμός τριχοειδούς αναρρίχησης των στάσιμων υγρών εντός της πολυμερικής γέλης μειώνεται σημαντικά, επιτρέποντας τον καλύτερο έλεγχο της δράσης των διαλυτών και έτσι, η διόγκωση τόσο των βερνικιών όσο και των συνδετικών μέσων μειώνονται (Carretti et al., 2008).

3) Η ποικίλη φύση των υλικών που πρέπει να αφαιρεθούν, ιδιαίτερα από παλιά βερνίκια, απαιτεί γέλες με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας που ανάλογα εξυπηρετούν την κατάσταση. Παράδειγμα αυτών τα «Solvent gels», γέλες με πολυβινυλική αλκοόλη και «borax formulations» (PVA-B).

4) Η τεχνική καθαρισμού με γέλες μπορεί να πραγματοποιηθεί με διαφορετικούς διαλύτες σε διαφορετικές επιφάνειες, με εξαιρετικά εκλεκτικά καθαριστικά όπως ένζυμα, χημικά αντιδραστήρια και μικρογαλακτώματα. Λόγω αυτής της ποικιλομορφίας τους έχουν χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό τοιχογραφιών, γυαλιού, μετάλλων ζωγραφικών στρώσεων σε καμβά, ξύλο ακόμη και σε φτερά.

5) Η επιφάνεια στην οποία εκτίθεται και έρχεται σε επαφή ο διαλύτης μέσω της γέλης είναι καλύτερα ελεγχόμενη από την απευθείας επαφή με έναν υγρό διαλύτη (Carretti et al., 2010). Συνεπώς γίνεται έλεγχος του βαθμού εξάπλωσης στην περιοχή εφαρμογής.

Τα μειονεκτήματα των συστημάτων γελών είναι τα παρακάτω:

1) Η εξασφάλιση της πλήρους αφαίρεσης των υπολειμμάτων τους μετά την καθαριστική τους δράση, με τέτοιο τρόπο που να μην καταστρέφει τα υποκείμενα ζωγραφικά στρώματα. Οι διαλύτες που εφαρμόζονται μπορεί να προκαλέσουν άλλα προβλήματα, όμως μπορούν να αφαιρεθούν με ελάχιστη μηχανική δύναμη και ο υπολειπόμενος διαλύτης στην επιφάνεια να εξατμιστεί με τον χρόνο. Λόγω του ιξώδους και της ελαστικότητας που παρουσιάζουν οι γέλες απαιτούν κάποια μηχανική δύναμη ώστε να αφαιρεθούν τα υπολείμματα τους από τα ζωγραφικά στρώματα. Κάποια από αυτά μπορεί να προσκολληθούν στην επιφάνεια και να προκαλέσουν ρωγμές η και απώλειες κατά την αφαίρεση τους. Οι Burnstock και Kieslich με αναλύσεις GC-MS και στο SEM έδειξαν ότι τα υπολείμματα του Ethomeen από γέλες που βασίζονται σε PAcA ήταν παρόντα μετά από την μηχανική αφαίρεση της γέλης (με χρήση μπατονέτας), ακόμη και μετά την εφαρμογή διαλυτών καθαρισμού (Carretti et al, 2010). Επιπλέον οι Erhardt και Bischoff, προσδιόρισαν πως τα υπολείμματα των γελών δρουν σαν κορεσμένο στρώμα σαν τα βερνίκια κρύβοντας τυχόν λευκάνσεις (bleaching) που μπορεί να έχουν συμβεί (Khandekar, 2000).

2) Ο καθαρισμός με γέλες μπορεί να είναι μια χρονοβόρα διαδικασία, καθώς πρέπει να εφαρμοστούν και να αφεθούν στην επιφάνεια για το απαραίτητο χρονικό διάστημα πριν μπορέσουν να αφαιρεθούν.

3) Απαιτούνται εξειδικευμένες γνώσεις: Είναι μια εξειδικευμένη τεχνική που απαιτεί εκπαίδευση και γνώση της σωστής χρήσης και εφαρμογής τους. Η ακατάλληλη χρήση, μπορεί να προκαλέσει φθορά στο συντηρητέο αντικείμενο.

4) Το υψηλό κόστος: Ο καθαρισμός με γέλες μπορεί να είναι πιο ακριβός από άλλες μεθόδους καθαρισμού, καθώς απαιτεί εξειδικευμένα υλικά, καθώς και εκπαιδευμένο προσωπικό για την εκτέλεση του καθαρισμού.

2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ

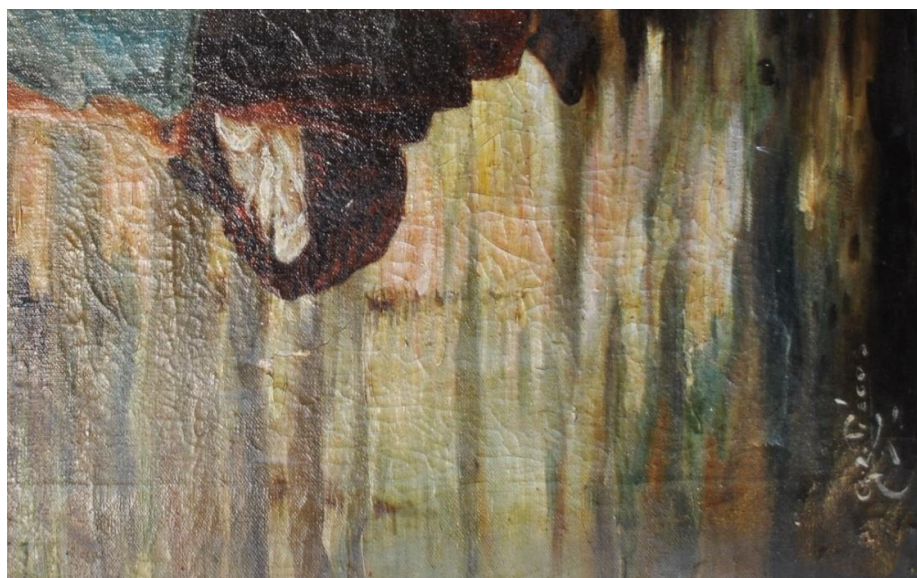
2.1 Διαγνωστικές μέθοδοι τεκμηρίωσης : Μη καταστρεπτικοί φυσικοχημικοί μέθοδοι ανάλυσης.

Αρχικά έγινε γενική παρατήρηση με γυμνό μάτι και έπειτα πιο ειδικά εφαρμόστηκαν μη καταστρεπτικοί φυσικοχημικοί μέθοδοι, έτσι ώστε να συλληφθεί μια ολοκληρωμένη εικόνα της δημιουργικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε και της αισθητικής αντίληψης που εκφράζεται (Αλεξοπούλου και Χρυσουλάκης, 1993, 125).

Οι μέθοδοι είναι :

2.1.1 Φωτογράφιση και μακροφωτογράφιση στο ορατό φάσμα.

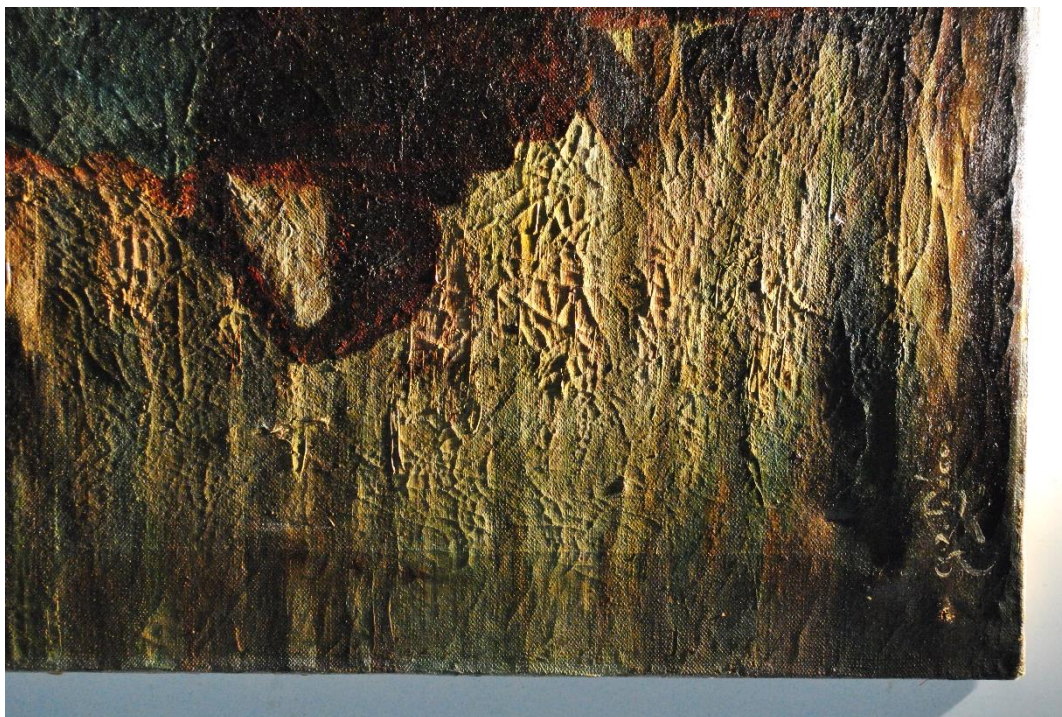
Συνέβαλε (βλ. Εικόνα 2.1) στην αποτύπωση διαφόρων περιοχών της ζωγραφισμένης επιφάνειας και έτσι η παρατήρηση περιορίστηκε σε συγκεκριμένα σημεία που προηγουμένως ήταν διάχυτα στο σύνολο της επιφάνειας του έργου. Παρατηρήθηκε η σύνθεση του έργου, η πινελιά, τα χρώματα και η τεχνολογία κατασκευής και αποτυπώθηκαν επιφανειακές φθορές. Πραγματοποιήθηκε με μηχανή Nikon Digital Camera D3000, Φακός (Nikkor AF-S DX VR 18-55mm & 55-200mm).



Εικόνα 2.1 Λήψη μέρους της μπροστινής όψης του ζωγραφικού έργου η οποία πραγματοποιήθηκε σε φυσικό φως.

2.1.2 Φωτογράφιση με εφαπτομενικά προσπίπτουσα ακτινοβολία.

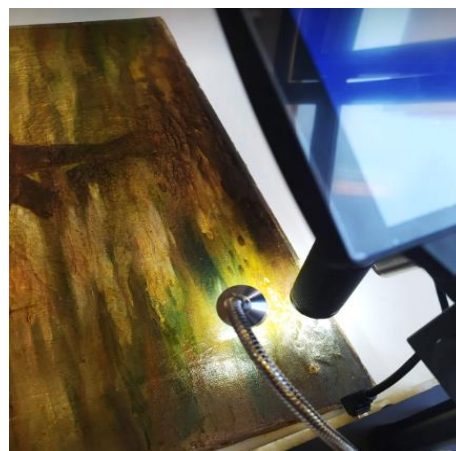
Πραγματοποιήθηκε (βλ. Εικόνα 2.2) με χρήση λαμπτήρων (LED GU10/6W/230V 3000K), με την οποία γίνεται παραμόρφωση του αισθητικού αποτελέσματος τονίζοντας τις παραμικρές αυξομειώσεις του ανάγλυφου της επιφάνειας, επιτρέποντας την παρατήρηση της κατάστασης των επιφανειακών χρωματικών στρωμάτων του υποστρώματος αλλά και του φέροντος υλικού (Αλεξοπούλου και Χρυσουλάκης 1993 ,127). Η φωτογράφιση έγινε με μηχανή Nikon Digital Camera D3000, Φακός (Nikkor AF-S DX VR 18-55mm & 55-200mm).



Εικόνα 2. 2 Λήψη μέρους του έργου με χρήση εφαπτομενικού φωτισμού όπου διακρίνεται η υφή και το έντονο κρακελάρισμα (craquelure) της επιφάνειας.

2.1.3 Μικροσκοπική παρατήρηση και φωτογράφιση

Πραγματοποιήθηκε (βλ. Εικόνα 2.3) με χρήση Digital Microscope Camera (HY-1070), με αποτέλεσμα την μεγέθυνση ορισμένων σημείων της επιφάνειας του έργου όπως φθορών, στρωμάτων και τελικά την διεξοδική παρατήρηση και ανάλυση τους.



Εικόνα 2.3 Η εφαρμογή της μικροσκοπικής φωτογράφισης που πραγματοποιήθηκε με Digital Microscope Camera (HY-1070) στο έργο

2.1.4 Διερχόμενος φωτισμός

Συνέβαλε (βλ. Εικόνα 2.4), στην διάκριση μεγάλου μέρους της φθοράς του καμβά και προηγούμενων επεμβάσεων συντήρησης, μέσω των φωτοσκιάσεων που δημιουργήθηκαν. Πραγματοποιήθηκε με μηχανή Nikon Digital Camera D3000, Φακός (Nikkor AF-S DX VR 18-55mm & 55-200mm) και φυσικό φως (διερχόμενο) από την πίσω όψη του έργου.



Εικόνα 2.4 Λήψη μέρους του έργου με χρήση διερχόμενου φωτισμού(φυσικού φωτός).

2.1.5 Υπεριώδης φωτογράφιση φθορισμού

Η μέθοδος στηρίζεται στην ιδιότητα ορισμένων ηλεκτρομαγνητικών ακτινοβολιών που προκαλούν τον φθορισμό ορισμένων ουσιών κατά κανόνα οργανικής προέλευσης (Αλεξοπούλου και Χρυσουλάκης 1993,142). Η εξέταση κάτω από UV (βλ. Εικόνα 2.5) επιτρέπει την διαπίστωση υλικών που φθορίζουν και την ταυτοποίηση άλλων όπως υλικά βερνίκια (φυσικές ρητίνες) που χρησιμοποιούνται ως επικαλυπτικά υλικά, συγκολλητικές ουσίες, συνδετικά μέσα χρωστικών, κ.ά.

Επιπλέον μπορεί να αποκαλύψει πληροφορίες για την κατάσταση διατήρησης και την εξέλιξη των φθορών αλλά και τις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία του έργου, μεταγενέστερες επεμβάσεις και την κατάσταση διατήρησης αυτών. Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων της εξέτασης με UV, θα πρέπει να γίνει με ιδιαίτερη προσοχή αφού υπάρχουν πολλοί παράγοντες που μπορούν να συντελέσουν σε παραπλανητική ερμηνεία.



Εικόνα 2.5 Εξοπλισμός και εφαρμογή της φωτογράφισης υπεριώδους φθορισμού.

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την λήψη είναι ο εξής:

- 2 λαμπτήρες Philips, MLW 160w, black light blue (220-240V), 365-366nm
- 2 Photax reflector 30 cm, white interfit
- 2 Photax 32OOK head, white interfit
- 2 Photax No.3 stand, white interfit.
- RPS Lighting RS-CS920 Copy Stand
- Φωτογραφική μηχανή: Nikon D800
- Φακός : Nikon AF-S Nikkor 24-70mm f/2.8G
- EDB+W F-Pro 486 UV/IR cut Filter MRC 55
- KODAK wratten gelatin filter No. 2E, (75x75mm)

Συνθήκες λήψης:

- Σκοτεινό περιβάλλον
- Απόσταση κάμερας-αντικειμένου : 40 cm
- Μέγιστο διάφραγμα : 3
- Χρόνος έκθεσης: 4 δευτερόλεπτα
- Διακόπτης F : f/3.2
- Ταχύτητα ISO: ISO-100

2.1.5 Μικροσκοπική εξέταση του έργου

Πραγματοποιήθηκε με στερεοσκόπιο Stereozoom 6 Microscope Sz6(Cambridge Instruments) σε εύρος μεγέθυνσης 0,7x -4,5x, με σκοπό την παρατήρηση και ανάλυση των ζωγραφικών στρωμάτων αλλά και φθορών που δεν ήταν εύκολα ορατά σε γυμνό μάτι.

2.1.6 Χρωματομετρία (colorimetry)

Χρωματομετρία είναι η επιστήμη που ασχολείται με τον ποσοτικό προσδιορισμό και την φυσική περιγραφή της ανθρώπινης αντίληψης του χρώματος. Εμφανίστηκε το 1930 από την Διεθνή Επιτροπή Φωτισμού CIE (COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE) με την διεξαγωγή πειραμάτων οπτικής (Χατζής Ε).

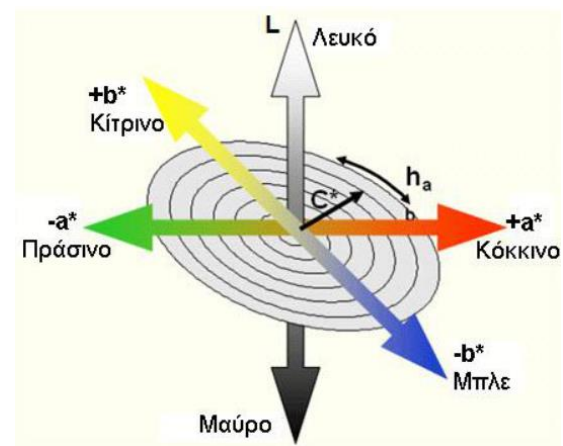
Στην περίπτωση του υπάρχοντος έργου γίνεται χρωματομετρία με σκοπό την ανάλυση των χρωμάτων πριν και μετά την επέμβαση του καθαρισμού με σύστημα γελών, ώστε να γίνει διακριτή η εξέλιξη της επέμβασης, δηλαδή αν αφαιρέθηκε ή όχι χρωστική κατά τον καθαρισμό.

Το κάθε χρώμα περιγράφεται από τρεις συντεταγμένες. Στο CIELab οι χρωματικές συντεταγμένες ονομάζονται L^* , a^* και b^* και απεικονίζονται σε τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων (βλ. Εικόνα 2.6) (Ορφανάκος, 2004).

Η χρωματική συντεταγμένη L^* (Lightness), αποθηκεύει όλη την πληροφορία της φωτεινότητας της εικόνας, λαμβάνοντας τιμές από το 0 (μαύρο), έως το 100 (λευκό).

Οι χρωματικές συντεταγμένες a^* , b^* αφορούν στην χροιά μίας απόχρωσης (hue), δηλαδή στο ποιο είναι το είδος του χρώματος (πχ κόκκινο, κίτρινο, μπλε κ.α.) αλλά και τον κορεσμό του χρώματος (saturation), δηλαδή την διαβάθμιση του τόνου, στην ένταση του ή για να γίνει πιο σαφές τον βαθμό καθαρότητας ενός χρώματος. Επίσης για το a^* και το b^* δεν υπάρχουν ξεκάθαρα αριθμητικά όρια. Ωστόσο, έχει αναφερθεί ότι αυτές οι συντεταγμένες έχουν συχνά ένα εύρος τιμών από -128 έως +127, ή +-100. Θετικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κόκκινου, ενώ οι αρνητικές τιμές αποχρώσεις του πράσινου. Αντίστοιχα για το b^* , οι θετικές τιμές του αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κίτρινου ενώ οι αρνητικές τιμές αποχρώσεις του μπλε.

Στην περίπτωση που το $a^*=b^*=0$ και το L έχει τιμές από το 0-100, τότε το χρώμα βρίσκεται στον άξονα με τις αποχρώσεις του γκρι (βλ. Πίνακα 4).



Εικόνα 2. 6 Χρωματικός χώρος CIELAB. Πηγή εικόνας: Κούη κα. ,2015.

Πίνακας 3: Οι συντεταγμένες a^* , b^* , L^* σε σχέση με τις τιμές που παίρνουν και ορίζεται η αντίστοιχη χρωματική μεταβολή.

Τιμές	Αποχρώσεις		
	a^*	b^*	L^*
+	Κόκκινο	Κίτρινο	-
-	Πράσινο	μπλε	-
0/0-100*	Γκρι	γκρι	γκρι*

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι κάθε δεδομένος χρωματικός ερεθισμός θα εμφανίζει συγκεκριμένες τιμές L^* , a^* , b^* και όσο κοντινοί κι αν είναι δύο χρωματικοί ερεθισμοί, θα έχουν διαφορετικές τριάδες χρωματομετρικών μεγεθών. Με βάση λοιπόν αυτό, μπορεί να προσδιοριστεί η έννοια της χρωματικής διαφοράς μεταξύ δύο δειγμάτων, η οποία ορίζεται ως η απόσταση των συντεταγμένων των σημείων τους σε έναν οπτικά ομοιόμορφο χρωματικό χώρο. Στο σύστημα CIELAB οι υπολογιζόμενες χρωματικές διαφορές συνδέονται με την οπτική μας αντίληψη και προκύπτουν με βάση την παρακάτω μαθηματική εξίσωση: $\Delta E_{Lab}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$ (Κούη κα., 2015).

Στο παρόν έργο η χρωματομέτρηση έγινε σε οριοθετημένα σημεία με την χρήση μέτρου, τριών(3) επαναλήψεων στο καθ' ένα με το Color Meter PCE-CSM 10 (βλ. Εικόνα 2.7) και με το ενσωματωμένο πρόγραμμα (software) πάρθηκαν τα αποτελέσματα. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε έπειτα από την εφαρμογή των γελών. Οι περιβαλλοντικοί παράγοντες (σχετική υγρασία και θερμοκρασία) παρέμειναν σταθερές κατά την διάρκεια και των δύο μετρήσεων.

Στον παρακάτω Πίνακα 5 εμφανίζονται οι συντεταγμένες, οι οποίες οριοθετήθηκαν με την βοήθεια χάρακα από δύο(2) σταθερά σημεία του έργου, και οι αντίστοιχες γέλες που χρησιμοποιήθηκαν.



Εικόνα 2.7 Όργανο της χρωματομετρίας (Color Meter PCE-CSM 10) και η εφαρμογή της στο έργο του Α.Πρέσα.

Πίνακας 4 : Συντεταγμένες σημείων και αντιστοιχία με συνθέσεις γελών.

ΣΗΜΕΙΟ	ΣΥΝΤΕΤΑΓΜΕΝΕΣ(cm)	ΚΩΔΙΚΟΣ ΓΕΛΩΝ	ΓΕΛΕΣ
1	5X25	G1	Carbopol 954 με Ethomeen C-25
2	5X29	G2	Carbopol 954 με Ethomeen C-25
3	5X31	G3	Carbopol 954 με Ethomeen C-25
4	5X35	G4	CMC
5	5X37	G5	CMC
6	5X41	G6	Άγαρ -Άγαρ
7	5X43	G7	Άγαρ -Άγαρ

2.2 Διαγνωστικές μέθοδοι τεκμηρίωσης : Καταστρεπτικοί φυσικοχημικοί μέθοδοι ανάλυσης

2.2.1 Τεχνική μεθόδου ανάλυσης Φασματοσκοπίας Υπέρυθρου με απορρόφηση από ανακλαστική διάθλαση (ATR-FTIR) και με Μετασχηματισμό Fourier(FTIR)

Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την ανάλυση ανόργανων και οργανικών ουσιών, παρουσιάζει εξαιρετικά μεγάλη επαναληψιμότητα, αξιοπιστία και ταχύτητα λήψης φάσματος, ενώ το κόστος λειτουργίας είναι μικρό (Αλεξοπούλου και Χρυσουλάκης, 1993). Πραγματοποιήθηκε με σκοπό την ανάλυση και την ταυτοποίηση του στρώματος του βερνικιού και του συνδετικού μέσου.

Τις τελευταίες δεκαετίες με την ανάπτυξη της φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform IR Spectrometry, FTIR), οι εφαρμογές της έχουν επεκταθεί σημαντικά καθώς περιοχές του φάσματος που ήταν πολύ δύσκολο να μελετηθούν με τα κοινά φασματο-φωτόμετρα IR, όπως η «far infrared»/ «άπω υπέρυθρου»: 200 έως 10 cm^{-1} πλέον μελετώνται. Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier είναι μια διαδικασία με την οποία αναλύεται μια πειραματικά λαμβανόμενη καμπύλη σε ένα άθροισμα τριγωνομετρικών σειρών ημιτόνων και συνημίτονων, οι οποίες καλούνται σειρές Fourier. Η μέθοδος βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος με συμβολομετρικές μετρήσεις από ένα όργανο που ονομάζεται ιντερφερόμετρο.

Η ATR-FTIR είναι μια τεχνική φασματοσκοπίας υπέρυθρων που αναφέρεται στη συντομογραφία των αγγλικών λέξεων "Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy". Η τεχνική ATR-FTIR χρησιμοποιείται για την ανάλυση δειγμάτων που είναι δύσκολα να διαβιβάσουν την ακτινοβολία υπέρυθρων, όπως απορροφητικά ή πολυμερή δείγματα. Επίσης, η τεχνική ATR-FTIR παρέχει μια μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής μεταξύ του δείγματος και του κρυστάλλου ATR, παρέχοντας έτσι μια ακριβέστερη ανάλυση της σύνθεσης και των χημικών συνδέσμων του δείγματος.

Πρόκειται για μια διάταξη που αποτελείται από μια πλάκα κατασκευασμένη από υλικό το οποίο δεν απορροφά την υπέρυθρη ακτινοβολία, όπως το KBr. Η πλάκα αυτή είναι έτσι κατασκευασμένη, ώστε να λειτουργεί σαν διαχωριστής δέσμης, ανακλώντας το 50% της ακτινοβολίας που προσπίπτει πάνω της. Οι δύο δέσμες που προκύπτουν, κατευθύνονται προς δύο κάτοπτρα, κάθετα μεταξύ τους, εκ των οποίων το ένα είναι κινητό. Τα κάτοπτρα επιστρέφουν τις δέσμες πίσω στην πλάκα-διαχωριστή, όπου αυτές συνενώνονται σε μία δέσμη φωτός, με κατεύθυνση το δείγμα και τέλος τον ανιχνευτή. Ανάλογα με τις αποστάσεις των κατόπτρων κάθε φορά, κατά την ένωση των δύο δεσμών παρατηρείται θετική ή αρνητική συμβολή και ο ανιχνευτής δέχεται ακτινοβολία εναλλασσόμενης έντασης.

Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής, που προσφέρει την δυνατότητα γρήγορης λήψης πολλαπλών φασμάτων, επεξεργάζεται και αποθηκεύει τα δεδομένα από τις εντάσεις απορροφήσεων σε διάφορες συχνότητες, και εκτελεί τους μετασχηματισμούς Fourier, από τους οποίους προκύπτει το τελικό φάσμα IR. Τα φάσματα αυτά έπειτα επεξεργάζονται, εξετάζονται οι αναγνωρίσιμες κορυφές και αναλύονται.

Πρόκειται για μία ταχύτατη μέθοδο με ικανότητα διαχωρισμού των φασματικών γραμμών, στην

περιοχή 4.000 έως 400 cm^{-1} , ίση περίπου με 4 cm^{-1} . Τα φάσματα FTIR είναι φάσματα υψηλής ποιότητας (Βαλαβανίδης, 2006). Στο παρόν έργο λήφθηκαν 3 φάσματα.

Προετοιμασία δείγματος

Η λήψη του δείγματος πραγματοποιήθηκε με δύο τρόπους:

Στον πρώτο τρόπο το δείγμα λήφθηκε με μπατονέτα εμποτισμένη σε διαλύτη (βλ. Εικόνα 2.9). Στη συνέχεια, το εμποτισμένο βαμβάκι με το διαλυτοποιημένο υλικό παρέμεινε σε ανοιχτό φιαλίδιο οσότου της πλήρους εξάτμισης του διαλύτη (~48 ώρες σε 25°C δωματίου). Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε στο παρόν έργο είναι η αιθανόλη.

Στον δεύτερο τρόπο λήφθηκε σε σκόνη έπειτα από προσεκτικό ξύσιμο της επιφάνειας με νυστέρι. Το μικροδείγμα στη συνέχεια αναμειχθηκε με σκόνη βρωμιούχου καλίου (KBr) και συμπιεστηκε με μεγάλη πίεση για να σχηματίσει διαφανή μικροπαστίλια ακτίνας 0,5-1,5.

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε είναι:

- Compact FT-IR Spectrometer Alpha II, Bruker (βλ. Εικόνα 2.8)

Χρησιμοποιήθηκαν 2 εξαρτήματα:

- α) Εξάρτημα διέλευσης της ακτινοβολίας για τις παστίλιες KBr όπου επιτρέπει την λήψη φασμάτων από 4000 έως 350 cm^{-1} ,
 - β) Εξάρτημα ενισχυμένης ολικής ανάκλασης (ATR) για τα δείγματα σε εμποτισμένο βαμβάκι.
- Specac Hydraulic Press 25 Tons για την παρασκευή παστίλιες KBr



Εικόνα 2.8 Εξοπλισμός και εφαρμογή FTIR



Εικόνα 2.9 Εφαρμογή δειγματοληψίας για την μέθοδο ATR-FTIR στην επιφάνεια της ζωγραφικής επιφάνειας με μπατονέτα εμποτισμένη σε αιθανόλη.

2.2.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) με στοιχειακή ανάλυση EDS

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης χρησιμοποιείται στο τομέα της έρευνας των έργων τέχνης ως ένα εργαλείο απεικόνισης για την λεπτομερή παρατήρηση και καταγραφή της αλληλουχίας των στρωμάτων κατασκευής που ονομάζεται στρωματογραφική δομή.

Οι στοιχειακές συστάσεις των υπό εξέταση κόκκων/ φάσεων προσδιορίστηκαν μέσω αναλύσεων EDS, με σκοπό την ανίχνευση των χρωστικών που χρησιμοποιήθηκαν στην ζωγραφική επιφάνεια, την κατανόηση της στρωματογραφίας και τέλος την εξέταση των γελών μετά τον καθαρισμό. Συγκεκριμένα οι γέλες καθώς είναι οργανικές ουσίες δεν είναι ανιχνεύσιμες στο SEM ,ενώ οι χρωστικές που προεξετάστηκαν στην εγκάρσια τομή ανιχνεύθηκαν ως ανόργανες. Με τον καθαρισμό μπορεί να προκύψει απομάκρυνση των χρωστικών αυτών με την διάσπαση του συνδετικού υλικού της ζωγραφικής, και επομένως με βάση το φαινόμενο αυτό προσδοκάται ο εντοπισμός στοιχείων προερχόμενων από τις χρωστικές του έργου.

Το SEM «χρησιμοποιεί μια εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας για να δημιουργήσει μια ποικιλία σημάτων στην επιφάνεια στερεών δειγμάτων», χωρίς να αγγίζει το έργο τέχνης και αναδεικνύει λεπτομέρειες που δεν φαίνονται με γυμνό μάτι (Swapp, 2017).

Με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, μεγεθύνουμε δείγματα έργων τέχνης έως και 40.000 φορές, ενώ υπάρχει δυνατότητα ακόμα μεγαλύτερης μεγέθυνσης. Μεταξύ άλλων εφαρμογών μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης υπάρχει η δυνατότητα της επιφανειακής εξέτασης δειγμάτων από μνημεία ή έργα τέχνης μετά την εφαρμογή διαφόρων εργασιών συντήρησης για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας ή των επιπτώσεών τους.

Χρησιμοποιείται επίσης για την καταγραφή του μεγέθους, του σχήματος και του χρώματος των κόκκων των χρωστικών καθώς και του τρόπου κατανομής τους μέσα στο χρωματικό στρώμα,

Ο τρόπος με τον οποίο λειτουργεί είναι ο εξής: χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με την οποία αλληλοεπιδρά. Η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται και εδω από ένα νήμα, και ένα σύστημα ανόδου καθόδου, όπου εφαρμόζεται υψηλή τάση, συνήθως της τάξης των 15-40 kV, για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων. Η δέσμη των ηλεκτρονίων αφού εστιαστεί από σύστημα συγκεντρωμένων φακών, επιδρά στο παρασκεύασμα, με αποτέλεσμα κάποια από τα ηλεκτρόνια να το διαπερνούν, κάποια να σκεδάζονται ή να άγονται, ενώ συγχρόνως προκαλείται η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων, ακτινών X και ηλεκτρονίων Auger.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, που προέρχονται από την επιφάνεια του παρασκευάσματος έχουν μικρή σχετικά ενέργεια που σχετίζεται με τη τοπογραφία του. Συλλέγονται και στέλνονται σαν ένα ηλεκτρονικό σήμα, μέσω ενός ενισχυτή εικόνας σε καθοδικό σωλήνα (CRT) όπου γίνεται και η παρατήρηση ή και η φωτογράφιση του δείγματος (Φασσέας, χ.χ.).

Προετοιμασία δείγματος

Για την παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αρχικά έγινε δειγματοληψία από την επιφάνεια του έργου. Λήφθηκαν πέντε δείγματα, διαστάσεων περίπου 1x2mm., έπειτα από παρατήρηση σε στερεοσκόπιο (SZ-6 PHOTO, Cambridge instruments), στα σημεία (βλ. Εικόνα 2.11) που υποδεικνύονται παρακάτω. Η επιλογή έγινε με βάση την συνεκτικότητα της επιφάνειας και προτιμήθηκαν περιοχές διαφορετικού χρώματος όπου προϋπήρχαν φθορές και ήταν εύκολη η απόσπαση τμήματος.

Μετά την επιλογή πραγματοποιήθηκε ο εγκιβωτισμός τους με το EPOfix kit που αποτελείται από ePOfix resin και ePOfix hardener με αναλογία 2: 8 σε καλούπια σιλικόνης. Ακολούθησε ο καθαρισμός τους με ακετόνη και η τριβή τους σε τροχό λείανσης (Planopol-V, Struers) με γυαλόχαρτα (waterproof, Struers) μεγεθών: #120, #500, #800, #1200, #2400 και με συνεχή παρατήρηση σε μικροσκόπιο "Olympus sz61" (βλ. Εικόνα 2.10), ώστε να αφαιρεθεί όση ρητίνη χρειάζεται για να αποκαλυφθεί το δείγμα.

Στη συνέχεια επικαλύφθηκαν με λεπτό στρώμα άνθρακα για βελτίωση της αγωγιμότητας, μέσω του θαλάμου επιγραφίτωσης Bal-Tec 3 CED030 carbon evaporator, σε 10-12 mbar. Αφού το δείγμα έχει προετοιμαστεί σωστά, τοποθετείται στην υποδοχή μέσα στο θάλαμο ρυθμιζόμενου κενού (Jeol jsm_6510LV) και εφόσον αντληθεί ο αέρας από τη στήλη, ένα «όπλο» ηλεκτρονίων εκπέμπει μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Αυτή η δέσμη ταξιδεύει προς τα κάτω μέσω μιας σειράς μαγνητικών φακών σχεδιασμένων να εστιάζουν τα ηλεκτρόνια σε ένα πολύ λεπτό σημείο. Στο κάτω άκρο της στήλης, ένα σύνολο πηνίων σάρωσης μετακινεί την εστιασμένη δέσμη εμπρός και πίσω κατά μήκος του δείγματος, σειρά προς σειρά. Καθώς η δέσμη ηλεκτρονίων επιδρά στο δείγμα, τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια χάνονται από την επιφάνειά του.

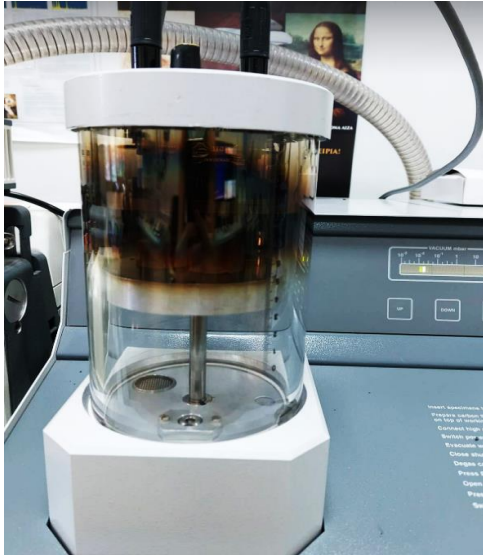
Ένα φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτινών X με χαρακτηριστικά x-act της Oxford που συνοδεύει τον θάλαμο, μετράει αυτά τα ηλεκτρόνια και στέλνει τα σήματα σε έναν ενισχυτή. Η τελική εικόνα δημιουργείται μέσω του λογισμικού του φασματόμετρου (Inca) από τον αριθμό των δευτερευόντων ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από κάθε σημείο του δείγματος και εμφανίζεται στην οθόνη. Δημιουργεί τις μεγεθυμένες εικόνες χρησιμοποιώντας ηλεκτρόνια αντί για κύματα φωτός. Οι εικόνες που δημιουργούνται χωρίς κύματα φωτός αποδίδονται ασπρόμαυρες (Orfescu, 2017).



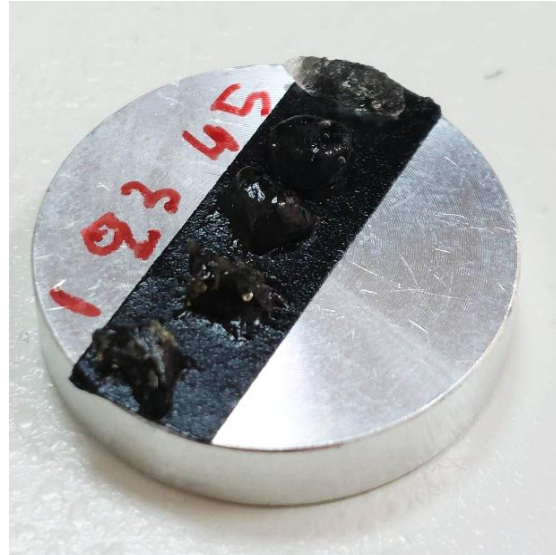
Εικόνα 2.11 Σημεία από όπου λήφθηκαν δείγματα για την παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Προετοιμασία δειγμάτων γελών :

Ποσότητα από τις γέλες, τοποθετήθηκε με την βοήθεια σπάτουλας πάνω σε ταινία άνθρακα διπλής όψεως, σε δειγματοφορέα από αλουμίνιο (βλ. Εικόνα 2.13). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον θάλαμο “Polaron range sputter coater” (βλ. εικόνα 2.12) για 15 λεπτά σε 10-11mb ώστε να γίνει η ξήρανση τους και να εξατμιστούν οι διαλύτες.



Εικόνα 2.12 Εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε κατά την προετοιμασία των δειγμάτων για την εξέταση τους στο SEM με στόχο να γίνουν αγώγιμα (Baltec -ced030 Carbon Evaporator)



Εικόνα 2.13 Τοποθέτηση των γελών στον δειγματοφορέα και η τοποθέτηση αντίστοιχου κωδικού(1-5) για την κάθε γέλη.

2.2.3 Τεστ Διαλυτότητας Feller

Σημαντικό ρόλο για τον έλεγχο της δραστηριότητας, του βάθους της επέμβασης αλλά και για τη δυνατότητα του αυτοπεριορισμού του συντηρητή, παίζει η εμπειρία του. Σημαντική είναι η επιδεξιότητά του, υποστηριζόμενη επιπλέον από τις επιστημονικές μεθόδους που έχει στη διάθεσή του, όπου του εξασφαλίζει την ελεγχόμενη διαδικασία του καθαρισμού (Stassinopoulos, 2006).

Μια γνωστή επιστημονική μέθοδος που συχνά ακολουθείται είναι αυτή που συνδυάζει το τρίγωνο του J. P. Teas με το τεστ που προτείνει ο R. Feller. Είναι γνωστό ότι στο τρίγωνο του J. P. Teas, οι οργανικοί διαλύτες τοποθετούνται σύμφωνα με τις ιδιότητές τους. Η ταξινόμησή τους στο τρίγωνο συνέβαλε σημαντικά στην κατανόηση των ιδιοτήτων και της συμπεριφορά τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η εφαρμογή του από τον R. Feller, για να δημιουργήσει ένα τεστ για τον εντοπισμό της περιοχής διαλυτότητας των συστατικών των βερνικιών, ορίζοντας τις συντεταγμένες της διαλυτότητάς τους (Torrasca, 1978). Για τις ανάγκες του χημικού καθαρισμού της ρητίνης συνεπώς μπορεί να βρεθεί και παρασκευαστεί ένα διάλυμα /μείγμα οργανικών διαλυτών, έτσι ώστε ο δείκτης διαλυτότητας του διαλύματος να αντιστοιχεί σε εκείνη την περιοχή διαλυτότητας.

Η ικανότητα ενός διαλύτη να διαλύσει ένα στρώμα, εξαρτάται κυρίως από την κατανομή των ελκτικών διαμοριακών δυνάμεων διπόλου-διπόλου ($\delta\mu$), δεσμού υδρογόνου ($\delta\eta$), δυνάμεις διασποράς ($\delta\delta$), στους δεσμούς των μορίων του που καθορίζουν και την πολικότητα του (Hansen,2007). Έτσι στους πολικούς διαλύτες επικρατούν οι δυνάμεις διπόλου ($\delta\mu$) και δεσμού υδρογόνου ($\delta\eta$), ενώ στους μη πολικούς διαλύτες επικρατούν οι δυνάμεις διασποράς ($\delta\delta$).

Εάν είναι γνωστοί οι παράμετροι διαλυτότητας ($\delta\eta$, $\delta\delta$ και $\delta\mu$) του διαλύτη μπορεί να γίνει πρόβλεψη των ουσιών που μπορεί να διαλύσει. Ο Teas (1968) συσχέτισε αυτές τις παραμέτρους μεταξύ τους αλλά και σαν αναλογία του 100 (f_h , f_d και f_p) και δημιούργησε το τρίγωνο διαλυτότητας όπου ο κάθε διαλύτης έχει μία συγκεκριμένη θέση ανάλογα με τις τρεις αυτές παραμέτρους (Πούρνου, 2014).

Πιο συγκεκριμένα :

- f_p : που σημαίνει διπολική συνεισφορά. Η συμβολή αυτών των διπολικών δυνάμεων παρουσιάζονται σε όλα τα μόρια, αλλά στα πολικά μόρια οι δυνάμεις είναι ισχυρότερες. Η πολικότητα ενός μορίου σχετίζεται με τη σύνθεση του ατόμου, τη γεωμετρία και το μέγεθός του.
- f_h : που σημαίνει συνεισφορά δεσμού υδρογόνου. Αυτός ο δεσμός είναι ισχυρός πολικής αλληλεπίδρασης και συμβαίνει σε μόρια όπου το ένα άτομο υδρογόνου συνδέεται με ένα άτομο με ισχυρή έλξη σε ηλεκτρόνια όπως το οξυγόνο, το άζωτο ή το φθόριο.
- f_d : που σημαίνει συνεισφορά δυνάμεων διασποράς. Αυτές οι δυνάμεις είναι τα μη πολικά υγρά, έχουν αδύναμη ενδομοριακή έλξη, δε παρουσιάζουν διπολικότητα και είναι μαγνήτες χωρίς πόλους. Παράδειγμα αυτών είναι οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες.

Το τεστ Feller λοιπόν είναι μία σειρά έντεκα διαλυμάτων (βλ. Εικόνα 2.14), που περιέχουν διαφορετικές αναλογίες οργανικών, με κάθε διάλυμα να έχει διαφορετικές παραμέτρους Teas (f_d, f_h, f_p).

Στην εφαρμογή επί του παρόντος έργου, ο διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του Test Feller ήταν : τολουόλιο, ακετόνη και κυκλοεξάνιο.

Feller's series of solvents having a steadily increasing polarity						
Solvent Number	Volume % Of			Teas Parameters		
	cyclohexane	Toluene	Acetone	F_d	F_p	F_h
1	100	-	-	94	2	4
2	75	25	-	91	3	6
3	50	50	-	87	5	8
4	25	75	-	83	6	11
5	-	100	-	80	7	13
6	-	87.5	12.5	76	10	14
7	-	75	25	72	13	15
8	-	62.5	37.5	68	16	16
9	-	50	50	63	20	17
10	-	25	75	55	26	19
11	-	-	100	47	32	21

Εικόνα 2.14 Σύσταση σειράς διαλυμάτων Feller και οι παράμετροι διαλυτότητας. (Τα δεδομένα λήφθηκαν από τους Feller R.L και Cathrine W. Baillie, 1972 σελ. 72 και η εικόνα από σημειώσεις του μαθήματος Συντήρησης Ζωγραφικών Έργων σε Υφασμα, 2022

Εφαρμογή Τεστ διαλυτότητας Feller

Με σκοπό την εφαρμογή του, έγιναν τεστ διαλυτότητας «spot tests» για κάθε διάλυμα, ξεκινώντας από το πρώτο όπου αποτελείται από 100% κυκλοεξάνιο με χρήση μπατονέτας σε συγκεκριμένα σημεία του πίνακα, με καλή συνεκτικότητα του ζωγραφικού στρώματος και εμφανή ποσότητα βερνικιού. Οι δοκιμές έγιναν σε επιφάνεια 1x1 cm και πραγματοποιήθηκαν για κάθε διάλυμα ωσότου να υπάρξει ενεργοποίηση του βερνικιού.

2.3 Μεθοδολογία Συντήρησης Καθαρισμού της ρητίνης

Όπως προαναφέρθηκε, οι συντηρητές χρησιμοποιούν παραδοσιακά οργανικούς διαλύτες σε ρευστή μορφή και μπατονέτες για την αφαίρεση του βερνικιού ή επιζωγραφίσεων από την επιφάνεια των ζωγραφικών έργων.

Υπάρχουν τρεις παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψιν κατά την αφαίρεση του βερνικιού:

- Η μηχανική δράση: η φυσική κύλιση ή τρίψιμο της μπατονέτας στην επιφάνεια.
- Ο χρόνος: το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την αφαίρεση του βερνικιού και ο χρόνος εξάτμισης των διαλυτών από την επιφάνεια.
- Η δράση διαλύτη: σχετίζεται με την αλληλεπίδραση διαλύτη-διαλυμένης ουσίας και τις φυσικοχημικές αλλαγές που γίνονται όπως : διάχυση, εξάτμιση, τριχοειδής δράση, κατακράτηση, μαλάκωμα, διόγκωση, διάλυση, έκλυση.

Η δράση του διαλύτη είναι η πιο σημαντική και καθοριστική από τις παραπάνω παραμέτρους. Πιο αναλυτικά, η διάχυση του διαλύτη μεταξύ των κενών των πολυμερών αλυσίδων της ρητίνης, επηρεάζει την ζωγραφική επιφάνεια με την οποία έρχεται σε επαφή, συνεπώς πρέπει να επιλέγονται διαλύτες που αλληλοεπιδρούν πιο γρήγορα με τα υλικά του βερνικιού, από το υποκείμενο στρώμα της ζωγραφικής.

Η εξάτμιση και η κατακράτηση του διαλύτη, ανάλογα με τον τύπο του και η παραμονή ορισμένου χρονικού ορίου στην υποκείμενη ζωγραφική επιφάνεια, μπορεί να προκαλέσει διόγκωση του χρώματος και να το ευαισθητοποιήσει. Αυτό επηρεάζεται από το πάχος του βερνικιού, τον τρόπο εφαρμογής του διαλύτη, από τον χρόνο εφαρμογής, αλλά και τις περιβαλλοντικές συνθήκες.

Η τριχοειδής διείδυση ενός διαλύτη στο ζωγραφικό στρώμα μπορεί να οδηγήσει στον αποχρωματισμό και στην διόγκωση του στρώματος. Συνεπώς στα έργα με έντονο κρακελάρισμα πρέπει να εφαρμόζεται με ιδιαίτερη προσοχή. Η διαλυτοποίηση του στρώματος του βερνικιού είναι επιθυμητό, όχι όμως του συνδετικού μέσου του χρώματος, διότι ο διαλύτης μπορεί να οδηγήσει στην ευπάθεια των χρωμάτων κατά τον καθαρισμό ή στην απώλεια χρωστικής ουσίας ως αποτέλεσμα της μηχανικής δράσης από την επαφή με την μπατονέτα.

Η διάγκωση του βερνικιού ή του στρώματος της ζωγραφικής μπορεί να αυξηθεί σε διάσταση, καθώς ο διαλύτης εισέρχεται και διεισδύει στο βερνίκι με αποτέλεσμα τη διαστολή του υλικού. Η διάγκωση θα έχει ως αποτέλεσμα μια διαφορετική «αίσθηση» της επιφάνεια κατά τη μηχανική δράση και θα προκαλέσει την επιθυμητή αφαίρεση του βερνικιού (Bug, 2022).

Συμπερασματικά η δοκιμή για την αφαίρεση βερνικιού πρέπει πάντα να ξεκινά με τη λιγότερο επεμβατική τεχνική. Η δοκιμή πολλών τεχνικών θα διασφαλίσει την επιλογή της πιο αποτελεσματικής μεθόδου, εκείνης δηλαδή όπου ο διαλύτης αφαιρεί το βερνίκι με ασφάλεια ως προς το ζωγραφικό στρώμα, στο μικρότερο χρονικό διάστημα και με την λιγότερη μηχανική δράση.

Για την επιλογή των διαλυτών που θα χρησιμοποιηθούν στις συνθέσεις βλ. 2.5) με τις γέλες βάση βιβλιογραφίας, πρέπει να εξεταστούν και οι παρακάτω παράγοντες :

- Τοξικότητα (Health and Safety),
- Σημείο ανάφλεξης,
- Πτητικότητα- Σημείο βρασμού,
- Ολική αφαίρεση υπολειμμάτων του διαλύτη,
- Δυνατότητα μίξης διαλυτών από διαφορετικές κατηγορίες.

Αναλυτικότερα :

Τοξικότητα

Η έκθεση σε μια ουσία μπορεί να αποβεί βλαπτική προς τον συντηρητή. Στην Ευρώπη αυτή ονομάζεται OEL και εκφράζει την οριακή συγκέντρωση της ουσίας στα πλαίσια της οποίας είναι επιτρεπτή η έκθεση των εργαζομένων κατά την διάρκεια 8 εργασιακών ορών ημερησίως. Μετράτε σε mg της ουσίας ανά m³ αέρα ή σε ppm (Δαϊκού και Δόντας, 2019, 12). Όσο μικρότερη είναι η τιμή αυτή τόσο πιο τοξική είναι η ουσία. Δηλαδή η τοξικότητα μεταξύ 100 και 1.000 θεωρείται χαμηλή ενώ πάνω από 1.000 μη τοξική. Επιπλέον υπάρχει ο τύπος που εκφράζει την επικινδυνότητα ενός διαλύτη: Risk= evaporation rate (nBuAc)*100/ exposure limit (ppm) (Umney and Rivers, 2003).

Σημείο Ανάφλεξης

Το σημείο ανάφλεξης, αποτελεί την θερμοκρασία πάνω από την οποία μια μίξη των ατμών του διαλύτη σε συνδυασμό με τον αέρα μπορεί να πυροδοτηθεί από μια φλόγα ή μια σπίθα. Στην περίπτωση που η τιμή αυτή είναι μικρότερη από την θερμοκρασία δωματίου θα πρέπει κανείς να είναι εξαιρετικά προσεκτικός και επιμελής όσον αφορά τα μέτρα προστασίας που θα λάβει (Torras, 2005, 53). Σημαντικό επίσης είναι η προσοχή στην ανάμειξη διαλυτών που μπορεί να κάνουν ένα διάλυμα ιδιαίτερα εύφλεκτο. Για παράδειγμα η ανάμειξη ουσιών όπως υδρογονάνθρακες με χλώριο μαζί με κετόνες δεν συνίσταται, καθώς η ανάμειξη δημιουργεί ιδιαίτερα εύφλεκτο διάλυμα που έχει ρίσκο επικινδυνότητας (Umney and Rivers, 2003, 510).

Πτητικότητα –Σημείο βρασμού

Κατά την διαδικασία καθαρισμού ενός ζωγραφικού έργου, εάν το διάλυμα που εφαρμόζεται, εξάτμιζεται σε σύντομο χρονικό διάστημα δεν θα είναι εύκολο να μαλακώσει επαρκώς η επιφάνεια του οξειδωμένου βερνικιού που πρέπει να αφαιρεθεί, πριν την πλήρη εξάτμιση του διαλύματος.

Αντίθετα, εάν η εξάτμιση πραγματοποιείται πολύ αργά, το διάλυμα μπορεί να παραμείνει για πολύ ώρα σε επαφή με την αυθεντική και διατηρητέα επιφάνεια με άμεση συνέπεια να την μαλακώσει.

Σε μια τέτοια εκδοχή, το ζωγραφικό στρώμα είναι εξαιρετικά ευάλωτο και επιρρεπές στην δημιουργία φθορών ακόμα και με ελάχιστη μηχανική καταπόνηση. Οι διαλύτες που παρουσιάζουν τάση ατμών ανάμεσα στα 2 και 5 mm Hg σε θερμοκρασία δωματίου είναι κατάλληλοι για επεμβάσεις συντήρησης όπως η προαναφερόμενη. Στην περίπτωση που η τιμή αυτή δεν είναι γνωστή για τον διαλύτη που εξετάζεται, το σημείο βρασμού μπορεί να αποτελέσει μια εναλλακτική ένδειξη για την καταλληλότητα του τελευταίου.

Πιο συγκεκριμένα οι υδρογονάνθρακες με σημείο βρασμού ανάμεσα στους 130° C και 170° C τείνουν να ανταποκρίνονται καλύτερα στις απαιτήσεις των εργασιών συντήρησης. Στις περιπτώσεις πολικών διαλυτών αυτό μπορεί και να μειωθεί καθώς η τάση ατμών μειώνεται με την θερμοκρασία (Torraca, 2005, 52).

Δυνατότητα μίξης διαλυτών από διαφορετικές κατηγορίες

Είναι εφικτό να γίνει ανάμειξη των διαλυτών (πολικών και μη πολικών) τόσο για την δημιουργία διαλυμάτων καθαρισμού όσο και για την δημιουργία γελών καθαρισμού. Ωστόσο, στην περίπτωση των γελών οι διαλύτες πρέπει να είναι σε μετρημένες ποσότητες, καθώς η παραπάνω ποσότητα μη πολικού διαλύτη μπορεί να προκαλέσει κατάρρευση της γέλης (Umney and Rivers,2003,557).

Ολική αφαίρεση υπολειμμάτων διαλυτών

Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι έπειτα από την αφαίρεση του βερνικιού από την ζωγραφική επιφάνεια, είναι σημαντικό να μεσολαβήσει αρκετός χρόνος ώστε όλοι οι διαλύτες να έχουν πλήρως εξάτμιστεί πριν προχωρήσει το επόμενο στάδιο της οποιασδήποτε επέμβασης συντήρησης. Διάφορες μέθοδοι εφαρμογής των διαλυτών έχουν δείξει διαφορετικές ιδιότητες διάχυσης και εξάτμισης στην ζωγραφική επιφάνεια.

Στον παρακάτω Πίνακα 6 συγκεντρώθηκαν κριτήρια επιλογής των διαλυτών που επιλέχθηκαν βάση βιβλιογραφίας (βλ. 2.4.1) και εφαρμόστηκαν στο έργο συγκριτικά με τα επιτρεπτά όρια για την εφαρμογή τους στο έργο.

ΔΙΑΛΥΤΕΣ	ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΔΙΑΛΥΤΩΝ				
	Τοξικότητα (WEL,σε ppm)	Σημείο ανάφλεξης	Σημείο βρασμού	Πτητικότητα (kPa)	Δυνατό- τητα μίξης των διαλυ- τών
Αποδεκτά όρια	100<x<1000	x< 37°C	78<x<170°C	0,4-1,5	ναι
Αιθανόλη	1000	12°C	78°C	0,79	
ισοπροπανόλη	400	12°C	82°C	0,79	

Με βάση τον παραπάνω Πίνακα διακρίνεται πως η αιθανόλη και η ισοπροπανόλη είναι εντός των προαναφερθέντων κριτηρίων, δηλαδή κατάλληλοι διαλύτες για εφαρμογή στην επιφάνεια του έργου. Συνεπώς πραγματοποιήθηκαν “spot tests” για την επιβεβαίωση αυτών, στα πλαίσια του καθαρισμού.

2.4 Γέλες που χρησιμοποιήθηκαν στο παρόν έργο

Στην παρούσα πτυχιακή με σκοπό την εφαρμογής της μεθόδου αυτής για τον καθαρισμό της οξειδωμένης ρητίνης, γίνεται παρασκευή γελών βάση βιβλιογραφίας (βλ.2.5) με κύρια υλικά το Carborol 954 με Ethomeen C-25, το άγαρ- άγαρ και η μεθυλοκυτταρίνη που εφαρμόζονται σε συγκεκριμένα σημεία στην επιφάνεια του έργου, όπου διακρίνεται επαρκή ποσότητα βερνικιού. Οι γέλες που χρησιμοποιήθηκαν ανήκουν στην κατηγορία «hydrogels», σύμφωνα με τον P.Baglioni ή στα «aqueous methods-gels», σύμφωνα με τον R. Wolbers καθώς κύριος παράγοντας για την δημιουργία τους αποτελεί το νερό.

Η αποτελεσματικότητα της εφαρμογής των συστημάτων αυτών βασίζεται στην αναγνώριση και κατανόηση των στρωμάτων και των υλικών της κάθε περίπτωσης, σε αυτά που χρήζουν αφαίρεση και σε εκείνα που πρέπει να παραμείνουν. Για να γίνει αρχικά η διαδικασία αναγνώρισης γίνεται εξέταση στο ορατό φως και στο υπεριώδες φως με καταστρεπτικές και μη καταστρεπτικές φυσικοχημικές μεθόδους ανάλυσης.

Έπειτα γίνεται ανάλυση των καθαρισμένων επιφανειών και των χρησιμοποιημένων γελών με χρήση φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier και φωτογράφιση ορατού φθορισμού που προκαλείται από υπεριώδη ακτινοβολία, διακρίνονται τα υπολείμματα των ρύπων αλλά και η σχετική δράση των διαλυτών μέσω των γελών. Επιπλέον με την εφαρμογή της μεθόδου της χρωματομετρίας και

της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας πριν και μετά την εφαρμογή των γελών στα οριοθετημένα σημεία, διακρίνεται η δράση αλλά και η χρωματική μεταβολή της επιφάνειας.

Carbopol 954 και Ethomeen C-25

Το Carbopol® είναι το εμπορικό σήμα για πολυμερή που βασίζονται σε ακρυλικό οξύ που κατασκευάζεται από την Lubrizol (πρώην B. F. Goodrich Company). Είναι μία λευκή, εξαιρετικά υγροσκοπική σκόνη και επομένως πρέπει να φυλάσσεται σε σφραγισμένα δοχεία. Έχει χρησιμοποιηθεί στα καλλυντικά και τα φαρμακευτικά προϊόντα βιομηχανίες για περισσότερα από 30 χρόνια. Διακρίνεται σε διαφορετικές ποιότητες, π.χ.: Carbopol® EZ-2, Carbopol® 980, 954, 934, 943, 984 κ.λπ.. Οι αριθμοί αναφέρονται στην τιμή του μοριακού βάρους και σε συγκεκριμένα συστατικά του πολυμερούς που σημαίνει ότι όσο υψηλότερη είναι η τιμή δηλαδή η υδρόφιλη λιπόφιλη ισορροπία (HLB), τόσο μεγαλύτερη είναι η αλυσίδα του πολυμερούς και τόσο πιο παχύρρευστη η γέλη (Burg et al., 2022).

Χημικά είναι ένα πολυακρυλικό οξύ το οποίο χρησιμοποιείται ως παράγοντας για την πήκτωση των gels (Wolbers, 2000). Το φαινόμενο της πήξης εμφανίζεται όταν το πολυμερές του πολυακρυλικού οξέος, ζετυλίγεται με σκοπό τον σχηματισμό ενός σταθερού δικτύου έπειτα από την προσθήκη αλκαλίου και μικρής ποσότητα νερού. Με την παρουσία του νερού, ο οποίος είναι ένας «εξουδετερωτικός» παράγοντας που οδηγεί στον σχηματισμό ιόντων COO⁻ κατά μήκος του πολυακρυλικού οξέος που ενώνονται στην προστιθέμενη βάση μέσω ιοντικού ή άλατος τύπου ενώσεων. Το Carbopol έπειτα λόγω της ηλεκτροστατικής απόθησης, σχηματίζει την παχύρρευστη γέλη. Στις αντιδραστικές θέσεις του καρβοξυλικού οξέος σχηματίζονται δευτερογενείς δεσμοί με κάποιους διαλύτες. Στη συνέχεια αποκρουστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αρνητικά φορτισμένων ομάδων, προκαλούν το «ξεδίπλωμα» του πολυμερούς που επιτρέπει τον σχηματισμό τρισδιάστατων μητρών πολυμερών από την διαπλοκή των αλυσίδων και τον σχηματισμό γέλης με υψηλό ιξώδες. Η απομάκρυνση των πρωτονίων στους οργανικούς διαλύτες επιτυγχάνεται με την χρήση ενός μη -ιονικού επιφανειοδραστικού (surfactant) όπως είναι τα Ethomeen C12, C25 τα οποία χαρακτηρίζονται από ασθενώς βασικές ιδιότητες. Και τα δύο έχουν μια μακρά αλκυλική αλυσίδα και σχηματίζουν άλατα με καρβοξυλομάδες του πολυακρυλικού οξέος στις αλυσίδες (Umney and Rivers, 2003, 683).

Ποικιλία βάσεων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξουδετέρωση του Carbopol, συμπεριλαμβανομένης της τριαιθανολαμίνης, αμμωνίας και υδροξείδιο του νατρίου.

Η δημιουργία γέλης για ένα μείγμα διαλυτών εξαρτάται από την αμίνη, που χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση του Carbopol και την πολικότητα του μείγματος των διαλυτών. Υπάρχουν δύο μορφές Ethomeen® που λειτουργούν ελαφρώς διαφορετικά μέσα στο σύστημα. Η C12 η οποία χρησιμοποιείται για μη πολικά συστήματα και η C25 που χρησιμοποιείται για πολικά συστήματα (Burg et al., 2022).

Τυπικά τα Ethomeen C12 και C25 που είναι αιθοξυλικές τριτοταγείς αμίνες, χρησιμοποιούνται ως μέσο εξουδετέρωσης του Carbopol και ως τασιενεργό μέσο στην γέλη. Οι αμίνες επίσης είναι επιφανειοδραστικά (surfactants). Οι διαφορές στον υδρόφοβο και υδρόφιλο χαρακτήρα τους, καθορίζουν την πολικότητα του συνδυασμού Carbopol και αμίνης.

Εάν η πολικότητα του παραπάνω συνδυασμού είναι συμβατή με εκείνη του μίγματος διαλυτών, το πολυμερές Carborol, μαζί με τις εξουδετερωτικές αμίνες του, μπορεί να προσδώσει ένα τρισδιάστατο πλαίσιο για να συγκρατήσει τους διαλύτες σε ένα πήκτωμα (gel). Ωστόσο, εάν οι πολικότητες είναι ασυμβίβαστες, η γέλη καταρρέει (Stavroudis and Doherty, 2007).

Άγαρ-Άγαρ

Το άγαρ, είναι μία άκαμπτη γέλη πολυσακχαρίτη και μπορεί επίσης να κατηγοριοποιηθεί σύμφωνα με την Lee Scott στις υδροκολλοειδείς αντιστρέψιμες γέλες (reversible hydrocolloid gels). Χρησιμοποιείται αυστηρά ως υδατικό πήκτωμα και ως υλικό για την απομάκρυνση των επιφανειακών σωματιδίων και των υδατοδιαλυτών ρύπων. Το άγαρ είναι εύκολα διαλυτό σε ζεστό νερό, σταθερό τόσο σε αλκαλικές όσο και σε όξινες συνθήκες, πριν από την προσθήκη άλλων υλικών και είναι ένα ασφαλές, μη τοξικό και φιλικό προς το περιβάλλον υλικό. Ο ρυθμός διάχυσης αυτών των υλικών, μπορεί να προσαρμοστεί στην επεξεργασία ρυθμίζοντας τη συγκέντρωση του διαλύματος (Scott, 2012).

Σε μοριακό επίπεδο, το άγαρ αποτελείται από δύο πολυσακχαρίτες: την αγαρόζη, η οποία αποτελεί περίπου το 70% του μείγματος και έχει τη μεγαλύτερη τάση σχηματισμού γέλης, και την αγαροπηκτίνη. Η γέλη δρα σαν μοριακό σφουγγάρι, σχηματίζοντας πόρους μέσα στο δίκτυο του. Τα μεγέθη αυτών είναι της τάξης των 50-200 νανόμετρων, που έχει ως αποτέλεσμα ο καθαρισμός να είναι εξαιρετικά ομοιόμορφος (Skelton et al., 2016).

Το μέγεθος των πόρων μιας γέλης άγαρ σχετίζεται άμεσα με τη συγκέντρωση της αγαρόζης στη φάση της διασποράς. Έτσι, αλλάζοντας τη συγκέντρωση, είναι δυνατός ο χειρισμός του ιξώδους, της απορρόφησης και της διασποράς όπως απαιτείται από μια δεδομένη επεξεργασία ή πείραμα (Scott, 2012).

Το μέσο μέγεθος πόρων για ένα παρασκευασμένο πήκτωμα μεταξύ 2-7% (w/v) είναι τυπικά μεταξύ 100 και 300 nm (Scott, 2012). Ο δυνατός βαθμός απορρόφησης για μια δεδομένη διαλυμένη ουσία επηρεάζεται τόσο από τη συγκέντρωση της γέλης άγαρ όσο και από το μέγεθος των σωματιδίων της διαλυμένης ουσίας.

Οι μελέτες διάχυσης πραγματοποιήθηκαν από τους Anzani et al., (2010) σε γέλες άγαρ που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας μόνο νερό. Βρέθηκε ότι μια συγκέντρωση περίπου 3-4% είναι ιδανική, αλλά για υλικά υψηλής ευαισθησίας, συνιστάται υψηλότερη μερικές φορές έως και 8%, η οποία μπορεί εύκολα να αναμειχθεί (Anzani et al., 2010).

Μεθυλοκυτταρίνη (CMC)

Η μεθυλοκυτταρίνη και η υδροξυπροπυλοκυτταρίνη είναι ημισυνθετικά παράγωγα κυτταρίνης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολύ αποτελεσματικά στην αφαίρεση παλαιωμένων βερνικιών φυσικής ρητίνης. Μπορούν επίσης να διαλυθούν στο νερό και άλλους πολικούς διαλύτες (όπως η αιθανόλη και η ισοπροπανόλη). Λειτουργούν ως πηκτικά σώματα σχηματίζοντας παχύρρευστα διαλύματα ή αλλιώς γέλες. Δεν έχουν ωστόσο ενεργό ρόλο στη διαδικασία του καθαρισμού (Burg et al., 2022).

Γέλες με βάση κυτταρινικά προϊόντα, έχουν χρησιμοποιηθεί ως πηκτικά σώματα για την αφαίρεση λεκέδων και ρύπων από την επιφάνεια και το υπόστρωμα των αντικειμένων. Η πληθώρα των κυτταρινικών προϊόντων περιλαμβάνει μεθυλοπηκτωματώδη συστήματα: Early Theory and Application 7 cellulose (Goldberg 1989), αιθυλοκυτταρίνη (Heydenreich 1994), υδροξυμεθυλοκυτταρίνη, καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη νατρίου (Sumigá 1990) και καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη. Αυτά τα σκευάσματα έχουν δείξει μεγάλη ευελιξία στον καθαρισμό οργανικών, ανόργανων και σύνθετων αντικειμένων (Carretti et al., 2008).

Η μεθυλοκυτταρίνη είναι μη ιοντική, υδατοδιαλυτή (κάτω από 90 °C) και παράγει παχύρρευστη γέλη σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Χρησιμοποιείται σε ορισμένα εμπορικά προϊόντα επειδή συγκρατεί τους ρύπους και αποτρέπει την εναπόθεση τους στην επιφάνεια (Umney and Rivers, 2003, 554).

Έχει προταθεί ότι αυξάνοντας το ιξώδες της γέλης, μειώνεται σημαντικά η εναπόθεση των υπολειμμάτων του τασιενεργού και του απορρυπαντικού αν αυτά περιλαμβάνονται σε μία γέλη, επομένως θα πρέπει το ιξώδες να είναι όσο πιο υψηλό γίνεται. Για προϊόντα που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση, οι χαμηλές συγκεντρώσεις είναι απαραίτητες ώστε να δημιουργηθεί υψηλό ιξώδες. Υπάρχουν διάφορες ενώσεις με βάση την κυτταρίνη, συμπεριλαμβανομένης της μεθυλοκυτταρίνης (Tylose®), της υδροξυπροπυλοκυτταρίνης (Klucel®) και της καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης (CMC), που χρησιμοποιούνται στην συντήρηση.

Αυτές οι ενώσεις είναι διαλυτές σε κρύο νερό και σχηματίζουν διαλύματα με μεγάλο εύρος ιξώδους. Αυτά τα διαλύματα δείχνουν εύλογη σταθερότητα ιξώδους στην περιοχή pH 3–11. Η καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη αποτελεί εξαίρεση επειδή έχει ιοντικό χαρακτήρα (το άλας νατρίου των ασθενώς όξινων ομάδων). Το ιξώδες του διαλύματος του CMC αυξάνεται κάτω από το pH 4 (Giraud et al., 2021).

Διαλύτες όπως η αιθανόλη και η ακετόνη μπορούν να προστεθούν σε προπαρασκευασμένη γέλη νερού με βάση μια μεθυλοκυτταρίνη χαμηλής υποκατάστασης. Τα πηκτώματα καθαρής αιθανόλης και ακετόνης θα απαιτήσουν μεθυλοκυτταρίνη με υψηλή υποκατάσταση (Umney and Rivers, 2003, 555).

2.4.1 Δημιουργία των πειραματικών συνθέσεων

Με βάση την βιβλιογραφία Wolbers R., 2000. Cleaning Painting Surface: Aqueous Methods. London: Archetype Pub. Ltp. σελ 121, δημιουργήθηκε η παρακάτω έτοιμη σύνθεση με Carbopol 954. G2: Carbopol 954 2g + Ethomeen c-25 20ml + ισοπροπανόλη 100ml + H₂O 15ml--→**74% ισοπροπανόλη.**

Δημιουργήθηκαν επιπλέον:

α) μία πειραματική σύνθεση παρόμοιας σύστασης αλλά με διαφορετικό διαλύτη την αιθανόλη:

G1: Carbopol 954 1g + Ethomeen C-25 10ml + αιθανόλη 50ml + H₂O 7,5ml----→**74% αιθανόλη.**

β) μία πειραματική σύνθεση παρόμοια με την αρχική με παραπάνω ποσότητα διαλύτη :

G3: Carbopol 954 1g + Ethomeen C-25 12,5ml + ισοπροπανόλη 50ml + H₂O 3ml→**77% ισοπροπανόλη.**

Για την γέλη με μεθυλοκυτταρίνη έγινε παραγωγή των παρακάτω μειγμάτων, με βάση το άρθρο Varnish Removal Paintings Conservation από τους (Burg et al., 2022) οι οποίοι αναφέρουν πως η μεθυλοκυτταρίνη σχηματίζει γέλη καλής απόδοσης με αιθανόλη και ισοπροπανόλη και πως αφού διογκώνεται καλά με αλκοόλες, μπορεί να χρησιμοποιηθεί πολύ αποτελεσματικά στην αφαίρεση παλαιωμένων βερνικιών φυσικής ρητίνης. Επομένως παρατηρείται ότι διογκώνεται καλά στο νερό, αλλά και στην αιθανόλη και την ισοπροπανόλη (Burg et al, 2022).

Έτσι δημιουργήθηκαν οι δύο πειραματικές συνθέσεις με τους δύο διαλύτες σε ίση ποσότητα σε κάθε γέλη ως εξής :

G4: 10% CMC+ αιθανόλη 25ml + H2O 25ml → 50% αιθανόλη,

G5: 1:1 CMC + ισοπροπανόλη + H2O 25ml → 50% ισοπροπανόλη.


Για την γέλη με άγαρ δημιουργήθηκαν τα παρακάτω μείγματα με βάση το άρθρο Varnish Removal Paintings Conservation από τους Burg et al. (2022) οι οποίοι αναφέρουν πως οι γέλες με άγαρ παρουσιάζουν υψηλή αντοχή ακόμη και σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 6%, με την αιθανόλη να είναι ένας διαλύτης που χρησιμοποιείται στην παρασκευή τους. Ακόμα στο άρθρο της Cindy Lee Scott “The use of agar as a solvent gel in objects conservation” αναφέρεται πως η προσθήκη αιθανόλης επιφέρει πολύ καλά αποτελέσματα όσον αφορά τον καθαρισμό. Έτσι δημιουργήθηκαν δύο πειραματικές συνθέσεις με την δεύτερη, με διπλάσια ποσότητα διαλύτη.







G6: άγαρ 2g + αιθανόλη 4ml + H2O 50ml → 7% αιθανόλη,

G7: άγαρ 2g + αιθανόλη 8ml + H2O 50ml → 14% αιθανόλη.

Στον παρακάτω Πίνακα 7 συγκεντρώθηκαν όλες οι παρασκευές με τις γέλες που εξετάστηκαν.

Πίνακας 6 : Συγκεντρωτικός Πίνακας Παρασκευών

Κωδικός γελών	Υλικά	Διαλύτης	Ποσοστό διαλύτη	
G1	Carbopol 954+Ethomeen C-25	Αιθανόλη	74%	

G2	Carbopol 954+Ethomeen C-25	Ισοπροπανόλη	74%	
G3	Carbopol 954+Ethomeen C-25	Ισοπροπανόλη	77%	
G4	CMC	Αιθανόλη	50%	
G5	CMC	Ισοπροπανόλη	50%	
G6	Άγαρ	Αιθανόλη	7%	
G7	Άγαρ	Αιθανόλη	14%	

2.4.2 Παρασκευή γελών

Η παρασκευή των γελών πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο της σχολής υπό την παρακολούθηση του επιβλέποντα.

Εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε :

- γυάλινη ράβδος ανάδευσης
- γυάλινα βαζάκια αποθηκευτικά
- ταινία μέτρησης του pH (pH-indicator strips pH 0 - 14 Universal indicator)

Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν :

- Άγαρ σε σκόνη
- Μεθυλοκυτταρίνη σε σκόνη
- Carbopol 954 και Ethomeen C-25

Carbopol 954 με Ethomeen C-25

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι παρασκευής της γέλης. Στην συγκεκριμένη εργασία ακολουθήθηκε ο παρακάτω: Αρχικά έγινε προσμέτρηση των διαλυτών και του νερού και συνδυάστηκαν μαζί σε ένα μείγμα σε γυάλινο βαζάκι. Κατόπιν το Carbopol 954 και ο παράγοντας εξουδετέρωσης Ethomeen C-25 αναμίχθηκαν με γυάλινη ράβδο μέχρι να σχηματιστεί μία λεία πάστα. Τέλος το μείγμα διαλυτών προστέθηκε αργά στην πάστα με συνεχή ανάδευση ώστε να δημιουργηθεί ένα ομοιογενές αποτέλεσμα.

Η γέλη (καθώς περιέχει μικρή ποσότητα νερού) μπορεί να καταρρεύσει αν η τιμή του pH πέσει πολύ χαμηλά. Για αυτό τον λόγο η τιμή ελέγχθηκε (pH:7) με πεχαμετρική ταινία (pH-indicator strips pH 0 - 14 Universal indicator).

Μεθυλοκυτταρίνη

Η γέλη έγινε με προσμέτρηση των διαλυτών και του νερού όπου συνδυάστηκαν μαζί σε ένα μείγμα σε γυάλινο βαζάκι . Έπειτα ακολούθησε η πρόσθεση της σκόνης ενώ παράλληλη ήταν η συνεχής ανάδευση του διαλύματος με γυάλινη ράβδο. Η ανάδευση συνεχίστηκε για περίπου τριάντα λεπτά κατά την οποία στο μείγμα σχηματίστηκαν σβόλοι, όμως εξαλείφθηκαν με το συνεχές ανακάτεμα του διαλύματος και σταδιακά έγινε πιο παχύρρευστο. Το pH της μεθυλοκυτταρίνης είναι ανεκτικό και σταθερό μεταξύ pH 3 και 11, αν και η γέλη θα χρειαστεί πολύ περισσότερο χρόνο για να σχηματιστεί σε συνδυασμό με όξινα διαλύματα. Έτσι τοποθετήθηκε για μία ώρα στο ψυγείο ώστε να σταθεροποιηθεί.

Άγαρ-Άγαρ

Για την παρασκευή της γέλης με άγαρ αναμειγνύθηκαν οι μετρημένες ποσότητες σκόνης άγαρ και κρύου νερού σε ποτήρι ζέσεως των 100ml με γυάλινη ράβδο. Το μείγμα στη συνέχεια θερμάνθηκε σε θερμοκρασία άνω των 85°C σε φούρνο μικροκυμάτων και διασφαλίστηκε ότι το διάλυμα έχει αναμειχθεί καλά πριν, κατά τη διάρκεια και μετά τη διαδικασία θέρμανσης. Μετά τη θέρμανση, η μετρημένη ποσότητα διαλύτη, προστέθηκε στο διάλυμα με το άγαρ και αναδεύτηκε ωστόσο το μείγμα γίνει ομοιογενές. Η πρόσθεση του διαλύτη σε αυτή την περίπτωση ακολούθησε μετά την κύρια βάση της γέλης, διότι δεδομένης της εύφλεκτης φύσης των διαλυτών που χρησιμοποιούνται, ο διαλύτης θα πρέπει να προστίθεται μετά τη θέρμανση (Scott, 2012).

2.4.3 Εφαρμογή γελών

Οι γέλες εφαρμόστηκαν με την βοήθεια πινέλου και σπάτουλας στο επιθυμητό μέγεθος και προσεκτικά στα επιθυμητά σημεία (βλ Εικόνα 2.15). Ακολούθησε η αφαίρεση τους με την βοήθεια του πινέλου και ο καθαρισμός της επιφάνειας. Η προτεινόμενη μέθοδος καθαρισμού των υπολειμμάτων μίας γέλης διαλυτών είναι ο στεγνός καθαρισμός με χρήση μπατονέτας και στη συνέχεια ο καθαρισμός με έναν διαλύτη επαρκώς πολικό που να διαλύει την γέλη αλλά όχι τόσο ισχυρό ώστε να διαλύει το χρωματικό στρώμα ή το βερνίκι (Khandekar, 2013).

Συνεπώς για τα υπολείμματα των γελών στην επιφάνεια του έργου επιλέχτηκε να καθαριστούν με μπατονέτα εμποτισμένη σε διάλυμα 1:1 ισοπροπανόλης (πολικός διαλύτης) και white spirit (μη πολικός διαλύτης) που συνδυαστικά δημιουργούν ένα διάλυμα μέτριας πολικότητας.

Ο καθαρισμός των γελών με Carborol 954® μπορεί να είναι ιδιαίτερα απαιτητικός. Τυπικά, χρησιμοποιείται ένα διάλυμα διαλύτη (της ίδιας πολικότητας με την γέλη), αλλά όχι απαραίτητα ο ίδιος διαλύτης που είναι στην ίδια την γέλη. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν διαλύτες χαμηλότερης πολικότητας. Επομένως, οι γέλες που κατασκευάζονται με το Ethomeen® C25 θα χρειαστούν ένα διάλυμα έκπλυσης με λίγη πολικότητα, εφόσον είναι ασφαλές για την ζωγραφική επιφάνεια. Ένα μείγμα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι ο συνδυασμός αλκοόλης/υδρογονάνθρακα (Burg et al, 2022).



Εικόνα 2.15 Τοποθέτηση της γέλης στα πλαίσια του καθαρισμού πάνω στην επιφάνεια του έργου. Διακρίνονται οι προηγούμενες πειραματικές επεμβάσεις με σύστημα γελών.

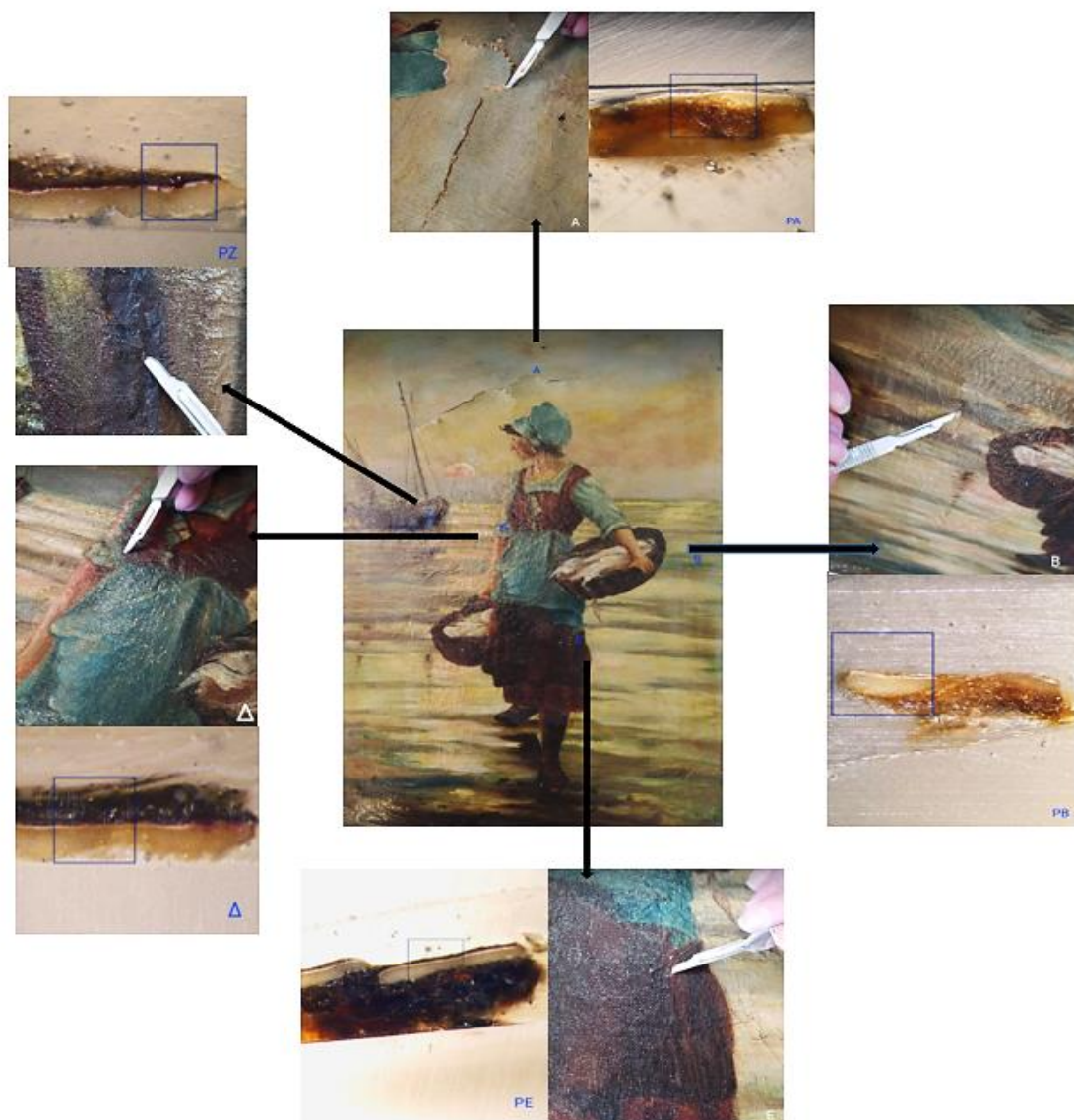
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Αποτελέσματα μεθόδων με σκοπό την τεκμηρίωση του έργου και της κατάστασης διατήρησης

3.1.1 Αποτελέσματα EDS (Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς -Στοιχειακή ανάλυση)

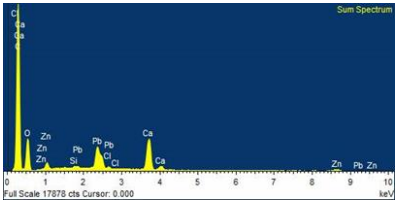
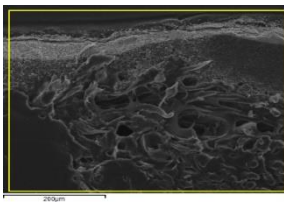
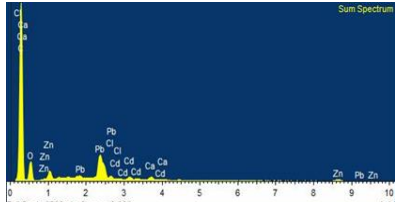
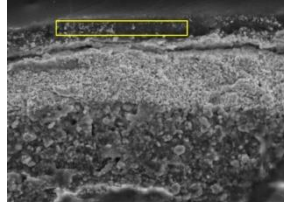
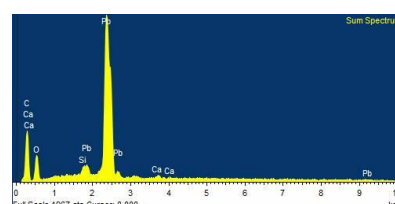
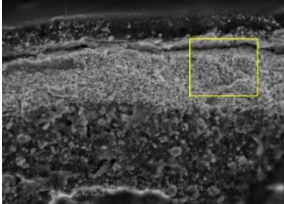
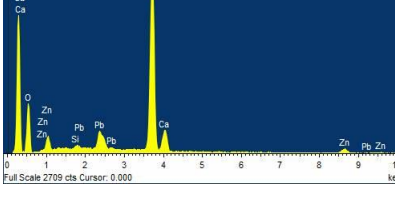
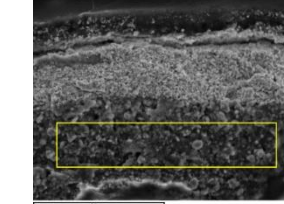
Δείγματα : A,B,Δ,E,Z (βλ.Εικόνα3.54)

Στη συνέχεια συνοψίζονται τα αποτελέσματα της εξέτασης EDS ανάλυσης των πέντε μικροδειγμάτων σε μορφή φασμάτων, στοιχειακών πινάκων και εικόνων μικροτομών. (Πίνακες 8 έως 12).



Εικόνα 3. 54 Συντεταγμένες και εικόνες των αντίστοιχων δειγμάτων κατά την δειγματοληψία και την παρατήρηση σε μικροσκόπιο.

Πίνακας 8 : Αποτελέσματα εξέτασης δείγματος Α

Α	Φάσμα EDS ανάλυσης	Πίνακας Στοιχείων	Μικροτομή στο SEM																																																						
1		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>App Conc.</th> <th>Intensity Corr.</th> <th>Weight% Sigma</th> <th>Weight% Sigma</th> <th>Atomic%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C K</td> <td>174.13</td> <td>1.1327</td> <td>59.09</td> <td>0.26</td> <td>72.03</td> </tr> <tr> <td>O K</td> <td>29.80</td> <td>0.4165</td> <td>27.49</td> <td>0.26</td> <td>25.16</td> </tr> <tr> <td>Si K</td> <td>0.38</td> <td>0.9351</td> <td>0.16</td> <td>0.02</td> <td>0.08</td> </tr> <tr> <td>Cl K</td> <td>0.43</td> <td>0.7921</td> <td>0.21</td> <td>0.02</td> <td>0.09</td> </tr> <tr> <td>Ca K</td> <td>12.68</td> <td>0.9658</td> <td>5.05</td> <td>0.05</td> <td>1.84</td> </tr> <tr> <td>Zn K</td> <td>3.07</td> <td>0.7623</td> <td>1.55</td> <td>0.08</td> <td>0.35</td> </tr> <tr> <td>Pb M</td> <td>14.61</td> <td>0.8700</td> <td>6.46</td> <td>0.12</td> <td>0.46</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 Corr.	Weight% Sigma	Weight% Sigma	Atomic%	C K	174.13	1.1327	59.09	0.26	72.03	O K	29.80	0.4165	27.49	0.26	25.16	Si K	0.38	0.9351	0.16	0.02	0.08	Cl K	0.43	0.7921	0.21	0.02	0.09	Ca K	12.68	0.9658	5.05	0.05	1.84	Zn K	3.07	0.7623	1.55	0.08	0.35	Pb M	14.61	0.8700	6.46	0.12	0.46	Totals			100.00			
Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight% Sigma	Weight% Sigma	Atomic%																																																				
C K	174.13	1.1327	59.09	0.26	72.03																																																				
O K	29.80	0.4165	27.49	0.26	25.16																																																				
Si K	0.38	0.9351	0.16	0.02	0.08																																																				
Cl K	0.43	0.7921	0.21	0.02	0.09																																																				
Ca K	12.68	0.9658	5.05	0.05	1.84																																																				
Zn K	3.07	0.7623	1.55	0.08	0.35																																																				
Pb M	14.61	0.8700	6.46	0.12	0.46																																																				
Totals			100.00																																																						
2		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>App Conc.</th> <th>Intensity Corr.</th> <th>Weight% Sigma</th> <th>Weight% Sigma</th> <th>Atomic%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C K</td> <td>172.37</td> <td>1.1940</td> <td>69.28</td> <td>0.44</td> <td>81.41</td> </tr> <tr> <td>O K</td> <td>16.08</td> <td>0.3953</td> <td>19.52</td> <td>0.40</td> <td>17.22</td> </tr> <tr> <td>Cl K</td> <td>0.59</td> <td>0.7841</td> <td>0.36</td> <td>0.04</td> <td>0.14</td> </tr> <tr> <td>Ca K</td> <td>1.06</td> <td>0.9551</td> <td>0.53</td> <td>0.04</td> <td>0.19</td> </tr> <tr> <td>Zn K</td> <td>3.11</td> <td>0.7612</td> <td>1.96</td> <td>0.13</td> <td>0.42</td> </tr> <tr> <td>Cd L</td> <td>1.32</td> <td>0.7664</td> <td>0.83</td> <td>0.08</td> <td>0.10</td> </tr> <tr> <td>Pb M</td> <td>13.72</td> <td>0.8748</td> <td>7.52</td> <td>0.20</td> <td>0.51</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 Corr.	Weight% Sigma	Weight% Sigma	Atomic%	C K	172.37	1.1940	69.28	0.44	81.41	O K	16.08	0.3953	19.52	0.40	17.22	Cl K	0.59	0.7841	0.36	0.04	0.14	Ca K	1.06	0.9551	0.53	0.04	0.19	Zn K	3.11	0.7612	1.96	0.13	0.42	Cd L	1.32	0.7664	0.83	0.08	0.10	Pb M	13.72	0.8748	7.52	0.20	0.51	Totals			100.00			
Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight% Sigma	Weight% Sigma	Atomic%																																																				
C K	172.37	1.1940	69.28	0.44	81.41																																																				
O K	16.08	0.3953	19.52	0.40	17.22																																																				
Cl K	0.59	0.7841	0.36	0.04	0.14																																																				
Ca K	1.06	0.9551	0.53	0.04	0.19																																																				
Zn K	3.11	0.7612	1.96	0.13	0.42																																																				
Cd L	1.32	0.7664	0.83	0.08	0.10																																																				
Pb M	13.72	0.8748	7.52	0.20	0.51																																																				
Totals			100.00																																																						
3		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>App Conc.</th> <th>Intensity Corr.</th> <th>Weight% Sigma</th> <th>Weight% Sigma</th> <th>Atomic%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C K</td> <td>45.38</td> <td>0.7187</td> <td>30.60</td> <td>0.77</td> <td>64.96</td> </tr> <tr> <td>O K</td> <td>20.42</td> <td>0.5677</td> <td>17.44</td> <td>0.68</td> <td>27.79</td> </tr> <tr> <td>Si K</td> <td>1.56</td> <td>0.9979</td> <td>0.76</td> <td>0.09</td> <td>0.69</td> </tr> <tr> <td>Ca K</td> <td>0.92</td> <td>0.8862</td> <td>0.51</td> <td>0.11</td> <td>0.32</td> </tr> <tr> <td>Pb M</td> <td>97.05</td> <td>0.9278</td> <td>50.70</td> <td>0.77</td> <td>6.24</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 Corr.	Weight% Sigma	Weight% Sigma	Atomic%	C K	45.38	0.7187	30.60	0.77	64.96	O K	20.42	0.5677	17.44	0.68	27.79	Si K	1.56	0.9979	0.76	0.09	0.69	Ca K	0.92	0.8862	0.51	0.11	0.32	Pb M	97.05	0.9278	50.70	0.77	6.24	Totals			100.00															
Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight% Sigma	Weight% Sigma	Atomic%																																																				
C K	45.38	0.7187	30.60	0.77	64.96																																																				
O K	20.42	0.5677	17.44	0.68	27.79																																																				
Si K	1.56	0.9979	0.76	0.09	0.69																																																				
Ca K	0.92	0.8862	0.51	0.11	0.32																																																				
Pb M	97.05	0.9278	50.70	0.77	6.24																																																				
Totals			100.00																																																						
4		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>App Conc.</th> <th>Intensity Corr.</th> <th>Weight% Sigma</th> <th>Weight% Sigma</th> <th>Atomic%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C K</td> <td>84.41</td> <td>1.0027</td> <td>40.50</td> <td>0.52</td> <td>56.36</td> </tr> <tr> <td>O K</td> <td>26.08</td> <td>0.3827</td> <td>32.78</td> <td>0.60</td> <td>34.25</td> </tr> <tr> <td>Si K</td> <td>0.40</td> <td>0.8933</td> <td>0.21</td> <td>0.05</td> <td>0.13</td> </tr> <tr> <td>Ca K</td> <td>40.61</td> <td>0.9958</td> <td>19.62</td> <td>0.26</td> <td>8.18</td> </tr> <tr> <td>Zn K</td> <td>4.89</td> <td>0.7752</td> <td>3.03</td> <td>0.21</td> <td>0.78</td> </tr> <tr> <td>Pb M</td> <td>6.89</td> <td>0.8636</td> <td>3.84</td> <td>0.24</td> <td>0.31</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 Corr.	Weight% Sigma	Weight% Sigma	Atomic%	C K	84.41	1.0027	40.50	0.52	56.36	O K	26.08	0.3827	32.78	0.60	34.25	Si K	0.40	0.8933	0.21	0.05	0.13	Ca K	40.61	0.9958	19.62	0.26	8.18	Zn K	4.89	0.7752	3.03	0.21	0.78	Pb M	6.89	0.8636	3.84	0.24	0.31	Totals			100.00									
Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight% Sigma	Weight% Sigma	Atomic%																																																				
C K	84.41	1.0027	40.50	0.52	56.36																																																				
O K	26.08	0.3827	32.78	0.60	34.25																																																				
Si K	0.40	0.8933	0.21	0.05	0.13																																																				
Ca K	40.61	0.9958	19.62	0.26	8.18																																																				
Zn K	4.89	0.7752	3.03	0.21	0.78																																																				
Pb M	6.89	0.8636	3.84	0.24	0.31																																																				
Totals			100.00																																																						

Πίνακας 9 : Αποτελέσματα εξέτασης δείγματος Β

B	Φάσμα EDS ανάλυσης	Πίνακας Στοιχείων	Μικροτομή στο SEM																																																																							
1		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>App Conc.</th> <th>Intensity Corr.</th> <th>Weight% Sigma</th> <th>Weight% Atomic%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>C K</td><td>96.29</td><td>0.8998</td><td>42.51</td><td>0.45</td><td>59.37</td></tr> <tr><td>O K</td><td>35.21</td><td>0.4382</td><td>31.92</td><td>0.34</td><td>33.47</td></tr> <tr><td>Al K</td><td>0.33</td><td>0.8156</td><td>0.16</td><td>0.02</td><td>0.10</td></tr> <tr><td>Si K</td><td>0.85</td><td>0.9104</td><td>0.37</td><td>0.02</td><td>0.22</td></tr> <tr><td>S K</td><td>0.81</td><td>0.9740</td><td>0.33</td><td>0.04</td><td>0.17</td></tr> <tr><td>Cl K</td><td>0.49</td><td>0.7752</td><td>0.25</td><td>0.03</td><td>0.12</td></tr> <tr><td>K K</td><td>0.40</td><td>1.0362</td><td>0.15</td><td>0.02</td><td>0.07</td></tr> <tr><td>Ca K</td><td>29.00</td><td>0.9687</td><td>11.89</td><td>0.11</td><td>4.98</td></tr> <tr><td>Zn K</td><td>5.65</td><td>0.7876</td><td>2.85</td><td>0.10</td><td>0.73</td></tr> <tr><td>Pb M</td><td>20.91</td><td>0.8684</td><td>9.56</td><td>0.16</td><td>0.77</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 Corr.	Weight% Sigma	Weight% Atomic%	C K	96.29	0.8998	42.51	0.45	59.37	O K	35.21	0.4382	31.92	0.34	33.47	Al K	0.33	0.8156	0.16	0.02	0.10	Si K	0.85	0.9104	0.37	0.02	0.22	S K	0.81	0.9740	0.33	0.04	0.17	Cl K	0.49	0.7752	0.25	0.03	0.12	K K	0.40	1.0362	0.15	0.02	0.07	Ca K	29.00	0.9687	11.89	0.11	4.98	Zn K	5.65	0.7876	2.85	0.10	0.73	Pb M	20.91	0.8684	9.56	0.16	0.77	Totals			100.00			
Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight% Sigma	Weight% Atomic%																																																																						
C K	96.29	0.8998	42.51	0.45	59.37																																																																					
O K	35.21	0.4382	31.92	0.34	33.47																																																																					
Al K	0.33	0.8156	0.16	0.02	0.10																																																																					
Si K	0.85	0.9104	0.37	0.02	0.22																																																																					
S K	0.81	0.9740	0.33	0.04	0.17																																																																					
Cl K	0.49	0.7752	0.25	0.03	0.12																																																																					
K K	0.40	1.0362	0.15	0.02	0.07																																																																					
Ca K	29.00	0.9687	11.89	0.11	4.98																																																																					
Zn K	5.65	0.7876	2.85	0.10	0.73																																																																					
Pb M	20.91	0.8684	9.56	0.16	0.77																																																																					
Totals			100.00																																																																							
2		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>App Conc.</th> <th>Intensity Corr.</th> <th>Weight% Sigma</th> <th>Weight% Atomic%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>C K</td><td>90.65</td><td>0.9293</td><td>52.26</td><td>0.54</td><td>72.53</td></tr> <tr><td>O K</td><td>30.57</td><td>0.4758</td><td>23.11</td><td>0.38</td><td>24.07</td></tr> <tr><td>Na K</td><td>0.36</td><td>0.8618</td><td>0.23</td><td>0.04</td><td>0.16</td></tr> <tr><td>Al K</td><td>0.29</td><td>0.8828</td><td>0.18</td><td>0.03</td><td>0.11</td></tr> <tr><td>Si K</td><td>0.90</td><td>0.9748</td><td>0.49</td><td>0.03</td><td>0.29</td></tr> <tr><td>Cl K</td><td>0.59</td><td>0.7166</td><td>0.44</td><td>0.04</td><td>0.21</td></tr> <tr><td>K K</td><td>0.40</td><td>0.9674</td><td>0.22</td><td>0.03</td><td>0.09</td></tr> <tr><td>Ca K</td><td>3.18</td><td>0.9285</td><td>1.84</td><td>0.05</td><td>0.76</td></tr> <tr><td>Fe K</td><td>0.41</td><td>0.8294</td><td>0.27</td><td>0.06</td><td>0.08</td></tr> <tr><td>Pb M</td><td>34.90</td><td>0.8917</td><td>20.97</td><td>0.30</td><td>1.69</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 Corr.	Weight% Sigma	Weight% Atomic%	C K	90.65	0.9293	52.26	0.54	72.53	O K	30.57	0.4758	23.11	0.38	24.07	Na K	0.36	0.8618	0.23	0.04	0.16	Al K	0.29	0.8828	0.18	0.03	0.11	Si K	0.90	0.9748	0.49	0.03	0.29	Cl K	0.59	0.7166	0.44	0.04	0.21	K K	0.40	0.9674	0.22	0.03	0.09	Ca K	3.18	0.9285	1.84	0.05	0.76	Fe K	0.41	0.8294	0.27	0.06	0.08	Pb M	34.90	0.8917	20.97	0.30	1.69	Totals			100.00			
Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight% Sigma	Weight% Atomic%																																																																						
C K	90.65	0.9293	52.26	0.54	72.53																																																																					
O K	30.57	0.4758	23.11	0.38	24.07																																																																					
Na K	0.36	0.8618	0.23	0.04	0.16																																																																					
Al K	0.29	0.8828	0.18	0.03	0.11																																																																					
Si K	0.90	0.9748	0.49	0.03	0.29																																																																					
Cl K	0.59	0.7166	0.44	0.04	0.21																																																																					
K K	0.40	0.9674	0.22	0.03	0.09																																																																					
Ca K	3.18	0.9285	1.84	0.05	0.76																																																																					
Fe K	0.41	0.8294	0.27	0.06	0.08																																																																					
Pb M	34.90	0.8917	20.97	0.30	1.69																																																																					
Totals			100.00																																																																							
3		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>App Conc.</th> <th>Intensity Corr.</th> <th>Weight% Sigma</th> <th>Weight% Atomic%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>C K</td><td>78.34</td><td>0.7561</td><td>34.98</td><td>0.41</td><td>62.14</td></tr> <tr><td>O K</td><td>39.65</td><td>0.5599</td><td>23.92</td><td>0.23</td><td>31.90</td></tr> <tr><td>Al K</td><td>0.48</td><td>0.8641</td><td>0.19</td><td>0.02</td><td>0.15</td></tr> <tr><td>Si K</td><td>1.69</td><td>0.9763</td><td>0.58</td><td>0.02</td><td>0.44</td></tr> <tr><td>Cl K</td><td>0.97</td><td>0.6543</td><td>0.50</td><td>0.03</td><td>0.30</td></tr> <tr><td>K K</td><td>0.74</td><td>0.9230</td><td>0.27</td><td>0.02</td><td>0.15</td></tr> <tr><td>Ca K</td><td>4.28</td><td>0.9029</td><td>1.60</td><td>0.03</td><td>0.85</td></tr> <tr><td>Fe K</td><td>0.74</td><td>0.8753</td><td>0.28</td><td>0.04</td><td>0.11</td></tr> <tr><td>Cu K</td><td>0.88</td><td>0.8683</td><td>0.34</td><td>0.06</td><td>0.12</td></tr> <tr><td>Pb M</td><td>100.35</td><td>0.9077</td><td>37.33</td><td>0.27</td><td>3.84</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 Corr.	Weight% Sigma	Weight% Atomic%	C K	78.34	0.7561	34.98	0.41	62.14	O K	39.65	0.5599	23.92	0.23	31.90	Al K	0.48	0.8641	0.19	0.02	0.15	Si K	1.69	0.9763	0.58	0.02	0.44	Cl K	0.97	0.6543	0.50	0.03	0.30	K K	0.74	0.9230	0.27	0.02	0.15	Ca K	4.28	0.9029	1.60	0.03	0.85	Fe K	0.74	0.8753	0.28	0.04	0.11	Cu K	0.88	0.8683	0.34	0.06	0.12	Pb M	100.35	0.9077	37.33	0.27	3.84	Totals			100.00			
Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight% Sigma	Weight% Atomic%																																																																						
C K	78.34	0.7561	34.98	0.41	62.14																																																																					
O K	39.65	0.5599	23.92	0.23	31.90																																																																					
Al K	0.48	0.8641	0.19	0.02	0.15																																																																					
Si K	1.69	0.9763	0.58	0.02	0.44																																																																					
Cl K	0.97	0.6543	0.50	0.03	0.30																																																																					
K K	0.74	0.9230	0.27	0.02	0.15																																																																					
Ca K	4.28	0.9029	1.60	0.03	0.85																																																																					
Fe K	0.74	0.8753	0.28	0.04	0.11																																																																					
Cu K	0.88	0.8683	0.34	0.06	0.12																																																																					
Pb M	100.35	0.9077	37.33	0.27	3.84																																																																					
Totals			100.00																																																																							
4		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>App Conc.</th> <th>Intensity Corr.</th> <th>Weight% Sigma</th> <th>Weight% Atomic%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>C K</td><td>78.01</td><td>0.9419</td><td>38.51</td><td>0.54</td><td>53.56</td></tr> <tr><td>O K</td><td>29.84</td><td>0.3945</td><td>35.16</td><td>0.62</td><td>36.71</td></tr> <tr><td>Si K</td><td>0.54</td><td>0.8645</td><td>0.29</td><td>0.05</td><td>0.17</td></tr> <tr><td>Ca K</td><td>42.02</td><td>1.0047</td><td>19.44</td><td>0.26</td><td>8.10</td></tr> <tr><td>Zn K</td><td>8.75</td><td>0.7724</td><td>5.27</td><td>0.25</td><td>1.35</td></tr> <tr><td>Pb M</td><td>2.43</td><td>0.8505</td><td>1.33</td><td>0.20</td><td>0.11</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 Corr.	Weight% Sigma	Weight% Atomic%	C K	78.01	0.9419	38.51	0.54	53.56	O K	29.84	0.3945	35.16	0.62	36.71	Si K	0.54	0.8645	0.29	0.05	0.17	Ca K	42.02	1.0047	19.44	0.26	8.10	Zn K	8.75	0.7724	5.27	0.25	1.35	Pb M	2.43	0.8505	1.33	0.20	0.11	Totals			100.00																											
Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight% Sigma	Weight% Atomic%																																																																						
C K	78.01	0.9419	38.51	0.54	53.56																																																																					
O K	29.84	0.3945	35.16	0.62	36.71																																																																					
Si K	0.54	0.8645	0.29	0.05	0.17																																																																					
Ca K	42.02	1.0047	19.44	0.26	8.10																																																																					
Zn K	8.75	0.7724	5.27	0.25	1.35																																																																					
Pb M	2.43	0.8505	1.33	0.20	0.11																																																																					
Totals			100.00																																																																							

Πίνακας 10: Αποτελέσματα εξέτασης δείγματος Δ

Δ	Φάσμα EDS ανάλυσης	Πίνακας Στοιχείων	Μικροτομή στο SEM																																																																														
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> <th></th> <th>Conc.</th> <th>Corn.</th> <th></th> <th>Sigma</th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C K</td> <td>64.19</td> <td>0.7089</td> <td>34.32</td> <td>0.65</td> <td>68.19</td> </tr> <tr> <td>O K</td> <td>22.29</td> <td>0.5582</td> <td>15.14</td> <td>0.56</td> <td>22.58</td> </tr> <tr> <td>Al K</td> <td>1.27</td> <td>0.8468</td> <td>0.57</td> <td>0.07</td> <td>0.50</td> </tr> <tr> <td>Si K</td> <td>4.79</td> <td>0.9593</td> <td>1.89</td> <td>0.09</td> <td>1.61</td> </tr> <tr> <td>Ca K</td> <td>2.69</td> <td>0.9064</td> <td>1.13</td> <td>0.10</td> <td>0.67</td> </tr> <tr> <td>Fe K</td> <td>6.55</td> <td>0.8943</td> <td>2.78</td> <td>0.18</td> <td>1.19</td> </tr> <tr> <td>Ba L</td> <td>5.74</td> <td>0.7816</td> <td>2.79</td> <td>0.28</td> <td>0.48</td> </tr> <tr> <td>Pb M</td> <td>98.40</td> <td>0.9010</td> <td>41.40</td> <td>0.61</td> <td>4.77</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	64.19	0.7089	34.32	0.65	68.19	O K	22.29	0.5582	15.14	0.56	22.58	Al K	1.27	0.8468	0.57	0.07	0.50	Si K	4.79	0.9593	1.89	0.09	1.61	Ca K	2.69	0.9064	1.13	0.10	0.67	Fe K	6.55	0.8943	2.78	0.18	1.19	Ba L	5.74	0.7816	2.79	0.28	0.48	Pb M	98.40	0.9010	41.40	0.61	4.77	Totals			100.00															
Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%																																																																												
	Conc.	Corn.		Sigma																																																																													
C K	64.19	0.7089	34.32	0.65	68.19																																																																												
O K	22.29	0.5582	15.14	0.56	22.58																																																																												
Al K	1.27	0.8468	0.57	0.07	0.50																																																																												
Si K	4.79	0.9593	1.89	0.09	1.61																																																																												
Ca K	2.69	0.9064	1.13	0.10	0.67																																																																												
Fe K	6.55	0.8943	2.78	0.18	1.19																																																																												
Ba L	5.74	0.7816	2.79	0.28	0.48																																																																												
Pb M	98.40	0.9010	41.40	0.61	4.77																																																																												
Totals			100.00																																																																														
2		<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>Corn.</th> <th></th> <th>Sigma</th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C K</td> <td>83.47</td> <td>0.7691</td> <td>36.59</td> <td>0.73</td> <td>71.67</td> </tr> <tr> <td>O K</td> <td>25.23</td> <td>0.5463</td> <td>15.57</td> <td>0.64</td> <td>22.90</td> </tr> <tr> <td>Pb M</td> <td>131.73</td> <td>0.9287</td> <td>47.83</td> <td>0.71</td> <td>5.43</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	83.47	0.7691	36.59	0.73	71.67	O K	25.23	0.5463	15.57	0.64	22.90	Pb M	131.73	0.9287	47.83	0.71	5.43	Totals			100.00																																													
Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%																																																																												
	Conc.	Corn.		Sigma																																																																													
C K	83.47	0.7691	36.59	0.73	71.67																																																																												
O K	25.23	0.5463	15.57	0.64	22.90																																																																												
Pb M	131.73	0.9287	47.83	0.71	5.43																																																																												
Totals			100.00																																																																														
3		<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>Corn.</th> <th></th> <th>Sigma</th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C K</td> <td>88.04</td> <td>1.0230</td> <td>43.63</td> <td>0.65</td> <td>58.70</td> </tr> <tr> <td>O K</td> <td>22.96</td> <td>0.3659</td> <td>31.82</td> <td>0.76</td> <td>32.14</td> </tr> <tr> <td>Ca K</td> <td>39.37</td> <td>1.0084</td> <td>19.79</td> <td>0.32</td> <td>7.98</td> </tr> <tr> <td>Zn K</td> <td>7.18</td> <td>0.7651</td> <td>4.75</td> <td>0.29</td> <td>1.18</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	88.04	1.0230	43.63	0.65	58.70	O K	22.96	0.3659	31.82	0.76	32.14	Ca K	39.37	1.0084	19.79	0.32	7.98	Zn K	7.18	0.7651	4.75	0.29	1.18	Totals			100.00																																							
Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%																																																																												
	Conc.	Corn.		Sigma																																																																													
C K	88.04	1.0230	43.63	0.65	58.70																																																																												
O K	22.96	0.3659	31.82	0.76	32.14																																																																												
Ca K	39.37	1.0084	19.79	0.32	7.98																																																																												
Zn K	7.18	0.7651	4.75	0.29	1.18																																																																												
Totals			100.00																																																																														
4		<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>Corn.</th> <th></th> <th>Sigma</th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C K</td> <td>56.65</td> <td>0.7214</td> <td>38.55</td> <td>0.33</td> <td>70.86</td> </tr> <tr> <td>O K</td> <td>16.59</td> <td>0.5394</td> <td>15.10</td> <td>0.28</td> <td>20.84</td> </tr> <tr> <td>Al K</td> <td>0.73</td> <td>0.8515</td> <td>0.42</td> <td>0.03</td> <td>0.34</td> </tr> <tr> <td>Si K</td> <td>3.55</td> <td>0.9611</td> <td>1.81</td> <td>0.04</td> <td>1.43</td> </tr> <tr> <td>Cl K</td> <td>0.53</td> <td>0.6537</td> <td>0.40</td> <td>0.05</td> <td>0.25</td> </tr> <tr> <td>Ca K</td> <td>2.20</td> <td>0.9114</td> <td>1.18</td> <td>0.05</td> <td>0.65</td> </tr> <tr> <td>Mn K</td> <td>0.53</td> <td>0.8521</td> <td>0.30</td> <td>0.06</td> <td>0.12</td> </tr> <tr> <td>Fe K</td> <td>5.47</td> <td>0.8814</td> <td>3.05</td> <td>0.09</td> <td>1.20</td> </tr> <tr> <td>Ba L</td> <td>3.64</td> <td>0.7792</td> <td>2.29</td> <td>0.12</td> <td>0.37</td> </tr> <tr> <td>Pb M</td> <td>67.43</td> <td>0.8973</td> <td>36.89</td> <td>0.29</td> <td>3.93</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	56.65	0.7214	38.55	0.33	70.86	O K	16.59	0.5394	15.10	0.28	20.84	Al K	0.73	0.8515	0.42	0.03	0.34	Si K	3.55	0.9611	1.81	0.04	1.43	Cl K	0.53	0.6537	0.40	0.05	0.25	Ca K	2.20	0.9114	1.18	0.05	0.65	Mn K	0.53	0.8521	0.30	0.06	0.12	Fe K	5.47	0.8814	3.05	0.09	1.20	Ba L	3.64	0.7792	2.29	0.12	0.37	Pb M	67.43	0.8973	36.89	0.29	3.93	Totals			100.00			
Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%																																																																												
	Conc.	Corn.		Sigma																																																																													
C K	56.65	0.7214	38.55	0.33	70.86																																																																												
O K	16.59	0.5394	15.10	0.28	20.84																																																																												
Al K	0.73	0.8515	0.42	0.03	0.34																																																																												
Si K	3.55	0.9611	1.81	0.04	1.43																																																																												
Cl K	0.53	0.6537	0.40	0.05	0.25																																																																												
Ca K	2.20	0.9114	1.18	0.05	0.65																																																																												
Mn K	0.53	0.8521	0.30	0.06	0.12																																																																												
Fe K	5.47	0.8814	3.05	0.09	1.20																																																																												
Ba L	3.64	0.7792	2.29	0.12	0.37																																																																												
Pb M	67.43	0.8973	36.89	0.29	3.93																																																																												
Totals			100.00																																																																														
5		<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>Corn.</th> <th></th> <th>Sigma</th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C K</td> <td>65.44</td> <td>0.7560</td> <td>35.41</td> <td>0.34</td> <td>72.10</td> </tr> <tr> <td>O K</td> <td>18.97</td> <td>0.5436</td> <td>14.28</td> <td>0.29</td> <td>21.82</td> </tr> <tr> <td>Ca K</td> <td>0.62</td> <td>0.8865</td> <td>0.29</td> <td>0.04</td> <td>0.18</td> </tr> <tr> <td>Pb M</td> <td>114.01</td> <td>0.9325</td> <td>50.02</td> <td>0.33</td> <td>5.90</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	65.44	0.7560	35.41	0.34	72.10	O K	18.97	0.5436	14.28	0.29	21.82	Ca K	0.62	0.8865	0.29	0.04	0.18	Pb M	114.01	0.9325	50.02	0.33	5.90	Totals			100.00																																							
Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%																																																																												
	Conc.	Corn.		Sigma																																																																													
C K	65.44	0.7560	35.41	0.34	72.10																																																																												
O K	18.97	0.5436	14.28	0.29	21.82																																																																												
Ca K	0.62	0.8865	0.29	0.04	0.18																																																																												
Pb M	114.01	0.9325	50.02	0.33	5.90																																																																												
Totals			100.00																																																																														

--	--	--

Πίνακας 11: Αποτελέσματα εξέτασης δείγματος E

E	Φάσμα EDS ανάλυσης	Πίνακας Στοιχείων	Μικροτομή στο SEM																																																																																				
1		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>App Conc.</th> <th>Intensity</th> <th>Weight%</th> <th>Weight%</th> <th>Atomic%</th> </tr> <tr> <th></th> <th></th> <th>Corrn.</th> <th></th> <th>Sigma</th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C K</td> <td>34.82</td> <td>0.9015</td> <td>41.82</td> <td>0.27</td> <td>58.92</td> </tr> <tr> <td>O K</td> <td>12.77</td> <td>0.4371</td> <td>31.63</td> <td>0.20</td> <td>33.46</td> </tr> <tr> <td>Al K</td> <td>0.13</td> <td>0.8060</td> <td>0.18</td> <td>0.01</td> <td>0.11</td> </tr> <tr> <td>Si K</td> <td>0.47</td> <td>0.9019</td> <td>0.57</td> <td>0.01</td> <td>0.34</td> </tr> <tr> <td>Cl K</td> <td>0.13</td> <td>0.7777</td> <td>0.19</td> <td>0.02</td> <td>0.09</td> </tr> <tr> <td>K K</td> <td>0.12</td> <td>1.0409</td> <td>0.13</td> <td>0.01</td> <td>0.06</td> </tr> <tr> <td>Ca K</td> <td>11.26</td> <td>0.9721</td> <td>12.54</td> <td>0.07</td> <td>5.29</td> </tr> <tr> <td>Fe K</td> <td>0.16</td> <td>0.8191</td> <td>0.21</td> <td>0.02</td> <td>0.06</td> </tr> <tr> <td>Zn K</td> <td>2.57</td> <td>0.7887</td> <td>3.53</td> <td>0.06</td> <td>0.91</td> </tr> <tr> <td>Pb M</td> <td>7.35</td> <td>0.8642</td> <td>9.21</td> <td>0.09</td> <td>0.75</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%	Weight%	Atomic%			Corrn.		Sigma		C K	34.82	0.9015	41.82	0.27	58.92	O K	12.77	0.4371	31.63	0.20	33.46	Al K	0.13	0.8060	0.18	0.01	0.11	Si K	0.47	0.9019	0.57	0.01	0.34	Cl K	0.13	0.7777	0.19	0.02	0.09	K K	0.12	1.0409	0.13	0.01	0.06	Ca K	11.26	0.9721	12.54	0.07	5.29	Fe K	0.16	0.8191	0.21	0.02	0.06	Zn K	2.57	0.7887	3.53	0.06	0.91	Pb M	7.35	0.8642	9.21	0.09	0.75	Totals			100.00									
Element	App Conc.	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%																																																																																		
		Corrn.		Sigma																																																																																			
C K	34.82	0.9015	41.82	0.27	58.92																																																																																		
O K	12.77	0.4371	31.63	0.20	33.46																																																																																		
Al K	0.13	0.8060	0.18	0.01	0.11																																																																																		
Si K	0.47	0.9019	0.57	0.01	0.34																																																																																		
Cl K	0.13	0.7777	0.19	0.02	0.09																																																																																		
K K	0.12	1.0409	0.13	0.01	0.06																																																																																		
Ca K	11.26	0.9721	12.54	0.07	5.29																																																																																		
Fe K	0.16	0.8191	0.21	0.02	0.06																																																																																		
Zn K	2.57	0.7887	3.53	0.06	0.91																																																																																		
Pb M	7.35	0.8642	9.21	0.09	0.75																																																																																		
Totals			100.00																																																																																				
2		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>App Conc.</th> <th>Intensity</th> <th>Weight%</th> <th>Weight%</th> <th>Atomic%</th> </tr> <tr> <th></th> <th></th> <th>Corrn.</th> <th></th> <th>Sigma</th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C K</td> <td>59.28</td> <td>1.0182</td> <td>58.55</td> <td>0.35</td> <td>72.76</td> </tr> <tr> <td>O K</td> <td>11.48</td> <td>0.4415</td> <td>26.16</td> <td>0.35</td> <td>24.40</td> </tr> <tr> <td>Al K</td> <td>0.37</td> <td>0.8801</td> <td>0.42</td> <td>0.03</td> <td>0.23</td> </tr> <tr> <td>Si K</td> <td>1.30</td> <td>0.9554</td> <td>1.36</td> <td>0.04</td> <td>0.72</td> </tr> <tr> <td>Cl K</td> <td>0.16</td> <td>0.7638</td> <td>0.21</td> <td>0.03</td> <td>0.09</td> </tr> <tr> <td>Ca K</td> <td>2.29</td> <td>0.9510</td> <td>2.43</td> <td>0.05</td> <td>0.90</td> </tr> <tr> <td>Fe K</td> <td>0.31</td> <td>0.8043</td> <td>0.38</td> <td>0.05</td> <td>0.10</td> </tr> <tr> <td>Zn K</td> <td>0.14</td> <td>0.7717</td> <td>0.18</td> <td>0.08</td> <td>0.04</td> </tr> <tr> <td>Pb M</td> <td>8.92</td> <td>0.8702</td> <td>10.31</td> <td>0.18</td> <td>0.74</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%	Weight%	Atomic%			Corrn.		Sigma		C K	59.28	1.0182	58.55	0.35	72.76	O K	11.48	0.4415	26.16	0.35	24.40	Al K	0.37	0.8801	0.42	0.03	0.23	Si K	1.30	0.9554	1.36	0.04	0.72	Cl K	0.16	0.7638	0.21	0.03	0.09	Ca K	2.29	0.9510	2.43	0.05	0.90	Fe K	0.31	0.8043	0.38	0.05	0.10	Zn K	0.14	0.7717	0.18	0.08	0.04	Pb M	8.92	0.8702	10.31	0.18	0.74	Totals			100.00															
Element	App Conc.	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%																																																																																		
		Corrn.		Sigma																																																																																			
C K	59.28	1.0182	58.55	0.35	72.76																																																																																		
O K	11.48	0.4415	26.16	0.35	24.40																																																																																		
Al K	0.37	0.8801	0.42	0.03	0.23																																																																																		
Si K	1.30	0.9554	1.36	0.04	0.72																																																																																		
Cl K	0.16	0.7638	0.21	0.03	0.09																																																																																		
Ca K	2.29	0.9510	2.43	0.05	0.90																																																																																		
Fe K	0.31	0.8043	0.38	0.05	0.10																																																																																		
Zn K	0.14	0.7717	0.18	0.08	0.04																																																																																		
Pb M	8.92	0.8702	10.31	0.18	0.74																																																																																		
Totals			100.00																																																																																				
3		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>App Conc.</th> <th>Intensity</th> <th>Weight%</th> <th>Weight%</th> <th>Atomic%</th> </tr> <tr> <th></th> <th></th> <th>Corrn.</th> <th></th> <th>Sigma</th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C K</td> <td>35.20</td> <td>0.7941</td> <td>43.22</td> <td>0.71</td> <td>71.29</td> </tr> <tr> <td>O K</td> <td>10.18</td> <td>0.5198</td> <td>19.10</td> <td>0.46</td> <td>23.65</td> </tr> <tr> <td>Mg K</td> <td>0.11</td> <td>0.7703</td> <td>0.14</td> <td>0.05</td> <td>0.11</td> </tr> <tr> <td>Al K</td> <td>0.30</td> <td>0.8750</td> <td>0.34</td> <td>0.05</td> <td>0.25</td> </tr> <tr> <td>Si K</td> <td>0.65</td> <td>0.9798</td> <td>0.65</td> <td>0.05</td> <td>0.46</td> </tr> <tr> <td>Cl K</td> <td>0.28</td> <td>0.6645</td> <td>0.40</td> <td>0.07</td> <td>0.23</td> </tr> <tr> <td>Ca K</td> <td>0.72</td> <td>0.9064</td> <td>0.77</td> <td>0.06</td> <td>0.38</td> </tr> <tr> <td>Fe K</td> <td>0.38</td> <td>0.8654</td> <td>0.43</td> <td>0.09</td> <td>0.15</td> </tr> <tr> <td>Zn K</td> <td>0.44</td> <td>0.8582</td> <td>0.49</td> <td>0.16</td> <td>0.15</td> </tr> <tr> <td>Cd L</td> <td>0.25</td> <td>0.6860</td> <td>0.35</td> <td>0.13</td> <td>0.06</td> </tr> <tr> <td>Pb M</td> <td>31.62</td> <td>0.9042</td> <td>34.11</td> <td>0.52</td> <td>3.26</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%	Weight%	Atomic%			Corrn.		Sigma		C K	35.20	0.7941	43.22	0.71	71.29	O K	10.18	0.5198	19.10	0.46	23.65	Mg K	0.11	0.7703	0.14	0.05	0.11	Al K	0.30	0.8750	0.34	0.05	0.25	Si K	0.65	0.9798	0.65	0.05	0.46	Cl K	0.28	0.6645	0.40	0.07	0.23	Ca K	0.72	0.9064	0.77	0.06	0.38	Fe K	0.38	0.8654	0.43	0.09	0.15	Zn K	0.44	0.8582	0.49	0.16	0.15	Cd L	0.25	0.6860	0.35	0.13	0.06	Pb M	31.62	0.9042	34.11	0.52	3.26	Totals			100.00			
Element	App Conc.	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%																																																																																		
		Corrn.		Sigma																																																																																			
C K	35.20	0.7941	43.22	0.71	71.29																																																																																		
O K	10.18	0.5198	19.10	0.46	23.65																																																																																		
Mg K	0.11	0.7703	0.14	0.05	0.11																																																																																		
Al K	0.30	0.8750	0.34	0.05	0.25																																																																																		
Si K	0.65	0.9798	0.65	0.05	0.46																																																																																		
Cl K	0.28	0.6645	0.40	0.07	0.23																																																																																		
Ca K	0.72	0.9064	0.77	0.06	0.38																																																																																		
Fe K	0.38	0.8654	0.43	0.09	0.15																																																																																		
Zn K	0.44	0.8582	0.49	0.16	0.15																																																																																		
Cd L	0.25	0.6860	0.35	0.13	0.06																																																																																		
Pb M	31.62	0.9042	34.11	0.52	3.26																																																																																		
Totals			100.00																																																																																				
4		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>App Conc.</th> <th>Intensity</th> <th>Weight%</th> <th>Weight%</th> <th>Atomic%</th> </tr> <tr> <th></th> <th></th> <th>Corrn.</th> <th></th> <th>Sigma</th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C K</td> <td>20.99</td> <td>0.9100</td> <td>39.05</td> <td>0.59</td> <td>54.34</td> </tr> <tr> <td>O K</td> <td>7.68</td> <td>0.3842</td> <td>33.83</td> <td>0.68</td> <td>35.34</td> </tr> <tr> <td>Si K</td> <td>0.13</td> <td>0.8533</td> <td>0.25</td> <td>0.05</td> <td>0.15</td> </tr> <tr> <td>S K</td> <td>0.11</td> <td>0.9522</td> <td>0.20</td> <td>0.06</td> <td>0.10</td> </tr> <tr> <td>Ca K</td> <td>12.02</td> <td>1.0100</td> <td>20.15</td> <td>0.29</td> <td>8.40</td> </tr> <tr> <td>Zn K</td> <td>2.97</td> <td>0.7711</td> <td>6.53</td> <td>0.29</td> <td>1.67</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%	Weight%	Atomic%			Corrn.		Sigma		C K	20.99	0.9100	39.05	0.59	54.34	O K	7.68	0.3842	33.83	0.68	35.34	Si K	0.13	0.8533	0.25	0.05	0.15	S K	0.11	0.9522	0.20	0.06	0.10	Ca K	12.02	1.0100	20.15	0.29	8.40	Zn K	2.97	0.7711	6.53	0.29	1.67	Totals			100.00																																	
Element	App Conc.	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%																																																																																		
		Corrn.		Sigma																																																																																			
C K	20.99	0.9100	39.05	0.59	54.34																																																																																		
O K	7.68	0.3842	33.83	0.68	35.34																																																																																		
Si K	0.13	0.8533	0.25	0.05	0.15																																																																																		
S K	0.11	0.9522	0.20	0.06	0.10																																																																																		
Ca K	12.02	1.0100	20.15	0.29	8.40																																																																																		
Zn K	2.97	0.7711	6.53	0.29	1.67																																																																																		
Totals			100.00																																																																																				

Πίνακας 12 : Αποτελέσματα εξέτασης δείγματος Z

Z	Φάσμα EDS ανάλυσης	Πίνακας Στοιχείων	Μικροτομή στο SEM																																																																																				
1		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>App Conc.</th> <th>Intensity Corn.</th> <th>Weight% Sigma</th> <th>Weight% Sigma</th> <th>Atomic%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>C K</td><td>246.45</td><td>1.0212</td><td>51.80</td><td>0.20</td><td>66.99</td></tr> <tr><td>O K</td><td>51.49</td><td>0.3972</td><td>27.82</td><td>0.20</td><td>27.01</td></tr> <tr><td>Al K</td><td>0.43</td><td>0.8165</td><td>0.11</td><td>0.01</td><td>0.07</td></tr> <tr><td>Si K</td><td>1.11</td><td>0.9038</td><td>0.26</td><td>0.01</td><td>0.15</td></tr> <tr><td>S K</td><td>1.66</td><td>0.9686</td><td>0.37</td><td>0.02</td><td>0.18</td></tr> <tr><td>Cl K</td><td>0.67</td><td>0.8097</td><td>0.18</td><td>0.02</td><td>0.08</td></tr> <tr><td>Ca K</td><td>52.18</td><td>0.9253</td><td>11.37</td><td>0.06</td><td>4.40</td></tr> <tr><td>Fe K</td><td>1.16</td><td>0.8025</td><td>0.31</td><td>0.03</td><td>0.09</td></tr> <tr><td>Zn K</td><td>8.93</td><td>0.7680</td><td>2.50</td><td>0.07</td><td>0.59</td></tr> <tr><td>Ba L</td><td>4.44</td><td>0.7543</td><td>1.26</td><td>0.05</td><td>0.14</td></tr> <tr><td>Pb M</td><td>16.12</td><td>0.8620</td><td>4.01</td><td>0.09</td><td>0.30</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 Corn.	Weight% Sigma	Weight% Sigma	Atomic%	C K	246.45	1.0212	51.80	0.20	66.99	O K	51.49	0.3972	27.82	0.20	27.01	Al K	0.43	0.8165	0.11	0.01	0.07	Si K	1.11	0.9038	0.26	0.01	0.15	S K	1.66	0.9686	0.37	0.02	0.18	Cl K	0.67	0.8097	0.18	0.02	0.08	Ca K	52.18	0.9253	11.37	0.06	4.40	Fe K	1.16	0.8025	0.31	0.03	0.09	Zn K	8.93	0.7680	2.50	0.07	0.59	Ba L	4.44	0.7543	1.26	0.05	0.14	Pb M	16.12	0.8620	4.01	0.09	0.30	Totals			100.00									
Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight% Sigma	Weight% Sigma	Atomic%																																																																																		
C K	246.45	1.0212	51.80	0.20	66.99																																																																																		
O K	51.49	0.3972	27.82	0.20	27.01																																																																																		
Al K	0.43	0.8165	0.11	0.01	0.07																																																																																		
Si K	1.11	0.9038	0.26	0.01	0.15																																																																																		
S K	1.66	0.9686	0.37	0.02	0.18																																																																																		
Cl K	0.67	0.8097	0.18	0.02	0.08																																																																																		
Ca K	52.18	0.9253	11.37	0.06	4.40																																																																																		
Fe K	1.16	0.8025	0.31	0.03	0.09																																																																																		
Zn K	8.93	0.7680	2.50	0.07	0.59																																																																																		
Ba L	4.44	0.7543	1.26	0.05	0.14																																																																																		
Pb M	16.12	0.8620	4.01	0.09	0.30																																																																																		
Totals			100.00																																																																																				
2		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>App Conc.</th> <th>Intensity Corn.</th> <th>Weight% Sigma</th> <th>Weight% Sigma</th> <th>Atomic%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>C K</td><td>38.75</td><td>0.5137</td><td>36.52</td><td>1.58</td><td>68.41</td></tr> <tr><td>O K</td><td>10.42</td><td>0.5505</td><td>9.17</td><td>0.58</td><td>12.89</td></tr> <tr><td>Al K</td><td>1.23</td><td>0.6946</td><td>0.86</td><td>0.09</td><td>0.72</td></tr> <tr><td>Si K</td><td>2.98</td><td>0.7992</td><td>1.80</td><td>0.12</td><td>1.45</td></tr> <tr><td>S K</td><td>13.09</td><td>0.9015</td><td>7.03</td><td>0.27</td><td>4.93</td></tr> <tr><td>K K</td><td>0.90</td><td>1.0423</td><td>0.42</td><td>0.09</td><td>0.24</td></tr> <tr><td>Ca K</td><td>10.20</td><td>1.0125</td><td>4.88</td><td>0.19</td><td>2.74</td></tr> <tr><td>Mn K</td><td>1.28</td><td>0.8332</td><td>0.74</td><td>0.17</td><td>0.30</td></tr> <tr><td>Fe K</td><td>13.66</td><td>0.8561</td><td>7.73</td><td>0.33</td><td>3.11</td></tr> <tr><td>Zn K</td><td>5.29</td><td>0.8489</td><td>3.02</td><td>0.35</td><td>1.04</td></tr> <tr><td>Ba L</td><td>34.46</td><td>0.8232</td><td>20.27</td><td>0.65</td><td>3.32</td></tr> <tr><td>Hg M</td><td>13.26</td><td>0.8482</td><td>7.57</td><td>0.65</td><td>0.85</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 Corn.	Weight% Sigma	Weight% Sigma	Atomic%	C K	38.75	0.5137	36.52	1.58	68.41	O K	10.42	0.5505	9.17	0.58	12.89	Al K	1.23	0.6946	0.86	0.09	0.72	Si K	2.98	0.7992	1.80	0.12	1.45	S K	13.09	0.9015	7.03	0.27	4.93	K K	0.90	1.0423	0.42	0.09	0.24	Ca K	10.20	1.0125	4.88	0.19	2.74	Mn K	1.28	0.8332	0.74	0.17	0.30	Fe K	13.66	0.8561	7.73	0.33	3.11	Zn K	5.29	0.8489	3.02	0.35	1.04	Ba L	34.46	0.8232	20.27	0.65	3.32	Hg M	13.26	0.8482	7.57	0.65	0.85	Totals			100.00			
Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight% Sigma	Weight% Sigma	Atomic%																																																																																		
C K	38.75	0.5137	36.52	1.58	68.41																																																																																		
O K	10.42	0.5505	9.17	0.58	12.89																																																																																		
Al K	1.23	0.6946	0.86	0.09	0.72																																																																																		
Si K	2.98	0.7992	1.80	0.12	1.45																																																																																		
S K	13.09	0.9015	7.03	0.27	4.93																																																																																		
K K	0.90	1.0423	0.42	0.09	0.24																																																																																		
Ca K	10.20	1.0125	4.88	0.19	2.74																																																																																		
Mn K	1.28	0.8332	0.74	0.17	0.30																																																																																		
Fe K	13.66	0.8561	7.73	0.33	3.11																																																																																		
Zn K	5.29	0.8489	3.02	0.35	1.04																																																																																		
Ba L	34.46	0.8232	20.27	0.65	3.32																																																																																		
Hg M	13.26	0.8482	7.57	0.65	0.85																																																																																		
Totals			100.00																																																																																				
3		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>App Conc.</th> <th>Intensity Corn.</th> <th>Weight% Sigma</th> <th>Weight% Sigma</th> <th>Atomic%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>C K</td><td>115.92</td><td>0.7505</td><td>31.73</td><td>0.74</td><td>65.65</td></tr> <tr><td>O K</td><td>50.00</td><td>0.5714</td><td>17.98</td><td>0.67</td><td>27.93</td></tr> <tr><td>Ca K</td><td>2.58</td><td>0.8929</td><td>0.59</td><td>0.10</td><td>0.37</td></tr> <tr><td>Ba L</td><td>5.64</td><td>0.7777</td><td>1.49</td><td>0.29</td><td>0.27</td></tr> <tr><td>Pb M</td><td>217.25</td><td>0.9256</td><td>48.21</td><td>0.73</td><td>5.78</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 Corn.	Weight% Sigma	Weight% Sigma	Atomic%	C K	115.92	0.7505	31.73	0.74	65.65	O K	50.00	0.5714	17.98	0.67	27.93	Ca K	2.58	0.8929	0.59	0.10	0.37	Ba L	5.64	0.7777	1.49	0.29	0.27	Pb M	217.25	0.9256	48.21	0.73	5.78	Totals			100.00																																													
Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight% Sigma	Weight% Sigma	Atomic%																																																																																		
C K	115.92	0.7505	31.73	0.74	65.65																																																																																		
O K	50.00	0.5714	17.98	0.67	27.93																																																																																		
Ca K	2.58	0.8929	0.59	0.10	0.37																																																																																		
Ba L	5.64	0.7777	1.49	0.29	0.27																																																																																		
Pb M	217.25	0.9256	48.21	0.73	5.78																																																																																		
Totals			100.00																																																																																				
4		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>App Conc.</th> <th>Intensity Corn.</th> <th>Weight% Sigma</th> <th>Weight% Sigma</th> <th>Atomic%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>C K</td><td>155.61</td><td>0.9922</td><td>38.79</td><td>0.37</td><td>53.30</td></tr> <tr><td>O K</td><td>54.62</td><td>0.3784</td><td>35.69</td><td>0.44</td><td>36.82</td></tr> <tr><td>Si K</td><td>0.67</td><td>0.8695</td><td>0.19</td><td>0.03</td><td>0.11</td></tr> <tr><td>Ca K</td><td>86.34</td><td>1.0101</td><td>21.14</td><td>0.20</td><td>8.71</td></tr> <tr><td>Zn K</td><td>13.01</td><td>0.7670</td><td>4.19</td><td>0.16</td><td>1.06</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 Corn.	Weight% Sigma	Weight% Sigma	Atomic%	C K	155.61	0.9922	38.79	0.37	53.30	O K	54.62	0.3784	35.69	0.44	36.82	Si K	0.67	0.8695	0.19	0.03	0.11	Ca K	86.34	1.0101	21.14	0.20	8.71	Zn K	13.01	0.7670	4.19	0.16	1.06	Totals			100.00																																													
Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight% Sigma	Weight% Sigma	Atomic%																																																																																		
C K	155.61	0.9922	38.79	0.37	53.30																																																																																		
O K	54.62	0.3784	35.69	0.44	36.82																																																																																		
Si K	0.67	0.8695	0.19	0.03	0.11																																																																																		
Ca K	86.34	1.0101	21.14	0.20	8.71																																																																																		
Zn K	13.01	0.7670	4.19	0.16	1.06																																																																																		
Totals			100.00																																																																																				

--	--	--

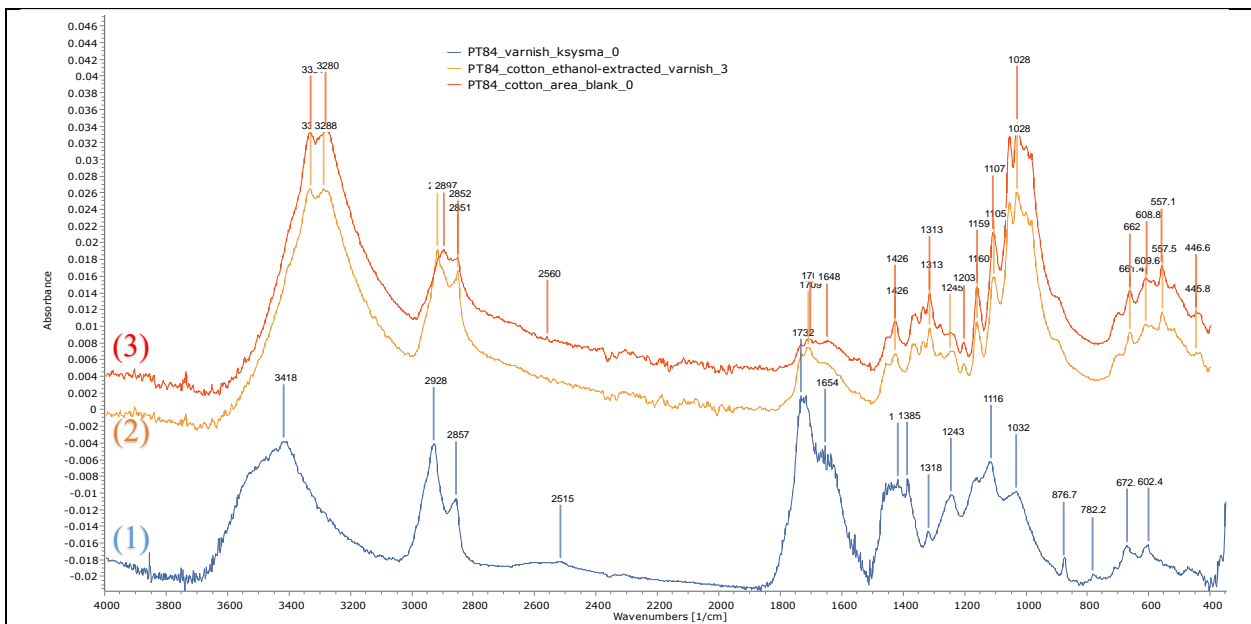
3.1.2 Αποτελέσματα μεθόδου Ανάλυσης Φασματοσκοπίας Υπέρουθρου με μετασχηματισμό Fourier

[Υπεύθυνος ανάλυσης: Στ. Μπογιατζής, Καθηγητής Τμ. Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, ΠΑΔΑ]



Εικόνα 3.1.2 Αποτέλεσμα οπτικό δειγματοληψίας με μπατονέτα βαμβακιού εμποτισμένη σε αιθανόλη.

Λήφθηκαν 3 φάσματα (βλ. Εικόνα 3.9.1) από ισάριθμα δείγματα ως εξής:



Εικόνα 3.9.1. Φάσματα FTIR που λήφθηκαν (1) από ξύσμα, (2) από εκχύλιση με αιθανόλη σε βαμβάκι, και (3) φάσμα βαμβακιού χωρίς εκχύλιση αιθανόλης.

1. Δείγμα σε ξύσμα

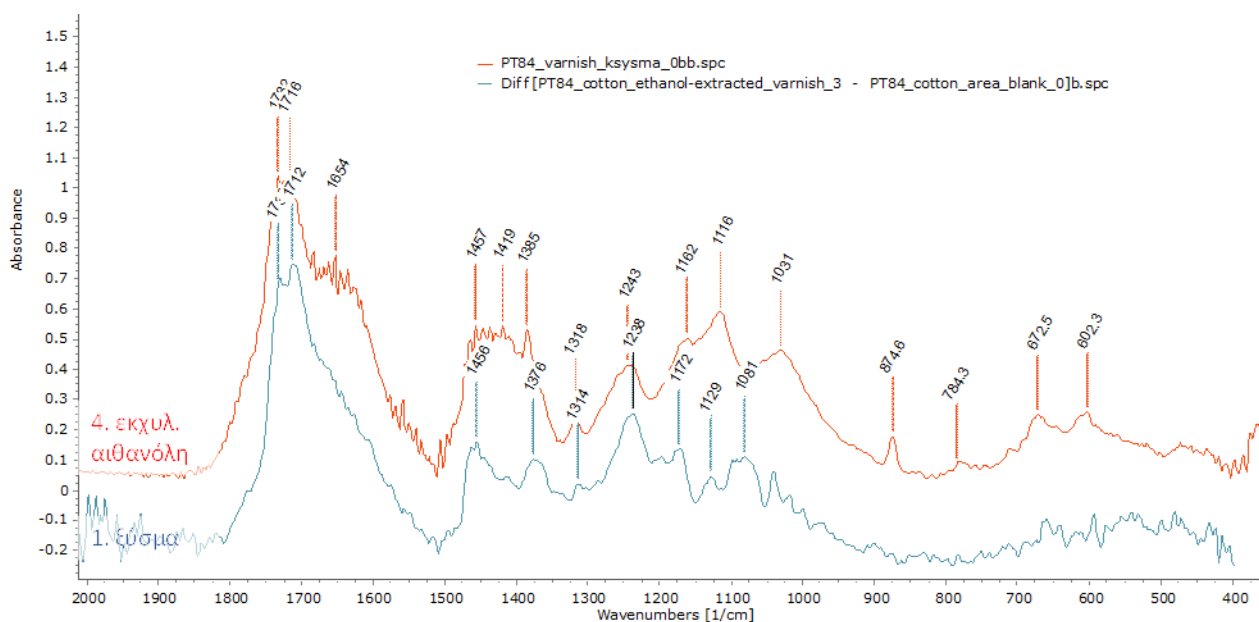
Στο δείγμα που λήφθηκε με απόξεση του επιφανειακού στρώματος βερνικιού (φάσμα 1 στην εικόνα 3.9.1) διαπιστώνεται η παρουσία φυσικής ρητίνης.

2. Δείγμα από εκχύλισμα σε μπατονέτα βαμβακιού εμποτισμένη με αιθανόλη

Λήφθηκε φάσμα ATR-FTIR από δείγμα μέσω εκχύλισης του στρώματος βερνικιού μπατονέτα βαμβακιού εμποτισμένη με αιθανόλη (φάσμα 2 στην εικόνα 3.9.1).

3. Δείγμα βαμβακιού

Λήφθηκε φάσμα FTIR (φάσμα 3 στην Εικόνα 3.9.1) από το βαμβάκι της μπατονέτας, το οποίο θα αφαιρεθεί από το φάσμα 3 με σκοπό να προκύψει το φάσμα του καθαρού εκχυλιζόμενου υλικού.



Εικόνα 3.9.2. Φάσματα FTIR που λήφθηκαν (1) από ξύσμα, 4) από εκχύλιση με αιθανόλη σε βαμβάκι. Σύγκριση των φασμάτων εκχυλιζόμενου υλικού σε αιθανόλη και ξύσματος. (α) πλήρη φάσματα. (β) λεπτομέρειες των φασμάτων στην περιοχή 1900-400 cm^{-1} .

Πίνακας 13. Ληφθέντα φάσματα FTIR από αντίστοιχα δείγματα

α/α	Όνομα δείγματος	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ
1	PT84_varnish_ksysma_0	Φάσμα από ξύσμα βερνικιού, μορφοποιημένο σε παστίλια διαμ. 13mm μετά από ανάμιξη με KBr.	Δείγμα σε μορφή σκόνης. Χρησιμοποιήθηκε το εξάρτημα διέλευσης (transmission FTIR). Λήψη στο εύρος 4000-350 cm^{-1})
2	PT84_cotton_ethanol-extracted_varnish	Βερνίκι εκχυλισμένο με αιθανόλη σε βαμβάκι	Το φάσμα που λαμβάνεται περιέχει κορυφές (α) του βερνικιού που εκχυλίζεται, και (β) του βαμβακιού

3	PT84_cotton_area_blank_0	Βαμβάκι από περιοχή χωρίς βερνίκι	Λειτουργεί ως φάσμα αναφοράς για αφαίρεση των φασμάτων (βλ. παρακάτω φάσμα 5)
4	Diff [PT84_cotton_ethanol-extracted_varnish_3 - PT84_cotton_area_blank_0]	Φάσμα διαφοράς (κατόπιν αφαίρεσης) των φασμάτων 3 και 4	Παρουσιάζει το φάσμα αποκλειστικά του εκχυλιζόμενου οργανικού υλικού στην αιθανόλη.

3.1.3 Αποτελέσματα φωτογραφικών μεθόδων

Παρακάτω συνοψίζονται φωτογραφίες ολόκληρου του έργου, τεχνικών που αναφέρονται στο κεφάλαιο 2 (βλ. 2.1.1-2.1.5)

Φωτογράφιση στο ορατό φάσμα:



Εικόνα 3.1.31^α Αποτέλεσμα λήψης φωτογράφισης στο ορατό (πίσω όψη).



Εικόνα 3.1.31^β Αποτέλεσμα λήψης φωτογράφισης στο ορατό (μπροστά όψη).

Φωτογράφιση με εραπτομενικό φωτισμό :



Εικόνα 3.1.32 Αποτέλεσμα λήψης φωτογράφισης με εραπτομενικό φωτισμό.

Φωτογράφιση υπεριώδους φθορισμού:



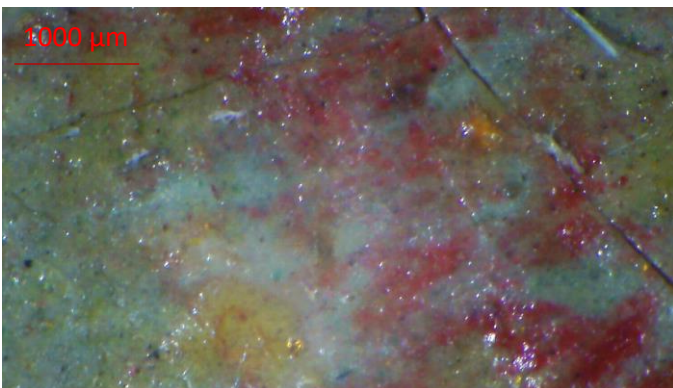
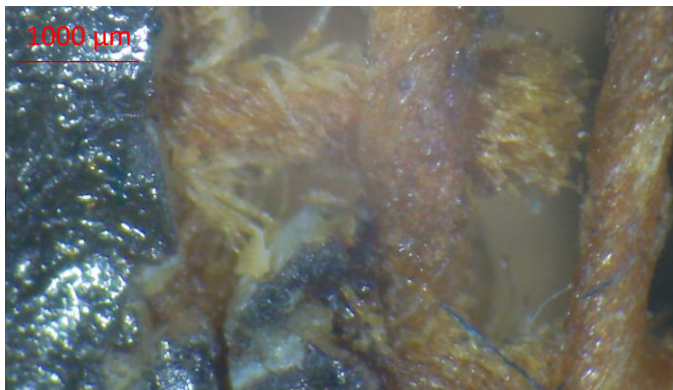
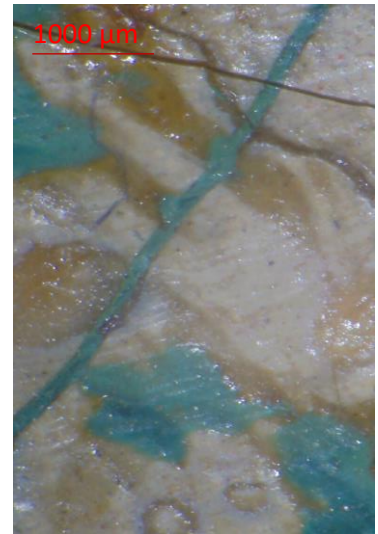
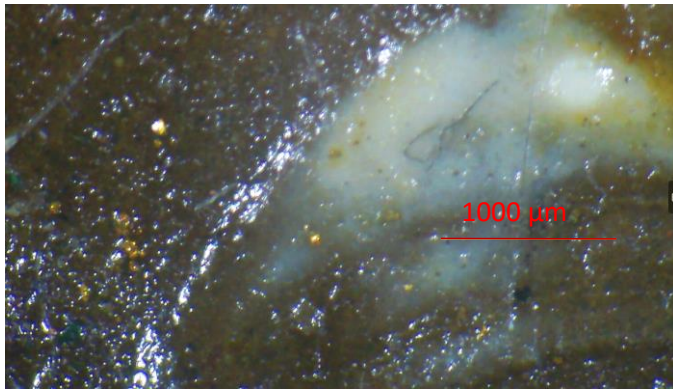
Εικόνα 3.1.33 Αποτέλεσμα λήψης της υπεριώδους φωτογράφισης φθορισμού.

Φωτογράφιση με διερχόμενο φωτισμό:



Εικόνα 3.1.34 Αποτέλεσμα λήψης φωτογράφισης στο ορατό με διερχόμενο φωτισμό.

Μικροσκοπική παρατήρηση και φωτογράφιση:

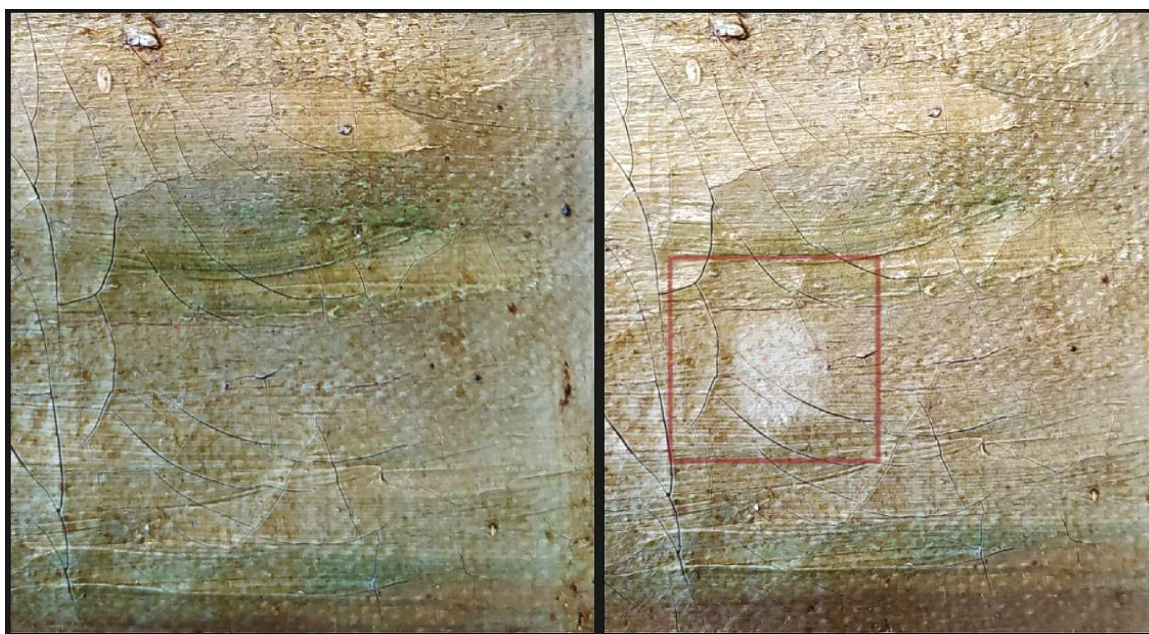


Εικόνα 3.1.35 Αποτέλεσμα λήψεων μικροσκοπικής φωτογράφισης

3.2 Αποτελέσματα καθαρισμού- εφαρμογής συστημάτων γελών

3.2.1 Αποτέλεσμα Τεστ Διαλυτότητας Feller- “Spot tests”

Κατά την εφαρμογή των «spot tests» κατά Feller (βλ. Εικόνα 3.49) διαπιστώθηκε ότι η οξειδωμένη ρητίνη απομακρύνεται με την χρήση του διαλύματος 7 (fd=72, fp=13, fh=15). Το διάλυμα 7 περιείχε 75% τολουόλη και 25% ακετόνη και 0% κυκλοεξάνιο.



Εικόνα 3. 2α. Εφαρμογή spot test με το διάλυμα του Feller 7.

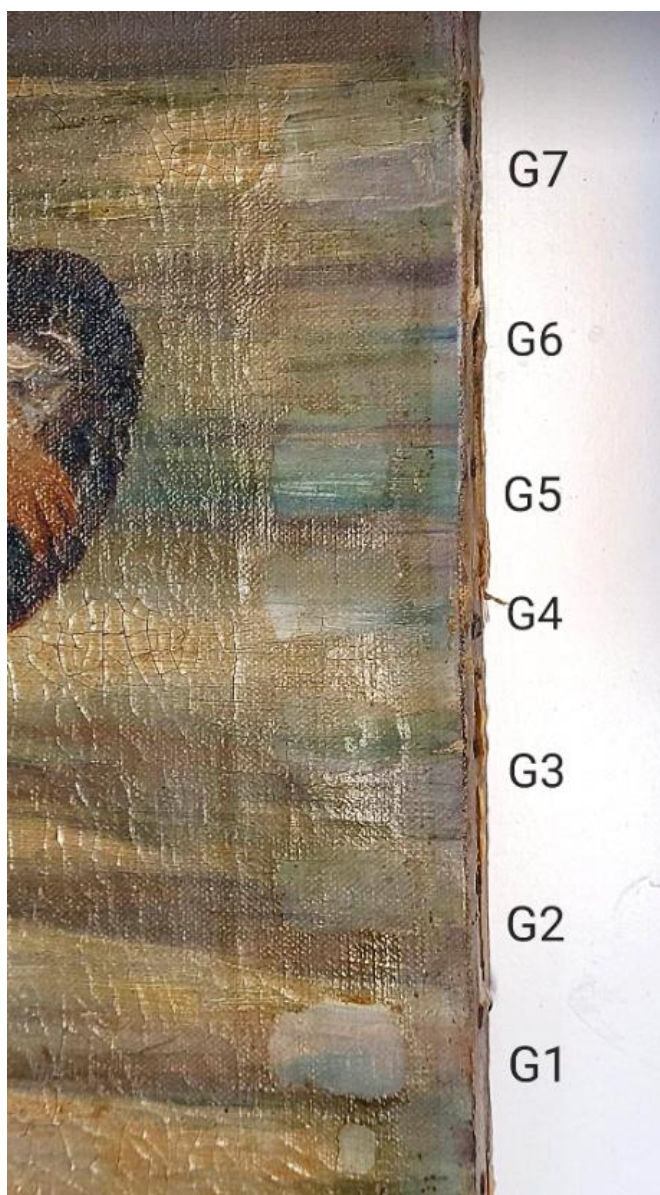
Κατά την εφαρμογή των «spot tests» με μπατονέτα εμποτισμένη σε αιθανόλη (βλ. Εικόνα 3.2β) και ισοπροπανόλη διαπιστώθηκε πως το βερνίκι αφαιρείται επαρκώς από την επιφάνεια, χωρίς να βλάπτεται το ζωγραφικό στρώμα.



Εικόνα 3. 2β Εφαρμογή spot test με αιθανόλη.

3.2.2 Αποτελέσματα εξέτασης γελών στην φωτογράφιση στο ορατό φάσμα

Παρακάτω συνοψίζονται τα αποτελέσματα της φωτογράφισης στο ορατό φάσμα ,του καθαρισμού με σύστημα γελών, με φωτογραφίες πριν και μετά την εφαρμογή.



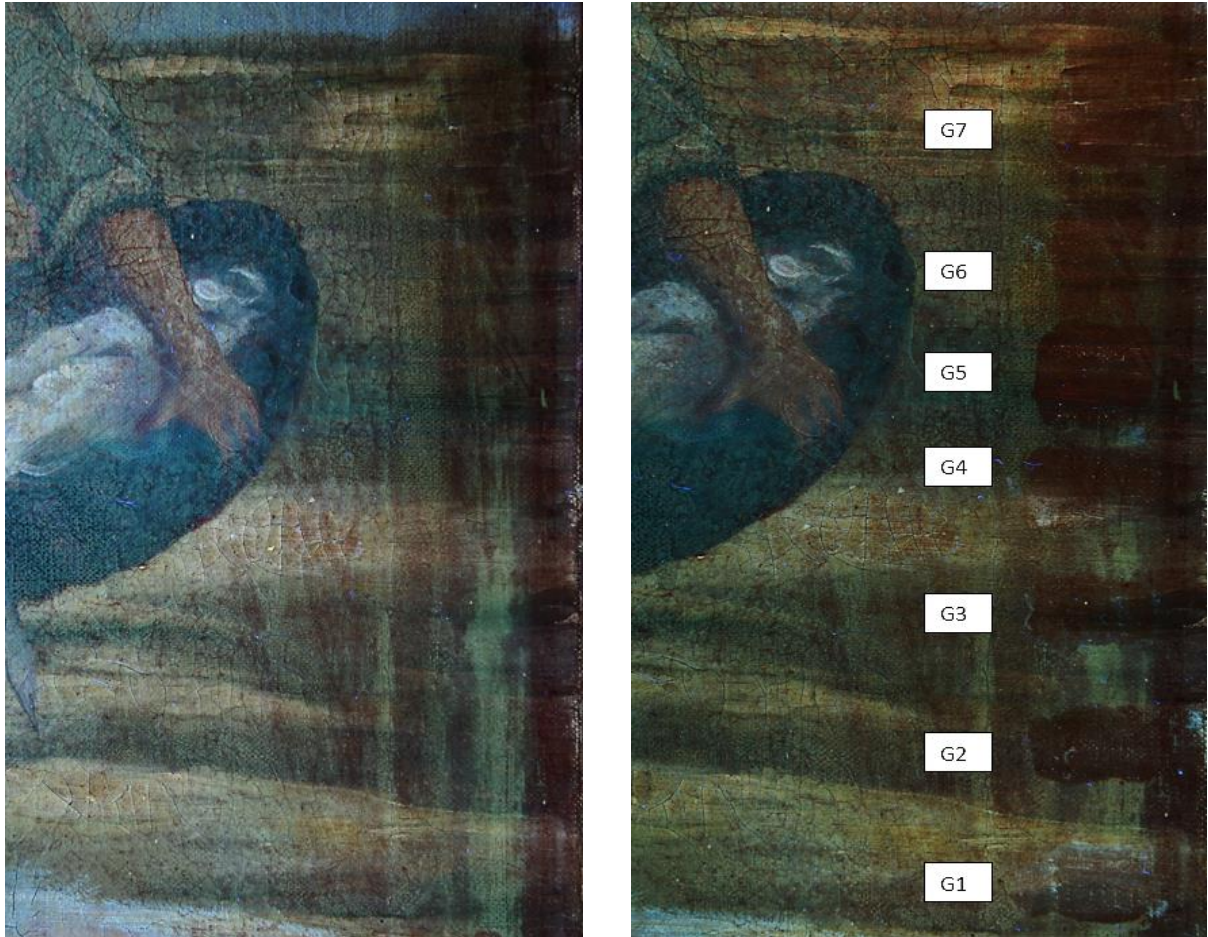
Εικόνα 3. 3 Λήψη μακροσκοπική των αποτελεσμάτων των πειραματικών δοκιμών των γελών G1-G7.



Εικόνα 3.4 Λήψη μακροσκοπική των αποτελεσμάτων των πειραματικών δοκιμών των γελών G1-G5.

3.3.3 Αποτελέσματα εξέτασης γελών μέσω Υπεριώδους Φωτογράφησης Φθορισμού (UV)

Παρακάτω συνοψίζονται τα αποτελέσματα της φωτογράφησης φθορισμού(UV),του καθαρισμού με σύστημα γελών, με φωτογραφίες πριν και μετά την εφαρμογή.

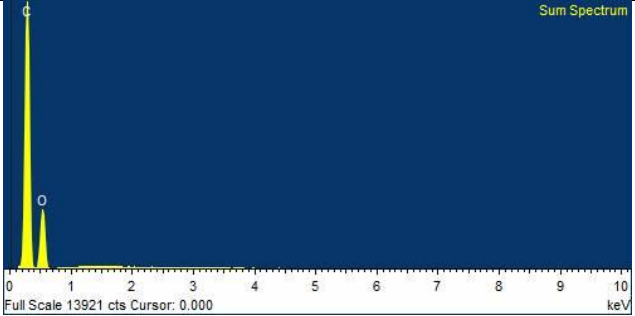
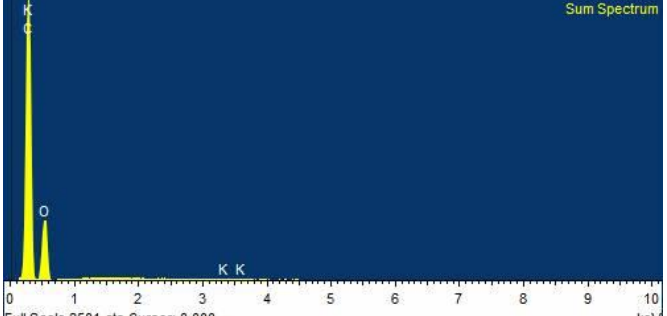
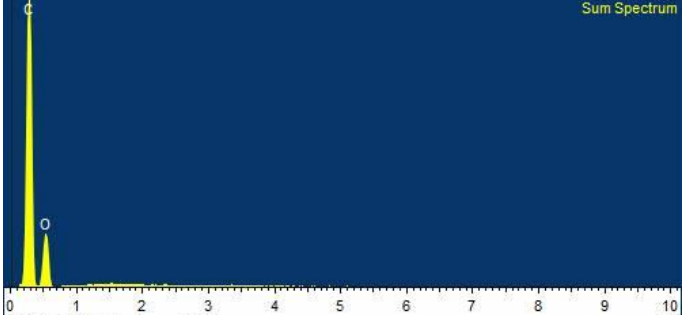


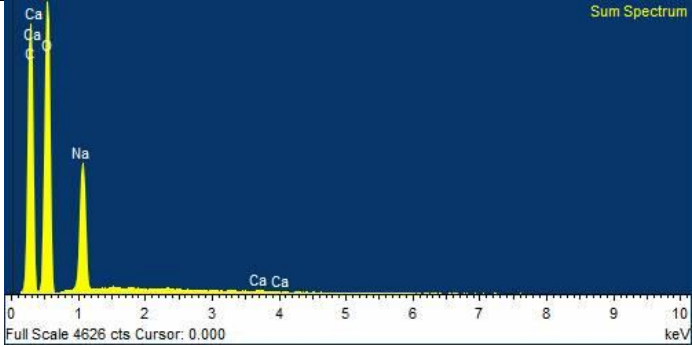
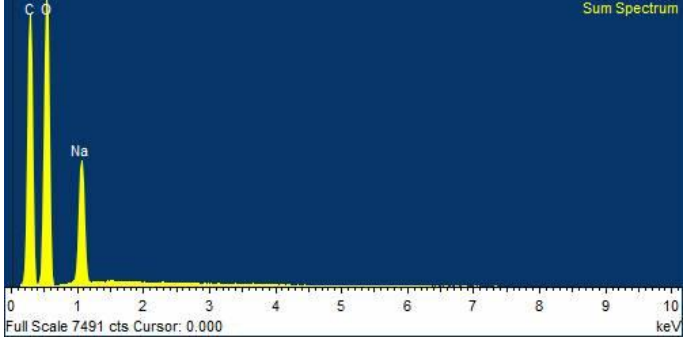
Εικόνα 3. 5 Λήψη μακροσκοπική στο UV πριν (αριστερή εικόνα) και μετά (δεξιά εικόνα) την διεξαγωγή των πειραματικών δοκιμών των γελών.

3.3.4 Αποτελέσματα εξέτασης γελών υπό Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης σε συνδυασμό με αναλυτή EDS (SEM-EDS).

Παρακάτω συνοψίζονται τα αποτελέσματα της εξέτασης των γελών μετά την εφαρμογή τους στον πειραματικό καθαρισμό του έργου.

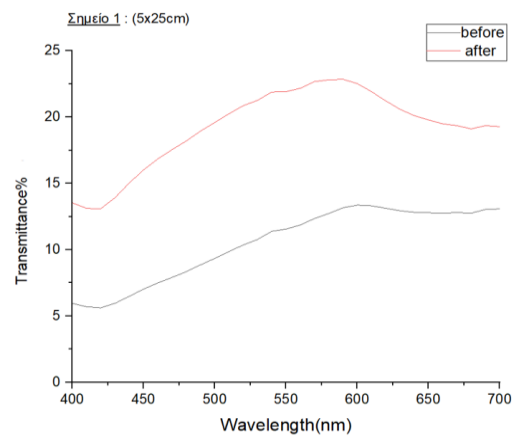
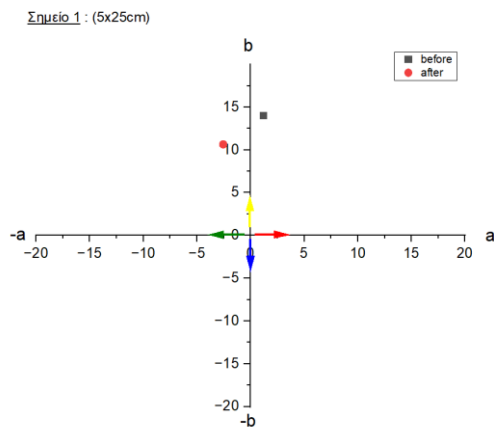
Πίνακας 14: Φάσματα που λήφθηκαν από τη EDS ανάλυσης

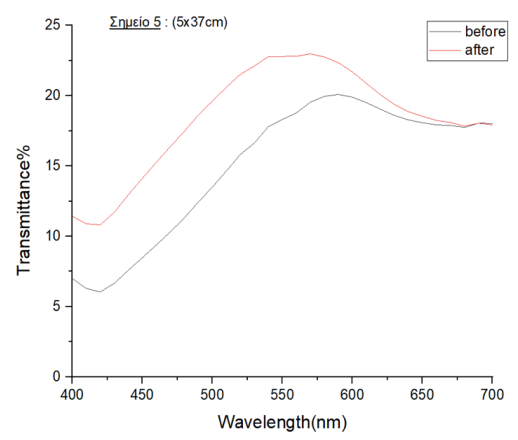
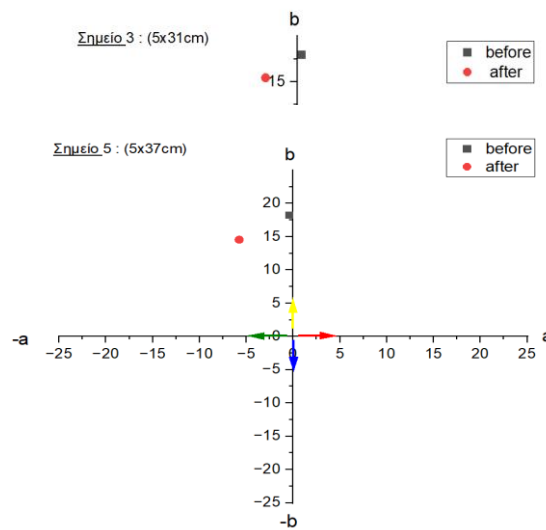
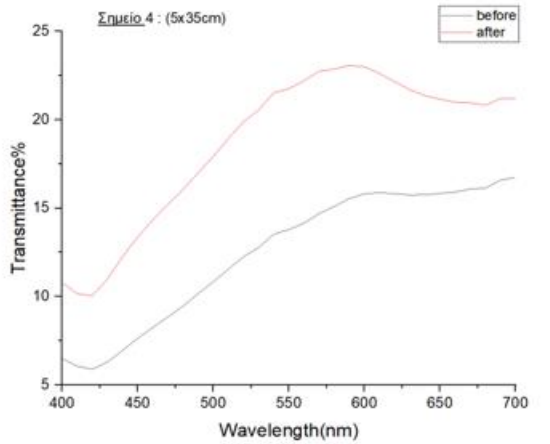
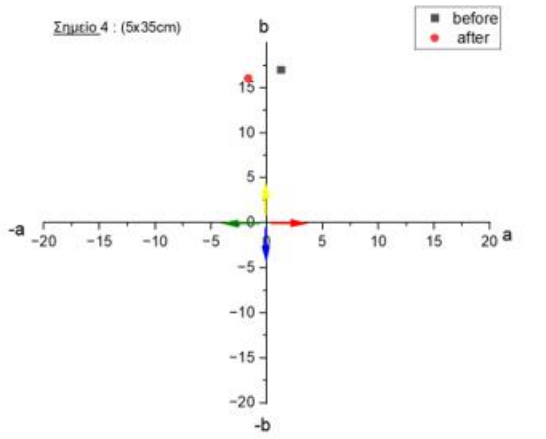
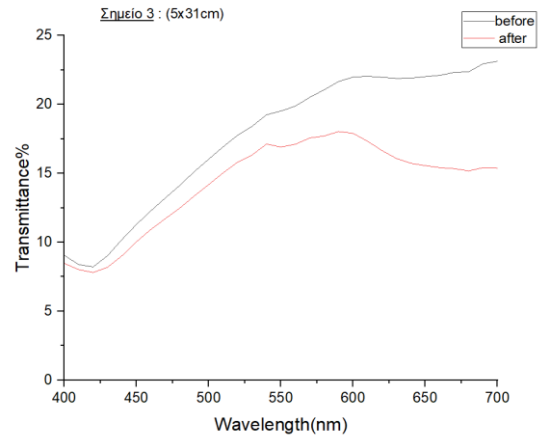
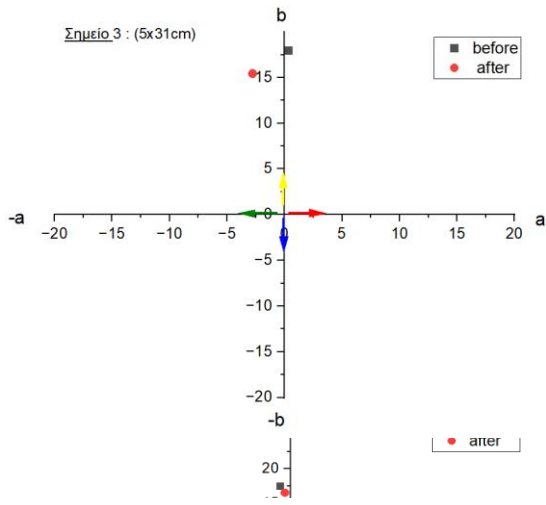
GELS	Φάσμα EDS ανάλυσης	Παρατηρήσεις
1	 <p>Full Scale 13921 cts Cursor: 0.000 keV</p>	-
2	 <p>Full Scale 8501 cts Cursor: 0.000 keV</p>	Ανιχνεύθηκε το στοιχείο : K
3	 <p>Full Scale 8498 cts Cursor: 0.000 keV</p>	-

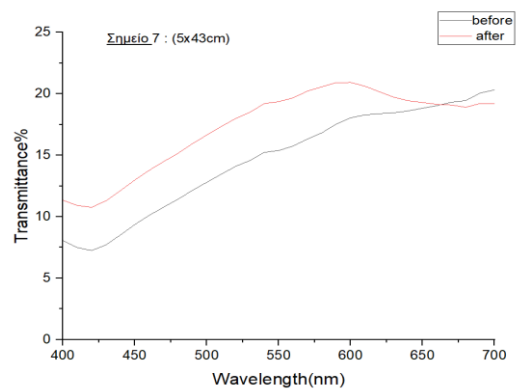
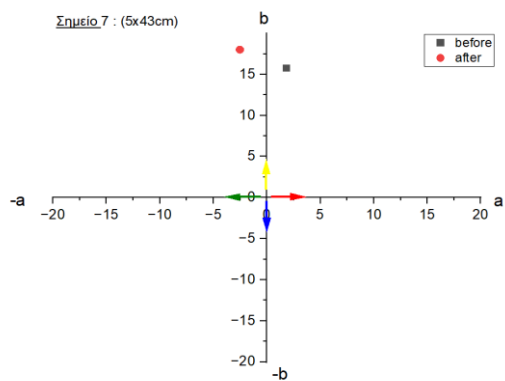
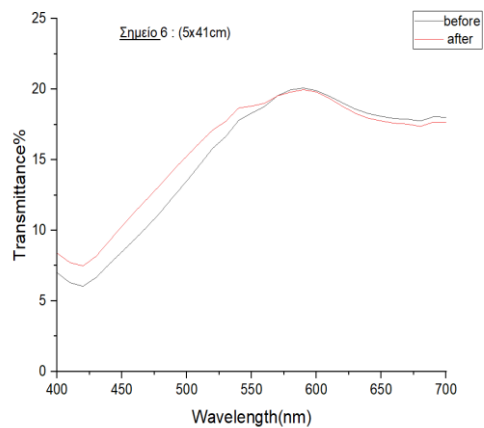
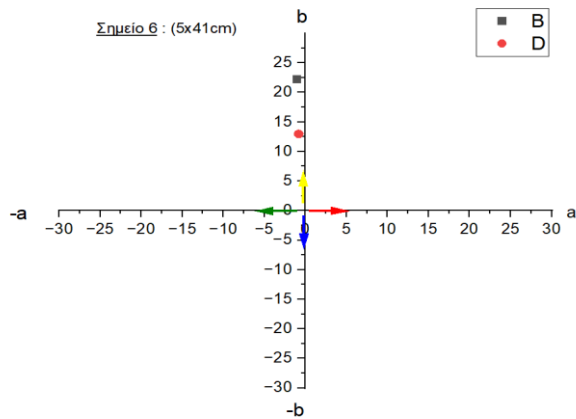
4		<p>Αιγνεύθηκε το στοιχείο : Ca,Na</p>
5		<p>Αιγνεύθηκε το στοιχείο : Na</p>

3.3.5 Αποτελέσματα χρωματομετρίας

Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν(βλ. Πίνακα 15) επεξεργάστηκαν στο πρόγραμμα Origin Pro 9 και παρουσιάζονται παρακάτω σε μορφή διαγραμμάτων.







Πίνακας 15. Συγκεντρωτικά αριθμητικά στοιχεία των χρωματικών μεταβολών των σημείων 1-7.

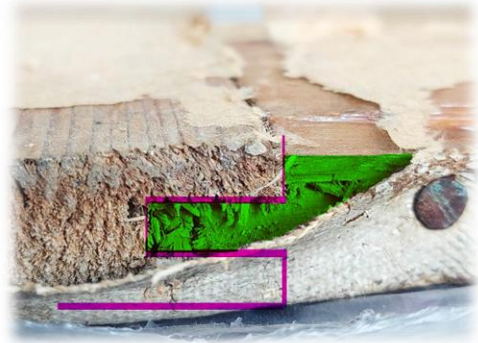
Χρωματική μεταβολή	ΔE_{Lab}^*	Δa^*	Δb^*
Σημείο 1	13,528	- 0,7	3,3
Σημείο 2	10,046	0,5	0,9
Σημείο 3	4,927	- 2,4	2,5
Σημείο 4	10,299	- 0,4	0,9
Σημείο 5	9,530	- 5,4	3,7
Σημείο 6	4,951	- 0,1	9,3
Σημείο 7	5,137	- 0,7	2,3

4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.1 Τεκμηρίωση της τεχνολογίας κατασκευής του έργου

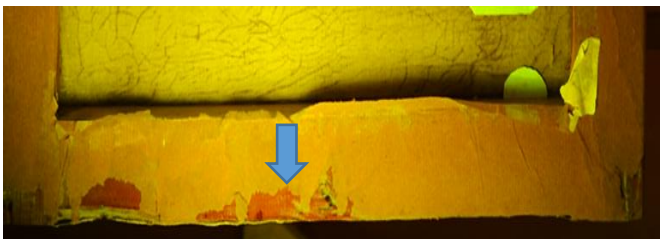
Τελάρο

Το ξύλινο ορθογώνιο τελάρο του έργου αποτελείται από τέσσερα τμήματα. Ενώνονται μεταξύ τους με ανοιχτής μορφής σύνδεσης μόρσου-εγκοπής (στα αγγλ. mortise and tenon joint) και είναι πιθανώς συγκολλημένα με πολυβινυλική ή ακρυλική κόλλα αλλά και σιλικόνη. Η κατηγορία αυτή συνδέσμων είναι κλασική και από τις πιο συνηθισμένες. Υπάρχουν εκατοντάδες παραλλαγές ανάλογα με την ζητούμενη χρήση τους. Η χρήση της κόλλας επίσης αυξάνει την επίδοση του συνδέσμου (Umney και Rivers, 92).



Εικόνα 4. 1β Μακροσκοπική λήψη επεξεργασμένη στο πρόγραμμα Krita. Διακρίνεται η ανοιχτής μορφής σύνδεσης μόρσου-εγκοπής.

Εμφανής από την φωτογράφιση υπεριώδους φθορισμού, είναι η παρουσία βερνικιού(βλ Εικόνα 4.1), πιθανώς γομαλάκας με έντονο πορτοκαλί φθορισμό(Πίν. 2.1,Πούρνου,2021), που χρησιμοποιήθηκε για την προστασία του φέροντος υλικού. Σε συνδυασμό με τεστ διαλυτότητας στην επιφάνεια, με χρήση μπατονέτας εμποτισμένη σε αιθανόλη, διαπιστώθηκε πως το βερνίκι ενεργοποιείται καθώς αποτελεί διαλύτη της γομαλάκας (Πίνακας 2.2, Πούρνου,2021) και συχνά χρησιμοποιούνταν στο βερνίκωμα ξύλινων επιφανειών από το τέλος του 16^{ου} αιώνα (Ιωακείμογλου, 2004, 186).



Εικόνα 4. 2α Λήψη μέρους της πίσω όψης του έργου στην υπεριώδης φωτογράφιση φθορισμού, επεξεργασμένη στο πρόγραμμα Krita.. Διακρίνεται ο πορτοκαλί φθορισμός της επιφάνειας του ξύλου πιθανώς βερνικιού γομαλάκας.

Το τελάρο ήταν συγκολλημένο στην κορνίζα(από την οποία αποσπάστηκε) με σιλικόνη και περιμετρικά στερεωμένο με πρόκες. Στην πίσω πλευρά του επίσης υπήρχε επικολλημένο χαρτί «craft» χρώματος καφέ μέρος του οποίου αποσπάστηκε.

Υφασμάτινο υποστήριγμα

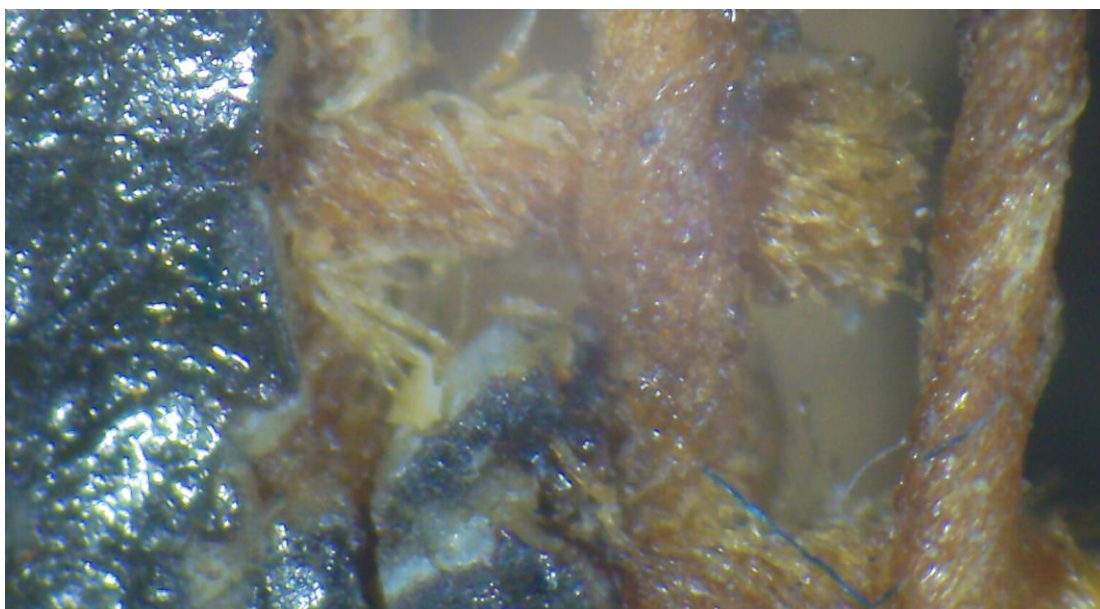
Μέχρι τον 19^ο αιώνα, το λινό έγινε το κύριο ύφασμα καμβά, αν και στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, το λινό και το βαμβάκι χρησιμοποιήθηκαν εξίσου. Οι δύο υφάνσεις που ήταν πιο σύνηθες σε πίνακες ζωγραφικής ήταν η απλή (plain) και η διαγώνια (twill). Για την δημιουργία των υφάνσεων αυτών γίνεται το «spinning» μία διαδικασία δηλαδή συστροφής κοντών ινών μεταξύ τους που αποσκοπεί στην δημιουργία ενός μακρύτερου συνεχούς νήματος. Η συστροφή αυτή έχει κατεύθυνση στρέψης «S» ή «Z» (Stoner and Rushfield, 2012).

Το παρόν υφασμάτινο υποστήριγμα είναι πιθανώς λινό, η ύφανση που διακρίνεται είναι απλή και η στρέψη της ίνας είναι «Z» και φανερώνεται στην μικροφωτογράφιση (βλ Εικόνα 4.2). Στα μέσα του 20^{ου} αιώνα για τη μαζική παραγωγή των προετοιμασμένων καμβάδων χρησιμοποιούνταν ατσάλινες πρόκες για την στερέωση του υφάσματος στο τελάρο (Stoner and Rushfield, 2012). Στο παρόν έργο διακρίνεται η ίδια διαδικασία με πρόκες κυρίως σιδερένιες περιμετρικά του τελάρου (βλ Εικόνα 4.3).



Εικόνα 4.3 Λήψη στην περιοχή περιμετρικά του τελάρου. Διακρίνεται ο μουσαμάς που συγκρατείται στο τελάρο με σιδερένιες πρόκες

Επιπλέον πριν την εφαρμογή της προετοιμασίας το ύφασμα συνήθως επεξεργαζόταν με σφουγγάρι ή βούρτσα στην περίπτωση της υγρής κόλλας, με σπάτουλα στην περίπτωση της πηκτής κόλλας. Αυτές οι κόλλες ήταν συνήθως ζωικής προέλευσης (Stoner and Rushfield, 2012) και αποσκοπούσαν στην καλύτερη συγκράτηση των ινών και συνολικά στην ανθεκτικότητα του υφάσματος ως προς την υγρασία. Παρουσία παρόμοιας κόλλας διακρίνεται στο έργο μικροσκοπικά χρώματος πορτοκαλί η οποία έχει απορροφηθεί από τις ίνες του καμβά (βλ. Εικόνα 4.2).



Εικόνα 4.2 Μικροσκοπική λήψη μικροροζμής, όπου διακρίνεται η παρουσία κόλλας στις ίνες του καμβά χρώματος πορτοκαλί.

Προετοιμασία

Παρατηρείται η προετοιμασία να είναι λεπτού πάχους με χρώμα υπόλευκο. Οι χρωστικές που ανιχνεύθηκαν με την EDS ανάλυση είναι πιθανώς ανθρακικό ασβέστιο (κιμωλία) και λευκό του τσίγκου.

Παρατηρείται σε όλα τα δείγματα επίσης λεπτό στρώμα λευκό αποτελούμενο από λευκό του μολύβδου που πιθανώς αποτελεί την ιμπριματούρα (imprimatur). Η ιμπριματούρα (imprimatur) είναι μια παραδοσιακή τεχνική στην ελαιογραφία που περιλαμβάνει την εφαρμογή ενός στρώματος λεπτής, διαφανούς στρώσης πάνω από ένα προκαταρκτικό σκίτσο ή κάτω τα χρωματικά στρώματα για τη δημιουργία μίας τονισμένης επιφάνειας για τα επόμενα στρώματα χρώματος (Mayer, 1991).

Αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται συχνά για την καθιέρωση της συνολικής τονικότητας ενός πίνακα και για τη δημιουργία ενός συνεκτικού συνδυασμού χρωμάτων. Ο όρος «*imprimatur*» προέρχεται από τη λατινική λέξη «*imprimere*», που σημαίνει «εντυπωσιάζω» ή «εκτυπώνω» (Gombrich, 1995).

Ζωγραφική επιφάνεια

Από τον 15^ο έως τις αρχές του 20^{ου} αιώνα, οι καλλιτέχνες χρησιμοποιούσαν κυρίως συνδετικά ελαίου, κυρίως λινέλαιο. Τα λάδια ξήρανσης έχουν την τάση να κιτρινίζουν με την πάροδο του χρόνου.

Ένα παρόμοιο οπτικό αποτέλεσμα διακρίνεται και στο παρόν έργο. Με την εφαρμογή FTIR αποκλύφθηκε πιθανή παρουσία ελαιώδους συστατικού.

Οι πιθανές χρωστικές που εντοπίστηκαν (βλ. Πίνακα 16) βάση των αναλύσεων του EDS είναι οι εξής:

- Λευκά: λευκό του μόλυβδου, λευκό του τζίνγκου, ανθρακικό ασβέστιο, θειικό βάριο
- Κόκκινα: κόκκινο του καδμίου, όμπρα κόκκινη, ανοιχτό κόκκινο, κιννάβαρη, ώχρα κόκκινη λιθοπόνιο κόκκινο
- Μπλε: μπλε του μαγγανίου, μπλε και πράσινες χρωστικές του χαλκού
- Κίτρινα : κίτρινο του καδμίου, ώχρα κίτρινες, λιθοπόνιο κίτρινο
- Καφέ : ψημένη σιέννα, ψημένη όμπρα

Συγκεκριμένα :

Δείγμα Α : Η εγκάρσια τομή αποτελείται από τρία στρώματα συνολικού πάχους 355,5 μm, στο κάθε στρώμα ανιχνεύτηκαν τα παρακάτω στοιχεία:

- Προετοιμασία (χονδρόκοκκη, πάχους 244,4 μm) : Ξεχώρισε το στοιχείο Ca και Zn που παραπέμπει σε ένα μείγμα χρωστικών **ανθρακικού ασβεστίου** (CaCO_3) και **λευκό του τσίγκου** (ZnO).
- *Imprimatur* (λεπτόκοκκη, πάχους 44,4 μm): Ξεχώρισε το στοιχείο Pb που παραπέμπει στην χρωστική **λευκό του μόλυβδου** ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$).
- Χρωματικό στρώμα (πάχους 66,7 μm) : Ξεχώρισε το στοιχείο Cd που παραπέμπει σε οξείδια του καδμίου άρα πιθανώς υπάρχουν οι χρωστικές **κίτρινο και κόκκινο του καδμίου** (CdS) και το στοιχείο Zn που παραπέμπει στην χρωστική **λευκό του τσίγκου** (ZnO).

Δείγμα Β : Η εγκάρσια τομή αποτελείται από τρία στρώματα συνολικού πάχους 250 μm, στο κάθε στρώμα ανιχνεύτηκαν τα παρακάτω στοιχεία:

- Προετοιμασία (χονδρόκοκκη, πάχους 133 μm) : Ξεχώρισε το στοιχείο Ca και Zn που παραπέμπει σε ένα μείγμα χρωστικών **ανθρακικού ασβεστίου** (CaCO_3) και **λευκό του τσίγκου** (ZnO).
- *Imprimatur* (λεπτόκοκκη, πάχους 33,3 μm): Ξεχώρισε το στοιχείο Pb που παραπέμπει στην χρωστική **λευκό του μόλυβδου** ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$).
- Χρωματικό στρώμα (πάχους 83,7 μm): Ξεχώρισε το στοιχείο Cu που παραπέμπει σε **μπλε και πράσινες χρωστικές του χαλκού**, το στοιχείο Fe, ο σίδηρος παραπέμπει στις **ώχρες** χρωματισμένες **κίτρινες** από ένυδρα οξείδια σιδήρου,

εκ των οποίων το πιο σπουδαίο είναι το $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$. Τέλος παρουσία των στοιχείων Zn και Pb παραπέμπει σε **λευκό του τσίγκου** και **λευκό του μολύβδου**.

Δείγμα Δ : Η εγκάρσια τομή αποτελείται από τρία στρώματα συνολικού πάχους 166,6 μm , στο κάθε στρώμα ανιχνεύτηκαν τα παρακάτω στοιχεία:

- Προετοιμασία (χονδρόκοκκη, πάχους 133,3 μm): Ξεχώρισε το στοιχείο Ca και Zn που παραπέμπει σε ένα μείγμα χρωστικών **ανθρακικού ασβεστίου** (CaCO_3) και **λευκό του τσίγκου** (ZnO).
- Imprimitur (λεπτόκοκκη, πάχους 15,5): Ξεχώρισε το στοιχείο Pb που παραπέμπει στην χρωστική **λευκό του μολύβδου** ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$).
- Χρωματικό στρώμα (πάχους 17,8 μm): Ξεχώρισε το στοιχείο Fe. Το οξείδιο του σιδήρου Fe_2O_3 ποικίλλει σε χρώμα, από κόκκινο μέχρι κίτρινο, ανάλογα με τον βαθμό ενυδάτωσης. Η **κόκκινη όχρα** είναι οξείδιο σιδήρου άνυδρο. Ξεχώρισε το στοιχείο Mn, Fe και Ba που παραπέμπει στην χρωστική της **όμπρας** (MnO_4), στην **ψημμένη σιέννα** (Fe_2O_3) με (MnO_2) και στο **μπλε του μαγγανίου** BaMnO_4 . Τέλος υπάρχει παρουσία του στοιχείου Pb που παραπέμπει στην χρωστική **λευκό του μολύβδου** ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$).

Δείγμα Ε : Η εγκάρσια τομή αποτελείται από τρία στρώματα συνολικού πάχους 188,8 μm , στο κάθε στρώμα ανιχνεύτηκαν τα παρακάτω στοιχεία:

- Προετοιμασία (χονδρόκοκκη, πάχους 122,2 μm) : Ξεχώρισε το στοιχείο Ca και Zn που παραπέμπει σε ένα μείγμα χρωστικών **ανθρακικού ασβεστίου** (CaCO_3) και **λευκό του τσίγκου** (ZnO).
- Imprimitur (λεπτόκοκκη, πάχους 22,2 μm): Ξεχώρισε το στοιχείο Pb που παραπέμπει στην χρωστική **λευκό του μολύβδου** ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$).
- Χρωματικό στρώμα (πάχους 44,4 μm): Ξεχωρίζει το στοιχείο Pb και το Fe που παραπέμπει σε **λευκό του μολύβδου** ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) και σε **όχρα κίτρινη, κόκκινη** ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) και σε **ψημμένη σιέννα**. (Fe_2O_3). Ακόμα διακρίνεται το στοιχείο Cd το οποίο παραπέμπει σε **κίτρινο** και **κόκκινο του καδμίου** και τέλος το στοιχείο Zn που παραπέμπει στην χρωστική **λευκό του τσίγκου** (ZnO).

Δείγμα Ζ : Η εγκάρσια τομή αποτελείται από τρία στρώματα συνολικού πάχους 220 μm , στο κάθε στρώμα ανιχνεύτηκαν τα παρακάτω στοιχεία:

- Προετοιμασία (χονδρόκοκκη, πάχους 136 μm) : Ξεχώρισε το στοιχείο Ca και Zn που παραπέμπει σε ένα μείγμα χρωστικών **ανθρακικού ασβεστίου** (CaCO_3) και **λευκό του τσίγκου** (ZnO).
- Imprimitur (λεπτόκοκκη, πάχους 36 μm) : Ξεχώρισε το στοιχείο Pb που παραπέμπει στην χρωστική **λευκό του μολύβδου** ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) και το στοιχείο Ba που παραπέμπει σε θειικό βάριο (BaSO_4).
- Χρωματικό στρώμα (πάχους 48 μm): Ξεχωρίζει το στοιχείο Hg και S που παραπέμπει στην χρωστική **κιννάβαρη**. Η παρουσία του Ba και Zn παραπέμπει στη χρωστική **λιθοπόνιο** κόκκινο ή κίτρινο ($\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$). Ξεχώρισε το στοιχείο Fe που παραπέμπει σε **κόκκινη-κίτρινη όχρα**. Ακόμα το στοιχείο Mn, και ο συνδυασμός με Fe, που παραπέμπει στην χρωστική της **όμπρας** (MnO_4), ή/και στην **ψημμένη σιέννα** (Fe_2O_3) με (MnO_2).

Πίνακας 16. Συγκεντρωτικός Πίνακας στοιχείων με βάση την EDS ανάλυση.

Ανιχνευθέντα στοιχεία	Πιθανή Χρωστική	Χημικός τύπος
Fe	Κόκκινη ώχρα	Fe ₂ O ₃
Cd	Οξειδία του καδμίου κόκκινα	CdO
Fe, Ca	Ανοιχτό κόκκινο	CaCO ₃ με FeSO ₄
Cd, Ba, S	Λιθοπόνιο Καδμίου κόκκινο	CdS (Se) + BaSO ₄
Fe	Κίτρινη ώχρα	Fe ₂ O ₃ H ₂ O
Cd	Οξειδία του καδμίου κίτρινα	CdO
Cd, Ba	Λιθοπόνιο Κίτρινο του Καδμίου	CdS + BaSO ₄
Hg, S	Κιννάβαρη	HgS
Mn, Ba	Μπλε μαγγανίου	BaMnO ₄
Cu	Χρωστικές χαλκού	Cu
Fe, Mn	Ψημένη σιέννα	(Fe ₂ O ₃) με (MnO ₂)
Mn	Ψημένη όμπρα	MnO ₂
Ca	Ανθρακικό ασβέστιο	CaCO ₃
Ba	Θεικό βάριο	BaSO ₄
Pb	Λευκό του μολύβδου	(2PbCO ₃ Pb(OH) ₂)
Zn	Λευκό του τσίγκου	ZnO

Η ύπαρξη των παραπάνω χρωστικών είναι πιθανή καθώς στο γυμνό μάτι ταιριάζουν οπτικά και χρωματικά στο σημείο της δειγματοληψίας. Επιπλέον ήταν διαθέσιμες εντός χρονικού πλαισίου της δημιουργίας του έργου και εμπορικά διαθέσιμες στην Ελλάδα. Πιο αναλυτικά στον παρακάτω Πίνακα 17.

Πίνακας 17: Αναλυτικά η ταυτοποίηση των χρωστικών που πιθανώς εντοπίστηκαν με την εφαρμογή EDS ανάλυσης.

Αποχρώσεις	Πιθανές χρωστικές	Χημικός τύπος	Ημερομηνία χρήσης	Ιστορικά στοιχεία
Λευκά	Λευκό του τσίγκου	ZnO	μέσα του 19 ^{ου} αιώνα <	<p>Το λευκό ψευδάργυρου (επίσης γνωστό ως κινέζικο λευκό ή οξειδίο του ψευδαργύρου ή λευκό του τσίγκου) είναι μια χρωστική ουσία που παρασκευάζεται από οξειδίο του ψευδαργύρου και χρησιμοποιήθηκε ευρέως τον 20^ο αιώνα. Είναι μια λαμπερή λευκή χρωστική ουσία που χρησιμοποιούνταν συχνά σε ελαιογραφίες, ακουαρέλες και γκουάς (Gettens and Stout, 1966).</p> <p>Το οξειδίο του τσίγκου είναι τεχνητής προέλευσης, γνωστό από το 1782 και εμπορικά διαθέσιμο στα μέσα του 19^{ου} αιώνα. Το χρώμα του άσπρο, καλυπτικό, φθορίζει στην UV ακτινοβολία και έχει καλή αντοχή στο φως.</p> <p>Στους ατμοσφαιρικούς παράγοντες τείνει να μετατραπεί σε ανθρακικό ψευδάργυρο (άσπρο) και διαλύεται σε οξέα, βάσεις. Χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις τεχνικές καθώς είναι συμβατό με όλες τις χρωστικές αλλά επιταχύνει το ξεθώριασμα χρωστικών οργανικής προέλευσης (Δουλγερίδης, 2011).</p>
	Λευκό του μολύβδου	2PbCO ₃ Pb(OH) ₂	19 ^ο αι.<	<p>Το λευκό του μολύβδου (επίσης γνωστός ως λευκός νιφάδας ή λευκός Cremnitz) είναι μια χρωστική ουσία από ανθρακικό μόλυβδο που χρησιμοποιήθηκε ευρέως τον 20^ο αιώνα (Mayer, 1991). Συχνά χρησιμοποιήθηκε ως λευκό χρώμα ή αναμειγμένο με άλλες χρωστικές για να δημιουργήσει πιο ανοιχτόχρωμες αποχρώσεις.</p>

				<p>Είναι τεχνητής προέλευσης γνωστό από την αρχαιότητα μέχρι τον 19^ο αιώνα. Αντικαταστάθηκε έπειτα από το λευκό του τσίγκου και τον 20^ο αι. από το λευκό του τιτανίου. Το χρώμα του είναι άσπρο και καλυπτικό. Έχει καλή συμβατότητα με τον φορέα λάδι ενώ είναι συμβατό με όλα τα χρώματα. Ωστόσο με υδάτινο φορέα δεν είναι συμβατό και με χρώματα που αποτελούνται από θειικά άλατα καθώς υπάρχει ο κίνδυνος μετατροπής σε θειούχο μόλυβδο PbS χρώματος μαύρου.</p> <p>Οι τεχνικές κατά τις οποίες χρησιμοποιήθηκε κυρίως είναι με αυγοτέμπερα, λάδι σε εικόνα και καμβά και περιστασιακά στην τοιχογραφία (Δουλγερίδης, 2011).</p>
	Ανθρακικό ασβέστιο	CaCO ₃	20 ^ο αι<	<p>Το ανθρακικό ασβέστιο (γνωστό και ως κιμωλία) είναι μια λευκή χρωστική ουσία που παράγεται από ανθρακικό ασβέστιο και χρησιμοποιήθηκε ευρέως τον 20^ο αιώνα. Χρησιμοποιήθηκε συχνά ως πληρωτικό σε χρώματα και ως χρωστική ουσία σε gesso και παστέλ (Gettens and Stout, 1966).</p> <p>Η προέλευση του φυσική (ορυκτό) και τεχνητή. Το χρώμα του περιέχει διαβαθμίσεις ζωηρότητας, ανάλογα με την προέλευση και την κοκκομετρία. Έχει μέτρια καλυπτικότητα και καθόλου αντοχή σε όξινους παράγοντες.</p>
	Θευκό βάριο	BaSO ₄	20 ^ο αι.<	<p>Τον 20^ο αιώνα, η λευκή χρωστική που χρησιμοποιήθηκε στην ελαιογραφία και περιείχε Ba (βάριο) ήταν το θευκό βάριο (BaSO₄), επίσης γνωστό ως blanc fixe Μία αδιαφανής λευκή χρωστική που δεν κιτρινίζει με την πάροδο του χρόνου, καθιστώντας</p>

				<p>το μια δημοφιλή επιλογή για χρήση σε ελαιογραφίες. Είναι επίσης χημικά αδρανής και δεν αντιδρά με άλλες χρωστικές, γεγονός που βοηθά στην αποφυγή αλλαγών ή ξεθωριάσματος του χρώματος. Επιπλέον, το θειικό βάριο είναι ένα άφθονο και σχετικά φθηνό υλικό, το οποίο το έκανε ευρέως προσβάσιμο στους καλλιτέχνες τον 20^ο αιώνα (Mayer, 1991).</p> <p>Η προέλευση του φυσική και η χρήση του ως πληρωτικό δεν φαίνεται να χρονολογείται πριν από τα τέλη του 18^{ου} αι. (Δουλγερίδης, 2011).</p>
Κόκκινα	Όμπρα	(MnO ₄).	Αρχαιότητα<	<p>Όμπρα με σύνθεση παρόμοια με εκείνη της σιέννας αλλά με μεγαλύτερες ποσότητες διοξειδίου του μαγγανίου (MnO₂).</p> <p>Είναι φυσικής, ορυκτής προέλευσης ενώ οι ψημένες όμπρες προέρχονται από ψήσιμο της ωμής χρωστικής ουσίας.</p> <p>Ήρθε σε χρήση στην Ευρώπη από την Αναγέννηση.</p> <p>Το χρώμα της καφέ κρύο με μία χροιά πρασινωπή, οι ψημένες ποικιλίες είναι πιο σκούρες με κοκκινωπή χροιά και έχουν καλή καλυπτική δύναμη.</p> <p>Είναι ανθεκτική σε όλους τους παράγοντες, παρόλα αυτά τείνει να γίνει πιο σκούρα όταν χρησιμοποιηθεί με φορέα το λάδι, επειδή χρειάζεται (απορροφά) μεγάλη ποσότητα λαδιού και με τον καιρό σχηματίζονται φιλμ σκούρα, που ρωγματώνονται πιο εύκολα. Χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις τεχνικές και, κυρίως, με λάδι για φόντα εξαιτίας των μειονεκτημάτων που αναφέρονται ανωτέρω (Δουλγερίδης, 2011).</p>

Κόκκινη ώχρα	Fe_2O_3	Αρχαιότητα<	Η κόκκινη ώχρα είναι οξείδιο σιδήρου ά- νυδρο. Βρίσκεται στη φύση ως ορυκτό ή και κατασκευάζεται. Γνωστό από την Αρ- χαιότητα και χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις τεχνικές (Δουλγερίδης, 2011).
Οξείδια του καδ- μίου κόκ- κινα	CdO	ήμισυ του 19 ^{ου} αι.	Το κόκκινο κάδμιο είναι μια φωτεινή κόκ- κινη χρωστική ουσία από θειούχο κάδμιο που χρησιμοποιήθηκε ευρέως τον 20 ^ο αιώνα. Χρησιμοποιήθηκε συχνά σε λαδο- μπογιές, ακρυλικά και ακουαρέλες (Feller, 1986). Οι πρώτες αναφορές στο κόκκινο κάδμιο είναι πιθανώς σε μια πορτοκαλί απόχρωση θειούχου καδμίου σύμφωνα με τους : Salter (1869), Scott Taylor (1885), Standage (1887), Carlyle (2001) το οποίο αναφέρουν όλοι. Ο Salter περιγράφει ότι εί- ναι «πιο πορτοκαλί σε απόχρωση από το βερμιγιόν». Πρωτοκυκλοφόρησαν στο ε- μπόριο το 1910, αν και σύμφωνα με τους Gettens and Stout (1966) αυτός ο τύπος χρωστικής αναφέρθηκε σε ένα δίπλωμα ευ- ρεσιτεχνίας που χορηγήθηκε το 1892 (Eastaugh et al., 2004).
Λιθοπόνιο Καδμίου κόκκινο	$CdS (Se) +$ $BaSO_4$	20 ^ο αι.<	Αποτελείται από μία μίξη θειοσελενιούχου καδμίου και θειικού βαρίου. Είναι τεχνητής προελεύσεως με περίοδο χρήσης: από το 1926 -μέχρι σήμερα. Το χρώμα του είναι παρόμοιο με το κόκκινο Καδμίου.
Ανοιχτό κόκκινο	$CaCO_3$ με $FeSO_4$	20 ^ο αι.<	Το ανοιχτό κόκκινο η αλλιώς εγγλέζικο εί- ναι μια κόκκινη χρωστική ουσία που παρα- σκευάζεται από ένα μείγμα φυσικού οξει- δίου του σιδήρου και ένυδρου αλουμινίου που χρησιμοποιήθηκε συνήθως τον 20 ^ο

				<p>αιώνα. Χρησιμοποιήθηκε συχνά σε λαδομπογιές, ακουαρέλες και παστέλ (Feller, 1986).</p> <p>Αρχικά φυσικής προέλευσης, σήμερα επιτυγχάνεται διά τεχνητής οδού, από θειικό άλας σιδήρου και ασβεστόλιθο (calcare) (Δουλγερίδης, 2011).</p>
Κίτρινα	Κίτρινη ώχρα	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	Αρχαιότητα<	<p>Οι ώχρες είναι φυσικές γαίες, που αποτελούνται από πυρίτιο και πυριτο-αργιλικά άλατα, χρωματισμένες κίτρινες από ένυδρα οξείδια σιδήρου, εκ των οποίων το πιο σπουδαίο είναι το $Fe_2O_3 \cdot H_2O$</p> <p>Άλλα ονόματα είναι Κίτρινη Γη, Ωχρα Ρωμαϊκή, Χρυσή Ωχρα. Είναι γνωστές και χρησιμοποιημένες από τους προϊστορικούς χρόνους και πηγές της εντοπίζονται και στην Αττική. Το χρώμα της κίτρινης ώχρας είναι θαμπό και κίτρινο με διάφορους τόνους. Σύμφωνα με το υλικό προέλευσης και τον τόνο έχει εξέχουσα καλυπτική δύναμη. Γενικά αντέχει σε όλους τους παράγοντες και χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις τεχνικές (Eastaugh et al., 2004).</p>
	Οξείδια του καδμίου κίτρινα	CdO	ήμισυ του 19 ^{ου} αι.<	<p>Το Κίτρινο Καδμίου είναι τεχνητής προέλευσης. Χρησιμοποιήθηκε από το ήμισυ του 19ου αιώνα μέχρι σήμερα. Το χρώμα του είναι από λεμονί μέχρι κίτρινο-πορτοκαλί, ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής και έχει καλή καλυπτική δύναμη. Είναι σταθερό στο φως και στους άλλους ατμοσφαιρικούς παράγοντες.</p> <p>Το σύγχρονο προϊόν, χωρίς θείο σε πλεόνασμα, είναι συμβατό με μεγάλο μέρος χρωστικών, εκτός από εκείνες με βάση τον μόλυβδο και τον χαλκό. Οι τεχνικές κατά τις</p>

				οποίες έχει χρησιμοποιηθεί είναι κυρίως σε λάδι (Δουλγερίδης, 2011)
	Λιθοπόνιο/ Κίτρινο του Καδ- μίου	CdS + BaSO ₄	1927<	Το Θειούχο Κάδμιο αναμειγμένο με 60% θειικό βάριο τεχνητής προελεύσεως εισήχθη το 1927. Έχει αντοχή στο φως και τη ζέστη όπως το Κίτρινο του Καδμίου, έχει όμως μία μικρότερη καλυπτική δύναμη και είναι πιο οικονομικό (Δουλγερίδης, 2004). Στην σύνθεση του μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί θειούχος ψευδάργυρος με το βάριο (Eastaugh et al., 2004).
Πορτο- καλί	Κιννά- βαρη	HgS	16 ^ο αι.<	<p>Το Vermilion (γνωστό και ως cinnabar) είναι μια φωτεινή κόκκινη χρωστική ουσία που παράγεται από θειούχο υδράργυρο (HgS) που χρησιμοποιείται από την αρχαιότητα. Χρησιμοποιήθηκε τον 20^ο αιώνα αλλά σε μικρότερο βαθμό από τους προηγούμενους αιώνες λόγω της τοξικότητάς του (Feller, 1986).</p> <p>Το Κιννάβαρι,(Vermillon) της Κίνας, είναι φυσικό ορυκτό, αλλά μπορεί να είναι και συνθετικό. Γνωστό από την Αρχαιότητα, αρχικά με το όνομα Μίνιο, χρησιμοποιείται και σήμερα, παρόλο που είναι νοθευμένο. Το χρώμα του κόκκινο λαμπερό καθαρό, με καλυπτική δύναμη.</p> <p>Αντέχει σε όλους τους παράγοντες, αν και στην τέμπερα μπορεί να σκουράνει υπό την επίδραση του φωτός. Παρόλο που είναι ένα θειούχο άλας, είναι συμβατό με όλες τις χρωστικές. Χρησιμοποιείται από τον Μεσαίωνα λίγο ως χρωστική, αλλά ανακατεμένο με κόλλες υδατοδιαλυτές χρησιμοποιήθηκε και ως προετοιμασία στον γύψο, (Δουλγερίδης, 2011). Πηγή του κινναβάρεως στην Ευρώπη αποτελούσε κατά την</p>

				αρχαιότητα και η Ελλάδα (Αττική) (Eastaugh et al., 2004).
μπλε	Μπλε μαγ- γανίου	BaMnO ₄	1935<	<p>Το Μαγγανικό Βάριο στερεωμένο πάνω σε θεϊκό βάριο είναι τεχνητής προέλευσης, ανόργανο συνθετικό. Γνωστό στους χημικούς και στους κατασκευαστές χρωμάτων από το 19^ο αι., αλλά ήταν διαθέσιμο στους καλλιτέχνες από το 1935.</p> <p>Το χρώμα του ζοηρό γαλάζιο με πρασινοπή διάθεση διαφανές με μειωμένη καλυπτική δύναμη, κόκκοι χονδροί. Χημικά είναι σταθερό. Χρησιμοποιήθηκε γενικά σε όλες τις τεχνικές (Δουλγερίδης, 2011).</p>
	Μπλε και πράσινες χρωστικές του χαλ- κού	Cu	20 ^ο αι.<	<p>Τον 20^ο αιώνα, δύο από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες χρωστικές χαλκού στην ελαιογραφία ήταν το μπλε της φθαλοκυανίνης και το πράσινο βιριδιανής (Gettens and Stout, 1966).</p> <p>Το μπλε της φθαλοκυανίνης είναι μια συνθετική χρωστική ουσία που πρωτοεμφανίστηκε τη δεκαετία του 1930 και έγινε γρήγορα δημοφιλής λόγω του έντονου χρώματος και της εξαιρετικής αντοχής στο φως. Είναι μια σταθερή, μη αντιδραστική χρωστική ουσία που δεν ξεθωριάζει ούτε σκουραίνει με την πάροδο του χρόνου (Stoner and Rushfield, 2012).</p> <p>Το πράσινο Viridian είναι μια άλλη συνθετική χρωστική χαλκού που αναπτύχθηκε τον 19ο αιώνα αλλά χρησιμοποιήθηκε ευρύτερα τον 20^ο αιώνα. Έχει μια δροσερή, γαλαζοπράσινη απόχρωση και είναι εξαιρετικά διαφανές, καθιστώντας το χρήσιμο για τη δημιουργία υαλωμάτων και διακριτικών χρωματικών εφέ.</p> <p>Ο βασικός ανθρακικός χαλκός επίσης γνωστός ως Bremen Blu, Blu Verditer, Copper</p>

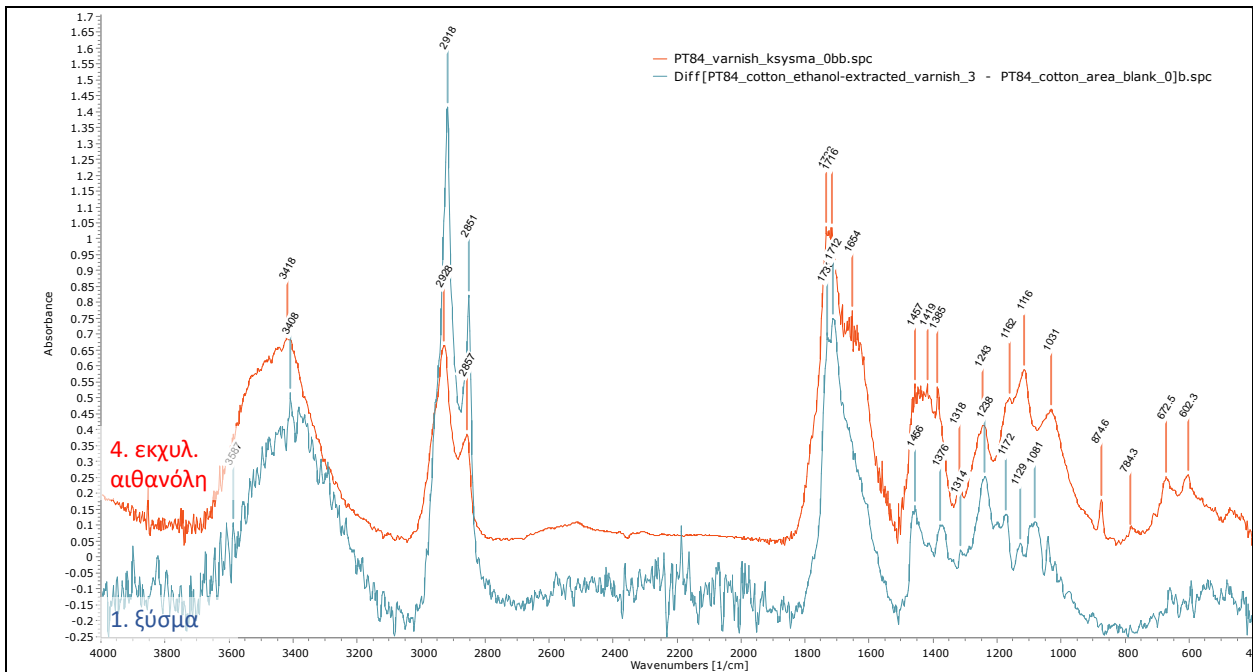
				<p>Blu, θα αποτελούσε ένα υποκατάστατο του Αζουρίτη. Γνωστός και χρησιμοποιημένος από τον Μεσαίωνα χρώματος γαλάζιο ακάθαρτο με ένα ελαφρύ πρασινωπό τόνο, όχι πολύ σταθερό, το οποίο τείνει να μετατραπεί σε ποικιλία πράσινων. Χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις τεχνικές ως υποκατάστατο του αζουρίτη, λόγω του ότι ήταν πιο οικονομικό (Δουλγερίδης, 2011).</p>
καφέ	Ψημένη σιέννα	(Fe ₂ O ₃) με (MnO ₂)	15 ^ο αι.<	<p>Το Οξειδίο σιδήρου (Fe₂O₃) με αργιλώδη πυριτικά άλατα και μικρή ποσότητα διοξειδίου του μαγγανίου (MnO₂), η Γη της Σιέννας φυσική (ωμή), ψημένη ονομάζεται αλλιώς Terra di Sienna naturale, Raw Sienna, Terra di Sienna Bruciata, Burnt Sienna. Η προέλευση της είναι φυσική, ορυκτή. Οι πιο σκούρες ποικιλίες επιτυγχάνονται με ψήσιμο.</p> <p>Χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις εποχές.</p> <p>Το χρώμα της διακρίνεται από πορτοκαλί καφέ χαρακτηριστικού τόνου μέχρι καφέ σκούρο ημιδιαφανές.</p> <p>Επειδή πρόκειται για πυριτικές ενώσεις και αδιάλυτα οξείδια, παρουσιάζουν μία άριστη αντοχή σε όλους τους παράγοντες.</p> <p>Χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις τεχνικές και τους χρόνους, ακόμα και ως χρωστικές για βελατούρες, για τη λεπτότητα και τη μερική διαφάνεια (Δουλγερίδης, 2011).</p>
	Ψημένη όμπρα	MnO ₂	Αρχαιότητα<	<p>Η ψημένη όμπρα είναι μια καφέ χρωστική που παρασκευάζεται από φυσικό οξείδιο του σιδήρου και οξείδιο του μαγγανίου και χρησιμοποιούνταν συνήθως τον 20^ο αιώνα. Χρησιμοποιήθηκε συχνά σε λαδομπογιές, ακουαρέλες και παστέλ (Mayer, 1991).</p>

Βερνίκι

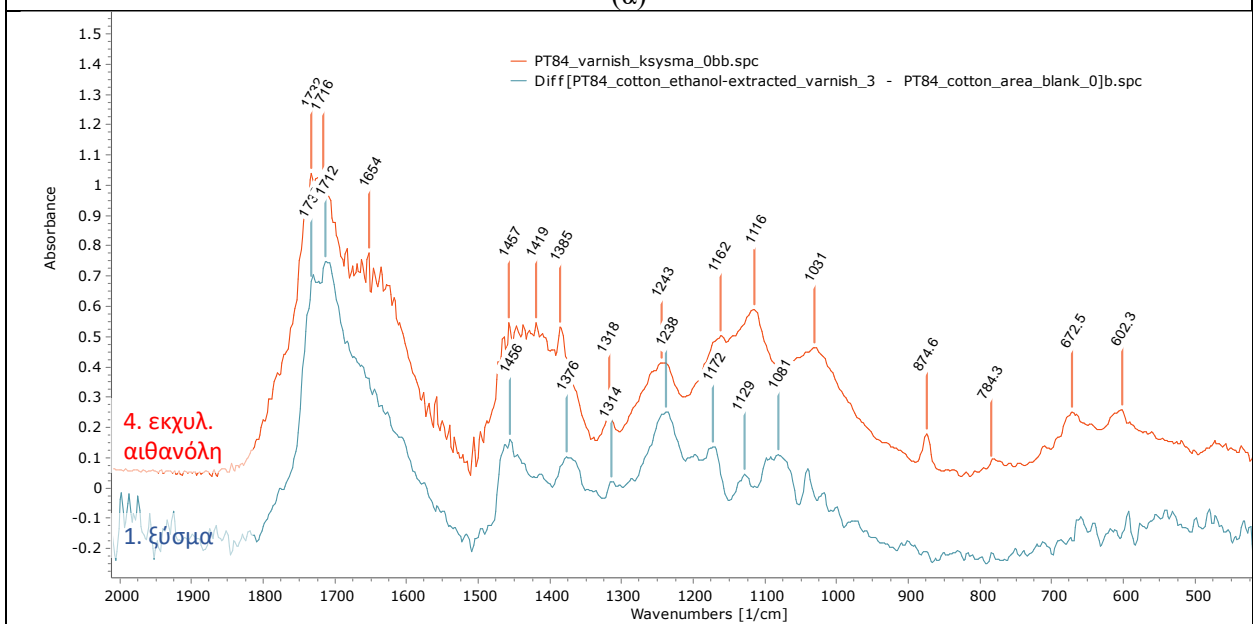
Οι καλλιτέχνες και οι συντηρητές συνηθίζουν να ταξινομούν τις φυσικές ρητίνες, σύμφωνα με τη φυσική τους κατάσταση. Μία από αυτές είναι οι σκληρές ρητίνες. Σε αυτή την κατηγορία ανήκει η ρητίνη που εντοπίζεται στον πίνακα του Ανδρέα Πρέσα, όπως διαπιστώθηκε έπειτα από ανάλυση φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR). Πράγματι στο δείγμα που λήφθηκε με απόξεση του επιφανειακού στρώματος βερνικιού διαπιστώνεται η της παρουσία φυσικής ρητίνης «σανδαράχης»

[Υπεύθυνος ανάλυσης: Στ. Μπογιατζής, Καθηγητής Τμ. Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, ΠΑΔΑ]

Αναλυτικότερα :



(α)



(β)

Εικόνα 3.9.2: σύγκριση των φασμάτων εκχυλιζόμενου υλικού σε αιθανόλη και ζύσματος. (α) πλήρη φάσματα. (β) λεπτομέρειες των φασμάτων στην περιοχή 1900-400 cm^{-1} . Στις δυο εικόνες, φάσματα: (1) ζύσμα, (4) εκχύλισμα σε αιθανόλη (μετά την αφαίρεση των φασμάτων 2 και 3 της Εικ. 3.9.1). Οι αριθμοί των φασμάτων αντιστοιχούν στην αρίθμηση του Πίνακα 18.

Στα φάσματα 1, και 4 (Εικ. 3.9.2) ανιχνεύεται φυσική ρητίνη φυτικής προέλευσης, και πιο συγκεκριμένα διτερπενική λόγω των κορυφών στα 1711, 1623, 1440, 1384, 1145, 1100, καθώς και των 1318 cm^{-1} (Azémard et al., 2014, Feller et al., 1985, Invernizzi et al., 2018, Poliszuk and Ybarra, 2014). Οι προηγούμενες κορυφές, σε συνδυασμό με τις ανιχνευόμενες χαρακτηριστικές κορυφές στα 1318 και 673 cm^{-1} συνηγορούν στην πιθανή παρουσία **σανδαράχης** (Azémard et al., 2014).

Επιπλέον, η παρουσία έντονων κορυφών στα 2918, 2851 και 1735 cm^{-1} μαρτυρά την πιθανή παρουσία ελαιώδους συστατικού [όμως: δεν υπάρχει η αναμενόμενη κορυφή στα 722 cm^{-1} (που οφείλεται στη δόνηση αιώρησης ρCH_2 των αλυσίδων άνθρακα στα ελαιώδη υλικά) πιθανώς λόγω πολυμερισμού].

FTIR: Φυσικές ρητίνες	πηγή = φυτική (δένδρα)			πηγή=ζωική (έντομα)	
Καρβονύλια C=O		1690-1700	1700-1715	1715-1722 1730-1738	
Δονήσεις τάσης C-H	2936 2870	2933 2873 2849	2949 2874	2930 2857	
Διμερή οξέων	2646-2645				
Βινυλικές δονήσεις τάσης & κάμψης -CH=CH ₂	~1650(sh)	3079 1694 1643	1650	1636	
Περιοχή δακτυλικών αποτυπωμάτων	1612	1466	1458-1460	1466	
	1469	1449		1385	1412
	1462	1329		1245	1377
	1365	1315		1161	1291
	1275	1259-1263		1115	1250
	1239			1046	1165-1176
	1151	1497		1228	1112
	1130	1236		1149	1064
	1107	1213		889	1041
	980	1153		850	945
823	972	795	930		
707	909		722		
652	856				
	823				
	789-792				
	670				
Ρητίνες/χημ. κατηγορία	Ρητίνη πεύκου (Ροσίνη) /διτερπενική	Σανδαράχη /διτερπενική	Κοπάλια /διτερπενικές	Μαστίχη/ Δάμμηρη /τριτερπενική	Γομμάλακα /διτερπενική
Οικογένεια	<i>Pinaceae</i>	<i>Cupressaceae</i>	<i>Auriculariaceae</i>	<i>Anacardiaceae</i>	Έκκριμα <i>Laccifer Lacca</i>
Κύρια συστατικά	Αβιεταδιενικά οξέα	Πιμαραδιενικά οξέα Σανδαρακοπιμαρικό οξύ Κοιμουρικά οξέα	Σανδαρακοπιμαρικό οξύ Κοιμουρικά οξέα	Σύνθετο μίγμα τριτερπενικών ενώσεων	Λακολική λακτόνη Σελλοικά οξέα

Εικόνα 3.9.3: διάγραμμα ροής προς ερμηνεία φασμάτων που αντιστοιχούν σε φυσικές ρητίνες [απόδοση στα Ελληνικά από Στ. Μπογιατζή, πηγή: (Derrick et al., 1999)].

Πίνακας 18: Ερμηνεία των κορυφών στα φάσματα FTIR

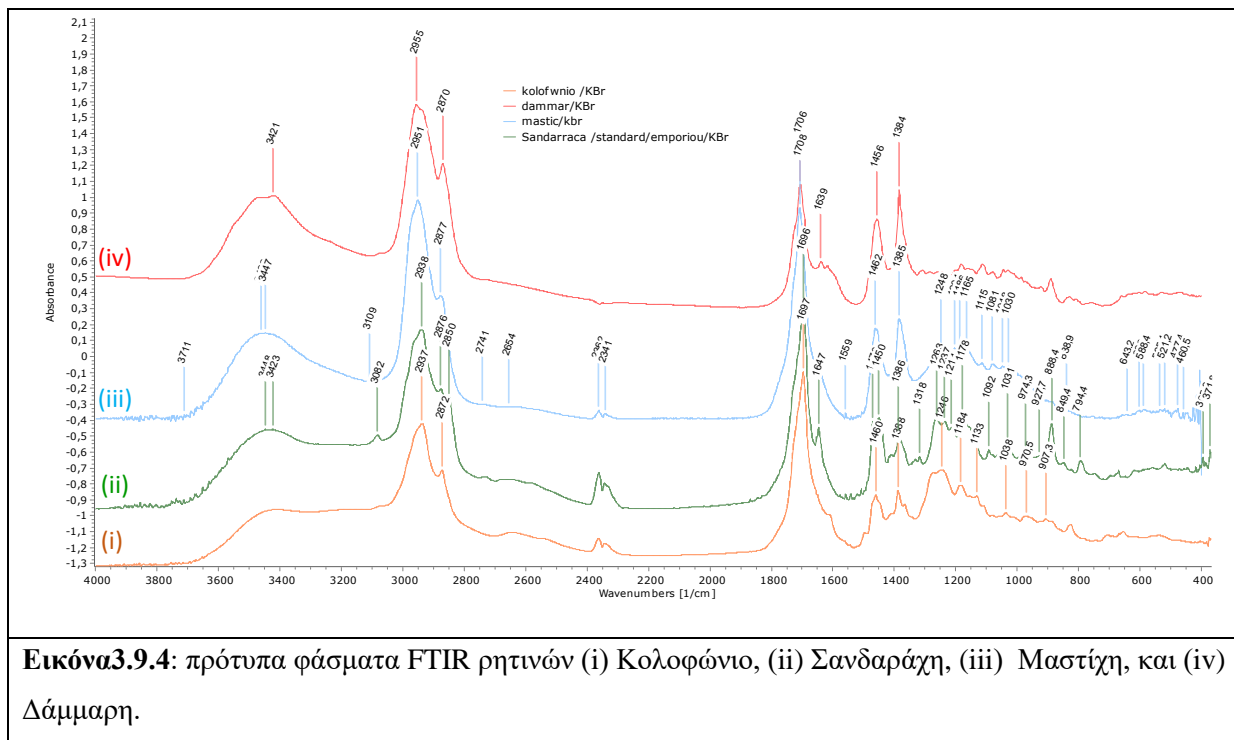
Κορυφή, cm^{-1}	Ερμηνεία	Παρατηρήσεις
~3420 (m-s, br)	$\nu\text{O-H}$	
2920 (s)	$\nu_{\text{as}}\text{C-H}$ in CH_2	Γηρασμένες φυσ. Ρητίνες [2927-2920 Χαρακτηριστική για έλαια].
2851 (m)	$\nu_{\text{s}}\text{C-H}$ in CH_2	Χαρακτηριστική για έλαια.
1732 (s)	$\nu\text{C=O}$	Εστέρες (συνήθως σε ελαιώδες μέσο)
1710 (s)	$\nu\text{C=O}$	Λόγω κετονικών και καρβοξυλικών ομάδων
~1650-1620 (br, w-m)	$\nu\text{C=C}$	Ακορεστότητα, μειώνεται σημαντικά με τη γήρανση.
1457 m-s	$\delta\text{CH}_2 + \delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	
1419	$\delta\text{C-O-H}$	Όξινα συστατικά των ρητινών
1385 m	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	
1314 w	wCH	Χαρακτηριστική για σανδαράχη
1238-1243 m	$\nu\text{C-O}$, $\nu\text{C-H}$, w/ $\tau\text{C-H}$	Οφείλεται στην παρουσία αλκοολών και κυκλικού ανθρακικού σκελετού στις φυσ. Ρητίνες και σε δονήσεις κάμψης w CH_2 σε έλαια.
1170-1160 m 1116 m	$\nu\text{C-O}$	Οφείλεται στην παρουσία εστερικών δεσμών ή/και αλκοολών σε ρητίνες και έλαια.
1031 w	$\nu\text{C-C}$, $\nu\text{C-O}$	
673 w-m	$\delta\text{c=c-h}$	χαρακτηριστική για σανδαράχη

s: strong; m: medium; w: weak

ν : δόνηση έκτασης, δ : δόνηση κάμψης, w δόνηση σείσης

Δείγματα αναφοράς

Στην **Εικόνα 3.9.4** παρατίθενται επιλεγμένα φάσματα από δείγματα αναφοράς ρητινών σε φρέσκια κατάσταση.



Εικόνα3.9.4: πρότυπα φάσματα FTIR ρητινών (i) Κολοφώνιο, (ii) Σανδαράχη, (iii) Μαστίχη, και (iv) Δάμμαρη.

Η σανδαράχη (βλ. Εικόνα 3.4), η οποία εκκρίνεται από τον φλοιό μικρών καυοφόρων δέντρων της βόρειας Αφρικής είναι ρητίνη που διαλύεται σε πολικούς διαλύτες, π.χ. σε ακετόνη και αιθανόλη (Λαζίδου και Δροσάκη, 2008). Σε αντίθεση με τη γνώμη του Πλίνιου (Pline 1772), αυτή η διτερπενική ρητίνη έχει καλές ιδιότητες και χρησιμοποιήθηκε για διαφορετικούς σκοπούς: ιατρικές φροντίδες, συστατικό βερνικιού, κόλλα (Wagner and Gautier, 1878) ή καλλιγραφία. Η ρητίνη σανδαράχη έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές συνταγές βερνικιών από το Μεσαίωνα και είναι η βάση πολλών αλκοολούχων βερνικιών, καθώς έτεινε να προσδίδει ευθραυστότητα στο βερνίκι. Για να αποφευχθεί αυτό το ελάττωμα, συχνά αναμιγνυόταν με “elemi gum”, “anima” ή “shellac”.



Εικόνα 4. 4 Δάκρυα σανδαράχης. Πηγή εικόνας : wikipedia.gr

Τα αλκοολούχα βερνίκια δεν χρησιμοποιούνται πλέον για πίνακες ζωγραφικής. Προτιμώνται βερνίκια φτιαγμένα με απόσταγμα νέφτι (turpentine). Ωστόσο, σύμφωνα με τις παλιές συνταγές που βρίσκονται στη βιβλιογραφία αυτή η ρητίνη χρησιμοποιήθηκε συχνά μικτή με λινέλαιο, στη δημιουργία του περίφημου βερνικιού που οι Ιταλοί το ονομάζουν «vernice liquida».

Το συγκεκριμένο βερνίκι, θεωρούνταν για μεγάλο χρονικό διάστημα ως το καλύτερο βερνίκι για πίνακες, το οποίο αναφέρθηκε από τον Leonardo da Vinci και μπορεί να ήταν αυτό που χρησιμοποιήθηκε για τις βυζαντινές εικόνες. Η πιο συνηθισμένη συνταγή του «vernice liquida» αποτελείται από δύο ή τρία μέρη λινέλαιο (μερικές φορές και καρυδέλαιο) για ένα μέρος σανδαράχης (Azémard et al., 2017).

4.2 Κατάσταση διατήρησης του έργου

Η αντιμετώπιση συντήρησης του έργου ξεκίνησε με ορισμένες απαραίτητες προκαταρκτικές εργασίες, όπως η αφαίρεση του χαρτιού (craft) που ήταν τοποθετημένο στην πίσω όψη, τον ελαφρύ στεγνό καθαρισμό με μαλακό πινέλο της επιφάνειας της ζωγραφικής, τη καταγραφή και την αρχική φωτογράφιση πριν από τις επεμβάσεις. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο μια σειρά από μελέτες, καταγραφές και διαγνωστικές έρευνες με σκοπό την τεκμηρίωση και την ανίχνευση της παθολογίας του.

Η τεκμηρίωση αυτή ξεκίνησε αρχικά με οπτική παρατήρηση και έπειτα με τις μη καταστρεπτικές μεθόδους που προαναφέρθηκαν: φωτογράφιση και μακροφωτογράφιση στο ορατό, φωτογράφιση με εραπτομενικά προσπίπτουσα ακτινοβολία, μικροφωτογράφιση, διερχόμενος φωτισμός, μικροσκοπική εξέταση και υπεριώδης φωτογράφιση φθορισμού (UV). Η πίσω όψη, διαπιστώθηκε ιδιαίτερη λόγω των μεταγενέστερων επεμβάσεων που αποδείχτηκε ότι είχαν αντίκτυπο στην κατάσταση διατήρησης της ζωγραφικής επιφάνειας (βλ. Εικόνα 4.5). Με την βοήθεια της ψηφιακής επεξεργασίας φωτογραφιών μέσω του προγράμματος Krita έγινε ψηφιακή τεκμηρίωση της παθολογίας του έργου (βλ. Εικόνα 4.5, 4.6).

Υφασμάτινο υποστήριγμα

Η κατάσταση της διατήρησης του καμβά είναι εμφανής στην πίσω όψη. Με μακροσκοπική παρατήρηση και φωτογράφιση διακρίνεται σε όλη την έκταση της επιφάνειας, το αποτύπωμα του κρακελαρίσματος (craquelure) με λιπαρή όψη πιθανώς λόγω του συνδετικού μέσου. Διακρίνονται επίσης παλαιότερες επεμβάσεις, όπως τοπικές ενισχύσεις διαφόρων ειδών

Διακρίνονται τρία είδη τοπικών ενισχύσεων. Ξεχωρίζει εκείνη με καμβά για τον λόγο ότι τοποθετήθηκε χρονικά πρώτα και από διαφορετικό άτομο (πιθανώς από τον ίδιο τον κάτοχο) σε σχέση με τις υπόλοιπες που έγιναν μετέπειτα. Είναι (βλ. Εικόνα 4.7) με ύφασμα ίδιας κατηγορίας αλλά πιο πυκνής ύφανσης και αποτελείται από λεπτότερες ίνες. Έχει τοποθετηθεί διαφορετικά σε σχέση με την κατεύθυνση των ινών και όχι παράλληλα. Παρατηρείται συρρίκνωση, έντονη απώλεια ελαστικότητας του υφάσματος και αποκόλληση στις άκρες με αποτέλεσμα συσσώρευση σκόνης περιμετρικά.



Εικόνα 4.5 Αναπαράσταση φθορών της πίσω όψης του έργου με ψηφιακή επεξεργασία (KRITA).

Το δεύτερο είδος είναι από χαρτόνι μετρίου πάχους χρώματος λευκού σχήματος παραλληλόγραμμου με στρογγυλεμένες άκρες ή στρογγυλό (βλ. Εικόνα 4.8). Το τρίτο είδος είναι από πλαστικοποιημένο ύφασμα χρώματος γαλάζιου και σχήματος παραλληλόγραμμου (βλ Εικόνα 4.9).



Εικόνα 4.7 Λήψη στην πίσω όψη του έργου υφασμάτινης τοπικής ενίσχυσης.



Εικόνα 4.8 Λήψη στην πίσω όψη του έργου χάρτινης τοπικής ενίσχυσης.



Εικόνα 4.9 Λήψη στην πίσω όψη του έργου πλαστικοποιημένης τοπικής ενίσχυσης.

Πραγματοποιήθηκαν επίσης τεστ διαλυτότητας της κόλλας (spot tests) με πινέλο εμποτισμένο σε ακετόνη, αιθανόλη, νερό και white spirit και μηχανική υποβοήθηση με νυστέρι στις άκρες των τοπικών ενισχύσεων με σκοπό την αφαίρεσή τους. Διαπιστώθηκε ότι οι μεταγενέστερες ενισχύσεις αποκολλώνται από τον καμβά εύκολα και αποτελεσματικά με την χρήση της ακετόνης. Αναλυτικότερα τα αποτελέσματα των δοκιμών περιγράφονται στον παρακάτω Πίνακα 9:

Πίνακας 9: Εφαρμογή τεστ διαλυτότητας και τα αποτελέσματά τους.

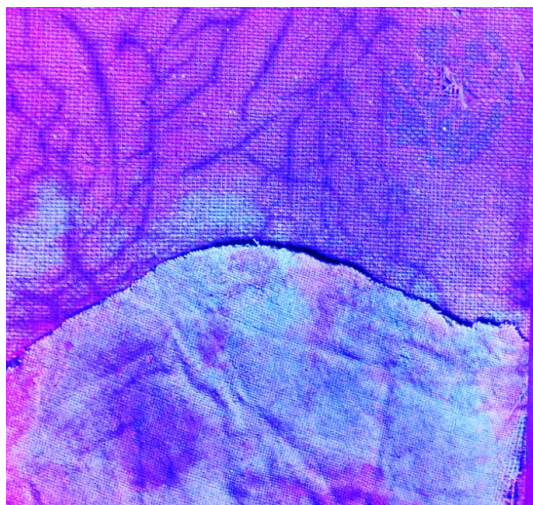
ΔΙΑΛΥΤΕΣ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ(0-5)	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ
White spirit	0	Μη αποτελεσματική αποκόλληση
Νερό	2	Απαιτούσε περισσότερη μηχανική υποβοήθηση που είναι επικίνδυνη για τον τραυματισμό του καμβά
Αιθανόλη	4	Παρόλο που αφαιρούνταν το μάλωμα η επιφάνεια στον καμβά παρέμενε κολλώδης
Ακετόνη	5	Αποτελεσματική αποκόλληση της τοπικής ενίσχυσης με ελάχιστη μηχανική υποβοήθηση.

Σε συνδυασμό με την εικόνα που πάρθηκε από την φωτογράφιση φθορισμού (η κόλλα έχει φωτεινό λευκό φθορισμό, βλ. Εικόνα 4.11) και τη χρήση του διαλύτη για την αφαίρεση της τοπικής ενίσχυσης (Knut, 1999) υποδεικνύεται η πιθανή χρήση, πολυβινυλικής ή ακρυλικής κόλλας.

Με μακροσκοπική και μικροσκοπική φωτογράφιση, αποτυπώματα συγκολλητικής ουσίας γυαλιστερής υφής ξεχωρίζουν από τις υπόλοιπες κηλίδες. Πιο συγκεκριμένα η συγκολλητική ουσία χρησιμοποιήθηκε στη τοπική ενίσχυση με το ύφασμα (βλ. Εικόνα 4.10). Παρακάτω το αποτύπωμα (βλ. Εικόνα 4.12) που διακρίνεται και τα κενά που έχει ανάμεσα του αλλά και η οπή στο κέντρο φανερώνουν την ύπαρξη παρόμοιας τοπικής ενίσχυσης με ύφασμα, το οποίο έχει συρρικνωθεί και πιθανώς λόγω της αποξήρανσης του έχει αποκολληθεί από τον καμβά με διαφορετική ωστόσο συγκολλητική ουσία καθώς δεν φθορίζει το ίδιο στο UV.



Εικόνα 4.10 Λήψη υφασμάτινης τοπικής ενίσχυσης στο ορατό



Εικόνα 4.11 Λήψη υφασμάτινης τοπικής ενίσχυσης στο UV επεξεργασμένη στο πρόγραμμα Krita.



Εικόνα 4.12 Λήψη αποτυπώματος από αποκολλημένη τοπική ενίσχυση.

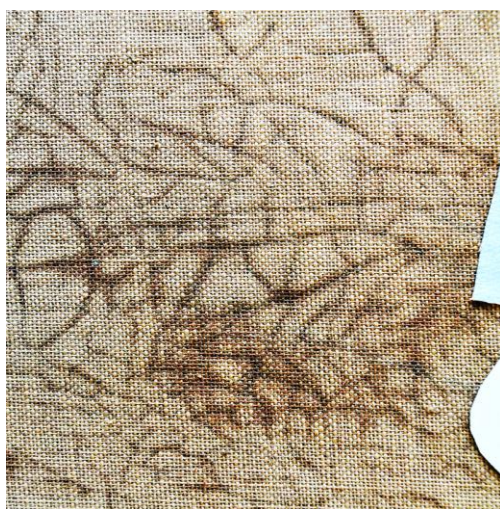
Λιπαρές κηλίδες (βλ. Εικόνα 4.13 α, β) είναι επίσης διακριτές με μακροσκοπική παρατήρηση και φωτογράφιση στα σημεία με έντονο το αποτύπωμα του κρακελέ (craquelure, βλ. εικόνα 4.14 α, β) και υποδεικνύουν την συσσώρευση ξηραϊνόμενου ελαίου που δημιουργήθηκε κατά την πάροδο του χρόνου.



Εικόνα 4. 13α Στοχευμένη λήψη στην πίσω όψη του έργου. Διακρίνεται η παρουσία λιπαρών κηλίδων



Εικόνα 4. 13β Στοχευμένη λήψη στην πίσω όψη του έργου. Διακρίνεται η παρουσία λιπαρών κηλίδων



Εικόνα 4.14α Στοχευμένη λήψη στην πίσω όψη του έργου. Διακρίνονται αποτύπωμα του κρακελέ(craquelure)



Εικόνα 4.14β Στοχευμένη λήψη στην πίσω όψη του έργου. Διακρίνονται αποτύπωμα του κρακελέ(craquelure)

Διακρίνεται επίσης η ύπαρξη σιλικόνης(βλ. Εικόνα 4.15) σε μία γωνία του τελάρου που έρχεται σε επαφή με τον καμβά. Επιπλέον η διάνοιξη(βλ Εικόνα 4.16) των ινών είναι διακριτή μικροσκοπικά η οποία οδηγεί σε μικροσπές.



Εικόνα 4. 15 Λήψη στην πίσω όψη του έργου. Διακρίνεται η παρουσία σιλικό-



Εικόνα 4. 16 Λήψη με την βοήθεια του στερεοσκοπίου στην πίσω όψη του έργου διακρίνεται η διάνοιξη των ινών.

Ιδιαίτερη απώλεια ελαστικότητας (βλ. Εικόνα 4.17), παρατηρείται περιμετρικά του τελάρου στις άκρες του υφάσματος. Επίσης διακρίνεται έντονη μηχανική παραμόρφωση (βλ. Εικόνα 4.18), λόγω των

προκόν, διάνοιξη και σχίσμο του καμβά. Διακρίνονται επίσης τα λεγόμενα “cushions”τα οποία ουσιαστικά είναι στέρεες σταγόνες που έχουν δημιουργηθεί από την πίεση που ασκεί η προετοιμασία στο υφασμάτινο υποστήριγμα (βλ. Εικόνα 4.17) (Knut,1999,93).



Εικόνα 4. 17 Λήψη περιμετρικά του τελάρου όπου διακρίνεται η αποξήρανση του μουσαμά.

Όπως προαναφέρθηκε το ύφασμα έχει στερεωθεί περιμετρικά του τελάρου με σιδερένιες πρόκες. Ο σίδηρος δρα ως καταλύτης των διαδικασιών οξειδωσης/διάβρωσης των ινών. Τα σιδερένια καρφιά έχουν οξειδωθεί και τα προϊόντα οξειδωσης έχουν εμποτίσει/ διαχυθεί στα νήματα του καμβά προκαλώντας αφενός αισθητική αλλοίωση και αφετέρου επιτάχυνση της φθοράς των ινών (βλ. Εικόνα 4.19,4.20). Στα ίδια σημεία κάτω από την προετοιμασία επίσης εντοπίζεται προσβολή του υφάσματος από ακάρεα τα οποία αναπτύσσονται σε ποσοστό υγρασίας 80-90% και θερμοκρασία 23-25 βαθμούς °C (Knut,1999, 83).



Εικόνα 4. 18 Λήψη περιμετρικά του τελάρου όπου διακρίνεται η μηχανική παραμόρφωση του καμβά λόγω της πίεσης που ασκούν οι πρόκες



Εικόνα 4. 19 Μικροσκοπική λήψη της οξείδωσης της πρόκας η οποία έρχεται σε επαφή με τον μουσαμά



Εικόνα 4. 20 Μακροσκοπική λήψη της οξείδωσης των προκών όπου έρχονται σε επαφή με τον μουσαμά

Ζωγραφική επιφάνεια

Η κατάσταση διατήρησης της ζωγραφικής όπως προαναφέρθηκε είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη κατάσταση διατήρησης της πίσω όψης (βλ. Εικόνα 4.23). Η επιφάνεια εξετάστηκε αρχικά με μακροσκοπική παρατήρηση στο ορατό φως και με μικροφωτογράφιση σε ορισμένα σημεία με σκοπό την μελέτη τους.



	επικαθίσεις
	Θερμική βλάβη
	σχίσμο
	μικρορωγές

ΜΠΡΟΣΤΑ ΟΨΗ

Εικόνα 4.7 Μακροσκοπική λήψη της μπροστά όψης του έργου, επεξεργασμένη στο πρόγραμμα Krita, όπου διακρίνονται οι φθορές της ζωγραφικής επιφάνειας.

Μία από τις πιο εμφανείς φθορές είναι το σχίσσιμο του καμβά, έκτασης 12 cm (βλ. Εικόνα 4.24α,β) στο πάνω μέρος του πίνακα , πίσω από το οποίο έχει τοποθετηθεί τοπική ενίσχυση. Πιθανώς δημιουργήθηκε από ενδογενείς αίτια δηλαδή λόγω της αποξήρανσης του καμβά και την μείωση της ελαστικότητας του , σε συνδυασμό με τις τάσεις που άσκησε η τοπική ενίσχυση στο ύφασμα. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την απώλεια μερικού ζωγραφικού στρώματος και την διακοπή της συνοχής της ζωγραφικής. Διακριτές είναι επίσης μικροσπές και η απώλεια ή αποκόλληση του ζωγραφικού στρώματος σε ορισμένα σημεία της επιφάνειας (βλ εικόνα 4.25α,β) με μακροσκοπική και μικροσκοπική φωτογράφιση.



Εικόνα 4. 24α Μακροσκοπική λήψη όπου διακρίνεται το σχίσσιμο, στην ζωγραφική επιφάνεια, το οποίο υποστηρίζεται από χάρτινη τοπική ενίσχυση.



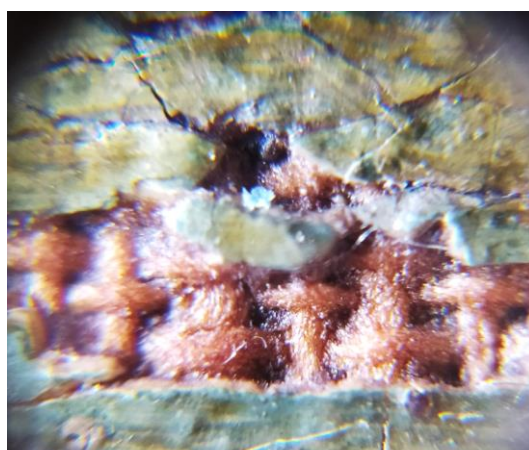
Εικόνα 4. 24β Μακροσκοπική λήψη όπου διακρίνεται το σχίσσιμο στην ζωγραφική επιφάνεια σε μεγέθυνση.



Εικόνα 4. 23 Συνδυασμός πίσω και μπροστινής όψης του έργου μέσω ψηφιακής επεξεργασίας(KRITA)



Εικόνα 4. 25 α Μακροσκοπική λήψη της αποκόλλησης της ζωγραφικής επιφάνειας από τον καμβά.



Εικόνα 4. 25 β Μικροσκοπική λήψη της αποκόλλησης ζωγραφικού στρώματος από τον καμβά.

Παρατηρείται επίσης επιφανειακοί ρύποι σε όλη την επιφάνεια και σημειακές βιολογικές ή άλλου παράγοντα επικαθίσεις. Περιμετρικά είναι διακριτή επικάλυψη χρυσού χρώματος (βλ. εικόνα 4.26, 4.29α-γ), που είναι αποτέλεσμα της επαφής με την κορνίζα με την οποία εκθέτονταν το έργο, η οποία ξεχωρίζει και στην φωτογράφιση του υπεριώδους φθορισμού με διαφοροποίηση χρώματος (βλ. Εικόνα 4.28).



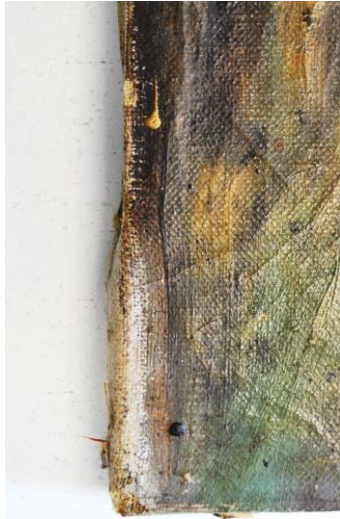
Εικόνα 4. 26 Μικροσκοπική λήψη της χρυσής επικάλυψης.



Εικόνα 4. 27 Μακροσκοπική λήψη στο ορατό της χρυσής επικάλυψης.



Εικόνα 4. 28 Μακροσκοπική λήψη της χρυσής επικάλυψης στο UV.



Εικόνα 4. 29α Μακροσκοπικές λήψεις στο ορατό της χρυσής επικάλυψης.

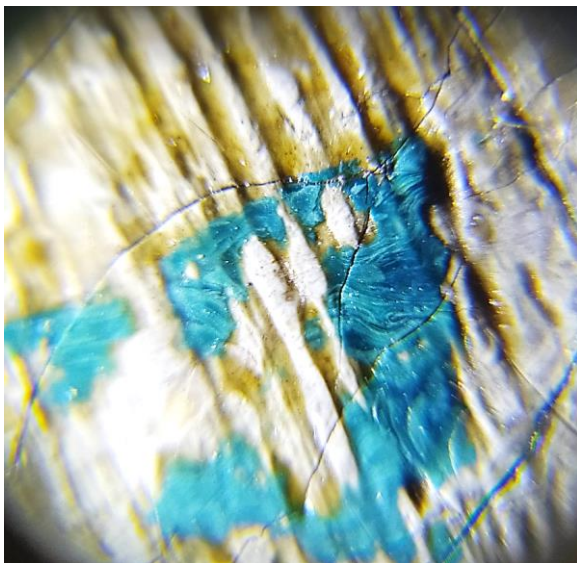


Εικόνα 4. 29β Μακροσκοπικές λήψεις στο ορατό της χρυσής επικάλυψης.

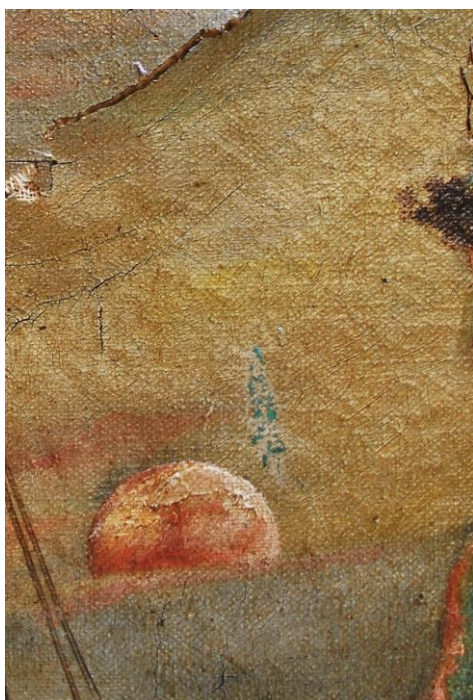


Εικόνα 4. 29γ Μακροσκοπικές λήψεις στο ορατό της χρυσής επικάλυψης.

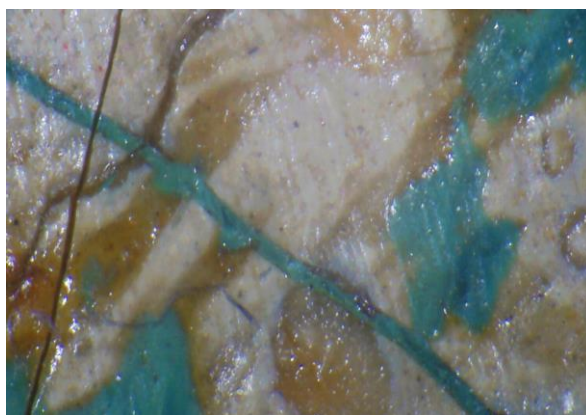
Στη συνέχεια παρατηρείται ιδιαίτερη επικάλυψη χρώματος πράσινου που έχει προκληθεί κατά την επαφή ξένου σώματος με την ζωγραφική επιφάνεια (βλ Εικόνα 4.30, 4.31, 4.32α,β).



Εικόνα 4. 31 Μικροφωτογράφιση επικάλυψης χρώματος πράσινου.

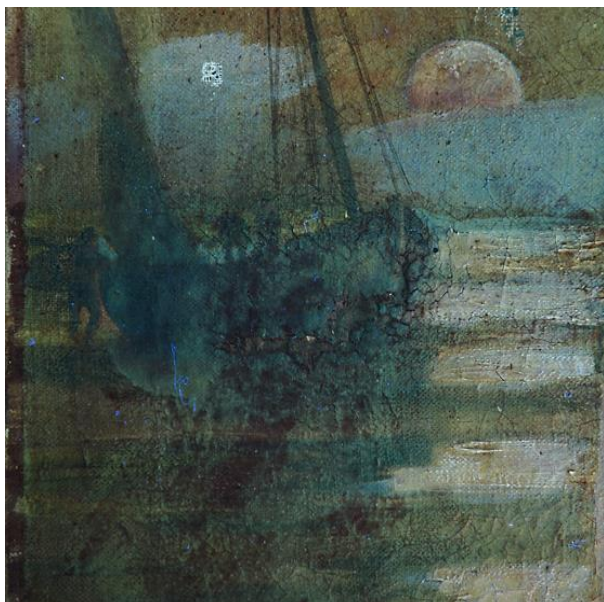


Εικόνα 4. 30 Μακροσκοπική λήψη επικάλυψης χρώματος πράσινου.



Εικόνα 3. 328 Μικροσκοπική λήψη επικάλυψης χρώματος πράσινου.

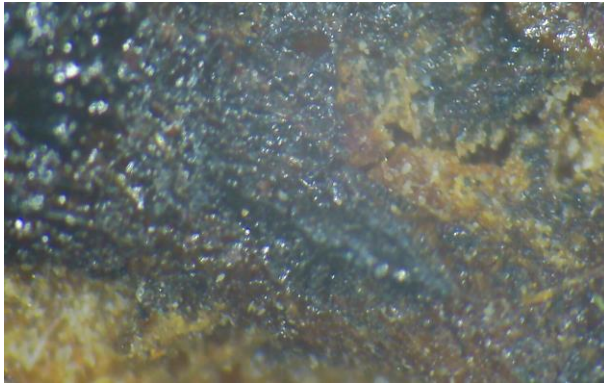
Στη συνέχεια παρατηρείται σημειακά στην επιφάνεια, ένα κομμάτι (βλ. Εικόνα 4.47-4.48) το οποίο έχει καεί από τσιγάρο (όπως ανέφερε ο ιδιοκτήτης) και έχει αντικατασταθεί με ύφασμα και επιζωγραφιστεί με καφέ χρωστική.



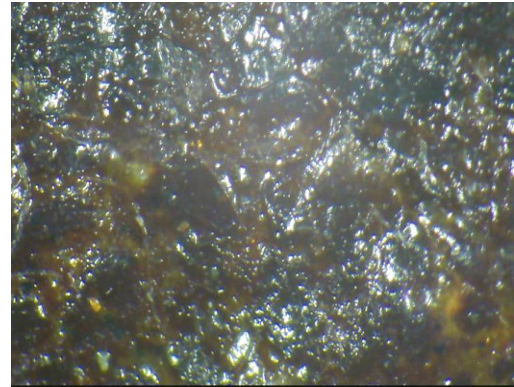
Εικόνα 4. 47 Λήψη της φθοράς του καψίματος με υπεριώδη φωτογράφιση φθορισμού



Εικόνα 4.46 Μακροσκοπική λήψη όπου διακρίνεται η φθορά στον καμβά από θερμική βλάβη..



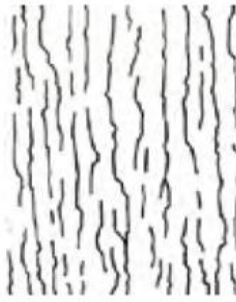
Εικόνα 4. 48α Μικροσκοπική λήψη της φθοράς του καψίματος.



Εικόνα 4. 48β Μικροσκοπική λήψη της φθοράς του καψίματος.

Έντονο είναι το κρακελάρισμα (craquelure) της ζωγραφικής το οποίο διαπερνάει και την προετοιμασία επηρεάζοντας αισθητικά το ζωγραφικό σύνολο αλλά και την ανθεκτικότητα των ζωγραφικών στρωμάτων. Το κρακλέ (craquelure) είναι από τα πιο εμφανή σημάδια γήρανσης ενός ζωγραφικού έργου, το οποίο εξαρτάται από ενδογενείς παράγοντες που είναι τα υλικά κατασκευής και εξωγενής που είναι οι περιβαλλοντικές συνθήκες, στις οποίες υπόκεινται το έργο. Ο τύπος ρωγματώσεων που εντοπίζεται αρχικά στο παρόν έργο, είναι γήρανσης και ξεκινάει από το υποστήριγμα και διαπερνούν όλα τα στρώματα του έργου.

Οι παράγοντες που τις προκαλούν είναι οι περιβαλλοντικές αλλαγές, οι μηχανικές καταπονήσεις, οι συνθήκες διατήρησης του έργου δηλαδή η έκθεση, μεταφορά και αποθήκευση του, η παρουσία μικροσπών και μικροσχισμών στο ζωγραφικό στρώμα, οι εντάσεις που προκαλούνται από τάση και πίεση και η τεχνική ζωγραφικής. Πολλές φορές οι ρωγματώσεις γήρανσης επηρεάζονται από της ξήρανσης καθώς οι πρώτες ακολουθούν τις γραμμές που έχουν ήδη προκληθεί στο ζωγραφικό στρώμα από προηγούμενες ρωγματώσεις (Λαζίδου και Δροσάκη, 2008, 260). Διακρίνονται επιπλέον οι παρακάτω κατηγορίες ρωγματώσεων : δικτυωτές ρωγμές, στεφανιαίες ρωγμές, αραχνοειδής ρωγμές, και παράλληλες ρωγμές (βλ. εικόνα 4.33-4.36).



Σχ. 24: Σχεδιαστική απόδοση των παράλληλων ρωγμών (Πηγή σχεδίων: Alexorouliou A., Koutsouris A., Panagoroulous A., Gerakari K., 2006, κ.σ.).



Σχ. 26: Σχεδιαστική απόδοση των δικτυωτών ρωγμών (Πηγή σχεδίων: Alexorouliou A., Koutsouris A., Panagoroulous A., Gerakari K., 2006, κ.σ.).



Σχ. 32: Σχεδιαστική απόδοση των αραχνοειδών ρωγμών (Πηγή σχεδίων: Alexorouliou A., Koutsouris A., Panagoroulous A., Gerakari K., 2006, κ.σ.).



Σχ. 27: Σχεδιαστική απόδοση των στεφανιαίων ρωγμών (Πηγή σχεδίων: Alexorouliou A., Koutsouris A., Panagoroulous A., Gerakari K., 2006, κ.σ.).



Εικόνα 4. 33 Παράλληλες ρωγμές



Εικόνα 4. 34 Δικτυωτές ρωγμές

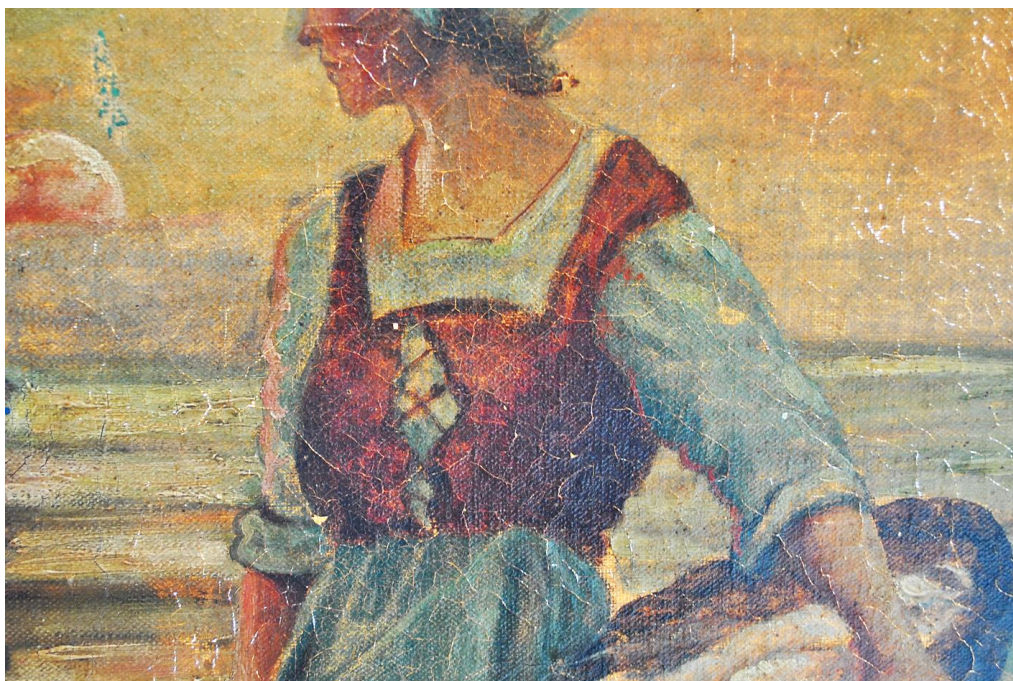


Εικόνα 4.35 Αραχνοειδής ρωγμές



Εικόνα 4. 36 Στεφανιαίες ρωγμές

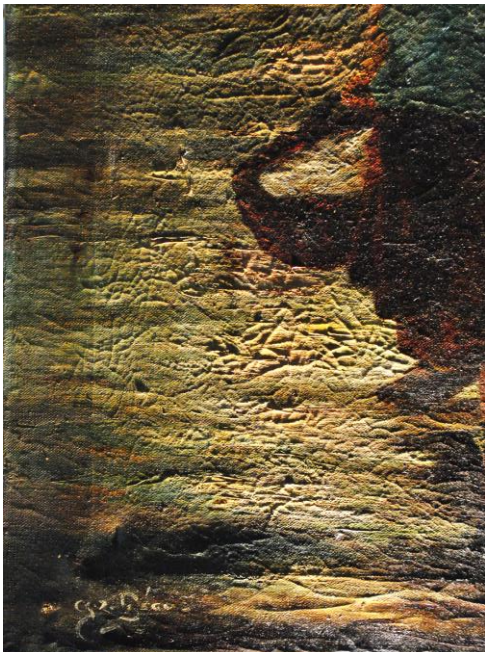
Το κρακελάρισμα (craquelure) επίσης είναι διακριτό με την χρήση διερχόμενου και πλάγιου φωτισμού, (βλ. εικόνα 4.37-4.40) όπως και μικροσπές, απώλειες τμημάτων ζωγραφικού στρώματος από την επιφάνεια, που επηρεάζουν το ζωγραφικό σύνολο.



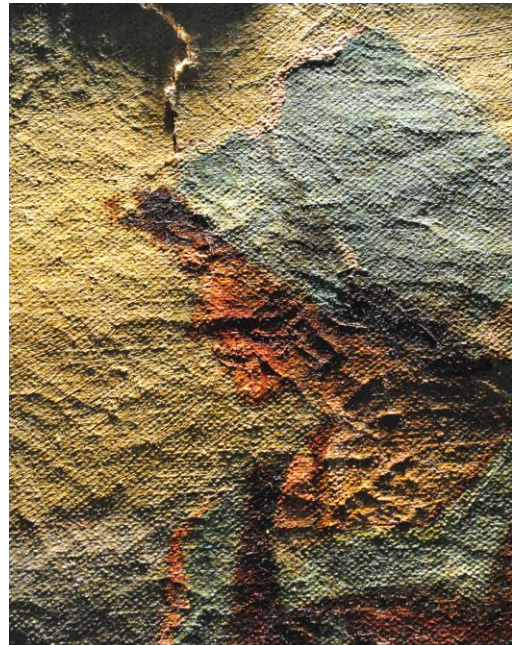
Εικόνα 4. 37 Λήψη με χρήση διερχόμενου φωτισμού όπου διακρίνεται το κρακελάρισμα της επιφάνειας



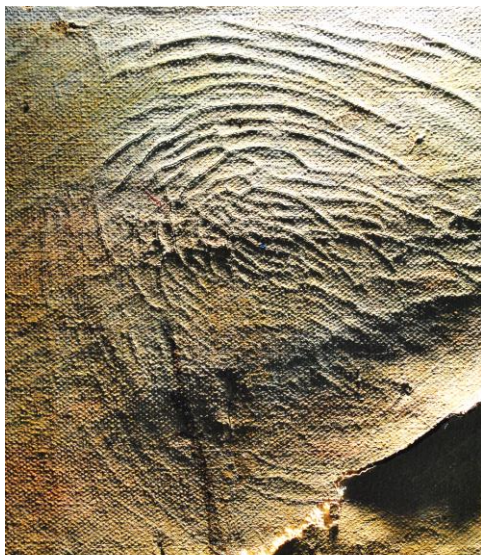
Εικόνα 4. 38 Λήψη με χρήση διερχόμενου φωτισμού όπου διακρίνεται το κρακελάρισμα της επιφάνειας



Εικόνα 4. 40 Λήψη με χρήση εφαπτομενικού φωτισμού : διακρίνεται το αποτύπωμα του τελάρου και η μηχανική παραμόρφωση του καμβά.



Εικόνα 4. 39α Λήψη με χρήση εφαπτομενικού φωτισμού : Διακρίνονται τα είδη του κρακελε(craquelure)



Εικόνα 4. 39β Λήψη με χρήση επαπτομενικού φωτισμού : Διακρίνονται τα είδη του κρακελε(craquelure)



Εικόνα 4. 39γ Λήψη με χρήση επαπτομενικού φωτισμού : Διακρίνονται τα είδη του κρακελε(craquelure)

Το βερνίκι ως τελευταίο στρώμα του πίνακα, είναι ορατό με γυμνό μάτι (βλ. Εικόνα 4.41α,β), χρώματος κίτρινο-καφέ (λόγω φωτοχημικής οξειδωσης), η στρώση του οποίου είναι λεπτή, φέρει γυαλάδα και δεν είναι εφαρμοσμένο σε όλη την έκταση ομοιόμορφα.

Οι παράγοντες που προκαλούν τη γήρανση, συνεπώς και το κιτρίνισμα των βερνικιών (ελαιοβερνικιών, ρητινοβερνικιών), είναι η υπεριώδης ακτινοβολία και η υψηλή θερμοκρασία (Gettens and Stout, 1966, Feller, Stolow, Jones, 1985). Όταν τα έργα βρεθούν σε παρόμοιες έως ακατάλληλες συνθήκες, τα βερνίκια αλλάζουν τις φυσικές τους ιδιότητες, γίνονται σκουρόχρωμα, θαμπά, αδιάλυτα και εύθρυπτα, με αποτέλεσμα να μην προστατεύουν το έργο και να μειώνουν την καλλιτεχνική του αξία (Ιωακείμογλου Ε., 2004, 186).

Παρουσιάζεται επίσης στην φωτογράφιση φθορισμού (βλ. Εικόνα 4.45) η τοποθέτηση του βερνικιού και το αποτύπωμα της πινελιάς (βλ. Εικόνα 4.42) κατά την οποία εφαρμόστηκε, όπου φαίνεται ο πράσινος φθορισμός του (βλ. Εικόνα 4.44). Ο φθορισμός αυτών των οργανικών υλικών, των φυσικών ρητινών είναι το αποτέλεσμα μιας διαδικασίας αποδόμησης.

Ως εκ τούτου, αναμένεται ότι η ένταση φθορισμού αυτών των υλικών, όταν συνυπάρχουν σε ζωγραφικά στρώματα, να αυξηθεί κατά την γήρανση τους (de la Rie, 1982). Επιπλέον διακρίνεται σε ορισμένα σημεία το θάμπωμα του και συγκεκριμένα ο σχηματισμός «θολών κηλίδων» (βλ. Εικόνα 4.43).



Εικόνα 4. 41α Λήψη μακροσκοπική στο ορατό όπου διακρίνεται το οξειδωμένο βερνίκι



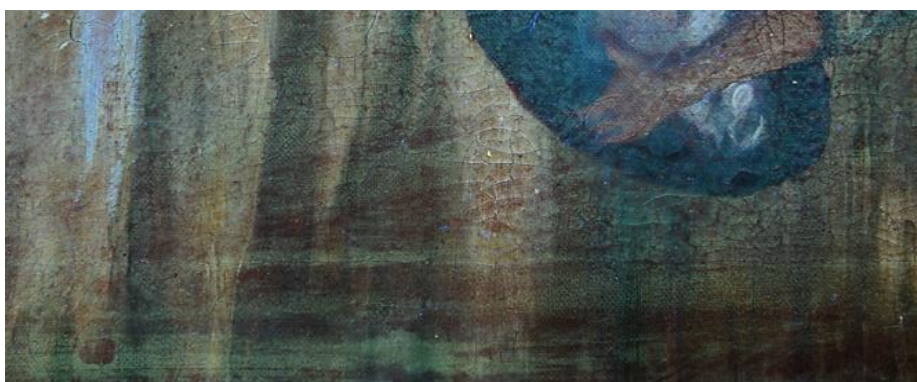
Εικόνα 4. 41β Λήψη μακροσκοπική στο ορατό όπου διακρίνεται το οξειδωμένο βερνίκι



Εικόνα 4. 42 Λήψη υπεριώδους φωτογράφισης φθορισμού : διακρίνεται ο τρόπος με το οποίο έχει εφαρμοστεί το βερνίκι.



Εικόνα 4. 43 Λήψη υπεριώδους φωτογράφισης φθορισμού : διακρίνονται οι «θολωμένες» κηλίδες.



Εικόνα 4. 44 Λήψη υπεριώδους φωτογράφισης φθορισμού : διακρίνεται ο πράσινος φθορισμός του βερνικιού.

Τελάρο

Η κατάσταση του ξύλινου τελάρου είναι διακριτή κυρίως στην πίσω όψη. Παρατηρώντας το μακροσκοπικά, το μεγαλύτερο ποσοστό της επιφάνειας καλύπτεται με υπολείμματα χαρτιού “craft” και κόλλας λευκού φθορισμού (που διαπιστώθηκε έπειτα από εξέταση στο UV), (βλ Εικόνα 4.22) παρόμοιας με αυτής των χάρτινων τοπικών ενισχύσεων.

Στο ορατό φως κατά την μακροσκοπική και μικροσκοπική φωτογράφιση παρατηρούνται ρύποι, επικαθίσεις και εκδορές σε όλη την επιφάνεια (στην μη επικαλυμμένη με χαρτί craft) και αρκετές μηχανικές καταπονήσεις – διανοίξεις λόγω των προκών (βλ. Εικόνα 4.21α,β). Συνεπώς η οξείδωση του σιδήρου έχει επηρεάσει την επιφάνεια του ξύλου με απόθεμα ρινισμάτων και δυσχρωμία στα σημεία επαφής. Επιπλέον παρατηρούνται σημειακές οπές μικρού μεγέθους πιθανώς από προσβολή ξυλοφάγων εντόμων (βλ. Εικόνα 4.21γ).



Εικόνα 4. 22 Λήψη της πίσω όψης του τελάρου στο UV όπου διακρίνεται η κόλλα λευκού φθορισμού.



Εικόνα 4. 21γ Λήψη στο ορατό της πίσω όψης του τελάρου όπου παρατηρούνται μικρού μεγέθους οπές.



Εικόνα 4. 21α Λήψη της πίσω όψης του τελάρου όπου είναι διακριτές είναι οι μηχανικές καταπονήσεις και διανοίξεις του ξύλου.

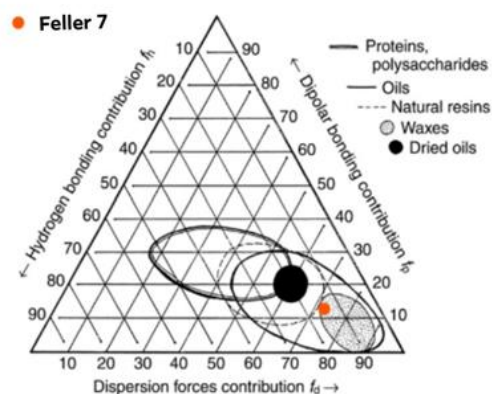


Εικόνα 4. 21β Λήψη της πίσω όψης του τελάρου όπου είναι διακριτές είναι οι μηχανικές καταπονήσεις και διανοίξεις του ξύλου.

4.3 Καθαρισμός -εξέταση αποτελεσματικότητας γελών

4.3.1 Τεστ Διαλυτότητας Feller

Για τον καθαρισμό με βάση των αποτελεσμάτων του τεστ Feller ο δείκτης διαλυτότητας του διαλύματος ο οποίος αντιστοιχεί σε $Nfd = 72$ (βλ. Εικόνα 4.50), αναδεικνύει ότι το βερνίκι τοποθετείται στην περιοχή που διαλύονται οι φυσικές ρητίνες.



Εικόνα 4.50 Σημείο διαλυτότητας του test Feller 7. (Πηγή εικόνας: Horie, 2010 - επεξεργασμένη ψηφιακά)

4.3.2 Εξέταση αποτελεσματικότητας των γελών με μακροφωτογράφιση στο ορατό

Τα αποτελέσματα εξετάστηκαν με βάση την αλλαγή της στιλπνότητας και του χρώματος της επιφάνειας, δηλαδή όπου υπάρχει απώλεια βερνικιού διακρίνεται λιγότερη γυαλάδα και απώλεια του κίτρινου χρώματος από το οξειδωμένο βερνίκι.

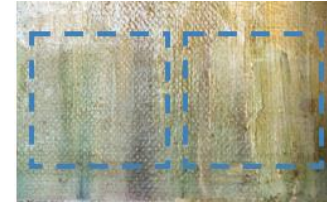
- Η **G1** συνθέσεως 74% αιθανόλης με Carborol 954 και Ethomeen C-25 μετά την εφαρμογή, αφήνει οπτικά στην επιφάνεια ένα λευκότερο στρώμα το οποίο υποδεικνύει πως η γέλη είναι πολύ δραστική και διαπερνάει το στρώμα του βερνικιού, επηρεάζοντας το συνδετικό της ζωγραφικής επιφάνειας.
- Η **G2** συνθέσεως 74% ισοπροπανόλης με Carborol 954 και Ethomeen C-25 φαίνεται επίσης φαίνεται να αφαιρεί το οξειδωμένο βερνίκι επαρκώς.
- Η **G3** συνθέσεως 77% ισοπροπανόλης με Carborol 954 και Ethomeen C-25 επίσης αφαιρεί το οξειδωμένο βερνίκι επαρκώς.
- Η **G4** συνθέσεως 50% αιθανόλης με μεθυλοκυτταρίνη αφαιρεί το οξειδωμένο βερνίκι όχι όμως ολοκληρωτικά και αφήνει οπτικά λευκό χρώμα το οποίο δημιουργείται λόγω της διάσπασης του συνδετικού υλικού της ζωγραφικής επιφάνειας.



- Η **G5** συνθέσεως 50% ισοπροπανόλης με μεθυλοκυτταρίνη αφαιρεί το οξειδωμένο βερνίκι ολοκληρωτικά όμως φαίνεται να είναι αρκετά δραστικό



- Η **G6** συνθέσεως 7% αιθανόλης με άγαρ-άγαρ αφαιρεί το βερνίκι κατά ελάχιστο.
- Η **G7** συνθέσεως 14% αιθανόλης με άγαρ-άγαρ δεν φαίνεται να αφαιρεί το οξειδωμένο βερνίκι.

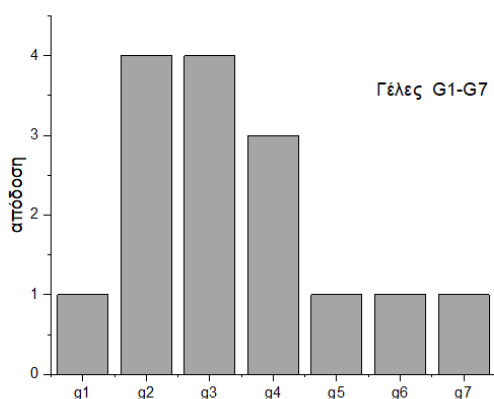


Παρακάτω συγκεντρώθηκε στον Πίνακα 20 η αξιολόγηση των εφαρμογών όσο αναφορά το οπτικό αποτέλεσμα και επιπλέον αποδόθηκε σε ποιοτικό διάγραμμα αξιολόγησης.

Πίνακας 20: Αξιολόγηση αποτελεσματικότητας της εφαρμογής των γελών με βάση το οπτικό αποτέλεσμα

ΓΕΛΕΣ	Σύνθεση	Διαλύτης	Ποσοστό διαλύτη	ΒΑΘΜΟΛΟΓΗΣΗ (0-4)
G1	Carbopol 954+Ethomeen C-25	αιθανόλη	74%	1
G2	Carbopol 954+Ethomeen C-25	ισοπροπανόλη	74%	4
G3	Carbopol 954+Ethomeen C-25	ισοπροπανόλη	77%	4
G4	CMC	αιθανόλη	50%	3
G5	CMC	ισοπροπανόλη	50%	1
G6	Άγαρ	αιθανόλη	7%	1
G7	Άγαρ	αιθανόλη	14%	1

Με βάση το οπτικό αποτέλεσμα των εφαρμογών στο ορατό φάσμα (βλ Εικόνα 4.51) οι γέλες G3, G2 φαίνονται να είναι εκείνες που αφαιρούν επαρκή ποσότητα βερνικιού χωρίς να επηρεάζουν την ζωγραφική.

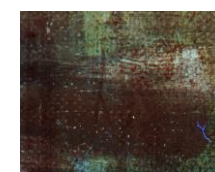


Εικόνα 4.51 Διάγραμμα ποιοτικής αξιολόγησης της απόδοσης των γελών με βάση το οπτικό αποτέλεσμα στο ορατό φάσμα (επεξεργασμένο με Origin 9 Pro).

4.3.3 Εξέτασης αποτελεσματικότητας των γελών μέσω της υπεριώδους φωτογράφισης φθορισμού

Τα αποτελέσματα αυτής της μεθόδου εξετάζονται με βάση τον φθορισμό και τον τόνο του. Δηλαδή όπου υπάρχει απώλεια βερνικιού, διακρίνεται αντίστοιχη μείωση του πράσινου βερνικιού ή σε άλλη περίπτωση μεταβολή του χρώματος. Με την λήψη της υπεριώδους φωτογράφισης φθορισμού διαπιστώθηκαν τα εξής:

- Η G1 συνθέσεως 74% αιθανόλης με Carborol 954 και Ethomeen C-25 μετά την εφαρμογή, αφήνει οπτικά στην επιφάνεια ένα λευκότερο στρώμα το οποίο υποδεικνύει πως η γέλη είναι πολύ δραστική και διαπερνάει το στρώμα του βερνικιού, επηρεάζοντας το συνδετικό της ζωγραφικής επιφάνειας.
- Η G2 συνθέσεως 74% ισοπροπανόλης με Carborol 954 και Ethomeen C-25 αφαιρεί το οξειδωμένο βερνίκι επαρκώς.
- Η G3 συνθέσεως 77% ισοπροπανόλης με Carborol 954 και Ethomeen C-25 αφαιρεί το οξειδωμένο βερνίκι επαρκώς.
- Η G4 συνθέσεως 50% αιθανόλης με μεθυλοκυτταρίνη αφαιρεί το οξειδωμένο βερνίκι όχι όμως ολοκληρωτικά και αφήνει λευκό χρώμα, το οποίο δημιουργείται λόγω της διάσπασης του συνδετικού υλικού της ζωγραφικής επιφάνειας.



- Η G5 συνθέσεως 50% ισοπροπανόλης με μεθυλοκυτταρίνη αφαιρεί το οξειδωμένο βερνίκι ολοκληρωτικά όμως φαίνεται να είναι αρκετά δραστική.



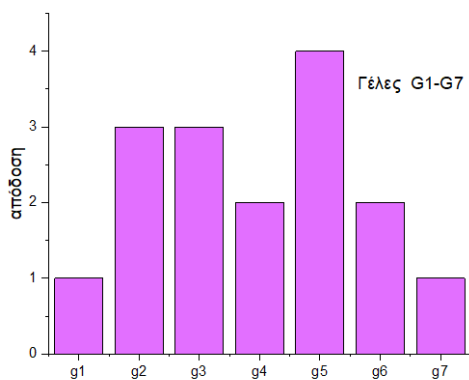
- Η G6 συνθέσεως 7% αιθανόλης με άγαρ-άγαρ αφαιρεί το βερνίκι κατά ελάχιστο.
- Η G7 συνθέσεως 14% αιθανόλης με άγαρ-άγαρ δεν αφαιρεί το οξειδωμένο βερνίκι.



Παρακάτω συγκεντρώθηκε στον Πίνακα 21 η αξιολόγηση των εφαρμογών όσο αναφορά το οπτικό αποτέλεσμα και επιπλέον αποδόθηκε σε ποιοτικό διάγραμμα αξιολόγησης.

Πίνακας 21 : Αξιολόγηση αποτελεσματικότητας της εφαρμογής των γελών με βάση το οπτικό αποτέλεσμα στην υπεριώδη φωτογράφιση φθορισμού

Σύνθεση	Διαλύτης	Ποσοστό διαλύτη	ΓΕΛΕΣ	ΒΑΘΜΟΛΟΓΗΣΗ (0-4)
Carbopol 954+Ethomeen C-25	αιθανόλη	74%	G1	1
Carbopol 954+Ethomeen C-25	ισοπροπανόλη	74%	G2	3
Carbopol 954+Ethomeen C-25	ισοπροπανόλη	77%	G3	3
CMC	ισοπροπανόλη	50%	G4	2
CMC	ισοπροπανόλη	50%	G5	4
Άγαρ	αιθανόλη	7%	G6	2
Άγαρ	αιθανόλη	14%	G7	1



Εικόνα 4.52 Διάγραμμα ποιοτικής αξιολόγησης της απόδοσης των γελών με βάση το οπτικό αποτέλεσμα στο UV (επεξεργασμένο με Origin 9 Pro).

Με βάση την υπεριώδη φωτογράφιση φθορισμού (βλ. Εικόνα 4.52) η γέλη G5 είναι εκείνη η οποία φαίνεται να αφαιρεί το βερνίκι ολοκληρωτικά. συνδυασμό όμως με την εικόνα που λήφθηκε στο ορατό και λόγω της λευκής εναπόθεσης που αφήνει μετά την εφαρμογή δεν κρίνεται κατάλληλη ως επιλογή στα πλαίσια του καθαρισμού.

4.3.4 Εξέταση αποτελεσματικότητας γελών με χρήση EDS (Φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς -Στοιχειακή ανάλυση)

Όπως προαναφέρθηκε η μέθοδος αυτή έγινε με σκοπό την εξέταση των γελών μετά τον καθαρισμό. Συγκεκριμένα οι γέλες ως οργανικές ουσίες, δεν είναι ανιχνεύσιμες στο EDS, ενώ οι χρωστικές που προεξετάστηκαν στην εγκάρσια τομή ανιχνεύθηκαν ως ανόργανες. Με τον καθαρισμό μπορεί να προκύψει απομάκρυνση των χρωστικών αυτών και διάσπαση του συνδετικού υλικού της ζωγραφικής, επομένως με βάση το φαινόμενο αυτό προσδοκάται ο εντοπισμός στοιχείων προερχόμενων από τις χρωστικές του έργου (βλ. Πίνακα 16)

Με βάση την στοιχειακή ανάλυση και των στοιχείων που συγκεντρώθηκαν στον παραπάνω πίνακα σε όλες τις γέλες (G1-G5), δεν ανιχνεύθηκε κάποιο στοιχείο που να αντιστοιχεί σε πιθανή χρωστική και επομένως δεν έγινε πιθανή αφαίρεση της από την ζωγραφική επιφάνεια. Συνεπώς κατά τον έλεγχο στο SEM ήταν επιτυχής η εφαρμογή των γελών όσο αναφορά τον καθαρισμό καθώς έγινε αποκλειστικά αφαίρεση βερνικιού και δεν επηρεάστηκε η ζωγραφική επιφάνεια.

Τα δείγματα των γελών G6,G7 με άγαρ δεν εξετάστηκαν στο SEM λόγω έλλειψης χρόνου αλλά και δεν υπήρξε οπτική αλλαγή στην επιφάνεια στο ορατό. Προτείνεται ως μελλοντική εργασία για επανεξέταση στα πλαίσια του καθαρισμού.

Συμπερασματικά σύμφωνα με όλα τα παραπάνω την εξέταση στο ορατό, την εξέταση στην υπεριώδη φωτογράφιση φθορισμού και την εξέταση των δειγμάτων στο SEM, οι γέλες G2 και G3 συνθέσεως 74% και 77% ισοπροπανόλης με Carbopol 954 με Ethomeen C-25 αντίστοιχα, είναι εκείνες οι οποίες κρίνονται κατάλληλες για χρήση σε μελλοντικό καθαρισμό, διότι έχουν ηπία και αποτελεσματική δράση που τις χρήζουν ασφαλή μέθοδο, αφού η δράση τους μπορεί να ελεγχθεί καλύτερα.

4.3.5 Εξέταση Αποτελεσμάτων χρωματομετρίας

Σημείο 1: Στο πρώτο διάγραμμα αριστερά διακρίνεται χρωματική μεταβολή στις τιμές του άξονα $-a^*a^*$ με $\Delta a1^* = -|0,7|$, η οποία αντιστοιχεί σε μεταβολή χρώματος από κόκκινο σε πράσινο και χρωματική μεταβολή στις τιμές του άξονα $-b^*b^*$ με $\Delta b1^* = 3,3$ η οποία αντιστοιχεί σε μεταβολή χρώματος συγκεκριμένα μείωση της έντασης του κίτρινου.

Στο δεύτερο διάγραμμα δεξιά διακρίνεται η μεταβολή (αύξηση) της διαπερατότητας, η οποία είναι λογική εφόσον αφαιρέθηκε το στρώμα του βερνικιού. Αυτή η διαφορά διαπιστώνεται από το ΔE_{Lab^*} όπου παρουσιάζει μεταβολή $\Delta E1^* = 13,528$ που είναι αριθμητικά μεγαλύτερη του 3, συνεπώς είναι διακριτή και με γυμνό οφθαλμό.

Σημείο 2 : Στο πρώτο διάγραμμα αριστερά διακρίνεται η ελάχιστη χρωματική μεταβολή στις τιμές του άξονα $-a^*a^*$ με $\Delta a2^* = -|0,5|$, η οποία αντιστοιχεί σε μεταβολή του χρώματος και συγκεκριμένα μείωση της έντασης του πράσινου και χρωματική μεταβολή στις τιμές του άξονα $-b^*b^*$ με $\Delta b2^* = 0,9$ η οποία αντιστοιχεί σε μείωση της έντασης του κίτρινου.

Στο δεύτερο διάγραμμα δεξιά διακρίνεται η μεταβολή (αύξηση) της διαπερατότητας, η οποία είναι λογική εφόσον αφαιρέθηκε το στρώμα του βερνικιού. Αυτή η διαφορά τη διαπιστώνεται από το ΔE_{Lab^*} , όπου παρουσιάζει μεταβολή $\Delta E_{ab2^*} = 10,046$ που είναι αριθμητικά μεγαλύτερη του 3, επομένως είναι διακριτή και με γυμνό οφθαλμό.

Σημείο 3 : Στο πρώτο διάγραμμα αριστερά διακρίνεται η χρωματική μεταβολή στις τιμές του άξονα $-a^*a^*$ με $\Delta a3^* = -|2,4|$, η οποία αντιστοιχεί σε μεταβολή χρώματος από κόκκινο σε πράσινο και χρωματική μεταβολή στις τιμές του άξονα $-b^*b^*$ με $\Delta b3^* = 2,5$ η οποία αντιστοιχεί σε μείωση της έντασης του κίτρινου.

Στο δεύτερο διάγραμμα δεξιά διακρίνεται η μεταβολή (μείωση) της διαπερατότητας μετά την αφαίρεση του στρώματος του βερνικιού. Αυτή η διαφορά τη διαπιστώνεται από τον τύπο ΔE_{ab^*} , όπου παρουσιάζει μεταβολή $\Delta E_{Lab3^*} = 4,927$ που είναι αριθμητικά μεγαλύτερη του 3, επομένως είναι διακριτή και με γυμνό οφθαλμό.

Σημείο 4 : Στο πρώτο διάγραμμα αριστερά διακρίνεται η χρωματική μεταβολή στις τιμές του άξονα $-a^*a^*$ με $\Delta a4^* = -|0,4|$, η οποία αντιστοιχεί σε αλλαγή χρώματος από κόκκινο σε πράσινο και χρωματική μεταβολή στις τιμές του άξονα $-b^*b^*$ με $\Delta b4^* = 0,9$ η οποία αντιστοιχεί σε μείωση της έντασης του κίτρινου.

Στο δεύτερο διάγραμμα δεξιά διακρίνεται η μεταβολή (αύξηση) της διαπερατότητας, η οποία είναι λογική εφόσον αφαιρέθηκε το στρώμα του βερνικιού. Αυτή η διαφορά τη διαπιστώνεται από τον τύπο

ΔE_{Lab}^* , όπου παρουσιάζει μεταβολή $\Delta E_{ab4}^* = 10,299$ που είναι αριθμητικά μεγαλύτερη του 3, επομένως είναι διακριτή και με γυμνό οφθαλμό.

Σημείο 5 : Στο πρώτο διάγραμμα αριστερά διακρίνεται η μεταβολή του χρώματος από κίτρινο (του βερνικιού) σε πράσινο και μπλε που αποκαλύφθηκε μετά τον καθαρισμό και αποτελεί μέρος της ζωγραφικής επιφάνειας.

Πιο συγκεκριμένα παρουσιάζεται χρωματική μεταβολή στις τιμές του άξονα $-a^*a^*$ με $\Delta a5^* = -|5,4|$, η οποία αντιστοιχεί σε μεταβολή χρώματος και συγκεκριμένα μείωση της έντασης του πράσινου και χρωματική μεταβολή στις τιμές του άξονα $-b^*b^*$ με $\Delta b5^* = -|0,9|$ η οποία αντιστοιχεί σε μείωση της έντασης του κίτρινου.

Στο δεύτερο διάγραμμα δεξιά διακρίνεται η μεταβολή (αύξηση) της διαπερατότητας, η οποία είναι λογική εφόσον αφαιρέθηκε το στρώμα του βερνικιού και κοντά στα 700nm συμπίπτει με την αρχική τιμή. Αυτή η διαφορά τη διαπιστώνεται από τον τύπο ΔE_{Lab}^* , όπου παρουσιάζει μεταβολή $\Delta E_{ab5}^* = 9,530$ που είναι αριθμητικά μεγαλύτερη του 3, επομένως είναι διακριτή και με γυμνό οφθαλμό.

Σημείο 6: Στο πρώτο διάγραμμα αριστερά διακρίνεται η χρωματική μεταβολή στις τιμές του άξονα $-a^*a^*$ με $\Delta a6^* = -|0,1|$ η οποία αντιστοιχεί σε μεταβολή χρώματος και συγκεκριμένα μείωση της έντασης του πράσινου και χρωματική μεταβολή στις τιμές του άξονα b^*b^* με $\Delta b6^* = 9$, η οποία αντιστοιχεί σε μείωση της έντασης του κίτρινου.

Στο δεύτερο διάγραμμα δεξιά διακρίνεται η μεταβολή (αύξηση) της διαπερατότητας, η οποία είναι λογική εφόσον αφαιρέθηκε το στρώμα του βερνικιού, και κοντά στα 550 nm, η σύμπτωση της με την αρχική τιμή. Αυτή η διαφορά τη διαπιστώνεται από τον τύπο ΔE_{Lab}^* , όπου παρουσιάζει μεταβολή $\Delta E_{ab6}^* = 4,951$ που είναι αριθμητικά μεγαλύτερη του 3, επομένως είναι διακριτή και με γυμνό οφθαλμό.

Σημείο 7: Στο πρώτο διάγραμμα αριστερά διακρίνεται η χρωματική μεταβολή στις τιμές του άξονα $-a^*a^*$ με $\Delta a7^* = -|0,7|$ η οποία αντιστοιχεί σε μεταβολή χρώματος από κόκκινο σε πράσινο και χρωματική μεταβολή στις τιμές του άξονα $-b^*b^*$ με $\Delta b7^* = 2$, η οποία αντιστοιχεί σε μείωση της έντασης του κίτρινου.

Στο δεύτερο διάγραμμα δεξιά διακρίνεται η μεταβολή (αύξηση) της διαπερατότητας, η οποία είναι λογική εφόσον αφαιρέθηκε το στρώμα του βερνικιού, και κοντά στα 650 nm η σύμπτωση της με την αρχική τιμή. Αυτή η διαφορά τη διαπιστώνεται από τον τύπο ΔE_{Lab}^* , όπου παρουσιάζει μεταβολή $\Delta E_{ab7}^* = 5,137$ και είναι αριθμητικά μεγαλύτερη του 3, επομένως είναι διακριτή και με γυμνό οφθαλμό.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1 Τεκμηρίωση του έργου -Εφαρμογή συστημάτων γελών

Η παρούσα πτυχιακή επέτρεψε την ιστορική έρευνα των μεθόδων καθαρισμού στην συντήρηση και πιο συγκεκριμένα στην διερεύνηση της αποτελεσματικότητας των γελών ως μέσω καθαρισμού με καταστρεπτικές και μη καταστρεπτικές φυσικοχημικές μεθόδους ανάλυσης, αλλά και την πρακτική εφαρμογή τους στο έργο του Ανδρέα Πρέσα. Επιπλέον επέτρεψε την ιστορική έρευνα της τεχνολογίας κατασκευής των ζωγραφικών έργων, την διερεύνηση της τεχνολογίας κατασκευής, αλλά και παθολογίας του έργου με αντίστοιχες φυσικοχημικές μεθόδους. Πιο συγκεκριμένα:

Όσον αφορά την τεχνολογία κατασκευής διαπιστώνεται πόσο χρήσιμη είναι η ιστορική έρευνα, η οποία παρέχει πληροφορίες για τον τρόπο σκέψης και διαδικασίας κατασκευής του έργου της κάθε εποχής. Σε συνδυασμό με την τεχνολογία του σήμερα, γίνεται ακριβής εξαγωγή συμπερασμάτων και ιστορικών στοιχείων ανεκτίμητης αξίας. Δηλαδή η χρήση φωτογραφικών μεθόδων στα έργα αλλά και με τη μελέτη τους με φυσικοχημικές μεθόδους ανάλυσης, καθίσταται εφικτή η εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων, σχετικά με την στρωματογραφία και την σύσταση των στρωμάτων της επιφάνειας. Για παράδειγμα η FTIR μέθοδος αναδεικνύει το είδος του βερνικιού ενώ το UV, τα σημεία ακριβής τοποθέτησης του που χρήζει προς αφαίρεση.

Επιπλέον με την EDS ανάλυση, επιτεύχθηκε η αναγνώριση της χημικής σύστασης των ανόργανων υλικών και με την μελέτη αυτών, έγινε εφικτή η αναγνώριση πιθανών χρωστικών αλλά και η κατανόηση της στρωματογραφίας και τεχνολογίας κατασκευής του έργου.

Σχετικά με την παθολογία του ζωγραφικού έργου σε ύφασμα, διαπιστώνεται ότι η χρήση μη καταστρεπτικών μεθόδων όπως η φωτογράφιση (στο ορατό, με διερχόμενο φωτισμό, με εφαιπτομενικό φωτισμό, υπεριώδους φθορισμού, μικροφωτογράφιση) η οποία φανερώνει χρήσιμες πληροφορίες για την παθολογία του υφάσματος όπως είναι η μορφή και το βάθος του κρακελαρίσματος (craquelure). Η εξέταση σε υπεριώδη ακτινοβολία επίσης επιτρέπει τον προσδιορισμό υλικών (με συνδυαστική επιπλέον μελέτη), και πληροφορίες για παλαιότερες επεμβάσεις συντήρησης,

Όσον αφορά τον καθαρισμό της οξειδωμένης ρητίνης, συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των παραπάνω αναλύσεων συμπεραίνουμε ότι, ο καθαρισμός είναι από τις πιο σημαντικές επεμβάσεις συντήρησης όπου μπορεί να αλλάξει ένα έργο ολοκληρωτικά.. Η χρήση των νέων συστημάτων γελών στην εφαρμογή του καθαρισμού, αποτελεί εξελιγμένη μέθοδο, πιο ασφαλή για τα έργα και είναι διαχειρίσιμη κατά την εφαρμογή της από τους συντηρητές.

Μπορούν να δημιουργηθούν αρκετές συνθέσεις και να εξεταστούν κατά πόσο τα αποτελέσματα τους, επηρεάζουν την επιφάνεια του έργου, με περισσότερες φυσικοχημικές μεθόδους (καταστρεπτικές και μη καταστρεπτικές) όπως για παράδειγμα με την χρωματομέτρηση με την οποία διαπιστώθηκε, η πορεία της διαδικασίας, καθώς ελέγχθηκε η μεταβολή του χρώματος.

Κατά την διεξαγωγή των πειραματικών δοκιμών στο παρόν έργο διαπιστώθηκε πως η σύνθεση του R. Wolbers και η τροποποιημένη πειραματική έκδοση της γέλης G2 και G3 συνθέσεως 74% και 77% ισοπροπανόλης με **Carbopol 954** και **Ethomeen C-25**, ήταν εκείνες με τα καλύτερα αποτελέσματα ως προς την ασφαλή μεθοδολογία καθαρισμού.

Το έργο στο οποίο χρησιμοποιήθηκε εξ αρχής η παραπάνω σύνθεση ήταν στο στάδιο του καθαρισμού του βερνικιού κατηγορίας ρητίνης (resin oil), παρόμοιας με του παρόντος έργου, η οποία επιλέχθηκε ως η λύση για την αποφυγή χρήσης άλλων διαλυτών πιο πολικών που ενδεχομένως να έβλαπταν την ζωγραφική επιφάνεια του.

Αποτέλεσμα του καθαρισμού με αυτό το σύστημα ήταν η διαλυτοποίηση του βερνικιού χωρίς να χρειάζεται επιπλέον διαλύτες. Κατόπιν το βερνίκι μπορούσε να αφαιρεθεί ελαχιστοποιώντας την διάγκωση στην υποκείμενη επικάλυψη λαδιού, χρησιμοποιώντας το στην πραγματικότητα ως φράγμα στα υποκείμενα αρχικά υλικά. Στο παρόν έργο διακρίνεται το ίδιο φαινόμενο δηλαδή η διαλυτοποίηση του βερνικιού (βλ. Εικόνα 5.1) χωρίς την βοήθεια άλλου μέσου και η αποτελεσματική του αφαίρεση χωρίς να επηρεάζεται η ζωγραφική επιφάνεια.

Η πειραματική σύνθεση με **άγαρ G6** (συνθέσεως 7% αιθανόλης) αφαιρεί το βερνίκι κατά ελάχιστο, ενώ η G7 (συνθέσεως 14% αιθανόλης) δεν αφαιρεί το οξειδωμένο βερνίκι.

Σύμφωνα με το άρθρο της Cindy Lee Scott το πορώδες μιας γέλης άγαρ σχετίζεται άμεσα με τη συγκέντρωση του άγαρ. Έτσι, αλλάζοντας τη συγκέντρωση, είναι δυνατός ο χειρισμός του ιξώδους, της απορρόφησης και της διασποράς που απαιτείται από μια δεδομένη θεραπεία ή πείραμα. Για μια παρασκευασμένη γέλη ιδανική για καθαρισμό είναι η συγκέντρωση που κυμαίνεται από 2-7% (w/v). Το μέσο μέγεθος πόρων αυτής είναι τυπικά μεταξύ 100 και 300 nm (Lonza) και είναι αυτό το πορώδες που επιτρέπει τη γέλη με άγαρ να λειτουργεί ως μοριακό σφουγγάρι, δηλαδή ως μια διαδικασία απορρόφησης μέσω σταδίων συγκέντρωσης, καθώς και όσμωσης (Anzani et al., 2010).

Αναφέρει επίσης στην πειραματική διαδικασία πως η γέλη άγαρ με διαλύτη αφέθηκε στην επιφάνεια για 15 λεπτά ενώ η γέλη με νερό και άγαρ αφέθηκε για 20 λεπτά για τα επιθυμητά αποτελέσματα. Ακόμα στην έρευνα της, ο διαλύτης αιθανόλη είχε τα καλύτερα αποτελέσματα στις επιφάνειες όπου πραγματοποιήθηκε καθαρισμός

Στο παρόν έργο όλες οι γέλες αφέθηκαν για ένα (1) λεπτό ακριβώς με σκοπό την σύγκριση των αποτελεσμάτων των γελών μεταξύ τους, χωρίς να είναι παράγοντας σύγκρισης ο χρόνος, παρά μόνο η σύσταση της γέλης. Βάση αυτών, ο χρόνος παραμονής στην επιφάνεια του οξειδωμένου βερνικιού, πιθανώς να είχε ενεργό ρόλο στην ελάχιστη αποτελεσματικότητά της, αλλά και το ποσοστό 14%, το οποίο είναι διπλάσιο σε αυτό που αναφέρει ως ιδανικό για να λειτουργήσει η γέλη αποτελεσματικά στον καθαρισμό. Συνεπώς περαιτέρω μελέτη συνίσταται όσον αφορά την χρήση γελών με άγαρ, μεταβάλλοντας αρχικά τον χρόνο παραμονής της γέλης και έπειτα την συγκέντρωση του άγαρ.

Η πειραματική σύνθεση με **μεθυλοκυτταρίνη G4** (συνθέσεως 50% αιθανόλης) αφαιρεί το οξειδωμένο βερνίκι, όχι όμως ολοκληρωτικά και αφήνει οπτικά “film” λευκού χρώματος. Η G5 (συνθέσεως

50% ισοπροπανόλης) αφαιρεί το οξειδωμένο βερνίκι ολοκληρωτικά, με ιδιότητες που είναι πολύ δραστικές για την επιφάνεια του έργου. Στο άρθρο του Burg, J., Seymour, K., Berg, K. και Gorter, L. (2022), *Varnish Removal Paintings conservation*, αναφέρεται πως η μεθυλοκυτταρίνη χρησιμοποιείται ως αδρανές πυκνωτικό και δεν έχει ενεργό ρόλο στον καθαρισμό.

Πειραματικά αναφέρει πως ο αποχρωματισμός με χρήση μεθυλοκυτταρίνης, ήταν λιγότερος από άλλους αιθέρες. Επίσης σύμφωνα με το άρθρο οι γέλες σχηματίζονται και διογκώνονται καλά με αλκοόλες και μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολύ αποτελεσματικά για αφαίρεση παλαιωμένων βερνικιών φυσιολογικής ρητίνης. Παράγοντας της αποτελεσματικότητας της γέλης, θεωρείται το τελικό ιξώδες του πηκτώματος, το οποίο εξαρτάται από τον βαθμό πολυμερισμού, δηλαδή την ποιότητα της πρώτης ύλης, τον επιλεγμένο διαλύτη και τη συγκέντρωση.

Στο παρόν έργο διακρίνεται αποχρωματισμός της επιφάνειας μετά την εφαρμογή (λευκή εναπόθεση). Σημαντικό επίσης ρόλο στη σύνθεση αυτή, είχε αρχικά το ποσοστό νερού όπου ήταν αυξημένο, διότι δεν πραγματοποιούταν πήξη της γέλης, και όντας πολικός διαλύτης, μετέβαλε τη δράση του μείγματος, αυξάνοντας τη διαλυτική του ικανότητα. Ο διαλύτης, ο βαθμός διαλυτότητας του αλλά και το ποσοστό αυτού μέσα στην γέλη, ήταν εκείνα που καθόρισαν την πορεία του καθαρισμού, καθώς η ποιότητα της μεθυλοκυτταρίνης που χρησιμοποιήθηκε ήταν αρκετά καλή. Συνεπώς προτείνεται η διερεύνηση της χρήσης γελών με μεθυλοκυτταρίνη με διαφορετικές αναλογίες διαλυτών και ποσοστά νερού.

5.2 Πρόταση συντήρησης- Αποθήκευση -Ανάδειξη του έργου

Με σκοπό την πλήρη τεκμηρίωση της τεχνολογίας κατασκευής του έργου προτείνεται να διεξαχθεί φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών X (XRF), κοντά στα σημεία που λήφθηκαν δείγματα για το SEM, για να αναλυθούν οι χρωστικές στις περιοχές αυτές. Εν γνώση ότι τα δείγματα δεν καταστρέφονται ή δεν αλλάζουν κατά την έκθεση στις ακτίνες X, μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο μέλλον ως πρότυπα ή να εξεταστούν με άλλες μεθόδους (Κούη, 2015).

Συνεπώς μπορούν να εξεταστούν σε οπτικό-μεταλλογραφικό μικροσκόπιο με ανακλώμενο η διερχόμενο πολωμένο φως, το οποίο θα δείξει το είδος, την χροιά, την κοκκομετρία και την καθαρότητα των χρωματικών στρωμάτων (Αλεξοπουλου και Χρυσουλάκης, 1993). Έτσι σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, θα υπάρχει πλήρη και σίγουρη εικόνα για τις χρωστικές που έχουν χρησιμοποιηθεί. Επίσης στο ίδιο μικροσκόπιο μπορεί να εξεταστούν δείγματα ινών από τον καμβά και να ταυτοποιηθεί η κατηγορία του υφάσματος.

Για την αναγνώριση του συνδετικού μέσου, προτείνεται η χρήση της αέριας χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC), η οποία μπορεί να δώσει ακριβή αποτελέσματα που βοηθούν στην κατανόηση του τρόπου κατασκευής του έργου αλλά και της συμπεριφοράς του σε βάθος χρόνου.

Εφόσον έχουν ολοκληρωθεί οι διαδικασίες τεκμηρίωσης της κατάστασης διατήρησης με μη καταστρεπτικές και καταστρεπτικές μεθόδους, το έργο μπορεί να υποβληθεί σε επιπλέον εργασίες συντήρη-

σης. Η αποτελεσματικότητα, η αντιστρεψιμότητα και η ασφάλεια των επεμβάσεων είναι τα κύρια κριτήρια επιλογής των μεθόδων και των υλικών για μελλοντικές επεμβάσεις.

Προτεραιότητα στο παρόν έργο έχει η ζωγραφική επιφάνεια. Επομένως πριν από κάθε επέμβαση προτείνεται να γίνει στερέωση των αποκολλημένων στρωμάτων της ζωγραφικής καθώς και όπου υπάρχουν σχισίματα, οπές και έντονο κρακελάρισμα.

Η στερέωση της προετοιμασίας και του ζωγραφικού στρώματος στοχεύει στην ενίσχυση της δομικής αντοχής των στρωμάτων αυτών, ώστε να μην κινδυνεύουν πλέον να καταρρεύσουν, δημιουργώντας επιπλέον μη αναστρέψιμες φθορές.

Το ιδανικό υλικό στερέωσης θα πρέπει να έχει τις παρακάτω ιδιότητες:

- καλή διεισδυτικότητα,
- αποτελεσματικότητα σε συνάρτηση με την εξάτμιση,
- καλή κατανομή κατά την εφαρμογή,
- μη αποχρωματισμός του υλικού,
- να μην ευνοεί την ανάπτυξη των μικροοργανισμών,
- σταθερότητα και ανθεκτικότητα,
- συμβατότητα,
- να μην αυξάνει την ευφλεκτότητα των υλικών,
- να μην είναι τοξικό,
- να είναι αντιστρέψιμο.

Όσον αφορά τα κριτήρια της επιλογής του σημείου για τη δοκιμή των διαλυτών απαιτείται το σημείο να βρίσκεται: α) στην περιφέρεια της ζωγραφικής σύνθεσης, β) σε σκουρόχρωμο ζωγραφικό στρώμα και γ) σε περιοχές που θεωρούνται υψηλής ευαισθησίας (Λαζίδου και Δροσάκη, 2008).

Στη συνέχεια προτείνεται η αφαίρεση του καμβά από το τελάρο με προσοχή, αφαίρεση των διαβρωμένων προκόν με το οποίο είναι στερεωμένο αλλά και των υπολειμμάτων από το ύφασμα. Κατά την διάρκεια αυτής της επέμβασης πιθανώς να είναι απαραίτητος ο οπλισμός της ζωγραφικής επιφάνειας για την προστασία της.

Ακολουθεί η συντήρηση της πίσω όψης του καμβά. Ξεκινώντας με στεγνό καθαρισμό με σκοπό την απομάκρυνση μεγάλου μέρους των επιφανειακών ρύπων. Έπειτα χρήζει απαραίτητη η αφαίρεση των ακατάλληλων υλικών των τοπικών ενισχύσεων που πρέπει να αφαιρεθούν με κατάλληλο διαλύτη και μηχανική υποβοήθηση.

Η επιλογή του διαλύτη θα γίνει με τεστ διαλυτότητας «spot tests» και με τα παρακάτω κριτήρια.

- Οι ιδιότητες των προς αφαίρεση υλικών είναι παρόμοιες με αυτές των διαλυτών που τα διασπούν (Λαζίδου, 2008), συνεπώς οι διαλύτες πρέπει να έχουν τις αντίστοιχες ιδιότητες.

- Ο βαθμός διάχυσης του διαλύτη που μπορεί να υπολογιστεί από το ιξώδες του, θα πρέπει να είναι τέτοιος ώστε η διάχυση να περιορίζεται στο υφασμάτινο υποστήριγμα και να μην διαπερνάει την προετοιμασία.
- Ο χρόνος που χρειάζεται για να αρχίσει να λειτουργεί ο διαλύτης εξαρτάται από το σημείο ζέσεως του. Για παράδειγμα η ακετόνη, η οποία έχει χαμηλό σημείο ζέσεως, εξατμίζεται γρήγορα, και συνεπώς δρα για λίγο χρόνο. Ο χρόνος εξατμίσεως του διαλύτη από το στρώμα του έργου εξαρτάται από το σημείο ζέσεως του διαλύτη και την κατακράτησή του, δηλαδή την ικανότητα του στρώματος το οποίο εκτίθεται σε αυτόν να αποβάλλει τον διαλύτη (Λαζίδου και Δροσάκη, 2008).
- Ο μη αποχρωματισμός του εκτεθειμένου στρώματος. Ο διαλύτης θα πρέπει να έχει χημική σταθερότητα, να μην αλλάζει το χρώμα του, να μην αποχρωματίζει τα στρώματα και να μη δημιουργεί επιφανειακό φιλμ ή γυαλιστερές περιοχές.
- Να έχει συμβατότητα με άλλα υλικά συντήρησης, συγκολλητικά, χρυσώματα, βερνίκια και άλλα επιχρίσματα και να μην τα επηρεάζει χημικά.
- Να μην αυξάνει την ευφλεκτότητα των υλικών.
- Να μην είναι τοξικό.

Κατόπιν προτείνεται η αντικατάσταση των τοπικών ενισχύσεων με συμβατά υλικά ως προς τον καμβά. Δεδομένου ότι ο καμβάς είναι αρκετά ξηρός προτείνεται η ύγρανση, η επιπεδοποίηση του αλλά και το μαλάκωμα του περιμετρικά. Αφότου ολοκληρωθεί αυτή η διαδικασία ακολουθεί το φοδράρισμα με ύφασμα παρόμοιας πλέξης με το αρχικό.

Έπειτα πραγματοποιείται η τοποθέτηση του έργου στο ολοκληρωμένο συντηρητέο αυθεντικό τελάρο. Ακολουθεί ο καθαρισμός της επιφάνειας του πίνακα, στεγνός και χημικός. Προτείνεται επίσης να γίνουν οι αναγκαίες στερεώσεις και συμπληρώσεις των ζωγραφικών στρωμάτων, που έχουν αποκολληθεί και τέλος η αισθητική αποκατάσταση όπου είναι αναγκαία για την ομαλή συνοχή του θέματος του έργου.

Όσον αφορά το ξύλινο τελάρο προτείνεται η απομάκρυνση του επικαλυμμένου χαρτιού με κατάλληλο διαλύτη και μηχανική υποβοήθηση. Η επιλογή του διαλύτη θα γίνει με βάση τα προαναφερθέντα κριτήρια και έπειτα από τεστ διαλυτότητας «spot tests».

Αφότου απομακρυνθεί ο καμβάς και το επικαλυμμένο χαρτί, το τελάρο θα υποβληθεί εκ νέου σε μεθόδους τεκμηρίωσης ώστε να παρθεί μία συνολική εικόνα της κατάστασης διατήρησης. Αυτοί οι μέθοδοι είναι μακροσκοπική εξέταση σε συνδυασμό με φωτογραφική μέθοδο, εξέταση με υπεριώδη (UV) ακτινοβολία και τεστ διαλυτότητας. Με βάση τα αποτελέσματα της τεκμηρίωσης στη συνέχεια θα προγραμματιστούν καινούριες εργασίες συντήρησης με σκοπό την λειτουργικότητα και την διατήρηση αντίστοιχων αξιών του έργου.

Οι συνθήκες αποθήκευσης και ανάδειξης ενός έργου ενσωματώνονται στην προληπτική συντήρηση του και είναι οι εξής : ο έλεγχος των επιπέδων φωτισμού, η σταθεροποίηση της θερμοκρασίας και της υγρασίας στον χώρο, η ελαχιστοποίηση των ατμοσφαιρικών ρύπων και μικροοργανισμών-εντόμων μέσα στον χώρο έκθεσης αλλά και η προστασία του έργου με χρήση κατάλληλων υλικών κατασκευής προθηκών που δεν επηρεάζουν την σταθερότητα του έργου.

Προτεινόμενες συνθήκες φωτισμού σε ευαίσθητα αντικείμενα όπως οι ελαιογραφίες, είναι η ορατή ακτινοβολία να μην ξεπερνάει τα 150lux, που είναι ισότιμο με 15 κεριά και η υπεριώδη ακτινοβολία ιδανικά να είναι ανάμεσα από 0-10Mw/lm και με μέγιστο 75Mw/lm (Texas Historical Commission 2000, Thomson 1995). Ο φυσικός φωτισμός δεν προτιμάται, καθώς παρουσιάζει υψηλά επίπεδα υπεριώδους ακτινοβολίας. Όταν δεν είναι δυνατός ο αποκλεισμός του, συνιστάνται χρήση φίλτρων για τον περιορισμό της ακτινοβολίας στον χώρο.

Η θερμοκρασία και η υγρασία του χώρου συνδέονται, για την μεταξύ τους σταθεροποίηση, και έτσι θα πρέπει η θερμοκρασία να κυμαίνεται από 20 +/- 2°C, με επίπεδο της σχετικής υγρασίας στο 55% (Thomson 1995, Shelley 2000).

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι, αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας επικάθονται στα έργα τέχνης και δημιουργούν αισθητική αλλοίωση. Σε συνδυασμό με τον τρόπο έκθεσης και τον έλεγχο των υλικών που χρησιμοποιούνται για την προστασία του έργου με τις μεθόδους αξιολόγησης αυτών όπως : *Oddy test, Blue wool standards, Feller Class standard* μπορεί να προβλεφθεί οποιαδήποτε ζημιογόνα εξέλιξη στο περιβάλλον (Φαρμακαλίδου, 2016).

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική

- Αλεξοπούλου Α. και Χρυσουλάκης Γ., (1993), *Θετικές Επιστήμες και Έργα Τέχνης*, Αθήνα: εκδόσεις ΓΚΟΝΗ
- Βαλαβανίδης Αθ.Π., (2006), *Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων*, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Δαΐκου Α. και Δόντας Σ., (2019), *Οριακές τιμές έκθεσης Χημικών παραγόντων και δείκτες βιολογικής έκθεσης σε χημικούς παράγοντες*, Ελληνικό Ινστιτούτο υγιεινής και ασφάλειας της Εργασίας.
- Δουλγερίδης Μ., (2011), *Υλικά και Τεχνικές της Ζωγραφικής στο πέρασμα του Χρόνου.*, Εκδόσεις ΑΓΓΕΛΑΚΗ.
- Εθνική Πινακοθήκη - Διεύθυνση Συντήρησης και Αποκατάστασης Έργων Τέχνης.(χωρίς ημερομηνία) ,Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, Διαθέσιμο στο :
<https://conservation.nationalgallery.gr/Exhibition.aspx?menuID=130&cul=>
[Πρόσβαση: 27 Ιουλ. 2022].
- Ισοκράτης-ΤΡΑΠΕΖΑ ΝΟΜΙΚΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΩΝ ΔΣΑ, (2019),Κώδικας Δεοντολογίας επαγγέλματος συντηρητή αρχαιοτήτων και έργων τέχνης, Διαθέσιμο στο :
<https://www.ministryofjustice.gr/wp-content/uploads/2019/10/%CE%9A%CF%8E%CE%B4%CE%B9%CE%BA%CE%B1%CF%82-%CE%94%CE%B5%CE%BF%CE%BD%CF%84%CE%BF%CE%BB%CE%BF%CE%B3%CE%AF%CE%B1%CF%82-%CE%95%CF%80%CE%B1%CE%B3%CE%B3%CE%AD%CE%BB%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%BF%CF%82-%CE%A3%CF%85%CE%BD%CF%84%CE%B7%CF%81%CE%B7%CF%84%CE%AE-%CE%91%CF%81%CF%87%CE%B1%CE%B9%CE%BF%CF%84%CE%AE%CF%84%CF%89%CE%BD.pdf>
[Πρόσβαση: 27 Σεπτ. 2022]
- Ιωακείμογλου Ε., (2004), *Τα οργανικά υλικά στην τέχνη και την αρχαιολογία*, τόμος Β, Εκδόσεις ΙΩΝ, Αθήνα
- Κούη, Μ., Χειλάκου Ε., Δρίτσα, Β., Αλβερίδης, Ν. και Θεοδωρακέας, Π., (2015), *Μη Καταστρεπτικές και Φασματοσκοπικές Μέθοδοι Εξέτασης των Υλικών: Θεωρία, Τεχνικές και Εφαρμογές*, Εκδόσεις Κάλλιπος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

- Κουτσουρής, Α., (2021), Η τεχνική της ελαιογραφίας σε υφασμάτινα υποστηρίγματα. Σημειώσεις μαθήματος: Συντήρηση ζωγραφικών έργων σε ύφασμα, Διαθέσιμο στο : <https://eclass.uniwa.gr/>
[Πρόσβαση : 1 Σεπτ. 2022]
- Λαζίδου Δ., και Δροσάκη Δ., (2008), *Εγχειρίδιο συντήρησης εικόνων από το Εθνικό Μουσείο Μεσαιωνικής Τέχνης Κορυτσάς*, Ευρωπαϊκό Κέντρο Βυζαντινών και Μεταβυζαντινών Μνημείων: Μουσείο Βυζαντινού Πολιτισμού, Θεσσαλονίκη.
- Μαστροθεόδωρος Γ., (2021), Σημειώσεις φορητών εικόνων, Σημειώσεις μαθήματος: Συντήρηση φορητών εικόνων, Διαθέσιμο στο : <https://eclass.uniwa.gr/>
[Πρόσβαση : 3 Σεπτ. 2022]
- Όρφανάκος Κ. Β., (2004), *Χρωματομετρία-Βασικές Αρχές*, Εκδόσεις: ΟΡΦΑΝΑΚΟΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ
- Πούρνου Α., (2014), Μέθοδοι και υλικά συντήρησης Ξύλου, Σημειώσεις μαθήματος : Συντήρηση Ξύλινων Τεχνουργημάτων, Διαθέσιμο στο : <https://eclass.uniwa.gr>.
[Πρόσβαση : 1 Σεπτ. 2022]
- Φαρμακαλίδου Β., (2016), Φυσικοχημικές αλλοιώσεις ακρυλικών πολυμερών και πρόσθετων κατά την χρήση τους ως στερεωτικών υλικών στη συντήρηση των ζωγραφικών έργων τέχνης, Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
- Φαρμακαλίδου Β., (2021), Παθολογία ζωγραφικών έργων σε ύφασμα, Σημειώσεις μαθήματος: Συντήρηση ζωγραφικών έργων σε ύφασμα, Διαθέσιμο στο : <https://eclass.uniwa.gr/>
[Πρόσβαση: 1 Σεπτ. 2022]
- Φασσέας, Κ., (χωρίς ημερομηνία), ΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Διαθέσιμο στο : <https://www.aua.gr/fasseas/electron%20microscopes.htm>
[Πρόσβαση : 27 Ιουλ. 2022]
- Χατζής Ε., (2015), Μέτρηση χρώματος-Χρωματομετρία, Διαθέσιμο στο: <http://www.cold.org.gr/library/Downloads/docs/%CE%9C%CE%95%CE%A4%CE%A1%CE%97%CE%A3%CE%97%20%CE%A7%CE%A1%CE%A9%CE%9C%CE%91%CE%A4%CE%9F%CE%A3%20-%20%CE%A7%CE%A1%CE%A9%CE%9C%CE%91%CE%A4%CE%9F%CE%9C%CE%95%CE%A4%CE%A1%CE%99%CE%91.pdf>
[Πρόσβαση : 27 Ιουλ.. 2022]

- Heraklionartgallery.gr, (2022), Πρέσας Ανδρέας Σ, Διαθέσιμο στο: <http://www.heraklionartgallery.gr/artist/%CF%80%CF%81%CE%AD%CF%83%CF%83%CE%B1%CF%82-%CE%B1%CE%BD%CE%B4%CF%81%CE%AD%CE%B1%CF%82-%CF%83/>

[Πρόσβαση :19 Μαΐου 2022}

Ξενογλώσση

- Anzani, M., M. Berzioli, E. Campani, A. Casoli, P. Cremonesi, M. Fratelli, A. Rabbolini, and D. Riggiardi., (2010), Gel rigidi di agar per il trattamento di pulitura di manufatti in gesso, CESMAR 7
- Azémard, C., Vieillescazes, C., Ménager, M., (2014), Effect of photodegradation on the identification of natural varnishes by FTIR spectroscopy, *Microchem. J.*, pp. 112, 137–149, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.09.020>
- Azémard, C., Ménager, M. and Vieillescazes, C., (2017), On the tracks of sandarac, review, and chemical analysis.
- Baade B. and de Ghetaldi, K., Pigment Timeline for the Primary Elements Associated with Colorants.
- Baglioni P., and Giorgi R., (2006), Soft and hard gels: essential tools for cleaning, consolidation and protection of cultural heritage, *Accounts of Chemical Research*, pp. 669-677.
- Baglioni P., (2022), Nanosystems: research and applications on cultural heritage, In: Proceedings organized by the University of West Attica, Athens, Greece. Διαθέσιμο στο : <https://www.youtube.com/watch?v=uCzUu2Jlg-s>
- Bendorf, K., Büsing, K., & Röthel, A., (2012), The material history of painting: technical studies in European paintings from the 13th to the 18th centuries, Deutscher Kunstverlag.
- Bridgland, J. and Woodcock, P., (2011), The use of high-resolution digital imaging in the conservation of oil paintings, *Journal of the American Institute for Conservation*, pp. 121-130.
- Brown, J., (2005), The Cambridge History of Western Textiles, *Cambridge University Press*.
- Burg, J., Seymour, K., Berg, K. and Gorter, L., (2022), Varnish Removal Paintings conservation, *Cultural Heritage: Agency, Ministry of Education Culture and Science*.
- Calvini R., and Zendri E., (2013), The use of polymeric gels in conservation, In *Conservation Science: Heritage Materials*, CRC Press, (pp. 111-123).

- Capriotti M., López A. E. and Toniolo, L., (2012), Enzymatic gels for the removal of acrylic varnishes on painted surfaces, *Journal of Cultural Heritage*, pp. 244-249.
- Carretti, E., Bonini, M., Dei L., Berrie, B.H., Angelova L.V., Baglioni, P. and Weiss, R.G., (2010), Responsive Gels and Beyond Accounts of Chemical Research, *New Frontiers in Materials Science for Art Conservation*, pp.751–760, [doi:10.1021/ar900282h](https://doi.org/10.1021/ar900282h).
- Carretti E. and Dei L., (2006), Chapter 27, Gels as Cleaning Agents in Cultural Heritage Conservation.
- Carretti E., Dei, L., Macherelli, A. and Weiss, R.G., (2004), Rheoreversible Polymeric Organogels: *The Art of Science for Art Conservation*, pp.414–418. [doi:10.1021/la0495175](https://doi.org/10.1021/la0495175).
- Carretti E., Dei, L., Weiss, R.G. and Baglioni, P., (2008), A new class of gels for the conservation of painted surfaces, *Journal of Cultural Heritage*, pp.386–393, doi: 10.1016/j.culher.2007.10.009.
- Carlyle, L.A., (1996), Beyond a Collection of Data: What We Can Learn from Documentary Sources on Artists' Materials and Techniques, *Historical Painting Techniques, Materials, and Studio Practice*, *Getty Conservation Institute*
- Derrick, M.R., Stulik, D., Landry, J.M., (1999), *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, Getty Conservation Institute., Los Angeles. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Dietemann, P., Higgitt, C., Kälin, M., Edelmann, M.J., Knochenmuss, R. and Zenobi, R., (2009), Aging and yellowing of triterpenoid resin varnishes – Influence of aging conditions and resin composition. *Journal of Cultural Heritage*, 10(1), σελ.30–40, doi:10.1016/j.culher.2008.04.007.
- De Viguerie L., Ducouret G., Lequeux F., Moutard-Martin, T. and Walter P., (2009), Historical evolution of oil painting media: A rheological study, *Comptes Rendus Physique*, pp. 612–621, doi:10.1016/j.crhy.2009.08.006.
- Eastaugh, N., Walsh, V., Chalpin, T. and Siddall, R. (2004), *The Pigment Compendium A dictionary of historical pigments*, Linacre House, Jordan Hill, Oxford, *Elsevier Butterworth-Heinemann*.
- Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., and Siddall, R., (2008), *Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*. *Elsevier Butterworth-Heinemann*.
- Eisenman, S., (2006), *Pigments of your Imagination: A Study of Synthetic Dyes and Pigments*, Hoboken, NJ: *John Wiley and Sons*.
- Encyclopedia Britannica, (n.d.), Art conservation and restoration - Paintings on canvas, *Encyclopedia Britannica*, Available at:
<https://www.britannica.com/art/art-conservation-and-restoration/Paintings-on-canvas./>

[Accessed: 19 May 2022]

- Encyclopedia Britannica, (2018), Oil painting | Description, History, & Facts, *Encyclopædia Britannica*, Available at: <https://www.britannica.com/art/oil-painting>. / [Accessed: 19 May 2022]
- Erhardt, D., (2003), Gel Cleaning in the Conservation of Easel Paintings, *The Getty Conservation Institute*.
- Feller, R. L., (1986), Artists' pigments: A handbook of their history and characteristics (Vol. 1). *Oxford University Press*.
- Feller, R.L., (1994), Aspects of Chemical Research in Conservation: The Deterioration Process. *Journal of the American Institute for Conservation*, Vol. 33, No. 2.
- Gettens, R. J., & Stout, G. L., (1966), *Painting materials: A short encyclopedia*. Dover Publications.
- Gottsegen, M. D., (2007). *A Manual of Painterly Techniques: History and Evolution of Traditional Methods*, New York: Watson-Guption.
- Gombrich, E. H., (1995), The story of art, *Phaidon Press*.
- Jahoda, G., (2005), Gel Cleaning in the Conservation of Paintings, *Studies in Conservation*, pp. 239-25
- Khandekar, N., (2000), A survey of the conservation literature relating to the development of aqueous gel cleaning on painted and varnished surfaces, *Studies in Conservation- IIC*.
- Khalil, M., (2011), Gel Cleaning of Cultural Heritage Objects: A Review, *Journal of Cultural Heritage*, pp. 397-405.
- Knut, N. and Westphal, C., (1999), *The Restoration of Paintings*, Konemann.
- Laudénbacher K., (2013), Considerations of the Cleaning of Paintings, M.F. Mecklenburg, A.E. Charola and R.J. Koestler, eds., *New Insights into the Cleaning of Paintings*. Washington D. C.: Smithsonian Institution Scholarly Press.
- Lee Scott C., (2012), The use of agar as a solvent gel in objects conservation, *The American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*, pp. 71-83
- Lee Scott C., Thompson M., Hamilton E., and Dodson K., (2012), The use of agar as a solvent gel in objects conservation, *AIC: Objects Specialty Group Postprints*.
- Mecklenburg M. F., Tumosa C.S. and Vicenzi, E. P., (2001), The use of hydrogels in the cleaning of porous surfaces: Applications to cultural heritage, *Studies in Conservation*, pp. 25-40.

- Mayer, R., (1991), *The artist's handbook of materials and techniques (5th ed.)*, Viking.
- Museo Del Prado, The evolution of preparations for painting on canvas in sixteenth century, Διαθέσιμο στο: <https://www.museodelprado.es/en/learn/research/studies-and-restorations/resource/the-evolution-of-preparations-for-painting-on/39cd7ac1-b445-49da-9362-61dbc19c5ed8> [Πρόσβαση: 4 Δεκ.2022]
- Orfescu C., (2017), Scanning Electron Microscope (SEM), NANOART 101
- Podany J.C, (2019), Art conservation and restoration - Paintings on canvas / Britannica. *In: Encyclopaedia Britannica*
- Poliszuk, A., and Ybarra, G., (2014), Analysis of cultural heritage materials by infrared spectroscopy, *in: Cozzolino, D. (Ed.), Infrared Spectroscopy: Theory, Developments and Applications. Nova Science Publishers, New York*, pp. 519-536
- Rene de la Rie, E., (1987), The Influence of Varnishes on the Appearance of Paintings. *Studies in conservation*, Volume 32, Number 1, p.1-13.
- Rene E., (1982), Fluorescence of paint and varnish layers, *Studies in Conservation*, Vol 27, pp. 65-69
- Roth C., (2019), Safety data sheet-Toluene, CARLROTH
- Roth C., (2022), Safety data sheet-Cyclohexane, CARLROTH
- Schilling M. R., and Smith L. (2010). Pigment handbook. John Wiley & Sons.
- Scott B., and Smithenry L., (2003), Cleaning oil paintings: a comparative study, *Journal of the American Institute for Conservation*, 42(2), pp. 101-116.
- Skelton S., C. Rogge, and Z.V. Bomford, (2016)., Testing the limits: The theoretical development and practical reality of a large-scale agarose treatment for a discolored Morris Louis, *Studies in Conservation*, 61: pp. 214-218.
- Smith J. and Wiltse T., (2009), Cleaning oil paintings: A comparative study of traditional and non-traditional methods, *Journal of Art Conservation*, 34(1), pp.1-12.
- Stassinopoulos, S., (2006), The cleaning of icons' varnish, International Meeting of the Special interest Icons Group, I, *Conservation and Ethical Issues*, ICOM, Hellenic National Committee, Athens: Benaki Museum
- Stavroudis C. and Doherty T., (2007), A Novel Approach to Cleaning II: Extending the Modular Cleaning Program to Solvent Gels and Free Solvents, available at: <https://cool.culturalheritage.org/waac/wn/wn29/wn29-3/wn29-304.pdf>

- Stulik D., Miller D., Khanjian H., Khandekar N., Wolbers R., Carlson J. and Barbour J., (2008), Solvent Gels for the Cleaning of Works of Art: The Resurrection of a Renaissance Technique
- Stolow N. and Rowe N., (2010), The role of impurities in the aging of resin in oil paintings, *Journal of the American Institute for Conservation*, 49(1), pp.37-47.
- Stolow N. and Rowe M., (2010), The role of impurities in the aging of resin in oil paintings, *Studies in Conservation*, 55(2), pp. 95-102.
- Stolow N. and Rowe N., (2010), The conservation of paintings: materials and techniques, *Cambridge University Press*.
- Swinden H., (2000), The Use of Pigments in Renaissance Italy, *The Burlington Magazine*, 142(1165), pp. 390-395.
- Szmelter J., (2013), The Values of Art in Conservation, Art Conservation and Authenticities: Material Concept Context, *Archetype Publications*, pp. 271-278.
- Tsang M., and Garside P., (2009), The use of microemulsions for the cleaning of works of art, *Journal of Cultural Heritage*, pp. 238-245.
- Torraca G., (2005), *Solubility and solvents for conservation problems*, Rome, Italy: ICCROM (International Centre for the Study of the Preservation and Restoration of Cultural Property)
- Wolbers R., (2004), *Un approccio acquoso alla pulitura dei dipinti*, Il Prato
- Wolbers R., (2000), *Cleaning painted surfaces: Aqueous Methods*, London: Archetype Publications, pp.121-122.
- Wiltse H. and Smith M., (2008), Light and humidity effects on the aging of resin in oil paintings, *Studies in Conservation*, 53(3), pp. 199-206.

7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

7.1 Τεχνικά δελτία υλικών που χρησιμοποιήθηκαν

Carbopol 940 διαθέσιμο στο : <https://www.fishersci.com/store/msds?partNumber=AC278382500&productDescription=CARBOPOL+940+250G&vendorId=VN00032119&countryCode=US&language=en>

Ethommen C- 25 διαθέσιμο στο:

<https://ehslegacy.unr.edu/msdsfiles/25427.pdf>

Αγαρ-Αγαρ διαθέσιμο στο :

<https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/sds/sigma/a1296>

Μεθυλοκυτταρίνη διαθέσιμο στο :

https://beta-static.fishersci.com/content/dam/fishersci/en_US/documents/programs/education/regulatory-documents/sds/chemicals/chemicals-m/S25427.pdf

EpoFix kit διαθέσιμο στο:

<https://www.struers.com/-/media/Library/SDS/Canada-English/Mounting/SDS-EPOFIX-RESIN-CA-EN-M0025.pdf>

Σκόνη βρωμιούχου καλίου (KBr) διαθέσιμο στο :

https://www.fishersci.com/content/dam/fishersci/en_US/documents/programs/education/regulatory-documents/sds/chemicals/chemicals-p/S25478.pdf

Αιθανόλη διαθέσιμο στο :

<https://www.safetymanagementkey.com/EthanolMSDS.pdf>

Ισοπροπανόλη διαθέσιμο στο

<https://www.carlroth.com/medias/SDB-3510-AU-EN.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyNjY1OTZ8YXBwbGljYXRpb24vcGRm->

[fHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oNzMvaDNjLzkwNDIwODM2NDM0MjIucGRm-fDI2MDYxZTM4ZDIzYjI5ZDFIYWE2YTMyNzY4MzVhOG-VjMDcxMzkxZWl3Yjk0MzYzZWZWM3NGFmNzQ2ODMwYTkwNmE](#)

White spirit διαθέσιμο στο: https://www.cfsnet.co.uk/acatalog/White_Spirit_MSDS.pdf