



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

Μελέτη Μεθόδων Καθαρισμού Έργων Ζωγραφικής: Αφαίρεση Πολυμερικών Επιστρωμάτων με Υδρογέλες

Φοιτήτρια: Ελένη Χάσκα

Επιβλέπουσα: Δρ. Θεοδώρα Φαρδή

Αθήνα, Ιούλιος 2023



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

Μελέτη Μεθόδων Καθαρισμού Έργων Ζωγραφικής: Αφαίρεση Πολυμερικών Επιστρωμάτων με Υδρογέλες

Φοιτήτρια : Ελένη Χάσκα

Εξεταστική Επιτροπή :

Δρ. Θεοδώρα Φαρδή (Επιβλέπουσα)

Καθ. Σταμάτιος Μπογιατζής

Επικ. Καθ. Γεώργιος Μαστροθεόδωρος

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη Ελένη Χάσκα του Φρέντι, με αριθμό μητρώου 18676039 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 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



ΠΝΕΥΜΑΤΙΚΑ ΔΙΚΑΙΩΜΑΤΑ

Τα πνευματικά δικαιώματα της παρούσας πτυχιακής εργασίας ανήκουν εξίσου στη φοιτήτρια και στην Επιβλέπουσα.

Απαγορεύεται η ολική ή μερική αναπαραγωγή της εργασίας χωρίς την άδεια των ιδιοκτητών των πνευματικών δικαιωμάτων.

Σε οποιαδήποτε ενέργεια δημοσιοποίησης υλικού της πτυχιακής εργασίας θα πρέπει υποχρεωτικά να αναφέρεται η πτυχιακή ως βιβλιογραφική πηγή.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	6
Περίληψη	7
Abstract	8
Συνοπτικές Σημειώσεις	9
1. Εισαγωγή.....	10
1.1 Μερικά Εισαγωγικά	10
1.2 Σκοποί και Στόχοι της Εργασίας	10
1.3 Συνοπτική Παρουσίαση των Κεφαλαίων	10
2. Θεωρητικό μέρος.....	12
2.1 Υλικά και Τεχνολογία Κατασκευής Τοιχογραφιών	12
2.1.1 Κονιάματα	12
2.1.2 Τεχνικές Ζωγραφικής & Συνδετικά μέσα.....	14
2.2 Χρωστικές.....	16
2.2.1 Κίτρινες Χρωστικές	18
2.2.2 Καφέ Χρωστικές.....	19
2.2.3 Κόκκινες Χρωστικές	20
2.2.4 Πράσινες Χρωστικές	20
2.3 Παράγοντες Φθοράς των Τοιχογραφιών	21
2.4 Επεμβάσεις Συντήρησης.....	21
2.4.1 Συνθετικές Ρητίνες και Επικαλυπτικά	22
2.4.2 Επεμβάσεις Καθαρισμού	24
2.4.2.1 Διαλύτες και Διαλυτότητα.....	26
2.4.2.2 Γέλες.....	29
2.4.2.3 Νανοδομημένα Συστήματα : Υδατικά και Οργανικά Διαλύματα	32
2.4.2.4 Περιπτώσιολογικές Μελέτες Αφαίρεσης Επικαλυπτικού με την Χρήση Νανοδομημένων Συστημάτων και Μέθοδοι Αποτίμησης Καθαρισμού	34
3. Πειραματικό μέρος.....	36
3.1 Μέθοδοι και Υλικά.....	36
3.1.1 Προετοιμασία των Δοκιμών.....	36
3.1.2 Τεχνητή Γήρανση	42
3.1.3 Επεμβάσεις Καθαρισμού	43
3.1.3.1 Επεμβάσεις Καθαρισμού με Διαλύτες.....	44
3.1.3.2 Επεμβάσεις Καθαρισμού με Υδρογέλες και Νανοδομημένα Συστήματα.....	47
3.2 Φυσικοχημική Εξέταση Δοκιμών	50
3.2.1 Οπτική Μικροσκοπία (ΟΜ)	50

3.2.2	Μετρήσεις Χρώματος	51
3.2.3	Μετρήσεις Στιλπνότητας	53
3.2.4	Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Φουριέ (FTIR)	54
4.	Αποτελέσματα & Συζήτηση	58
4.1	Φυσικοχημικές Αλλαγές Κατά το Στέγνωμα των Δοκιμίων	58
4.1.1	Μακροσκοπική Παρατήρηση	58
4.1.2	Οπτική Μικροσκοπία	58
4.1.3	Μετρήσεις Χρώματος	59
4.1.4	Μετρήσεις Στιλπνότητας	63
4.2	Φυσικοχημικές Αλλαγές κατά τη Γήρανση των Δοκιμίων	67
4.2.1	Γήρανση Ζωγραφικού Στρώματος	67
4.2.1.1	Μακροσκοπική Παρατήρηση	67
4.2.1.2	Οπτική Μικροσκοπία	67
4.2.1.3	Μετρήσεις Χρώματος	70
4.2.1.4	Μετρήσεις Στιλπνότητας	74
4.2.2	Εφαρμογή & Γήρανση Επικαλυπτικού	78
4.2.2.1	Μακροσκοπική Παρατήρηση	78
4.2.2.2	Οπτική Μικροσκοπία	78
4.2.2.3	Μετρήσεις Χρώματος	79
4.2.2.4	Μετρήσεις Στιλπνότητας	82
4.2.2.5	Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Φουριέ με τη Μέθοδο Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (ATR-FTIR)	85
4.3	Επεμβάσεις Καθαρισμού και Αποτίμηση	87
4.3.1	Επεμβάσεις Καθαρισμού με Διαλύτες	88
4.3.1.1	Μακροσκοπική Παρατήρηση και Οπτική Μικροσκοπία	88
4.3.1.2	Μετρήσεις χρώματος	93
4.3.2	Επεμβάσεις καθαρισμού με υδρογέλες και νανοδομημένα συστήματα	99
4.3.2.1	Μακροσκοπική Παρατήρηση και Οπτική Μικροσκοπία	99
4.3.2.2	Μετρήσεις χρώματος	114
4.3.2.3	Μετρήσεις Στιλπνότητας	119
5.	Συμπεράσματα και Προτάσεις για Περαιτέρω Έρευνα	128
5.1	Σχετικά με τη Γήρανση των Δοκιμίων	128
5.2	Σχετικά με τις Επεμβάσεις Καθαρισμού	128
5.3	Προτάσεις για Περαιτέρω Έρευνα	132
6.	Βιβλιογραφία	133

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπεύθυνη καθηγήτρια της πτυχιακής Δρ. Θεοδώρα Φαρδή, που μέσα από το μεγάλο εύρος των γνωστικών πεδίων της με μύησε στον τομέα της επιστημονικής έρευνας και μελέτης. Η καθοδήγηση και οι συμβουλές της υπήρξαν ιδιαίτερα πολύτιμες και καθοριστικές για το τελικό αποτέλεσμα. Επίσης, την ευχαριστώ που διέθεσε βασικά υλικά και εργαλεία για την προετοιμασία των δοκιμών και την ολοκλήρωση του πειράματος.

Ευχαριστώ τον Καθ. Σταμάτιο Μπογιατζή για τις συμβουλές, τις διαλέξεις και συζητήσεις που με βοήθησαν να κατανοήσω την τεχνική της μοριακής Φασματοσκοπίας FTIR και που μέσα από τα μαθήματά του υπήρξε πηγή έμπνευσης και ψυχολογικής υποστήριξης. Επίσης, τον ευχαριστώ πολύ για τη διάθεση των γελών.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Επικ. Καθ. Άννα Καρατζάνη για την φιλοξενία που μου παρείχε στο χώρο του εργαστηρίου συντήρησης υφάσματος, και τη χρήση του φορητού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και λοιπού εξοπλισμού, ώστε να μπορέσω να ολοκληρώσω την πτυχιακή.

Ευχαριστώ την Καθ. Αθηνά Αλεξοπούλου για την άμεση ανταπόκρισή της και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την χρήση του χρωματόμετρου, καθώς και για τη διάθεση των νανοδομημένων συστημάτων καθαρισμού, ώστε να μπορέσω να διεξάγω τα πειράματα του καθαρισμού. Ευχαριστώ επίσης την Καθ. Αναστασία Πούρνου για την παραχώρηση του σπιλνόμετρου καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές της. Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Επικ. Καθ. Αλέξιο Στεφανή για την καθοδήγησή του και τον πολύτιμο χρόνο που μου διέθεσε ώστε να διεξαχθεί επιτυχώς το πείραμα της τεχνητής γήρανσης των δοκιμών.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Μαρία Χατζηδάκη για τις σημαντικές συμβουλές, για την ανοιχτή φιλοξενία που μου παρείχε στο εργαστήριο συντήρησης τοιχογραφίας στα αρχικά στάδια της πτυχιακής μου, και για τη διάθεση βασικών υλικών για την παρασκευή των δοκιμών.

Τέλος, ευχαριστώ τους φίλους και την οικογένειά μου για την διαρκή υποστήριξη και υπομονή που έδειξαν καθ' όλη τη διάρκεια της πτυχιακής μου εργασίας. Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στη μητέρα μου, που υπήρξε το στήριγμά μου και που χάρη σε εκείνη είχα τη δυνατότητα να σπουδάσω.

Περίληψη

Τα πολυμερικά υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως στη συντήρηση έργων τέχνης, και με τη μορφή ακρυλικών ρητινών εφαρμόζονται συχνά σε ζωγραφικές επιφάνειες ως προστατευτική επίστρωση. Στις περιπτώσεις που εφαρμόζονται στη ζωγραφική επιφάνεια μιας τοιχογραφίας, η ρητίνη εισχωρεί στο πορώδες της επιφάνειας με αποτέλεσμα η αφαίρεσή της να καθίσταται δύσκολη. Στην παρούσα μελέτη το ενδιαφέρον εστιάζεται στις μεθόδους αφαίρεσης της ακρυλικής πολυμερικής ρητίνης Paraloid B72. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων παρασκευάστηκαν δοκίμια που προσομοιάζουν τοιχογραφία με την τεχνική της αυγοτέμπερας, τα οποία έχουν υποστεί τεχνητή γήρανση υπό την επίδραση θερμοκρασίας και υγρασίας. Για τη μελέτη της αφαίρεσης του πολυμερικού στρώματος, χρησιμοποιήθηκαν νανοδομημένα διαλύματα και υδρογέλες εμποτισμένες σε αυτά. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τα Nanostore Cleaning® Polar Coating S / Polar Coating B/ Polar Coating G/ Apolar Coating και οι υδρογέλες Nanostore Gel® Peggy 5 και Nanostore Gel® Medium Water Retention. Με σκοπό τη μελέτη της αποτελεσματικότητας των υπό μελέτη καθαριστικών, διερευνήθηκαν διάφορες μέθοδοι εφαρμογής τους και έγιναν συγκριτικές δοκιμές με οργανικούς διαλύτες. Η αποτίμηση των επεμβάσεων καθαρισμού έγινε με τη χρήση της Οπτικής Μικροσκοπίας (ΟΜ), σε συνδυασμό με μετρήσεις χρώματος και στιλπνότητας της ζωγραφικής επιφάνειας. Για τη μελέτη των φυσικοχημικών αλλαγών, κατά τα στάδια προετοιμασίας των δοκιμίων και για την αποτίμηση του καθαρισμού εφαρμόστηκε η Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Φουριέ (FTIR), με τη μέθοδο ATR και ανάκλασης, αντίστοιχα. Μέσα από τη διεξοδική μελέτη εφαρμογής και αποτίμησης των επεμβάσεων καθαρισμού διαπιστώθηκε πως από την επιλογή συγκεκριμένων συνδυασμών καθαριστικού, γέλης, τρόπου εφαρμογής και μεθόδου αφαίρεσης, προκύπτουν ικανοποιητικά αποτελέσματα, λαμβάνοντας υπόψη προκαθορισμένα κριτήρια όσον αφορά τόσο την αποτελεσματικότητα της αφαίρεσης του επικαλυπτικού όσο και την καλή διατήρηση της ζωγραφικής επιφάνειας .

Abstract

Polymeric materials are widely used in art conservation, and in the form of acrylic resins are often applied to painted surfaces as a protective coating. When applied to the painted surface of wall painting, the resin can penetrate into the porous paint surface, making it difficult to remove. The present study focuses on methods for the removal of Paraloid B72 acrylic polymeric resin. Experiments were carried out on mock-up samples, simulating mural painting with egg tempera paint on calcitic substrate, which were prepared and subjected to artificial aging under the influence of temperature and humidity. For the removal of the polymeric coating, nanostructured solutions and hydrogels were used. In particular, Nanostore Cleaning® Polar Coating S / Polar Coating B / Polar Coating G / Apolar Coating and Nanostore Gel® Peggy 5 and Nanostore Gel® Medium Water Retention hydrogels were tested. In order to study the effectiveness of the cleaning systems under study, various application methods were investigated and comparative tests with organic solvents were carried out. The evaluation of the cleaning treatments was carried out using optical microscopy (OM), in combination with colour and gloss measurements of the painted surface. For the study of the physicochemical changes during the specimen preparation stages and for the evaluation of the cleaning process, Fourier Transform Infrared Spectroscopy in ATR and reflectance mode was applied, respectively. Through the thorough study of application and evaluation of the cleaning treatments, it was found that by selecting specific combinations of cleaning agent, gel, application and removal method, satisfactory results can be obtained, taking into account preestablished criteria as regards both cleaning efficacy and retaining the integrity of the paint surface.

Συνομειύσεις

AC: Acetone

ATR - FTIR: Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared Spectroscopy

EL: Ethyl Lactate

Eth: Ethanol

MWR: Nanostore Gel® Medium Water Retention

A: Nanostore Cleaning® Apolar Coating

PC B: Nanostore Cleaning® Polar Coating B

PC G: Nanostore Cleaning® Polar Coating G

PC S: Nanostore Cleaning® Polar Coating S

OM: Οπτική μικροσκοπία

PB72: Paraloid B72

Peggy 5: Nanostore Gel® Peggy 5

Sh: Shellsol T

Εικ.: Εικόνα

Πιν.: Πίνακας

Σχ.: Σχήμα

1. Εισαγωγή

1.1 Μερικά Εισαγωγικά

Σε αρκετές περιπτώσεις τοιχογραφιών εντοπίζονται παλαιότερες επεμβάσεις συντήρησης που περιλαμβάνουν την εφαρμογή πολυμερικής επίστρωσης, με σκοπό την αξιοποίηση της προστατευτικής δράσης ενός επικαλυπτικού όπως και τη στερέωση και σταθεροποίηση του ζωγραφικού στρώματος. Στην περίπτωση μιας τοιχογραφίας, το περιβάλλον έκθεσης αποτελεί αστάθμητος παράγοντας που επιδρά στην κατάσταση διατήρησης της. Πιο συγκεκριμένα, μια ακρυλική ρητίνη εφαρμοσμένη στη ζωγραφική επιφάνεια μιας τοιχογραφίας, μακροπρόθεσμα λόγω της έκθεσής της σε ακτινοβολία, υγρασία, θερμοκρασία και ρύπους μπορεί να υποστεί υποβάθμιση όσον αφορά τόσο τις οπτικές όσο και τις φυσικοχημικές της ιδιότητες. Ως αποτέλεσμα, προκαλείται η αλλοίωση της πληροφορίας που φέρει η ζωγραφική όπως και οι φυσικές και χημικές μεταβολές των ιδιοτήτων της, που με την πάροδο του χρόνου θέτουν σε κίνδυνο της ακεραιότητάς της. Στα πλαίσια της συντήρησης των τοιχογραφιών, η πλήρης αφαίρεση μιας επίστρωσης καθίσταται συχνά μία αρκετά δύσκολη επέμβαση.

1.2 Σκοποί και Στόχοι της Εργασίας

Βασικός σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη και αποτίμηση νέων μεθόδων καθαρισμού και τρόπων εφαρμογής για την αφαίρεση της ακρυλικής πολυμερικής ρητίνης Paraloid B72. Στόχος αποτελεί η μέγιστη δυνατή αφαίρεση του, χωρίς να προκληθεί μηχανική και χημική φθορά στην ζωγραφική επιφάνεια. Επίσης, η διερεύνηση των φυσικών και χημικών μεταβολών που συμβαίνουν κατά την εφαρμογή και γήρανση των διαφορετικών υλικών, συγκεκριμένα του ζωγραφικού στρώματος αυγοτέμπερας και της πολυμερικής επίστρωσης PB72, χρησιμοποιώντας ως παράγοντες γήρανσης την θερμότητα και την υγρασία.

1.3 Συνοπτική Παρουσίαση των Κεφαλαίων

Η πτυχιακή χωρίζεται σε 4 βασικά κεφάλαια, το Θεωρητικό μέρος, το Πειραματικό μέρος, τα Αποτελέσματα & Σχόλια και τα Συμπεράσματα. Στο Θεωρητικό μέρος, γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση, αρχικά σχετικά με τα υλικά των τοιχογραφιών τις τεχνικές ζωγραφικής και τις χρωστικές που έχουν χρησιμοποιηθεί από τα αρχαία χρόνια. Στη συνέχεια, γίνεται μια σύντομη αναφορά στους παράγοντες φθοράς των τοιχογραφιών και στις επεμβάσεις συντήρησης, το οποίο κεφάλαιο χωρίζεται σε δύο υποενότητες. Αναφέρονται οι εφαρμογές ακρυλικών ρητινών και η επεμβάσεις καθαρισμού. Εκτεταμένη αναφορά γίνεται στους διαλύτες και τη διαλυτότητα, στις γέλες που έχουν χρησιμοποιηθεί στη συντήρηση και στα νανοδομημένα συστήματα. Τέλος, γίνεται μια συνοπτική αναφορά στις μεθόδους αποτίμησης των επεμβάσεων καθαρισμού που έχουν χρησιμοποιηθεί σε περιπτωσιολογικές μελέτες.

Στο Πειραματικό μέρος, παρουσιάζεται αναλυτικά η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τα στάδια προετοιμασίας των δοκιμίων, την διαδικασία λήψης μετρήσεων και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν. Με βάση τη βιβλιογραφική έρευνα, προσεγγίστηκε μια μεθοδολογία για την αποτίμηση των καθαρισμών θέτοντας κάποια βασικά κριτήρια. Τα Αποτελέσματα παρουσιάζονται μέσω σχηματικής αναπαράστασης των μετρήσεων από τις μη καταστρεπτικές τεχνικές συνδυαστικά με την φωτογραφική τεκμηρίωση μακροσκοπικά και μικροσκοπικά.

2. Θεωρητικό μέρος

2.1 Υλικά και Τεχνολογία Κατασκευής Τοιχογραφιών

Ο υλικός πολιτισμός, συγκεκριμένα μέσα από την μνημειακή ζωγραφική και κατ' επέκταση τις τοιχογραφίες ανάλογα με την ιστορική περίοδο αντικατοπτρίζει τις κοινωνικές και πολιτιστικές συνθήκες όπως επίσης και την τεχνογνωσία των καλλιτεχνών (Πλάντζος 2016). Οι τοιχογραφίες είναι ένα μέσο καλλιτεχνικής έκφρασης το οποίο εμφανίζεται με μία πρώιμη μορφή από τον προϊστορικό άνθρωπο 30.000 χρόνια πριν, με την μορφή βραχογραφιών. Η τεχνική δημιουργίας της ζωγραφικής περιλάμβανε την χρήση γήινων και μαύρων αποχρώσεων που βρίσκονταν ως πρώτη ύλη και τοποθετούνταν στο εσωτερικό των σπηλαίων (Καπετανίδης 2005). Με το πέρασμα των αιώνων έχουν εμφανιστεί διαφορετικά υλικά και τεχνικές κατασκευής που διαφοροποιούνται από τόπο σε τόπο ενώ επίσης η επιλογή των υλικών ήταν ανάλογη και με τη διαθεσιμότητα των υλικών που είχε ο καλλιτέχνης (Agrawal et al. 2001). Η μελέτη των υλικών και της τεχνολογίας κατασκευής των αρχικών σταδίων της ζωγραφικής είναι απαραίτητη ώστε να γίνεται αντιληπτή η αισθητική και ιστορική αξία του έργου τέχνης (Mora et al. 1984).

2.1.1 Κονιάματα

Μία τοιχογραφία αποτελεί αναπόσπαστο μέρος ενός κτηρίου επομένως η στήριξη της βασίζεται στην κατασκευή του οικοδομήματος. Αποτελείται από την τοιχοποιία, τα κονιάματα και το ζωγραφικό στρώμα (Tringham and Rickerby 2020).

Ως κονίαμα ορίζεται ένα μείγμα συνδετικού υλικού, αδρανών υλικών και νερού (Gliozzo et al. 2021). Στην τοιχοποιία εφαρμόζεται κονίαμα με σκοπό να προσδώσει λεία και απαλή επιφάνεια κατάλληλη για να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για την ζωγραφική. Το κονίαμα εκτός από το συνδετικό υλικό, την κονία (αερική ή υδραυλική) και από τα αδρανή συστατικά, περιέχει επίσης πρόσθετα οργανικά υλικά για δομική σταθερότητα (Agrawal et al. 2001). Συχνά η στρωματογραφία μιας τοιχογραφίας αποτελείται από δύο στρώματα κονιάματος. Σε επαφή με την τοιχοποιία εφαρμόζεται ένα πιο χονδρόκοκκο κονίαμα ώστε να πλησιάζει την μορφολογία του υποστηρίγματος και να υπάρχει καλύτερη προσρόφηση με το υποστήριγμα. Αυτή η πιο τραχιά στρώση κονιάματος αναφέρεται ως *arricio* στο βιβλίο «*Conservation of mural paintings*» των Paolo Mora, Laura Mora και Paul Philiprot. Το τελικό στρώμα που έχει μικρότερη κοκκομετρία και αποτελεί το υπόστρωμα της ζωγραφικής αναφέρεται ως *intonaco*. Ανάλογα με τον τρόπο εφαρμογής του λεπτόκοκκου στρώματος γίνεται ο διαχωρισμός στο σύστημα *pontate* και *giornate*. Στο πρώτο σύστημα το λεπτόκοκκο στρώμα εφαρμόζεται με πλατιές οριζόντιες λωρίδες και χρησιμοποιείται για τοιχογραφίες μεγάλης έκτασης. Στο δεύτερο σύστημα το λεπτόκοκκο στρώμα εφαρμόζεται σε μικρές εκτάσεις διαφορετικές μεταξύ τους (Mora et al. 1984, Hoeniger 2003). Η τελευταία στρώση κονιάματος χρειάζεται να είναι λεία και ανοιχτού τόνου ώστε να αναδεικνύονται τα χρώματα, καθώς οι οπτικές ιδιότητες του

υποστρώματος επηρεάζουν την οπτική συμπεριφορά των χρωμάτων της ζωγραφικής επιφάνειας (Αλεξοπούλου 1992).

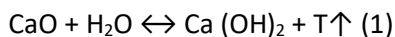
Η τεχνολογία κατασκευής όπως το πάχος κατασκευής της τοιχοδομής και τα υλικά του κονιάματος είναι παράγοντες που συμβάλλουν στο αποτέλεσμα των φθορών δηλαδή κατά πόσο θα επηρεαστεί η ζωγραφική επιφάνεια από το εξωτερικό περιβάλλον. Ανάλογα με τα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί σε κάθε στρώμα κονιάματος προκύπτει διαφορετικό πορώδες, το οποίο επηρεάζει τις μηχανικές και φυσικοχημικές ιδιότητες τους. Συγκεκριμένα η αντοχή τους, η συμπεριφορά τους απέναντι στο νερό, στην θερμοκρασία και γενικότερα τις περιβαλλοντικές συνθήκες επηρεάζεται από το πορώδες (Κορωναίος και Πουλάκος 2006). Επομένως, οι διαφοροποιήσεις τόσο στο χρώμα τους όσο και στις μηχανικές ιδιότητες των κονιαμάτων προκύπτουν από τα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή τους. Ένα κονίαμα μπορεί να κατασκευαστεί από διαφορετικά υλικά. Μερικά από τα συνδετικά υλικά του κονιάματος (οι κονίες) είναι συνήθως ο πηλός που στερεοποιείται με την παρουσία του ατμοσφαιρικού αέρα, ο ασβέστης που πήζει επίσης με τον ατμοσφαιρικό αέρα και η γύψος. Αδρανή υλικά είναι η άμμος, οι πέτρες, η μαρμαρόσκονη, το κεραμάλευρο. Με την κατάλληλη προσθήκη αδρανών υλικών, ενισχύεται η συνοχή του κονιάματος κατά το στέγνωμα καθώς τα κενά από τα αδρανή γεμίζουν από την συνδετική κονία, επομένως κατά την απώλεια της υγρασίας η συρρίκνωση θα είναι ανάλογη με τον όγκο των αδρανών. Επίσης διαμορφώνεται το πορώδες με βάση το μέγεθος των αδρανών (Mayer 1982). Τα πρόσθετα ινώδη συνδετικά υλικά όπως μαλλιά, το άχυρο είναι σημαντικά συστατικά του κονιάματος γιατί χωρίς αυτά προκαλούνται ρωγμές (Agrawal et al. 2001).

Ο ασβέστης είναι ένα ευρέως χρησιμοποιημένο υλικό στα υποστρώματα των τοιχογραφιών. Για την τεχνική προετοιμασίας του ασβέστη όπως και την παρασκευή κονιάματος γίνεται αναφορά στο βιβλίο του Διονυσίου εκ Φουρνά «*Ερμηνεία της ζωγραφικής τέχνης*», πιο συγκεκριμένα αναφέρει την προσθήκη άχυρου, την διαβροχή της επιφάνειας του τοίχου πριν να τοποθετηθεί το ασβεστοκονίαμα για καλύτερη προσρόφηση του ασβεστοκονιάματος και ανάλογα με τα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί στην τοιχοποιία τοποθετείται πιο παχύ ή λεπτό στρώμα κονιάματος.

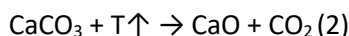
Ο ασβέστης αναμειγνύεται συνήθως με αδρανή υλικά πλήρωσης όπως άμμο, μαρμαρόσκονη, ίνες ή άλλα οργανικά υλικά (άχυρο), κόλλα, καζεΐνη κ.α. Κατά την επαφή με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας παράγεται ανθρακικό ασβέστιο και γίνεται η ενανθράκωση δηλαδή η στερεοποίηση του κονιάματος. Σε κάποιες περιπτώσεις μέρος από την άμμο που χρησιμοποιείται για το κονίαμα αντικαθίσταται με μαρμαρόσκονη. Κύριο συστατικό της μαρμαρόσκονης είναι το ανθρακικό ασβέστιο CaCO_3 καθώς προέρχεται από τα ορυκτά μάρμαρα. Αποτελεί αδρανές συστατικό του ασβεστοκονιάματος δηλαδή δεν αντιδρά με άλλα συστατικά και του προσδίδει μηχανικές ιδιότητες που λείπουν από τον ασβέστη. Επίσης μειώνει την συρρίκνωση των δοκιμίων κατά την πήξη (Mayer 1982). Ο ασβέστης παράγεται από την θέρμανση του ανθρακικού ασβεστίου, επίσης διάφορες μορφές του ανθρακικού ασβεστίου είναι ο ασβεστόλιθος, το μάρμαρο ή η κιμωλία (Agrawal et al. 2001).

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την επεξεργασία του ασβέστη αναφέρονται στην συνέχεια, οι χημικές αντιδράσεις (1), (2) και (3) διαμορφώνουν τον κύκλο του ασβέστη.

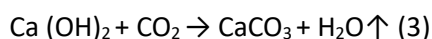
Ο υδράσβεστος ή σβησμένος ασβέστης, έχει παραχθεί από την χημική αντίδραση του οξειδίου του ασβεστίου και του νερού και κατά την αντίδραση γίνεται αποβολή θερμότητας σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση



Αποτελεί μια τεχνητή κονία, δηλαδή έχουν προηγηθεί επιπλέον χημικές αντιδράσεις πριν το τελικό στάδιο του $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Προέρχεται από το ανθρακικό ασβέστιο CaCO_3 του ασβεστόλιθου που έχει προκληθεί θερμική επεξεργασία σε ασβεστοκάμινο και κατά την αντίδραση γίνεται αποβολή του διοξειδίου του άνθρακα CO_2 σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση όπτησης όπου παράγεται το οξείδιο του ασβεστίου



Επίσης ο υδράσβεστος στερεοποιείται με την επίδραση του ατμοσφαιρικού αέρα για αυτόν τον λόγο ανήκει στις αερικές κονίες και μέχρι την ξήρανσή του έχει μεγάλη εργασιμότητα. Κατά το στέγνωμα αποβάλλει το νερό που εξατμίζεται και με την επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας πραγματοποιείται η ενανθράκωσή του σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (Mayer 1982, Χατζηδάκη 2022).



2.1.2 Τεχνικές Ζωγραφικής & Συνδετικά μέσα

Οι δυο πιο διαδεδομένες τεχνικές ζωγραφικής είναι το *fresco* και το *secco*. Η αντοχή, η ποιότητα και η συνολική εμφάνιση της ζωγραφικής επιφάνειας είναι παράγοντες που επηρεάζονται από την τεχνική της ζωγραφικής. Ανάλογα με το αν το ασβεστοκονίαμα είναι στεγνό ή νωπό εντάσσονται σε μία από τις παραπάνω τεχνικές (Agrawal et al. 2001).

2.1.2.1 Τεχνική α *fresco*

Η τεχνική του *fresco* πραγματοποιείται με την ανάμιξη χρωστικών σε νερό και την εφαρμογή τους σε στην επιφάνεια νωπού ασβεστοκονιάματος. Οι χρωστικές δεν περιέχουν συνδετικό μέσο ώστε να σταθεροποιούνται επιφανειακά το κονίαμα όπως γίνεται σε άλλες περιπτώσεις. Ο τρόπος που διατηρούνται στην επιφάνεια του κονιάματος είναι μέσω της κρυσταλλοποίησης του υδροξειδίου του ασβεστίου σε ανθρακικό ασβέστιο (3), που συμβαίνει κατά την αντίδραση με το διοξείδιο του άνθρακα. Με αυτόν τον τρόπο εξατμίζεται το νερό και τα μόρια της χρωστικής διατηρούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα του ανθρακικού ασβεστίου. Τα μόρια της χρωστικής δεσμεύονται στην επιφάνεια του κονιάματος με τον ίδιο τρόπο που δεσμεύονται τα μόρια του ασβέστη μεταξύ τους και με τα αδρανή. Ως αποτέλεσμα οι χρωστικές

γίνονται αναπόσπαστο μέρος του κονιάματος και σε αυτήν την περίπτωση το υδροξείδιο του ασβεστίου λειτουργεί σαν συνδετικό υλικό (Mora et al. 1984, Mayer 1982, Kakoulli 2002). Το πλήθος των χρωστικών και των λεπτομερειών περιορίζεται καθώς η τεχνική απαιτεί να ολοκληρώνεται το έργο σε σύντομο χρονικό διάστημα (Agrawal et al. 2001). Οι χρωστικές που χρησιμοποιούνται στην τεχνική του fresco θα πρέπει να αντέχουν στην αλκαλική δράση του ασβεστοκονιάματος, στην όξινη δράση του ατμοσφαιρικού αέρα και να μην είναι υδατοδιαλυτές. Επίσης πρέπει οι χρωστικές να είναι απαλλαγμένες από διαλυτά άλατα και οποιοσδήποτε ακαθαρσίες που είναι πιθανό να αντιδράσουν με οξέα ή αλκάλια. Στην διαδικασία επιλογής χρωστικών πρέπει να δίνεται προσοχή στην λαμπρότητα και την καθαρότητα του τόνου πριν την χρήση και την ανάμιξη με το νερό, καθώς το τελικό αποτέλεσμα με την εφαρμογή στο κονίαμα θα είναι περίπου το ίδιο. Με αυτά τα κριτήρια περιορίζεται η χρωματική παλέτα του καλλιτέχνη (Mayer 1982).

2.1.2.2 Τεχνική *a secco*

Η τεχνική του *secco* γίνεται με την εφαρμογή χρωστικών που έχουν αναμειχθεί με ένα συνδετικό μέσο διασποράς, στην επιφάνεια στεγνού ασβεστοκονιάματος. Οι συγγραφείς Paolo Mora, Laura Mora και Paul Philippot στο βιβλίο τους «*Conservation of wall paintings*» αναφέρουν ως τέμπερα τη τεχνική κατά την οποία οι χρωστικές έχουν αναμειχθεί με ένα συνδετικό μέσο, το οποίο σταθεροποιεί τις χρωστικές κατά το στέγνωμά τους. Μερικά από τα συνδετικά υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί για την τεχνική *secco* είναι ο κρόκος του αυγού, η καζεΐνη, ζωική κόλλα και το φυτικό κόμμι. Το αυγό λόγω της ευκολίας του στη χρήση, εμφανίζεται αρκετά συχνά στις τοιχογραφίες και συγκεκριμένα στη βυζαντινή και μεταβυζαντινή αγιογραφία. Ο ρόλος του διαλύτη, που στην περίπτωση του *secco* είναι το νερό, είναι να μεταβάλλει τις ρεολογικές ιδιότητες του μίγματος και κατ'επέκταση το πάχος του χρωματικού στρώματος. Επίσης επηρεάζει την συγκέντρωση οργανικού μέσου και έγχρωμης ουσίας με αποτέλεσμα την επίδραση στην καλυπτική ικανότητα. Επιπλέον ο οργανικός φορέας προσδίδει προστατευτικές ιδιότητες, καθώς δημιουργεί γύρω από κάθε κόκκο χρωστικής ένα προστατευτικό περίβλημα που περιορίζει την άμεση επαφή της χρωστικής με τους περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως υγρασία και αέρα (Αλεξοπούλου 1992). Ο κρόκος αυγού είναι σύνθετο υλικό το οποίο αποτελείται από πρωτεΐνες, λιπίδια και νερό. Η αναλογία των συστατικών συγκεκριμένα των λιπιδίων είναι διπλάσια από της πρωτεΐνης. Τα λιπαρά συστατικά του κρόκου, κάνουν τον φορέα παχύρευστο και προσδίδουν ελαστικότητα στα ξηρά επιστρώματα που σχηματίζει, επίσης τα στρώματα της αυγοτέμπερας είναι αδιάλυτα στο νερό (Ιωακείμογλου 2010).

2.1.2.3 Άλλες Τεχνικές

Δύο επιπλέον τεχνικές είναι το '*lime fresco*' και '*lime secco*'. Στην πρώτη περίπτωση οι χρωστικές εφαρμόζεται σε νωπό ασβεστοκονίαμα όπως το fresco αλλά πριν την εφαρμογή τους αναμειγνύονται με ασβεστόνερο ή γάλα ασβέστου για να αυξηθεί η αδιαφάνειά τους. Αντίστοιχα στην δεύτερη περίπτωση η

ζωγραφική γίνεται σε στεγνό ασβεστοκονίαμα όπως η τεχνική secco αλλά σε αυτήν την τεχνική η επιφάνεια του κονιάματος έχει διαβραχεί και οι χρωστικές αναμειγνύονται με γάλα ασβέστου (Mora et al.1984, Hoeniger 2003).

2.2 Χρωστικές

Οι έγχρωμες ουσίες κατατάσσονται σε χρωστικές και βαφές. Οι χρωστικές (σε αντίθεση με την βαφές) χρησιμοποιούνται με την μορφή λεπτών κόκκων και αναμειγνύονται με ένα συνδετικό υλικό (πχ. ένα οργανικό μέσο). Με σκοπό να είναι κατάλληλη μια χρωστική για ζωγραφική πρέπει να είναι αδρανής κατά την ανάμιξή της με άλλα συστατικά του ζωγραφικού στρώματος. Επίσης για την επιλογή μιας χρωστικής χρειάζεται να δοθεί προσοχή στις οπτικές ιδιότητές της όπως και στο μέγεθος και σχήμα των κόκκων. Το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων μιας χρωστικής επηρεάζουν την τελική απόχρωση όπως και την ομοιομορφία στο ζωγραφικό στρώμα (Αλεξοπούλου 1992).

Μέσα από την μελέτη των χρωστικών που έχουν χρησιμοποιηθεί σε ένα έργο ζωγραφικής σε συνδυασμό με τον τρόπο απόδοσης του θέματος, μπορούν να αποσπαστούν πληροφορίες που αφορούν τα χρονολογικά πλαίσια που έχει δημιουργηθεί το έργο. Επομένως είναι σημαντική η μελέτη τόσο για τις χρωστικές που χρησιμοποιούνταν από τα πρώτα χρόνια όσο και για τις χρωστικές που διατηρήθηκαν με το πέρασμα των αιώνων (Αλεξοπούλου 1992).

Το ενδιαφέρον σε αυτό το κεφάλαιο εστιάζεται στη μελέτη μερικών χρωστικών που έχουν χρησιμοποιηθεί από τα αρχαία χρόνια. Μια γενική κατηγοριοποίηση των χρωστικών ανάλογα με την προέλευσή τους γίνεται σε φυσικές ή τεχνητές και οργανικές ή ανόργανες. Ο J. Bentley και ο G.P.A Turner στο βιβλίο «*Introduction to paint chemistry and principles of paint technology*», παρουσιάζουν και συγκρίνουν τις ιδιότητες των οργανικών και ανόργανων χρωστικών. Συγκεκριμένα αναφέρουν πως περισσότερες ανόργανες χρωστικές (σε αντίθεση με τις οργανικές) παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στην ακτινοβολία, θερμική σταθερότητα, δεν αλλοιώνονται εύκολα και εμφανίζουν πιο καθαρές αποχρώσεις στις λευκές και μαύρες χρωστικές. Ενώ οι οργανικές χρωστικές έχουν το πλεονέκτημα να δίνουν λαμπερές και καθαρές αποχρώσεις.

Οι φυσικές ορυκτές χρωστικές βρίσκονται στη γη και τα συστατικά τους είναι ενώσεις οξειδίων, σουλφιδίων, ανθρακικών αλάτων και θειικά άλατα μετάλλων. Η επεξεργασία για την τελική χρήση της χρωστικής περιλαμβάνει εκχύλιση των ορυκτών σε νερό, ξήρανση, λείανση, κοσκίνισμα για τον διαχωρισμό από ακαθαρσίες, άλεση σε σκόνη, καθάρισμα και ξήρανση (Mora et al.1984, Αλεξοπούλου 1992).

Οι φυσικές ορυκτές χρωστικές που λαμβάνονται από τη γη, αποτελούν μια μεγάλη ομάδα χρωστικών που βασίζονται σε ένα ευρύ φάσμα ορυκτών. Δεδομένου ότι βρίσκονται στο έδαφος, περιέχουν στο μεγαλύτερο ποσοστό τους ορυκτά αργίλου, οξείδια του σιδήρου και οξείδια του μαγγανίου. Εμφανίζονται σε μεγάλες εκτάσεις και έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε έργα τέχνης ήδη από την Παλαιολιθική εποχή έως και σήμερα

(Eastaugh et al. 2004). Παρουσιάζεται μία γενική κατηγοριοποίηση για τις φυσικές ορυκτές χρωστικές συνοπτικά στον Πίν. 2.1.

Πίν. 2.1 Κατηγοριοποίηση των φυσικών ορυκτών χρωστικών (Eastaugh et al. 2004).

Φυσικές ορυκτές χρωστικές	Χημική σύσταση
Ώχρες	Είναι εμπλουτισμένες με οξείδια του σιδήρου και υδροξείδια. Ως αποτέλεσμα ανάλογα με την περιεκτικότητα των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου και το στάδιο οξειδωσής τους, προκύπτει η τελική απόχρωση που ποικίλλει. Συγκεκριμένα εντοπίζονται καφέ, κόκκινες, κίτρινες αποχρώσεις (βλ. Εικ. 2.2, Εικ. 2.5).
Σιέννες	Είναι εμπλουτισμένες με οξείδια του σιδήρου και υδροξείδια. Ως αποτέλεσμα ανάλογα με την περιεκτικότητα των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου και το στάδιο οξειδωσής τους, προκύπτει η τελική απόχρωση που ποικίλλει. Συγκεκριμένα εντοπίζονται καφέ, κόκκινες, κίτρινες αποχρώσεις (βλ. Εικ.2.3).
Όμπρες	Περιέχουν 5-20% οξείδια του μαγγανίου και 45-70% οξείδια του σιδήρου. Παρουσιάζουν καφέ αποχρώσεις (βλ. Εικ. 2.4).
Πράσινες γαίες	Έχουν πράσινο χρώμα λόγω της περιεκτικότητας των αργιλικών συστατικών, σελαδονίτης ή γλαυκονίτης (βλ. Εικ.2.6).
Γαιάνθρακες	Παρουσιάζουν σκούρο καφέ χρώμα έως και μαύρο. Περιέχουν περίπου 50% οξείδια του μαγγανίου.



Εικ. 2.1 Εύρος των αποχρώσεων των φυσικών ορυκτών χρωστικών, φωτογραφία από Carl Bigras, Canadian Conservation Institute (Helwig 2007).

2.2.1 Κίτρινες Χρωστικές

Κίτρινη ώχρα

Η ονομασία της ώχρας έχει χρησιμοποιηθεί και ως συνώνυμο της κίτρινης ώχρας. Οι ώχρες αποτελούν πετρώματα τα οποία περιέχουν κυρίως οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου. Η χρήση της κίτρινης ώχρας εμφανίζεται ήδη από τα προϊστορικά χρόνια όπου σταδιακά διαδόθηκε και χρησιμοποιήθηκε ευρέως. Συγκεκριμένα στην Ευρώπη, η χρήση των ορυκτών χρωστικών είχε ξεκινήσει από την Παλαιολιθική εποχή (Meszaros and Vertes, 1955). Λόγω της πολύ μακράς χρήσης και ιστορίας που έχει, οι ώχρες δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κριτήριο για την χρονολόγηση ενός έργου τέχνης. Ωστόσο, προκειμένου να βρεθεί η προέλευση μελετάται η ορυκτολογική τους σύνθεση, το μέγεθος των σωματιδίων και η ποιότητα των κρυστάλλων (Gettens and Stout 1966, Hradil et al 2002, Helwig 2007).

Η κίτρινη ώχρα βρίσκεται στην φύση σαν ορυκτό λειμωνίτης, το οποίο είναι οξείδιο τρισθενούς σιδήρου (Fe_2O_3) και περιέχει γκαιτίτη ($\alpha\text{-FeOOH}$) και γιαροσίτη. Επίσης αποτελείται από 5-20% κίτρινο ένυδρο οξείδιο του σιδήρου και τα υπόλοιπο ποσοστό είναι αργιλοπυριτικά άλατα. Η διαφορά κίτρινης και κόκκινης ώχρας είναι στην ύπαρξη υδροξυλίων με αποτέλεσμα να υπάρχει διαφορετική κατανομή ηλεκτρονίων και διαφορετική απορρόφηση του φωτός που αποδίδεται ως διαφορετικό χρώμα (Καπετανίδης 2005, Eastaugh et al. 2004). Μερικές φορές όταν οι απόχρωση τείνει στο καφέ οφείλεται στην παρουσία οξειδίων του μαγγανίου (Hradil et al 2002) (**Εικ. 2.2**).



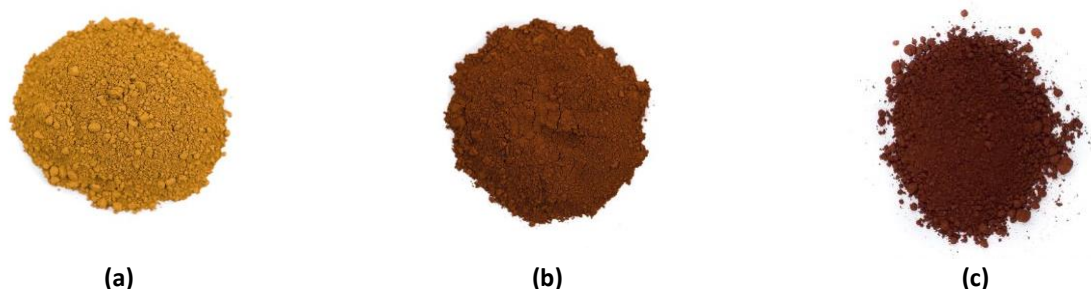
Εικ. 2.2 Κίτρινη ώχρα.¹

Σιέννες

Αποτελεί ένα είδος κίτρινης ώχρας που πήρε το όνομά της από της πόλη της Τοσκάνης. Εμφανίζεται ήδη από το δεύτερο μισό του 18^{ου} αιώνα (Helwig 2007). Η διαφορά που παρουσιάζει στην απόχρωση συγκριτικά με την κίτρινη ώχρα είναι το πιο σκούρο και πιο διαφανές χρώμα (Gettens and Stout 1966). Όπως αναφέρθηκε συνοπτικά στον Πίνακα, ανήκουν στις φυσικές ορυκτές χρωστικές. Είναι εμπλουτισμένες με οξείδια του σιδήρου και υδροξείδια. Ως αποτέλεσμα ανάλογα με την περιεκτικότητα των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου και το στάδιο οξείδωσής τους, προκύπτει η τελική απόχρωση που ποικίλλει. Συγκεκριμένα

¹ <https://www.kremer-pigmente.com> [Πρόσβαση 12 Μαΐου 2023].

εντοπίζονται καφέ, κόκκινες, κίτρινες αποχρώσεις που διαφοροποιούνται ανάλογα με την διαδικασία του ψησίματος της ακατέργαστης χρωστικής (Gettens and Stout 1966, Eastaugh et al. 2004) (Εικ. 2.3).



Εικ. 2.3 Σιέννα ωμή (a), Σιέννα ψημένη κόκκινη (b), Σιέννα ψημένη καφέ (c).²

2.2.2 Καφέ Χρωστικές

Όμπρες

Το καφέ της όμπρας αρχίζει να χρησιμοποιείται σε μεγάλες εκτάσεις της ζωγραφικής επιφάνειας κατά τον 10^ο αιώνα έως και σήμερα. Είναι ένα είδος αργίλου, δηλαδή σιδηρούχο χώμα, παρόμοιο με τον λειμωνίτη και τον αιματίτη, αλλά λιγότερο διαδεδομένο στη φύση. Άργησε να χρησιμοποιηθεί και δεν εντοπίζονται στην τέχνη της αρχαιότητας για αυτό δεν μπορεί να προσδιοριστεί πότε ξεκίνησε να χρησιμοποιείται (Καπετανίδης 2005).

Οι όμπρες περιέχουν 5-20% οξείδια του μαγγανίου και 45-70% οξείδια του σιδήρου. Η καφέ αποχρώσεις προκύπτουν από την καύση της ακατέργαστης χρωστικής σε οξειδωτικό περιβάλλον, με αποτέλεσμα να προκαλεί την αφυδάτωση των υδροξειδίων του σιδήρου, μετατρέποντάς τα σε οξείδια του σιδήρου. Με αυτήν την διαδικασία η χρωστική αποκτά ένα θερμό κοκκινωπό καφέ χρώμα. (Mora et al. 1984, Eastaugh et al. 2004, Helwig 2007) (Εικ. 2.4).



Εικ. 2.4 Όμπρα ωμή (a), Όμπρα ψημένη (b).²

² <https://www.kremer-pigmente.com>. [Πρόσβαση 12 Μαΐου 2023].

2.2.3 Κόκκινες Χρωστικές

Κόκκινη ώχρα

Η κόκκινη ώχρα υπάρχει στην φύση ως ορυκτό αιματίτης και είναι οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου (Fe_2O_3). Περιέχει 60-90% οξειδίων το ποσοστό των οποίων καθορίζει και την τελική απόχρωση, το υπόλοιπο ποσοστό είναι πυριτικά άλατα, οξείδιο του πυριτίου και αργιλοπυριτικά ορυκτά. Το χρώμα του είναι καστανόμαυρο και καστανοκόκκινο σε ορισμένες περιπτώσεις. Όταν κονιοποιηθεί δίνει κόκκινο χρώμα. Τα χρώματα μπορεί να αλλοιωθούν κατά το ψήσιμο, οι κίτρινες ώχρες να γίνουν κόκκινες ή καφέ και οι κόκκινες να γίνουν μωβ ή σκουρόχρωμες (Καπετανίδης 2005, Eastaugh et al. 2004) (Εικ. 2.5).



Εικ. 2.5 Κόκκινη ώχρα.³

2.2.4 Πράσινες Χρωστικές

Πράσινη γη

Η πράσινη γη έχει χρησιμοποιηθεί ήδη από τους κλασικούς χρόνους (Gettens and Stout 1966). Οι χρωστικοί παράγοντες είναι ο πράσινος πηλός, τα ορυκτά γλαυκονίτης (πράσινη απόχρωση) και σελαδονίτης (γαλαζοπράσινη απόχρωση) τα οποία δεν εμφανίζονται μαζί. Οι πράσινες γαίες είναι μείγματα ορυκτών που περιέχουν σελαδονίτη ή γλαυκονίτη και διαφέρουν ανάλογα με την ύπαρξη των ορυκτών χαλαζία, καολινίτη, οξειδίων του σιδήρου κλπ. (Eastaugh et al. 2004). Ο Πλίνιος αναφέρει την χρωστική *arriantum* ως πράσινη γη. Επίσης ο Cennino Cennini αναφέρει την χρήση πράσινων γαίων ως χρώματα ακουαρέλας για την εφαρμογή σε τοιχογραφίες και τον χρωματισμό της σάρκας, τα φυλλωμάτων κλπ. (Εικ. 2.6).



Εικ. 2.6 Πράσινη γη.³

³ <https://www.kremer-pigmente.com>. [Πρόσβαση 12 Μαΐου 2023].

2.3 Παράγοντες Φθοράς των Τοιχογραφιών

Στην περίπτωση των τοιχογραφιών τόσο η επιφάνεια όσο και τα δομικά υλικά του οικοδομήματος αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται από το εξωτερικό κλίμα οδηγώντας στη γήρανσή τους (Petersen 2006).

Η υγρασία είναι συνήθως η βασική αιτία φθοράς στις τοιχογραφίες, ωστόσο εμφανίζονται φθορές που οφείλονται και σε άλλους παράγοντες με αποτέλεσμα να επιταχύνουν τις διαδικασίες γήρανσης μιας τοιχογραφίας. Όταν η υγρασία εισχωρεί στην τοιχοδομή μέσω της πορώδους επιφάνειας είτε μέσω μιας περιοχής που βρίσκεται εκτεθειμένη και μη επικαλυμμένη με κονίαμα ή ακόμα και μέσω κατασκευαστικών λαθών και αρμών που επιτρέπουν την διέλευση της, παρατηρείται στην ζωγραφική επιφάνεια το αποτύπωμα εξάνθησης αλάτων. Κατά την διείσδυση της υγρασίας πραγματοποιείται η διάλυση των αλάτων που βρίσκονται στα δομικά υλικά, τα οποία μεταφέρονται και εναποθέτονται στην ζωγραφική επιφάνεια μετά το στέγνωμά της. Το αποτέλεσμα που προκύπτει έχει μια λευκή όψη ανθεκτικής μεμβράνης. Ένα επιπλέον φαινόμενο που παρατηρείται από την διείσδυση της υγρασίας στα δομικά συστατικά της τοιχογραφίας είναι η απολέπιση του ζωγραφικού στρώματος (Mayer 1991).

Η δράση της ακτινοβολίας και της θερμοκρασίας σε συνδυασμό με την παρουσία υγρασίας είναι παράγοντες που οδηγούν παράλληλα και στην εμφάνιση μικροοργανισμών. Ως αποτέλεσμα προκαλείται η χημική και φυσική αλλοίωση των υλικών κατασκευής της ζωγραφικής και των επάλληλων στρωμάτων που αποτελούν μια τοιχογραφία (Mora et al. 1984).

Η περιβαλλοντική και ατμοσφαιρική ρύπανση είναι επίσης από τους κύριους παράγοντες που συμβάλλουν στην αλλοίωση των καλλιτεχνικών και ιστορικών επιφανειών και συχνά συνδέεται τόσο με χημική όσο και με μηχανική αλλοίωση (Petersen 2006).

Τέλος, ο ανθρώπινος παράγοντας μέσω μεταγενέστερων επεμβάσεων συντήρησης επιδρά στην κατάσταση διατήρησης μιας τοιχογραφίας ιδίως όταν δεν πληρούνται τα κατάλληλα κριτήρια για την επιλογή των υλικών. Ταυτόχρονα η συστηματική χρήση ενός μνημειακού χώρου οδηγεί σε φαινόμενα φθορών λόγω παρουσίας αιθάλης, σκόνης, ρύπων και μηχανικών φθορών (Petersen 2006, Tringham and Rickerby 2020).

2.4 Επεμβάσεις Συντήρησης

Δεδομένου ότι οι τοιχογραφίες βρίσκονται κάτω από την επίδραση των παραγόντων φθοράς που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο συνοπτικά, κινδυνεύουν τόσο οι καλλιτεχνικές όσο και οι ιστορικές αξίες της ζωγραφικής επιφάνειας.

Προκειμένου να διασωθούν οι αξίες που φέρει η ζωγραφική και η υλική υπόσταση ενός μνημείου, χρειάζεται να προηγηθεί η αξιολόγηση της κατάστασης διατήρησης και ανάπτυξη μεθοδολογίας για τις επεμβάσεις συντήρησης. Συγκεκριμένα, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν η επιλογή κατάλληλων υλικών, με βασικό

κριτήριο την συμβατότητά τους με τα υλικά κατασκευής της επιφάνειας που πρόκειται να γίνει επέμβαση συντήρησης, όπως και την αντιστρεψιμότητά τους (Muñoz-Viñas 2012).

Ωστόσο, η αντιστοιχία των νέων υλικών με τα αρχικά και πλέον γηρασμένα υλικά, εγείρει προβληματισμούς. Θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν η εκτίμηση της συμπεριφοράς των υλικών μακροπρόθεσμα όπως θα πρέπει και να εξετάζονται οι πιθανές επιπτώσεις των επεμβάσεων συγκριτικά με το περιβάλλον έκθεσης μιας τοιχογραφίας δηλαδή κατ'επέκταση τους περιβαλλοντικούς παράγοντες (Tringham and Rickerby 2020).

2.4.1 Συνθετικές Ρητίνες και Επικαλυπτικά

Τα πολυμερή υλικά με την μορφή συνθετικών ρητινών έχουν χρησιμοποιηθεί ως στερεωτικά και ως επικαλυπτικά με την μορφή επικαλυπτικού σε τελικό στάδιο μετά τις επεμβάσεις καθαρισμού και αισθητικής αποκατάστασης μιας τοιχογραφίας. Οι συνθετικές ρητίνες έχουν εφαρμοστεί για πρώτη φορά από τις δεκαετίες 1980 και εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται (Παπαγεωργίου 2003). Κατά την εφαρμογή της πολυμερικής επίστρωσης στην ζωγραφική επιφάνεια, προσδίδεται μεγαλύτερη διάθλαση φωτός, το επικαλυπτικό λειτουργεί και ως στερεωτικό σταθεροποιώντας τους κόκκους χρωστικής με το συνδετικό μέσο και προφυλάσσει τη ζωγραφική επιφάνεια από επικαθίσεις αιωρούμενων σωματιδίων, από τριβή και μηχανική δράση και γενικότερα από διάφορους ρύπους της ατμόσφαιρας (Knut 1999).

Τα πολυμερή αποτελούνται από απλές χημικές ενώσεις που ονομάζονται μονομερή και η διαδικασία μετατροπής ενός μονομερούς σε πολυμερές ονομάζεται πολυμερισμός. Τα πολυμερή ανάλογα με την προέλευσή τους μπορούν να διαχωριστούν σε φυσικά, τροποποιημένα φυσικά και συνθετικά πολυμερή. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο το ενδιαφέρον εστιάζεται στα συνθετικά πολυμερή τα οποία σε αντίθεση με τις δύο άλλες κατηγορίες έχουν παρασκευαστεί από τον άνθρωπο με σκοπό την αξιοποίησή τους ως υποκατάστατα των παραδοσιακών υλικών. Ανάλογα με τον τρόπο που μορφοποιούνται μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε θερμοπλαστικά και θερμοσκληραινόμενα. Η ιδιότητα των θερμοπλαστικών πολυμερών είναι πως ξεπερνώντας την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μαλακώνουν και μορφοποιούνται με εφαρμογή πίεσης. Τα θερμοπλαστικά πολυμερή είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα πολυμερή τα οποία διατηρούν την ίδια δομή μετά την μορφοποίησή τους. Αντιθέτως τα θερμοσκληραινόμενα πολυμερή παρόλο που μορφοποιούνται με την επίδραση θερμότητας, πίεσης και καταλύτη δεν διατηρούν την αρχική τους δομή αλλά δημιουργούν σταυροδεσμούς κατά την μορφοποίηση με αποτέλεσμα να μην μπορεί να ξανά μορφοποιηθεί με την ίδια διαδικασία ούτε να διαλυθεί στους ίδιους διαλύτες (Καραγιαννίδης και Σιδερίδου 2006, Horie 2010).

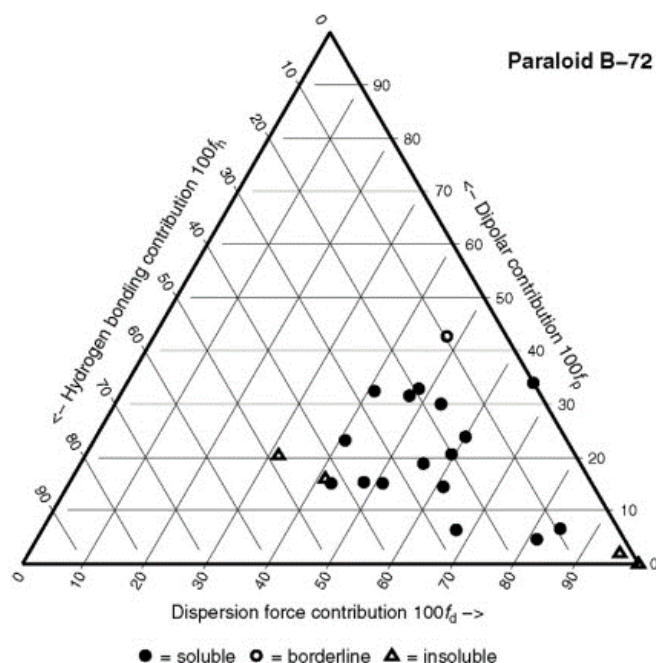
Οι πολυμερικές επιστρώσεις που εφαρμόζονται στην ζωγραφική επιφάνεια μιας τοιχογραφίας μεταβάλλουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες του υποστρώματος, εμποδίζοντας την εξάτμιση του νερού από την πορώδη δομή των τοιχογραφιών με αποτέλεσμα να εντείνεται η κρυστάλλωση αλάτων στα εσωτερικά στρώματα και

να ασκούνται ισχυρές μηχανικές τάσεις που θέτουν σε κίνδυνο την ακεραιότητα της ζωγραφικής επιφάνειας (Carretti and Dei 2004, Giorgi et al. 2010).

Πιο συγκεκριμένα, μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για την εφαρμογή ρητίνης Paraloid B72 με την μορφή επικαλυπτικού, έδειξαν την μείωση της υδατοδιαπερατότητας λόγω της εφαρμογής μιας υδρόφοβης επίστρωσης στην επιφάνεια της τοιχογραφίας. Ως αποτέλεσμα είχε να μειώνεται η ικανότητα διαβροχής τόσο της ζωγραφικής επιφάνειας όσο και του ασβεστοκονιάματος (Giorgi et al. 2010). Επιπλέον, λόγω της πορώδους επιφάνειας μιας τοιχογραφίας, η πλήρης αντιστρεψιμότητα των επικαλυπτικών υλικών καθίστανται σε ένα μεγάλο βαθμό δύσκολη (Tringham and Rickerby 2020).

Η ακρυλική ρητίνη Paraloid B72 ανήκει σε μια κατηγορία πολυμερών που η χημική τους σύσταση αποτελείται από συμπολυμερή ακρυλικών και μεθακρυλικών εστέρων. Αποτελεί από τις παλαιότερες συνθετικές ρητίνες που έχουν χρησιμοποιηθεί, η χημική του σύσταση είναι methyl acrylate/ethyl methacrylate (MA/EMA 20/70 % w/w) και παράγεται από την εταιρία Rohm & Haas ωστόσο, η σύνθεσή του έχει αλλάξει με τον καιρό και δεν είναι η αρχική (Horie 2010). Στην **Εικ. 2.7** παρουσιάζεται η θέση του Paraloid B72 στο τριγωνικό διάγραμμα διαλυτότητας βάσει της διαλυτοποίησης που υφίστανται από επιλεγμένους διαλύτες. Έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως επικαλυπτικό, στερεωτικό/συγκολλητικό. Μια πολύ διαδεδομένη χρήση της αποτελεί για τον σπλισμό (facing) ζωγραφικής σε συνδυασμό με γάζα ή τουλπάνι, ώστε να συγκρατεί προσωρινά αποκολλημένα τμήματα τοιχογραφίας, κατά την εφαρμογή σωστικών επεμβάσεων (Knut 1999). Ο σκοπός της εφαρμογής με την μορφή επικαλυπτικού είναι τόσο προστατευτικός όσο και σταθεροποιητικός για την κατάσταση διατήρησης της επιφάνειας που εφαρμόζεται. Συγκριτικά με παρόμοιας σύνθεσης ακρυλικές ρητίνες, παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα στις περιβαλλοντικές συνθήκες, καλή συγκολλητική ικανότητα και είναι μη υδατοδιαλυτή συνθετική ρητίνη. Συγκεκριμένα, η σταθερότητα της ρητίνης οφείλεται στην ύπαρξη των ομάδων methyl acrylate/ethyl methacrylate MA/EMA και ethyl acrylate/methyl methacrylate EA/MMA (Chiantore and Lazzari 2001).

Το PB72 λόγω της σταθερότητας που παρουσιάζει, εντάσσεται στην κατηγορία A του Feller (Horie 2010). Ωστόσο, κατά την έκθεση του υλικού σε περιβάλλον με αυξομείωσης θερμοκρασίας, υγρασίας και έκθεση σε ακτινοβολία, εντοπίζονται μεταβολές σε δομικό επίπεδο που ερμηνεύονται ως: αποικοδόμηση των αλυσίδων του πολυμερούς και δημιουργία νέων ομάδων που αποτελούν προϊόντα οξειδωσης, εμφάνιση χρωμοφόρων ομάδων που ερμηνεύονται ως κιτρίνισμα του επικαλυπτικού, μεταβολή της διαλυτότητας, αλλαγή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (Tg) (Lazzari and Chiantore 2000, Chiantore and Lazzari 2001, Horie 2010).



Εικ. 2.7 Στο τριγωνικό διάγραμμα δίνονται οι διάφοροι διαλύτες που διαλύουν τη ρητίνη (Horie 2010).

2.4.2 Επεμβάσεις Καθαρισμού

Ο καθαρισμός αποτελεί μια μη αντιστρεπτή επέμβαση, καθώς το υλικό που αφαιρείται δεν μπορεί να αντικατασταθεί, συνεπώς χρειάζεται πριν από οποιαδήποτε επέμβαση καθαρισμού να έχουν τεκμηριωθεί τα υλικά που πρόκειται να αφαιρεθούν και τα κριτήρια με τα οποία κρίνεται απαραίτητη η αφαίρεσή τους (Arpelbaum 1987). Ο Paul Philirrot μέσα από τη δική του διατύπωση παρουσιάζει πως οποιοδήποτε έργο τέχνης έχει μια διπλή πραγματικότητα που αποτελείται τόσο από υλικές και τεχνικές αξίες όσο και από ιστορικές και αισθητικές αξίες. Το καθήκον του συντηρητή είναι να διατηρήσει τη σωστή ισορροπία μεταξύ αυτών των δύο (Philirrot 1966, Koller 2000). Ωστόσο θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν, προτού γίνει η αφαίρεση οποιουδήποτε στρώματος, να έχει γίνει κατανοητή η πρόθεση των καλλιτεχνών σχετικά με την χρήση ενός υλικού. Με αυτόν τον τρόπο, κατά την διαδικασία αφαίρεσης ενός στρώματος θα διαφυλάσσεται το μήνυμα και η αξία του έργου τέχνης (Marinelli et al. 2017).

Τα προς αφαίρεση υλικά παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία ωστόσο το ενδιαφέρον σε αυτό το κεφάλαιο εστιάζεται στην αφαίρεση οργανικών πολυμερικών επιστρώσεων, τα οποία εφαρμόζονται ως προστατευτικά επιστρώματα και ως στερεωτικά στα πλαίσια επεμβάσεων συντήρησης. Τα συνθετικά πολυμερικά υλικά, όπως έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο για την εφαρμογή επικαλυπτικών στα στάδια της συντήρησης μιας τοιχογραφίας, πιθανών να σκουρύνουν και να επισκιάζουν μια ζωγραφική επιφάνεια, όπως και να αποικοδομηθούν με την πάροδο του χρόνου με αποτέλεσμα να προκαλέσουν αισθητική αλλοίωση ή ακόμη και φυσικοχημική υποβάθμιση του ζωγραφικού υποστρώματος (Giorgi et al. 2010).

Με την ευρύτερη έννοιά του, ο καθαρισμός περιλαμβάνει την απομάκρυνση οποιουδήποτε ανεπιθύμητου υλικού από την επιφάνεια ενός έργου τέχνης (Casoli et al. 2014). Η απομάκρυνσή των ανεπιθύμητων

στρωμάτων που γίνεται κατά τον καθαρισμό, πρόκειται για μια κρίσιμη και χρονοβόρα δραστηριότητα. Η μέθοδος καθαρισμού που επιλέγεται θα πρέπει να είναι μη καταστρεπτική, αποτελεσματική και όσο το δυνατόν φιλική προς το περιβάλλον και τον χρήστη (Gomoiu et al. 2020). Επίσης, προκειμένου να υπάρξει αποτελεσματικός καθαρισμός χωρίς κινδυνεύουν οι τεχνικές, ηθικές και αισθητικές αξίες του έργου ζωγραφικής, θα πρέπει να περιλαμβάνεται διερεύνηση των υλικών συντήρησης και ιστορική έρευνα (Cremonesi 2012).

Στην πράξη, η επέμβαση καθαρισμού θα πρέπει να πραγματοποιείται με ελεγχόμενο τρόπο χωρίς να καταστρέφεται την ζωγραφική επιφάνεια από την οποία αφαιρείται το επικαλυπτικό λόγω μηχανικής καταπόνησης ή οποιασδήποτε άλλης διαδικασίας, όπως για παράδειγμα διόγκωση, διαλυτοποίηση των συστατικών που αποτελούν τη στρωματογραφία, αποχρωματισμός κ.α. Υπό αυτές τις συνθήκες μειώνεται η αποτελεσματικότητα του καθαρισμού καθώς τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του υποστρώματος μπορεί να αλλοιωθούν με την μετανάστευση του πολυμερούς μέσω της τριχοειδούς διείσδυσης στο εσωτερικό της πορώδους της δομής μιας τοιχογραφίας. Η ιδανική επέμβαση καθαρισμού θα πρέπει να είναι πλήρως επιλεκτική και μη δραστική στα υπόλοιπα στρώματα που αποτελούν το έργο τέχνης, συγκεκριμένα να πραγματοποιείται η αφαίρεση των ανεπιθύμητων στρωμάτων χωρίς να επηρεάζεται το ζωγραφικό στρώμα (Baglioni et al. 2015). Οι βασικές αιτίες φθοράς κατά τις επεμβάσεις καθαρισμού, προκύπτουν από την επιλογή μη κατάλληλων υλικών. Μη κατάλληλα τα καθιστά επίσης η αλληλεπίδρασή τους με παραπάνω στρώματα από αυτό που επιδιώκεται να αφαιρεθεί (Cremonesi 2012).

Ως αποτέλεσμα, ο καθαρισμός έργων τέχνης μπορεί να προκαλεί φυσικές, χημικές και οπτικές αλλαγές στην επιφάνεια της ζωγραφικής. Στα πλαίσια μιας συντήρησης ενός έργου, ο καθαρισμός μπορεί να είναι μια αναγκαία επέμβαση με σκοπό την προστασία της ακεραιότητας του, ωστόσο μπορεί να πραγματοποιείται και για αισθητικούς λόγους (Koller 2000).

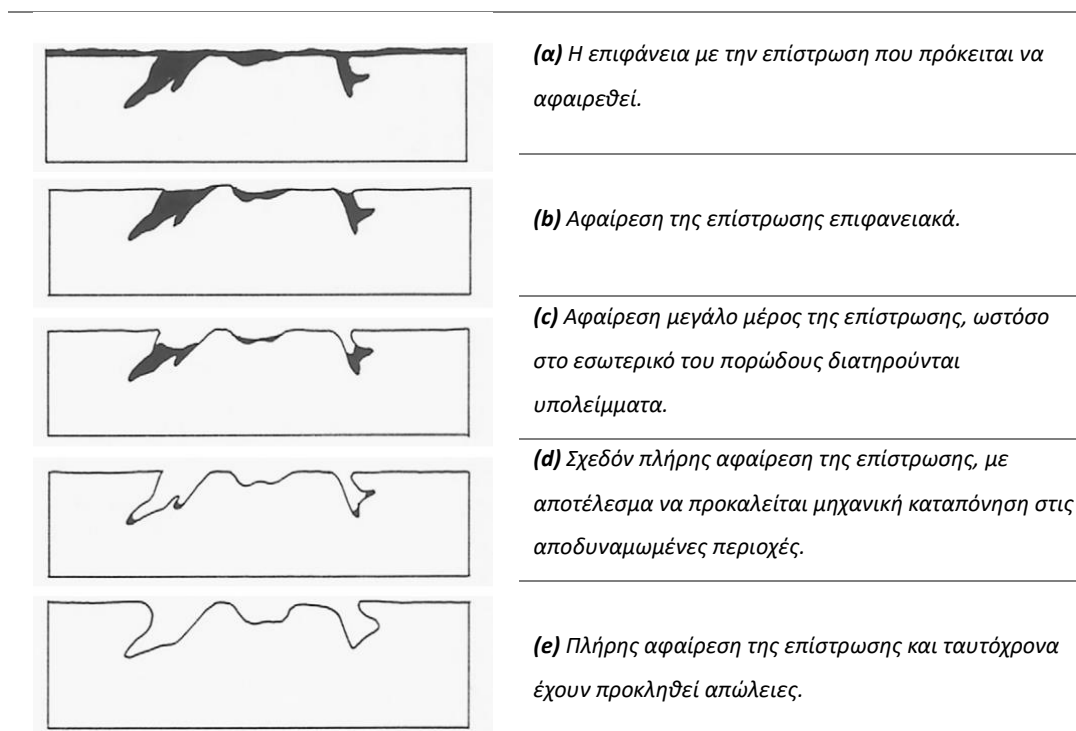
Οι πιο κοινές χημικές μέθοδοι για την αφαίρεση πολυμερικών επιστρωμάτων βασίζονται σε οργανικούς διαλύτες, μικρογαλακτώματα, ιοντικά διαλύματα και γέλες. Σε αρκετές περιπτώσεις κατά τον καθαρισμό διατηρούνται υπολείμματα από υλικά καθαρισμού τα οποία μακροπρόθεσμα λόγω της γήρανσής τους έχουν αρνητικές επιπτώσεις στη ζωγραφική επιφάνεια ενός έργου τέχνης (Giordano et al. 2019).

Πιο συγκεκριμένα ο καθαρισμός των τοιχογραφιών καθίσταται δύσκολος εξαιτίας των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του υποστρώματος, δηλαδή το πορώδες και τη χημική του σύνθεση. Η δράση των οργανικών διαλυτών σε μερικές περιπτώσεις δεν μπορεί να ελεγχθεί λόγω της επιφανειακής του τάσης και της υψηλής διαβρεξιμότητας της επιφάνειας που εφαρμόζεται, με αποτέλεσμα να εισχωρεί στο εσωτερικό του υποστρώματος και να διαλυτοποιεί τα δομικά συστατικά του. Με αυτόν τον τρόπο στην περίπτωση μιας τοιχογραφίας, με την εφαρμογή ενός διαλύτη πιθανώς να προκληθεί η εξάπλωσή των διαλυμένων συστατικών μέσω της πορώδους επιφάνειας. Όπως γίνεται κατανοητό, ο βαθμός εισχώρησης και συγκράτησης της πολυμερικής επιστρώσεως και των καθαριστικών μέσων στη ζωγραφική επιφάνεια

εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το πορώδες της επιφάνειας (Perry 1990, Baglioni et al. 2014, Giordano et al. 2019).

Ο βαθμός στον οποίο αφαιρούνται τα ανεπιθύμητα στρώματα μπορεί να αποτελέσει αντικείμενο συζήτησης και εξαρτάται ανάλογα με την περίπτωση και με βάση ιστορικούς, αισθητικούς ή ηθικούς παράγοντες (Baglioni et al. 2015). Όπως φαίνεται στην **Εικ. 2.8**, παρουσιάζονται διαφορετικά στάδια καθαρισμού. Η αποτίμηση του καθαρισμού, θα πρέπει να περιλαμβάνει κριτήρια σχετικά με:

- 1) την εμφάνιση του έργου μετά την επέμβαση
- 2) το πως επηρεάστηκε κατά τη διαδικασία το υπόστρωμα
- 3) κατά πόσο έχει ενισχυθεί ή μειωθεί η μακροπρόθεσμη συντήρηση του έργου (Rivers and Umney 2003).



Εικ.2.8 Σχεδιαστική αναπαράσταση των διαφορετικών σταδίων καθαρισμού από μια πορώδη επιφάνεια (Rivers and Umney 2003).

2.4.2.1 Διαλύτες και Διαλυτότητα

Οι οργανικοί διαλύτες και μείγματα διαλυτών χρησιμοποιούνται ευρέως στο πεδίο της συντήρησης και αποκατάστασης έργων τέχνης. Η πειραματική παραγωγή τους ξεκίνησε από τα τέλη του 18^{ου} αιώνα και αναπτύχθηκε σε όλο τον 19^ο αιώνα (Sprurgeon 2006). Οι οργανικοί διαλύτες έχουν ως βασικό στοιχείο τον άνθρακα C και οι ιδιότητές τους διαμορφώνονται ανάλογα με τη μοριακή δομή τους και τη διάταξή τους στο χώρο. Κατηγοριοποιούνται σε φυσικούς και συνθετικούς οργανικούς διαλύτες. Στους φυσικούς εντάσσονται όσοι παράγονται από φυσικές βιολογικές διεργασίες όπως η αιθανόλη, ενώ οι συνθετικοί έχουν παραχθεί

από την χημική αντίδραση άλλων προϊόντων, σε αυτήν την κατηγορία ανήκει το ξυλόλιο (Assumpção and Pourret 2021).

Οι διαλύτες έχουν χρησιμοποιηθεί στη συντήρηση τόσο για την εφαρμογή των πολυμερών όσο και για την αφαίρεσή τους κατά τις επεμβάσεις καθαρισμού (Hackney 2013, Horie 2013). Η αποτελεσματικότητα του καθαρισμού με διαλύτες εξαρτάται από την ικανότητά τους να διαλύουν ένα συγκεκριμένο υλικό, αφήνοντας άλλα υλικά ανεπηρέαστα. Για το σκοπό αυτό, η επιλογή ενός διαλύτη απαιτεί τη γνώση διαφόρων παραμέτρων, όπως είναι οι παράμετροι διαλυτότητας και ο ρυθμός εξάτμισης (Toracca 1975, Horie 2013).

Οι αλληλεπιδράσεις των διαλυτών μπορούν να γίνουν κατανοητές μέσω της μελέτης των διαμοριακών δυνάμεων. Η μοριακή δομή, και κατ'επέκταση οι δεσμοί μεταξύ των μορίων, επηρεάζουν τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες, όπως επίσης και για το αν ένα υλικό θα είναι στερεό, υγρό ή αέριο. Όσο πιο έντονες οι διαμοριακές δυνάμεις έλξης, τόσο σταθερότερο το μείγμα ή το διάλυμα (Toracca 1975, Brown et al. 2018). Σε ένα μείγμα ή διάλυμα ασκούνται ενδομοριακές και διαμοριακές δυνάμεις. Οι ενδομοριακές δυνάμεις είναι μεταξύ των δομικών στοιχείων του μορίου και οι δεσμοί που σχηματίζονται ονομάζονται πρωτογενείς, μπορεί να είναι ιοντικοί ομοιοπολικοί ή μεταλλικοί. Οι διαμοριακές δυνάμεις, είναι μεταξύ διαφορετικών μορίων και οι δεσμοί που σχηματίζουν ονομάζονται δευτερογενείς (Toracca 1975, Rivers and Umney 2003).

Ο καθαρισμός με διαλύτη αφορά την διάσπαση των δευτερογενών δεσμών. Μια ιδανική επέμβαση καθαρισμού αφαίρεσης πολυμερικού υποστρώματος θα άφηνε τους πρωτογενείς και δευτερογενείς δεσμούς των υλικών της ζωγραφικής άθικτους και ταυτόχρονα οι δευτερογενείς δεσμοί του διαλύτη θα ήταν αντίστοιχοι με τους δευτερογενείς δεσμούς του πολυμερούς (Horrie 1987, Rivers and Umney 2003). Τα "όμοια διαλύουν όμοια" είναι μια διαπίστωση πως οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων ενός πολικού διαλύτη πρέπει να είναι περίπου ίδιες με εκείνες μεταξύ των μορίων του πολυμερούς.

Πιο αναλυτικά ως διαλυτότητα ορίζεται η δυνατότητα των ατόμων ή μορίων που αποτελούν μία ουσία π.χ. Α, να διαχωρίζονται από τα μόρια μιας άλλης ουσίας π.χ. Β και ως αποτέλεσμα τα μόρια της ουσίας Α να παρεμβάλλονται μεταξύ των ατόμων ή μορίων της ουσίας Β, διασπώντας τους δεσμούς ή τις έλξεις μεταξύ τους (Toracca 1975).

Εσωτερικά ενός μορίου βρίσκεται θετικά φορτισμένος πυρήνας, ενώ εξωτερικά του μορίου βρίσκεται ένα νέφος ηλεκτρονίων τα οποία είναι αρνητικά φορτισμένα. Όταν το νέφος των ηλεκτρονίων κατανέμεται άνισα, τα μέρη του μορίου που εμφανίζουν μεγαλύτερη πυκνότητα ηλεκτρονίων θα έχουν αρνητικό φορτίο ενώ τα μέρη με έλλειψη ηλεκτρονίων θα έχουν θετικό φορτίο και ως αποτέλεσμα δημιουργούνται δίπολα. Το άθροισμα των διανυσμάτων των δίπολων, ονομάζεται διπολική ροπή και καθορίζει την πολικότητα των μορίων ανάλογα με το αν είναι μόνιμη (πολικά) ή αν ένα μόριο έχει μηδενική διπολική ροπή (μη πολικά). Η συνολική πολικότητα ενός μορίου είναι αποτέλεσμα πολλών πολικών δομών (Burke 1984).

Οι διαμοριακές δυνάμεις ονομάζονται van der Waals και περιλαμβάνουν: 1) δυνάμεις διασποράς (ή δυνάμεις London), 2) δυνάμεις «ξηρής» πολικότητας (ή δυνάμεις διπόλου-διπόλου, Keesom) και 3) δυνάμεις δεσμού υδρογόνου.

- 1) Δυνάμεις διασποράς: Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν μόρια με ασθενείς μοριακές έλξεις που δεν εμφανίζουν διπολική ροπή (υδρογονάνθρακες)
- 2) Δυνάμεις «ξηρής» πολικότητας: Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν μόρια που εμφανίζουν μόνιμα δίπολα, όπως το νερό και η αλκοόλη
- 3) Δυνάμεις δεσμού υδρογόνου: Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν μόρια με μόνιμο δίπολο που περιέχουν δεσμούς μεταξύ υδρογόνου (H) και αζώτου (N), οξυγόνου (O) ή φθορίου (F)

Με σκοπό να την αποτύπωση του βαθμού διαλυτότητας μιας ουσίας, χρησιμοποιείται το τριγωνικό διάγραμμα Teas, το οποίο αποτελεί ευρέως χρησιμοποιούμενο. Έχει αναπτυχθεί με σκοπό την απεικόνιση των παραμέτρων κλασματικής διαλυτότητας, οι οποίες αντιστοιχούν στις διαμοριακές δυνάμεις, συγκεκριμένα είναι: f_d , δυνάμεις διασποράς, f_p , δυνάμεις ξηρής πολικότητας και f_h , δυνάμεις δεσμών υδρογόνου. Ο Teas όρισε τις παραμέτρους κλασματικής διαλυτότητας βασιζόμενος στις παραμέτρους διαλυτότητας του Hansen, οι οποίες προέκυψαν από τις διατυπώσεις του Hildebrand για τη διαλυτότητα των πολυμερών (Burke 1984). Οι παράμετροι διαλυτότητας που αναπτύχθηκαν από τον C.M. Hansen το 1966, αποτελούν ένα σύστημα ευρέως αποδεκτό. Υπολογίζονται με βάση τον παρακάτω τύπο (Hansen 1967, Burke 1984, Fardi et al. 2014).

$$\delta_{\text{tot}} = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_{hb}^2}$$

δ_{tot}^2 : Συνολική παράμετρος Hildebrand

δ_d^2 : Συνιστώσα διασποράς

δ_p^2 : Πολική συνιστώσα

δ_h^2 : Συνιστώσα δεσμού υδρογόνου

Οι παράμετροι Teas, ονομάζονται κλασματικές παράμετροι διαλυτότητας και οι τύποι υπολογισμού τους είναι οι εξής:

$$f_d = \frac{\delta_d}{(\delta_d + \delta_p + \delta_{hb})} \quad f_p = \frac{\delta_p}{(\delta_d + \delta_p + \delta_{hb})} \quad f_{hb} = \frac{\delta_{hb}}{(\delta_d + \delta_p + \delta_{hb})}$$

$$f_d + f_p + f_{hb} = 1$$

Στο διάγραμμα του τριγώνου Teas, κάθε άξονας αντιπροσωπεύει μια παράμετρο, δίνει τη δυνατότητα να εντοπιστεί η θέση του διαλύτη ή του μείγματος διαλυτών στον πίνακα και επαληθευτεί ότι αντιστοιχεί στο εύρος διαλυτότητας κάθε τύπου υλικού που πρόκειται να αφαιρεθεί (έλαια, πρωτεΐνες, συνθετικά βερνίκια κ.λπ.).

Στην πράξη, οι διαλύτες που βρίσκονται σε κοντινή απόσταση στο διάγραμμα Teas αναμένεται να είναι αναμίξιμοι και οι διαλύτες που βρίσκονται κοντά στην περιοχή διαλυτότητας (ή «παράθυρο διαλυτότητας») μιας κατηγορίας ή συγκεκριμένου υλικού, αναμένεται να το αφαιρέσουν κατά την επέμβαση καθαρισμού. Επομένως, το διάγραμμα Teas είναι ένα εργαλείο για την πρόβλεψη της διαλυτότητας του υλικού με βάση τη μοριακή του δομή.

Σημαντική παρατήρηση αποτελεί πως μέσα από τη διαλυτότητα ενός υλικού και κατ'επέκταση τη συμπεριφορά μιας άγνωστης επιφάνειας σε έναν διαλύτη, παρέχονται χρήσιμες πληροφορίες και στοιχεία για την ταυτοποίηση του υλικού που βρίσκεται στην επιφάνεια. Οι μεταβολές στην διαλυτότητα ενός γνωστού υλικού μετά την γήρανσή του παρέχει βασικές γνώσεις για την συμπεριφορά του υλικού μετά την γήρανση (Burke 1984).

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος καθαρισμού για την αφαίρεση πολυμερικών υλικών από την επιφάνεια ζωγραφικών επιφανειών βασίζεται στη χρήση οργανικών διαλυτών (Domingues et al. 2013). Η χρήση των διαλυτών σε πολλές περιπτώσεις είναι μη ελεγχόμενη με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος για την ακεραιότητα του έργου που συντηρείται (Khandekar 2000, Baglioni et al. 2015).

Οι Stolow και Michalski παρατήρησαν πως η τριχοειδής διεύθυνση των διαλυτών στο ζωγραφικό στρώμα οδηγούσε αρκετές φορές σε διόγκωση του στρώματος και διάλυση των υλικών που αποτελούν το έργο, όπως συνδετικά μέσα και βερνίκια με αποτέλεσμα την μηχανική αποδυνάμωση των στρωμάτων όπως και αλλαγή της μορφολογίας του ζωγραφικού στρώματος (Stolow 1961, Michalski 1990, Carretti et al. 2006, Carretti et al. 2008).

2.4.2.2 Γέλες

Τις τελευταίες δεκαετίες οι συντηρητές υιοθέτησαν διαφορετικές μεθόδους ώστε να περιορίσουν τους κινδύνους, χρησιμοποιώντας τεχνικές όσο το δυνατόν περισσότερο ελεγχόμενες για την αφαίρεση ανεπιθύμητων στρωμάτων (Domingues et al. 2013). Μια από τις μεθόδους για την επίτευξη αυτού του στόχου είναι η ενσωμάτωση των διαλυτών σε ένα δίκτυο γέλης έτσι ώστε να απελευθερώνει τον διαλύτη σταδιακά στην επιφάνεια ενός έργου προς καθαρισμό (Khandekar 2000, Baglioni et al. 2015). Ένας γενικός ορισμός περιγράφει τη γέλη ως ένα μαλακό, στερεό ή υγρό υλικό το οποίο αποτελείται από δύο ή περισσότερα συστατικά, εκ των οποίων το ένα είναι υγρό και σε σημαντική ποσότητα (Almdal et al. 1993, Baglioni et al. 2013). Στη συντήρηση των έργων τέχνης έχουν χρησιμοποιηθεί γέλες οι οποίες μπορούν να

κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με την αντίδρασή τους σε διάφορους παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, το pH και την ανταπόκρισή τους σε μαγνητικά ερεθίσματα (Baglioni et al.2013).

Οι γέλες μπορούν να χωριστούν σε φυσικές και σε χημικές υδρογέλες (περιέχουν υδατικό μέσο) ή οργανογέλες (περιέχουν οργανικό μέσο). Η κατηγοριοποίηση προκύπτει από τη χημική σύσταση των γελών και την μέθοδο παρασκευής τους. Συγκεκριμένα αποτελεί θεμελιώδης ταξινόμηση και βασίζεται συνήθως στη φύση των σταυροδεσμών που συνδέουν τις πρωτογενείς μονάδες του δικτύου. Με βάση αυτήν τη διατύπωση, οι γέλες κατατάσσονται σε φυσικές και χημικές γέλες. Οι δύο κατηγορίες διαφέρουν σημαντικά αν ληφθεί υπόψη τόσο η μηχανική τους σταθερότητα όσο και η ικανότητά τους να μην αφήνουν υπολείμματα ενόψει μιας επέμβασης καθαρισμού (Baglioni et al.2013).

Οι φυσικές γέλες μπορούν εύκολα να διαμορφωθούν, παρέχοντας καλή συνοχή με το ανάγλυφο της επιφάνειας που τοποθετούνται, με αποτέλεσμα να αλληλεπιδρούν αποτελεσματικά με μια αδρή επιφάνεια. Ωστόσο συχνά αφήνουν υπολείμματα που είναι απαραίτητο να αφαιρεθούν με τη χρήση διαλυτών (Stulik et al. 2004). Με αυτήν την διαδικασία είναι πιθανό να διαλυτοποιήσουν τα δομικά συστατικά του υποστρώματος όπως και να επανατοποθετήσουν τα υλικά προς αφαίρεση ξανά στο πορώδες του ζωγραφικού στρώματος και υποστρώματος ενός έργου (Baglioni et al.2013).

Οι χημικές γέλες χαρακτηρίζονται από ισχυρές δυνάμεις συνοχής λόγω του σχηματισμού ομοιοπολικών δεσμών και λόγω αυτού δεν αφήνουν υπολείμματα στην επιφάνεια που τοποθετούνται. Οι υδρογέλες αποτελούν ένα τρισδιάστατο πολυμερικό δίκτυο που σχηματίζει σταυροδεσμούς. Έχουν την δυνατότητα να διογκώνονται αλλά να μην διαλύονται στο νερό. Το μεγαλύτερο μέρος της σύνθεσής τους αποτελείται από νερό (Chirani et al. 2015). Οι χημικές υδρογέλες είναι μια κατηγορία υλικών που έχουν βρει πρόσφατα εφαρμογή στον καθαρισμό αντικειμένων τέχνης (Baglioni et al. 2013).

Στα μέσα της δεκαετίας του 1980 ο *Richard Wolbers* εισήγαγε στο χώρο της συντήρησης έργων τέχνης συστήματα γέλης διαλύτη (*aqueous gel system*). Η σύνθεση αυτών των συστημάτων βασίζονταν σε μία υδατική γέλη, με την παρουσία ενός πολυμερούς, το οποίο δημιουργούσε το πήκτωμα, που συγκρατούσε στο δίκτυό του έναν καθαριστικό παράγοντα (διαλύτη, ένζυμο, σαπούνι ρητίνης κ.α.) και ένα τασιενεργό που βελτιώναν την ικανότητα καθαρισμού του πηκτώματος, επίσης περιείχε και ένα ρυθμιστικό pH (Khandekar 2000, Wolbers 2000, Baglioni 2009).

Με την εφαρμογή του καθαριστικού μέσω του συστήματος γέλης παρατηρήθηκε μείωση της τριχοειδούς διείσδυσης του διαλύτη στο ζωγραφικό στρώμα και ήταν εφικτό να αφαιρεθούν τα ανεπιθύμητα στρώματα σταδιακά. Παράλληλα λόγω του ιξώδους της μπορούσε να εφαρμοστεί σε προσαρμοσμένο σχήμα ανάλογα με την περιοχή που επιδιωκόταν ο καθαρισμός (Khandekar 2000). Με την μέθοδο που πρότεινε ο *Richard Wolbers*, ακολούθησαν εργαστηριακές έρευνες με εφαρμογές σε διαφορετικές περιπτώσεις αφαίρεσης επικαλυπτικών στρωμάτων.

Ο Hedley το 1989, με βάση την δική του μελέτη πάνω στα συστήματα καθαρισμού με γέλες, παρουσίασε τα μειονεκτήματα σχετικά με τις παραδοσιακές μεθόδους καθαρισμού με διαλύτες, μερικά από αυτά που αναφέρει είναι : 1) η τοξικότητα των διαλυτών, 2) οι άγνωστες επιπτώσεις μακροπρόθεσμα λόγω της διείσδυσης και διόγκωσης του ζωγραφικού στρώματος κατά την χρήση διαλυτών, 3) η δυσκολία ελέγχου κατά την εφαρμογή του διαλυτή. Υποστήριξε πως η χρήση διαλυτών μέσω ενός συστήματος γέλης θα αύξανε τον έλεγχο στις επεμβάσεις καθαρισμού.

Παρόλ' αυτά, ήδη από τις πρώτες εφαρμογές μεθόδου καθαρισμού με γέλες, προέκυψαν ανησυχίες σχετικά με:

- 1) τον μηχανισμό του καθαρισμού και την διαδικασία αλληλεπίδρασης της γέλης με την επιφάνεια,
- 2) τα υπολείμματα της γέλης, το είδος τους και η επίδρασή τους με την πάροδο του χρόνου,
- 3) την επίδραση της γέλης στο ζωγραφικό στρώμα, παρόλο που ο διαλύτης βρισκόταν σε σύστημα γέλης εξακολουθούσε να επιδρά στη ζωγραφική (Khandekar 2000).

Η πλήρης απομάκρυνση των υπολειμμάτων αποτελεί σημαντικό στάδιο για την αποτελεσματικότητα του καθαρισμού καθώς η διατήρησή τους στην επιφάνεια μπορεί να οδηγήσει σε πιθανές μελλοντικές φθορές. Με βάση τα παραπάνω συμπεραίνεται πως για την μεθοδολογία του καθαρισμού με γέλες θα πρέπει να υπάρξει προκαθορισμένο πρωτόκολλο καθαρισμού των πιθανών υπολειμμάτων ανάλογα με την γέλη που χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση. Έως και σήμερα οι γέλες του Wolbers είναι ευρέως χρησιμοποιούμενες, καθώς σε πολλές περιπτώσεις παρέχουν το πλεονέκτημα ελέγχου της πτητικότητας του διαλύτη, όταν ενσωματώνεται στο δίκτυο της γέλης και να περιορίζουν την τριχοειδή διείσδυση των διαλυτών στο εσωτερικό των υποστρωμάτων (Carretti et al. 2008).

Το ζήτημα των υπολειμμάτων της γέλης σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με τις ρεολογικές ιδιότητες των πηκτωμάτων. Για παράδειγμα το υψηλό ιξώδες μιας γέλης, δεν επιτρέπει τη διείσδυση του διαλύτη στο υπόστρωμα της ζωγραφικής και για την αφαίρεση των υπολειμμάτων της γέλης εφαρμόζεται μηχανική δράση ή εφαρμογή διαλύτη (Carretti et al. 2008, Stulik et al. 2003).

Μια νέα κατηγορία γελών που δημιουργήθηκε με σκοπό την ελαχιστοποίηση των υπολειμμάτων είναι οι οργανικές γέλες αναστρέψιμης ρευστότητας (*rheoreversible organogels*). Οι γέλες αυτές έχουν αναστρέψιμες ρεολογικές ιδιότητες και η αλλαγή του ιξώδους τους προκύπτει μέσω μιας σειράς χημικών αντιδράσεων. Συγκεκριμένα η σύνθεσή τους αποτελείται από μία ουσία που προσδίδει την σταθερή δομή της γέλης (polyallylamine) και τον οργανικό διαλύτη, η τελική μορφή της γέλης προκύπτει μετά την αντίδραση με το CO₂ σε θερμοκρασία δωματίου. Επομένως για την λειτουργικότητα της γέλης διατηρείται το υψηλό ιξώδες κατά τον καθαρισμό και για την αφαίρεση της γέλης από την επιφάνεια, προστίθεται ασθενές οξύ ώστε να αλλάξει το ιξώδες της γέλης και να αποκτήσει τη μορφή διαλύτη (Carretti et al. 2004, Carretti et al. 2008).

2.4.2.3 Νανοδομημένα Συστήματα : Υδατικά και Οργανικά Διαλύματα

Στα τέλη της δεκαετίας του 1980 έγινε η πρώτη εφαρμογή νανοδομημένων συστημάτων με βάση τασιενεργές ουσίες για την αφαίρεση κηλίδων κεριού από τη ζωγραφική επιφάνεια ιταλικών αναγεννησιακών τοιχογραφιών στη Φλωρεντία (Borgioli et al. 1995, Baglioni et al. 2013).

Πρόσφατα έχουν αναπτυχθεί συνθέσεις που βασίζονται σε νανοδομημένα συστήματα, με σκοπό την εφαρμογή τους στην συντήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς. Τα υλικά ορίζονται ως νανοδομημένα όταν παρουσιάζουν τουλάχιστον μία διάσταση στο εύρος του 10^{-9} m. Μπορεί να είναι δισδιάστατα, μονοδιάστατα ή μηδενικής διάστασης. Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντιδραστικότητας του υλικού, δηλαδή η διεπιφάνεια μεταξύ των σωματιδίων και του εξωτερικού περιβάλλοντος γίνεται μεγαλύτερη όσο μια δεδομένη μάζα ύλης διαιρείται σε μικρότερα σωματίδια. Η διαμόρφωση των σύνθετων νανοδομημένων συστημάτων βασίζεται στην παρουσία τασιενεργών ουσιών όπως τα μικρογαλακτώματα (*microemulsions*) και μικκυλιακά διαλύματα (*micellar solution*). Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε οργανικούς διαλύτες, τα συστήματα αυτά χαρακτηρίζονται ως πιο ασφαλή για τον χρήστη και το περιβάλλον, με χαμηλή τοξικότητα σε σύγκριση με τους καθαρούς διαλύτες (Baglioni et al. 2015).

Μια από τις κατηγορίες των νανοδομημένων συστημάτων είναι τα μικρογαλακτώματα ελαίου-νερού (*oil in water, o/w*), όπου ένας οργανικός διαλύτης διασπείρεται σε τασιενεργά μικκύλια νανομεγέθους που περιβάλλονται από μια συνεχή φάση νερού. Αυτά τα συστήματα εμφανίζουν υψηλή περιεκτικότητα σε νερό (75%-99%), είναι θερμοδυναμικά σταθερά και οπτικά διαφανή. Η περιεκτικότητα των οργανικών διαλυτών και τασιενεργών είναι ιδιαίτερα μειωμένη (0,5% - 15%). Χρησιμοποιούνται ως μια εναλλακτική λύση των διαλυτών για να αποφύγουν τα πιθανά προβλήματα που αναφέρθηκαν προηγουμένως κατά τις επεμβάσεις με καθαρούς διαλύτες. Τα μικρογαλακτώματα αποτελούν μια εναλλακτική λύση για την απομάκρυνση μιας επιβλαβούς στρώσης συνθετικού πολυμερούς στην ζωγραφική επιφάνεια μιας τοιχογραφίας.

Ως μικρογαλάκτωμα ορίζεται "ένα σύστημα νερού, ελαίου και αμφίφιλου, το οποίο αποτελεί ένα ενιαίο οπτικά ισότροπο και θερμοδυναμικά σταθερό υγρό διάλυμα" (Danielsson και Lindman 1981).

Όταν εφαρμόζονται τα μικρογαλακτώματα για τον καθαρισμό ανεπιθύμητων στρωμάτων σε έργα τέχνης, προκαλούν την διόγκωση ή διάλυση και την απομάκρυνση τους (Baglioni et al. 2013).

Όταν η παρουσία τασιενεργών ουσιών είναι πάνω από το όριο της κρίσιμης μικκυλιακής συγκέντρωσης (*Critical Micelle Concentration, CMC*) σε ένα μείγμα δύο μη αναμίξιμων υγρών, κατά τη μηχανική ανάδευση, πραγματοποιείται ο σχηματισμός του γαλακτώματος. Σε αυτήν την περίπτωση τα γαλακτώματα χαρακτηρίζονται από θολή εμφάνιση και με την πάροδο του χρόνου οι δύο μη αναμίξιμες φάσεις τείνουν να διαχωριστούν. Τα γαλακτώματα περιγράφονται με τον όρο λάδι σε νερό ή νερό σε λάδι ανάλογα με το πιο υγρό είναι το μέσο διασποράς (συνεχής φάση) και ποιο είναι το διασκορπισμένο υγρό (Baglioni et al. 2015).

Μία σημαντική διαφορά μεταξύ γαλακτώματος και μικρογαλακτώματος (*microemulsion*) είναι στο μέγεθος των σταγονιδίων. Στα συνήθη γαλακτώματα, η διάμετρος των σταγονιδίων κυμαίνεται από 200 nm έως μερικά μικρά ενώ στα μικρογαλακτώματα τα σταγονίδια είναι μεγέθους 5-150 nm. Δύο σημαντικά χαρακτηριστικά προκύπτουν από το μειωμένο μέγεθος των σταγονιδίων:

1) τα μικρογαλακτώματα είναι οπτικά διαφανή λόγω του μεγέθους των μικκυλίων

2) τα νανοσταγονίδια αναπτύσσουν μεγάλη αντιδραστικότητα που έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της αλληλεπίδρασης των συστημάτων με τα στρώματα που επιδιώκεται να αφαιρεθούν (Baglioni et al. 2015).

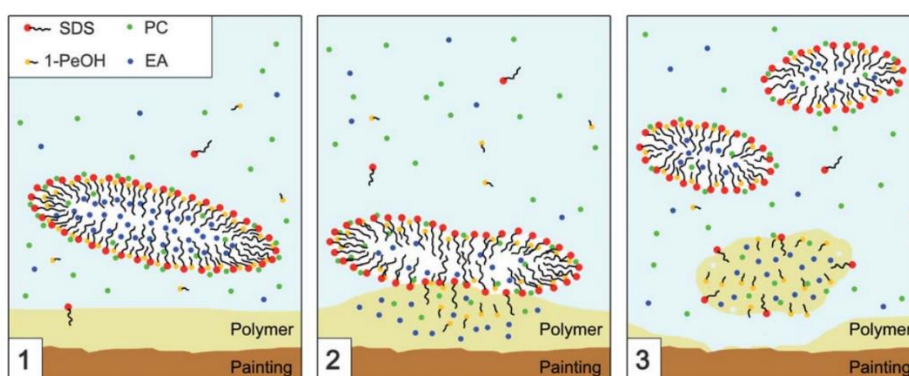
Στα μικρογαλακτώματα, η επιφανειακή τάση στη διεπιφάνεια μεταξύ ελαίου και νερού είναι εξαιρετικά χαμηλή (τείνει προς το 0) λόγω της παρουσίας τασιενεργών ουσιών και συνεπιφανειοδραστικών ουσιών (μικρά μόρια που δρουν συμπληρωματικά της τασιενεργής ουσίας, μειώνοντας περαιτέρω την επιφανειακή τάση). Σε αυτές τις περιπτώσεις, η δημιουργία γαλακτώματος μεταξύ των μη αναμίξιμων φάσεων νερού και ελαίου γίνεται χωρίς μηχανική ανάδευση και ως αποτέλεσμα προκύπτει ένα θερμοδυναμικά σταθερό σύστημα. Επομένως ο σχηματισμός των μικρογαλακτωμάτων είναι μια διαδικασία που εξαρτάται από τη συγκέντρωση των τριών θεμελιωδών συστατικών του συστήματος, δηλαδή των δύο μη αναμίξιμων υγρών και τουλάχιστον ενός τασιενεργού (Holmberg et al. 2002).

Το μικκυλιακό διάλυμα (*micellar solution*), αποτελεί μια διασπορά συσσωματωμένων αμφίφυλων μορίων, δηλαδή τασιενεργές ουσίες που έχουν την ιδιότητα να τροποποιούν την επιφανειακή ενέργεια μεταξύ δύο μη αναμίξιμων φάσεων. Αυτό πραγματοποιείται λόγω της φύσης των αμφίφυλων μορίων που αποτελούνται από μια υδρόφιλη πολική κεφαλή και μια υδρόφοβη μη πολική αλυσίδα άνθρακα, η «ουρά». Η πολική ομάδα αλληλεπιδρά με το νερό και με πολικούς διαλύτες ενώ η μη πολική αλυσίδα αποφεύγει την επαφή με το νερό, ενώνεται με λάδια, λίπη και κεριά (Πούρνου 2014). Ως αποτέλεσμα δημιουργούνται συσσωματώματα που αποκτούν σφαιρικό σχήμα τα οποία ονομάζονται μικκύλια. Τα μικκύλια σχηματίζονται όταν η συγκέντρωση των τασιενεργών ουσιών υπερβαίνει μία οριακή τιμή που ονομάζεται κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση (*Critical Micelle Concentration, CMC*) (Baglioni et al. 2013).

Μια κατηγοριοποίηση των αμφίφυλων μορίων προκύπτει από την φύση του πολικού τμήματος. Για συστήματα με βάση το νερό διακρίνονται οι ανιονικές, κατιονικές και μη ιοντικές τασιενεργές ουσίες. Η αποτελεσματικότητα των τασιενεργών καθορίζεται από 1) την ισορροπία υδρόφιλης/υδρόφοβης ομάδας (*Hydrophilic Lipophilic Balance, HLB*) και 2) την κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση (Rivers and Umney 2003, Πούρνου 2014).

Στην **Εικ. 2.9** παρουσιάζονται σχηματικά τα στάδια αλληλεπίδρασης του νανοδομημένου ρευστού συγκεκριμένα του μικκυλίου με την επιφάνεια πολυμερικού υλικού. Δίνονται τα παρακάτω στάδια:

- 1) τα μικκύλια παρουσιάζονται με την κυκλική δομή μέσα στο υδατικό μέσο και διατηρούν στο εσωτερικό τους την ποσότητα του διαλύτη
- 2) το εσωτερικό του μικκυλίου αλληλεπιδρά με το πολυμερές όμοιας πολικότητας και προκαλεί την διόγκωση του στρώματος. Το πολυμερές απορροφά το μείγμα διαλυτών και προκαλείται η μετέπειτα διόγκωσή του, επομένως το σύστημα καθαρισμού θα πρέπει να περιέχει το βέλτιστο μείγμα διαλυτών για να πραγματοποιηθεί αποτελεσματική απομάκρυνση του επικαλυπτικού
- 3) το διογκωμένο πολυμερές αποσπάται από τη ζωγραφική επιφάνεια και λόγω της προσβολής της οργανικής φάσης, τα μικκύλια αναδιοργανώνουν τη δομή τους και μικραίνουν (Baglioni et al. 2010).



Εικ. 2.9 Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού αλληλεπίδρασης των μικκυλίων και της πολυμερικής επίστρωσης (Baglioni et al. 2010).

2.4.2.4 Περιπτώσιολογικές Μελέτες Αφαίρεσης Επικαλυπτικού με την Χρήση Νανοδομημένων Συστημάτων και Μέθοδοι Αποτίμησης Καθαρισμού

Μία από τις πρώτες εφαρμογές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για την αφαίρεση ακρυλικού επιστρώματος από Paraloid B72, έχει γίνει από τους Bellucci, Cremonesi και Pignagnoli το 1999. Η ακρυλική ρητίνη, είχε εφαρμοστεί ως επέμβαση συντήρησης στις αρχές τις δεκαετίας του 1970 σε έργο ζωγραφικής του 15^{ου} αι. στην Φλωρεντία, με την τεχνική της αυγοτέμπερας. Με τη γήρανση της ρητίνης, οι παράμετροι διαλυτότητάς της μεταβλήθηκαν, με αποτέλεσμα να είναι παρόμοιες με αυτές του υποκείμενου ζωγραφικού στρώματος. Χρησιμοποιώντας οργανικούς διαλύτες, διαπίστωσαν ότι δεν ήταν εφικτό να αφαιρεθεί το επικαλυπτικό αποτελεσματικά χωρίς να επηρεαστεί το ζωγραφικό στρώμα. Η κατάλληλη μέθοδος που επιλέχτηκε ήταν η χρήση ενός ενζύμου σε σύστημα γέλης μεθυλοκυτταρίνης.

Πρόσφατα, έχουν αναπτυχθεί νανοϋλικά για τη συντήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς, με τον P. Baglioni και την ομάδα του, να εισάγει τη χρήση νανοδομημένων υδατικών συστημάτων όπως μικκύλια, μικρογαλακτώματα και υδρογέλες. Εκτεταμένες αναφορές για τα υλικά βρίσκονται στο βιβλίο των P. Baglioni, D. Chelazzi και R. Giorgi «*Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage*» του 2015.

Για την αποτίμηση των καθαρισμών εντοπίζονται μελέτες που χρησιμοποιούν την οπτική μικροσκοπία (ΟΜ), την χρωματομετρία, την Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Φουριέ (FTIR) και την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (*Scanning Electron Microscopy, SEM*) (Domenech-Carbó et al. 2013, Al-Emam et al. 2019). Οι Froysaker et al., σε δημοσίευση του 2013, παρουσίασαν εφαρμογές με τη χρήση της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Ανάκλασης για την αξιολόγηση αφαίρεσης ρύπων από ελαιογραφίες χωρίς επικαλυπτικό βερνίκι.

Το 2014 οι Brajer et al. παρουσίασαν εφαρμογές για την αφαίρεση PB72 με τη χρήση νανοδομημένων διαλυμάτων μέσω εμποτισμού σε χαρτοπολτό και γέλες. Πρόσφατες μελέτες, προκειμένου να ερμηνεύσουν την αποτελεσματικότητα της αφαίρεσης επικαλυπτικών υλικών με τα επιλεγμένα συστήματα, εστιάζουν στη βασική φυσικοχημική διεργασία που πραγματοποιείται κατά την εφαρμογή των καθαριστικών. Η διεργασία αυτή σχετίζεται με την διόγκωση και αποκόλληση της πολυμερικής επίστρωσης από τη ζωγραφική επιφάνεια. Από τις υπό μελέτη εφαρμογές αναφέρουν πως τα μη ιονικά διαλύματα υπήρξαν πιο αποτελεσματικά (Baglioni et al. 2022, Casini et al. 2023). Παρόλ' αυτά, δεν έχει μέχρι στιγμής πραγματοποιηθεί συστηματική έρευνα που να εστιάζει στη μελέτη της επίδρασης των προαναφερθέντων συστημάτων καθαρισμού στη ζωγραφική.

3. Πειραματικό μέρος

3.1 Μέθοδοι και Υλικά

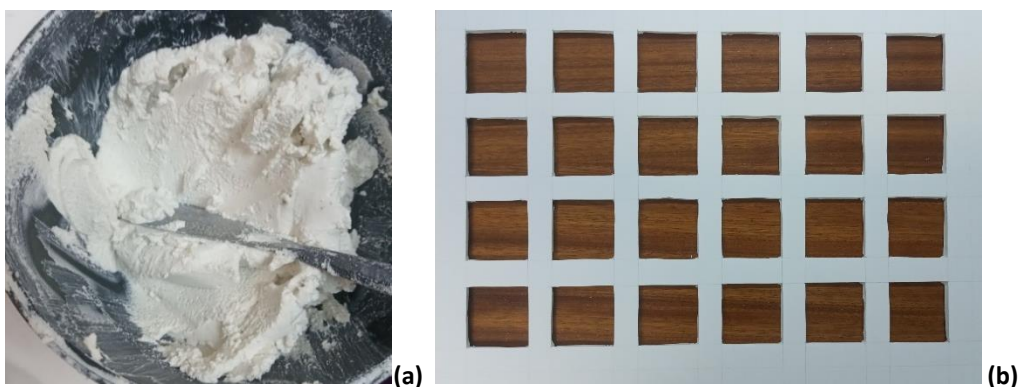
Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την διεξαγωγή του πειραματικού μέρους έχει ως τελικό στόχο την διερεύνηση της αποτελεσματικότητας επιλεγμένων συστημάτων καθαρισμού για την αφαίρεση της ακρυλικής ρητίνης Paraloid B72. Βασικά κριτήρια των δοκιμών καθαρισμού ήταν τόσο η αποτελεσματική αφαίρεση του επικαλυπτικού αλλά και παράλληλα η διατήρηση της ακεραιότητας του ζωγραφικού στρώματος. Για το σκοπό αυτό εφαρμόστηκε μια μεθοδολογία για την αξιόπιστη αποτίμηση των επεμβάσεων. Βασική προϋπόθεση για την επιτυχή αποτίμηση των επεμβάσεων ήταν η εμπειριστατωμένη μελέτη και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των υπό μελέτη υλικών σε όλα τα στάδια της παρασκευής και προετοιμασίας των δοκιμών.

Στις ενότητες που ακολουθούν παρατίθενται λεπτομερώς τα υλικά και οι μέθοδοι της πειραματικής διαδικασίας. Αρχικά, έγινε η παρασκευή των δοκιμών τοιχογραφίας και η εφαρμογή της αυγοτέμπερας. Στη συνέχεια έγινε η πρώτη γήρανση των δοκιμών και μετά την επικάλυψη της ζωγραφικής επιφάνειας με PB72, έγινε η δεύτερη γήρανση. Τέλος, για τις δοκιμές καθαρισμού χρησιμοποιήθηκαν διαλύτες, νανοδομημένα συστήματα και υδρογέλες.

3.1.1 Προετοιμασία των Δοκιμών

Δοκίμια τοιχογραφίας

Για την παρασκευή του κονιάματος χρησιμοποιήθηκε ένα μέρος ασβεστοπολτού και ένα μέρος μαρμαρόσκονης πούδρα με σκοπό να προσομοιάζει το λεπτόκοκκο στρώμα της τοιχοποιίας που φέρει την ζωγραφική. Η αναλογία μαρμαρόσκονης/ασβεστοπολτού προσδίδει την κατάλληλη σύσταση ώστε να υπάρχει καλή συνεκτικότητα και τα δείγματα να μην παραμορφώνονται λόγω συρρίκνωσης κατά την αποβολή νερού προκαλώντας ρωγμές που οδηγούν σε σπάσιμο ή και μικρορωγμές στην επιφάνεια των δειγμάτων με αποτέλεσμα μια αδρή επιφάνεια μη ιδανική για ζωγραφική. Το κονίαμα τοποθετήθηκε με την χρήση μιας σπάτουλας σε καλούπια από μακετόχαρτο διαστάσεων 5 x 5 x 0, 5 cm (πλάτος x ύψος x πάχος), το οποίο βοήθησε στην ομαλή αποβολή του νερού κατά το στέγνωμα και την μορφοποίηση των δοκιμών (Εκ. 3.1). Η λεία επιφάνεια που απλώθηκε το κονίαμα στα καλούπια καλύφθηκε με melinex για την εύκολη αφαίρεση των δειγμάτων μετά το στέγνωμά τους καθώς σε οποιαδήποτε απορροφητική επιφάνεια τα δείγματα μετά το στέγνωμα ήταν δύσκολο να αποσπαστούν ακέραια από το καλούπι.



Εικ.3.1 Προετοιμασία του κονιάματος (α), Καλούπι που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δοκιμών (β).

Η χρωστική που επιλέχτηκε για εφαρμογή, μετά από μια μελέτη πάνω στις ιστορικές χρωστικές ήταν η κίτρινη ώχρα με την τεχνική της αυγοτέμπερας και την χρήση κρόκου αυγού ως συνδετικού μέσου πάνω σε στεγνή επιφάνεια ασβεστοκονιάματος. Εξίσου και σε αυτό το στάδιο οι αναλογίες νερού : κρόκου : χρωστικής όπως και η σειρά ανάμειξής τους και ο τρόπος εφαρμογής του χρώματος υπήρξαν σημαντικοί παράγοντες ως προς το αποτέλεσμα. Για την επιλογή των κατάλληλων αναλογιών νερού : κρόκου : χρωστικής έγιναν δοκιμές με διαφορετικές περιεκτικότητες με βάση βιβλιογραφικές αναφορές ως προς τις τεχνικές της αυγοτέμπερας, όπως παρουσιάζονται στον **Πίν. 3.1**. Για την επιλογή της κατάλληλης ποσότητας υλικών με την τεχνική της αυγοτέμπερας, προηγήθηκαν εργαστηριακές δοκιμές. Ταυτόχρονα, διερευνήθηκε η καλυπτική ικανότητα του χρώματος εφαρμόζοντας διαδοχικές στρώσεις. Στις περιπτώσεις που υπήρξε περίσσεια κρόκου παρατηρήθηκε η λιπαρότητα του μείγματος κατά την πρώτη στρώση με αποτέλεσμα στην τρίτη στρώση να δημιουργείται μια επιφάνεια από παχύρρευστο μείγμα, μεγαλύτερου πάχους. Αντίθετα η περίσσεια χρωστικής εκτός από έλλειψη συνοχής με το συνδετικό μέσο, όσο αφορά το οπτικό αποτέλεσμα εμφάνιζε μια θαμπή όψη. Η επιπλέον προσθήκη του υδατικού φορέα στην περίπτωση της περιπτώσεως κρόκου αποτελεί μία από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν και ο σκοπός ήταν να μειωθεί η λιπαρότητα και παράλληλα να αυξηθεί η ρευστότητα του μείγματος. (Thompson, 1997). Σύμφωνα με τον **Πίν. 3.1**, οι δοκιμές έγιναν με βάση τις αναλογίες και δημιουργώντας δύο μείγματα, Α. κρόκου/ H_2O και Β. H_2O /Ωχρας δηλαδή μιας πάστας χρώματος. Έτσι βρίσκονται τα δύο μείγματα στην ίδια φάση, με αποτέλεσμα την καλύτερη ομοιογενοποίηση της αυγοτέμπερας. Μετά την διαδικασία ανάμιξης της πάστας χρώματος με το αυγό, απλώθηκαν πινελιές σε λεία γυάλινη επιφάνεια και αφότου στέγνωσε με ένα ξυλάκι ασκήθηκε τριβή στην επιφάνεια. Όταν αφαιρούνταν σαν κρούστα υποδείκνυε την επαρκή ποσότητα αυγού ενώ όταν τριβόταν χρειαζόταν επιπλέον ποσότητα. Με βάση την χρωστική που επιλέχτηκε δηλαδή τις ιδιότητές της, όπως η καλυπτική της ικανότητα και η διαφάνεια, η αναλογία χρωστικής αυγού που επιλέχθηκε ήταν 1:1 (Τσίλαγα, 2011). Ικανοποιητικό αποτέλεσμα έδωσε η δοκιμή No.2 η οποία και επιλέχτηκε. Η χρωστική λειοτριβήθηκε σε πορσελάνινο γουδί και αφού προστέθηκε το νερό προετοιμάστηκε η πάστα με ανάδευση. Σε τελευταίο στάδιο προστέθηκε ο κρόκος αυγού με νερό σε αναλογία 1:2. Το χρώμα απλώθηκε στην επιφάνεια των δοκιμών με τη χρήση ενός μαλακού συνθετικού πινέλου (**Εικ.3.2**).

Πίν. 3.1. Δοκιμές μειγμάτων αυγοτέμπερας.

1	2	3	4
A. 1:1 H ₂ O/Κρόκος	A. 1:2 H ₂ O/Κρόκος	A. 1:2 H ₂ O/Κρόκος	A. 1:2 H ₂ O/Κρόκος
B. 1:1 H ₂ O/Όχρα	B. 1:1 H ₂ O/Όχρα	B. 1:1 H ₂ O/Όχρα	B. 1:1 H ₂ O/Όχρα
A / B 2:1	A / B 2:1	A / B 1:1	A / B 1,5:1



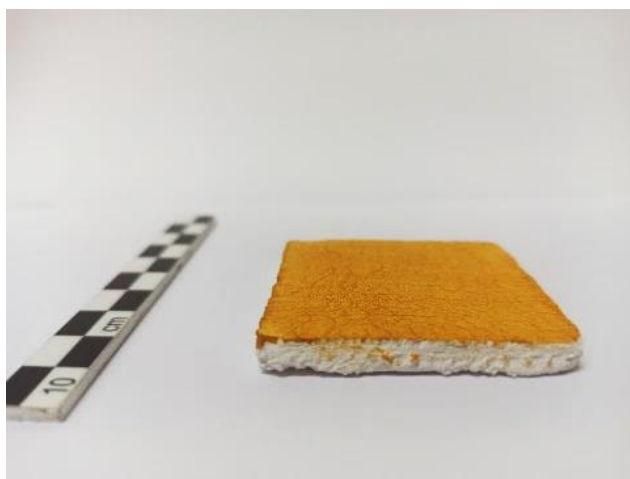
Εικ. 3.2 Εφαρμογή του ζωγραφικού στρώματος με την χρήση πινέλου.

Το χρώμα εφαρμόστηκε σε τρεις στρώσεις σε 20 δείγματα από ασβεστοκονίαμα. Για την εφαρμογή των επάλληλων στρωμάτων προηγούνταν μερικό στέγνωμα του προηγούμενου. Επιπλέον, προετοιμάστηκαν 6 δοκίμια στα οποία διατηρήθηκαν οι στρώσεις ξεχωριστά όπως φαίνεται στην **Εικ. 3.3**, με σκοπό να διερευνηθούν οι αλλαγές των οπτικών ιδιοτήτων του ζωγραφικού στρώματος (καλυπτική ικανότητα, στιλπνότητα, χρωματικότητα, μικρομορφολογία, κ.α.). Στην **Εικ. 3.4** αποτυπώνεται η πλάγια όψη του δοκιμίου, μετά την εφαρμογή του ζωγραφικού στρώματος.

Επιπλέον, σε δοκίμια από ασβεστοκονίαμα καλύφθηκε η μισή επιφάνειά τους με τρία περάσματα χρώματος (**Εικ. 3.5**), με σκοπό να παρατηρηθούν οι πιθανές διαφοροποιήσεις στα μορφολογικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας του ζωγραφικού στρώματος συγκριτικά με την επιφάνεια του κονιάματος στα διαφορετικά στάδια, δηλαδή όσο τα δοκίμια είναι φρέσκα, στεγνά και μετά την γήρανση.



Εικ. 3.3 Δοκίμια αναφοράς με τα ζωγραφικά στρώματα ξεχωριστά.

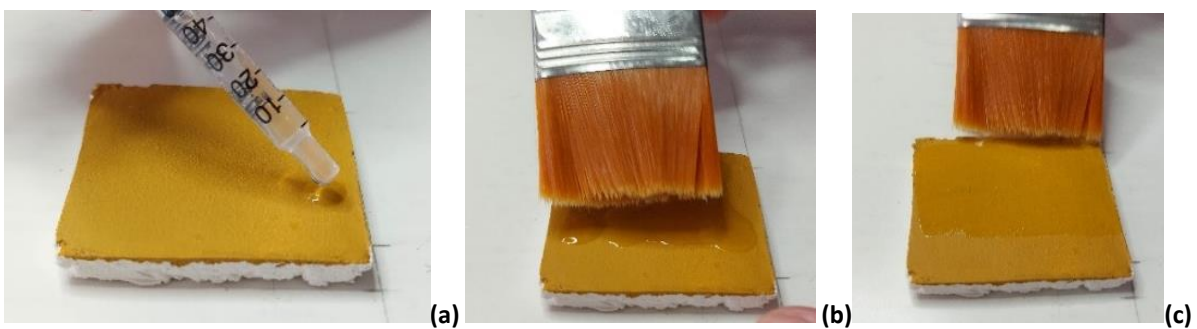


Εικ. 3.4 Πλάγια όψη του δοκιμίου, διακρίνεται το πάχος του.



Εικ.3.5 Δοκίμια με τρεις στρώσεις χρώματος στην μισή επιφάνεια του δοκιμίου.

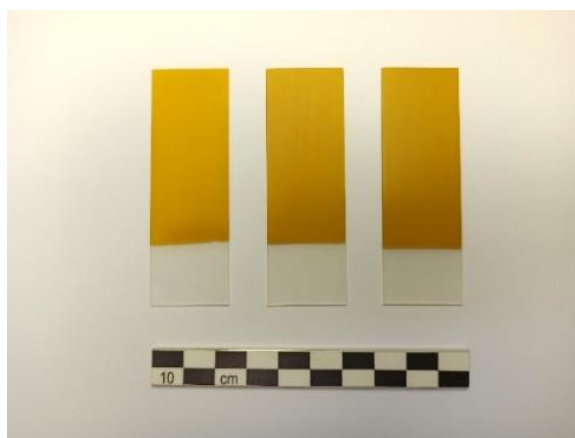
Το τελικό στάδιο της προετοιμασίας των δοκιμίων για τις επεμβάσεις καθαρισμού αποτελεί η εφαρμογή του επικαλυπτικού στην ζωγραφική επιφάνεια. Η εφαρμογή του γίνεται μετά την πρώτη φάση γήρανσης όπου έχει πραγματοποιηθεί η γήρανση του ζωγραφικού στρώματος και κονιάματος. Τα δοκίμια τοιχογραφίας τοποθετήθηκαν για την πρώτη φάση γήρανσης εφόσον είχε ολοκληρωθεί η επίστρωση του ζωγραφικού στρώματος και οι σταδιακές μετρήσεις μετά από 5 μήνες, όπου στο διάστημα αυτό υπήρξαν αποθηκευμένα σε σκοτεινό περιβάλλον. Μετά την κάλυψη του ζωγραφικού στρώματος με το πολυμερικό στρώμα Paraloid B72 5% σε ακετόνη, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στο θάλαμο γήρανσης με σκοπό την γήρανση του επικαλυπτικού. Η επιλογή της διαδικασίας δύο φάσεων γήρανσης έγινε με σκοπό να προσομοιάζει τις συνθήκες σε μια πραγματική τοιχογραφία. Σε αυτήν την περίπτωση πρώτα έχει δημιουργηθεί το έργο από τον καλλιτέχνη, σε δεύτερο στάδιο, με την πάροδο του χρόνου, πραγματοποιούνται οι επεμβάσεις συντήρησης και αποκατάστασης με την τοποθέτηση ενός επικαλυπτικού και σε τρίτο στάδιο μετά το πέρασμα κάποιων χρόνων πραγματοποιούνται επεμβάσεις συντήρησης με σκοπό την αφαίρεση του επικαλυπτικού. Η εφαρμογή του επικαλυπτικού στην επιφάνεια των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με μια σύριγγα με σκοπό να τοποθετηθεί μετρήσιμη ποσότητα του επικαλυπτικού, συγκεκριμένα τοποθετήθηκαν 0,5ml με τον τρόπο που παρουσιάζεται στην **Εικ. 3.6**. Μια περιοχή του δοκιμίου πλάτους 1cm αφέθηκε ακάλυπτη ώστε να αποτελέσει περιοχή αναφοράς, με σκοπό να γίνει σε μετέπειτα στάδιο η αξιολόγηση των καθαρισμών. Η επιλογή των διαστάσεων της περιοχής αυτής προκύπτει από τις διαστάσεις των οργάνων μέτρησης, δηλαδή του ανοίγματος του χρωματόμετρου από το οποίο λαμβάνει μέτρηση που αποτελείται από οπή διαμέτρου 0,8 cm όπως και του στιλπνόμετρου που λαμβάνει μετρήσεις κατά μήκος του δοκιμίου σε πλάτος 1cm και μήκος 5 cm.



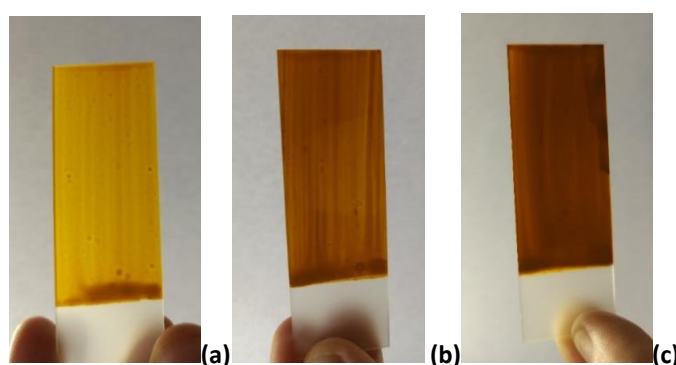
Εικ.3.6 Στάδια εφαρμογής του επικαλυπτικού με τη χρήση σύριγγας (a) και μαλακού πινέλου (b),(c).

Δοκίμια σε αντικειμενοφόρες πλάκες

Δοκίμια με χρώμα που εφαρμόστηκε σε αντικειμενοφόρες πλάκες, παρασκευάστηκαν με σκοπό την παρατήρηση ιδιοτήτων όπως η ομοιογενοποίηση της αυγοτέμπερας (μέσα από την φωτογράφιση με διερχόμενο φωτισμό **Εικ. 3.8**), το πάχος του χρωματικού στρώματος, την καλυπτική ικανότητα μετά από τρεις στρώσεις και τη λήψη φασμάτων FTIR χωρίς την παρέμβαση του ασβεστιτικού υποστρώματος (**Εικ.3.7**).



Εικ. 3.7 Φωτογράφιση με διάχυτο φωτισμό, δοκίμια χρώματος σε αντικειμενοφόρες πλάκες με εφαρμογή μίας, δύο και τριών στρώσεων.



Εικ. 3.8 Φωτογράφιση με διερχόμενο φωτισμό, δοκίμια χρώματος σε αντικειμενοφόρες πλάκες μίας στρώσης (a), δύο στρώσεων (b) και τριών στρώσεων (c).

Τα επικαλυπτικό υλικό που επιλέχτηκε είναι η ακρυλική ρητίνη Paraloid B72. Σε αντικειμενοφόρες πλάκες τοποθετήθηκε ποσότητα από το διάλυμα Paraloid B72 5% σε ακετόνη με την χρήση μιας σύριγγας ώστε η ποσότητα που τοποθετείται να είναι μετρήσιμη, συγκεκριμένα τοποθετήθηκαν 0,7ml. Τα δείγματα αυτά παρασκευάστηκαν με σκοπό να γίνουν μετρήσεις FTIR, και να ληφθούν φάσματα χωρίς την επίδραση του ζωγραφικού στρώματος και ασβεστιτικού υποστρώματος (**Εικ. 3.9**).

Επίσης πραγματοποιείται η παρατήρηση ιδιοτήτων τους όπως διαφοροποιήσεις πριν και μετά το στέγνωμα, η ελαστικότητα/σκληρότητα κατά το στέγνωμα, οι οπτικές ιδιότητες όπως επίσης και ο χρόνος δημιουργίας του φιλμ. Τέλος, σημαντική παρατήρηση αποτελεί η κατανομή του επικαλυπτικού πάνω σε μία επιφάνεια, δηλαδή η συσσώρευσή του σε συγκεκριμένα σημεία κι η διερεύνηση των περιοχών ανισοκατανομής μέσω της λήψης φασμάτων FTIR.



Εικ. 3.9 Δείγματα επικαλυπτικού σε αντικειμενοφόρες πλάκες.

3.1.2 Τεχνητή Γήρανση

Ο θάλαμος γήρανσης που χρησιμοποιήθηκε είναι ATLAS SC 340, Solar Simulator. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν πάνω σε μεταλλική σχάρα **Εικ. 3.10**. Οι συνθήκες τεχνητής γήρανσης ρυθμίστηκαν με εναλλαγές θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας ανά 12 ώρες με θερμοκρασία στους 70° C και σχετική υγρασία 10% RH και στους 20° C και RH 50% αντίστοιχα (Brajer, et al. 2014). Το πείραμα έγινε σε αεριζόμενο περιβάλλον και σε σκοτεινές συνθήκες. Πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι τεχνητής γήρανσης, πριν και μετά την επικάλυψη των δοκιμίων με το PB72.



Εικ.3.10 Εξωτερικό του θαλάμου (a), Εσωτερικό του θαλάμου γήρανσης, τοποθέτηση των δοκιμίων (b).

3.1.3 Επεμβάσεις Καθαρισμού

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται οι μέθοδοι καθαρισμού και τα καθαριστικά που μελετήθηκαν με στόχο την αφαίρεση γηρασμένου Paraloid B72. Σκοπός αποτελεί η σύγκριση διαφορετικών τεχνικών και υλικών, χρησιμοποιώντας προκαθορισμένα κριτήρια για την αποτίμηση των καθαρισμών. Έγινε η σύγκριση της δραστηριότητας των καθαριστικών σε μη γηρασμένα και γηρασμένα δοκίμια ώστε να παρατηρηθεί η πιθανή μεταβολή της διαλυτότητας τόσο του επικαλυπτικού που αποτελεί βασικό σημείο της μελέτης, όσο και του ζωγραφικού στρώματος.

Η αποτίμηση του καθαρισμού και η διερεύνηση των διαφοροποιήσεων κατά την αφαίρεση του επικαλυπτικού έγινε με βάση τη Μακροσκοπική Παρατήρηση, την Οπτική Μικροσκοπία (ΟΜ), την Χρωματομετρία, τις μετρήσεις Στιλπνότητας και την λήψη φασμάτων FTIR από τις καθαρισμένες περιοχές.

Το υποκεφάλαιο δομείται με βάση τη σειρά των επεμβάσεων καθαρισμού που πραγματοποιήθηκαν. Αρχικά δοκιμάστηκαν διαλύτες και μείγματα διαλυτών. Στη συνέχεια έγιναν δοκιμές με νανοδομημένα διαλύματα τα οποία δοκιμάστηκαν ως προς το αποτέλεσμα της αφαίρεσης γηρασμένου επικαλυπτικού. Τέλος, δοκιμάστηκαν τα νανοδομημένα διαλύματα μέσω του εμποτισμού τους σε πολυμερικό δίκτυο γέλης.

Επομένως, στο πειραματικό μέρος των επεμβάσεων καθαρισμού οι εφαρμογές που πραγματοποιήθηκαν μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση:

- Το καθαριστικό
- Την μέθοδο εφαρμογής
- Το είδος υδρογέλης
- Την επιφάνεια που εφαρμόζεται κάθε φορά, δηλαδή γηρασμένη ή μη γηρασμένη και σε επιφάνεια επικαλυπτικού αντίστοιχα.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε βασίζεται στην εφαρμογή των καθαριστικών με την μορφή spot test σε όλα τα επιλεγμένα δοκίμια. Η περιοχή των spot tests είναι η ίδια με βάση τις περιοχές της φωτογραφικής τεκμηρίωσης μακροσκοπικά και μέσω της οπτικής μικροσκοπίας, των μετρήσεων χρώματος, στιλπνότητας και FTIR. Επομένως, με σκοπό την λήψη αντιπροσωπευτικών αποτελεσμάτων πριν και μετά τον καθαρισμό και λαμβάνοντας υπόψιν την πιθανή διαφοροποίηση στην επιφάνεια των διαφορετικών δοκιμών, οι επεμβάσεις καθαρισμού πραγματοποιήθηκαν στις ίδιες περιοχές που λήφθηκαν μετρήσεις σε όλα τα στάδια του πειράματος.

Σε τελικό στάδιο, πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή των πιο αποτελεσματικών επεμβάσεων καθαρισμού σε όλη την επιφάνεια επιλεγμένων δοκιμών. Η αποτίμηση για την αποτελεσματικότητα του καθαρισμού πραγματοποιήθηκε με βάση:

- Την αποτελεσματικότητα του καθαριστικού συστήματος στην αφαίρεση του επικαλυπτικού και την παρουσία υπολειμμάτων επικαλυπτικού μετά τον καθαρισμό
- Τυχόν αλλοιώσεις στη μορφολογία της ζωγραφικής επιφάνειας
- Την ακεραιότητα του ζωγραφικού στρώματος και τυχόν αφαίρεση χρώματος κατά τον καθαρισμό
- Την χρωματική διαφορά ΔE^*
- Την αλλαγή στη στιλπνότητα
- Την ευκολία στη χρήση

3.1.3.1 Επεμβάσεις Καθαρισμού με Διαλύτες

Οι διαλύτες και τα μείγματα διαλυτών τοποθετήθηκαν στο τριγωνικό διάγραμμα Teas πριν την επιλογή τους με σκοπό να προσδιοριστεί η διαλυτότητα τους. Χρησιμοποιήθηκαν κοινοί διαλύτες και ένας πράσινος διαλύτης δηλαδή μη τοξικός προς το περιβάλλον και τον χρήστη.

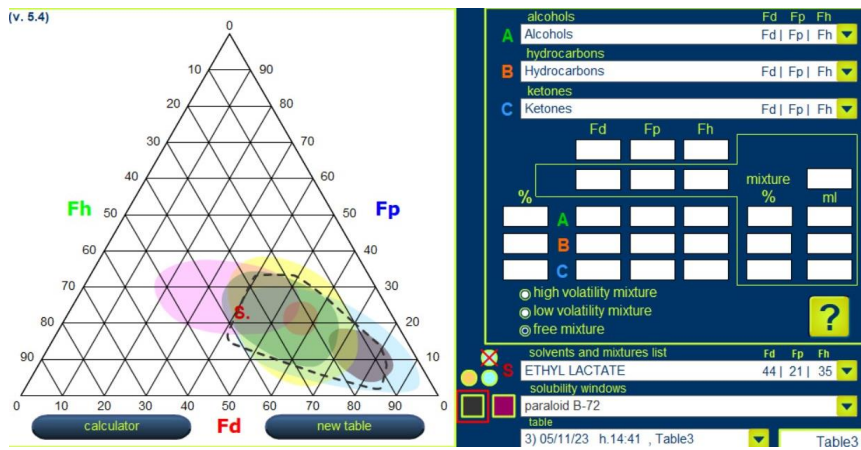
Οι τεχνικές εφαρμογής των διαλυτών στην επιφάνεια των δοκιμών έγιναν στην μία περίπτωση χρησιμοποιώντας μπατονέτα και αριθμώντας τα περάσματα που χρειάστηκαν για την αφαίρεση του επικαλυπτικού ή του ζωγραφικού στρώματος. Στην δεύτερη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε ύφασμα Evolon®CR (Freudenberg Performance Materials – Deffner&Johann) (βλ. **Εικ. 3.11**), το οποίο αποτελείται από μικροΐνες, 70% πολυεστέρα και 30% πολυαμίδιο (Kampasakali et al. 2021). Το ύφασμα εφαρμόστηκε με την μορφή κομπρέσας.



Εικ.3.11 Μικροφωτογραφία x50 από το Evolon®CR.

- Γαλακτικός αιθυλεστέρας (Ethyl Lactate)

Αποτελεί διαλύτης μη τοξικός προς το περιβάλλον και τον χρήστη και παράγεται μέσω της αντίδρασης εστεροποίησης αιθανόλης και γαλακτικού οξέος (Pereira et al. 2011). Η **Εικ. 3.12** είναι από το λογισμικό TriSoln και διακρίνεται η περιοχή που διαλύει ο γαλακτικός αιθυλεστέρας, ο οποίος περιλαμβάνει και την περιοχή του PB72 (Vinçotte et al. 2019).

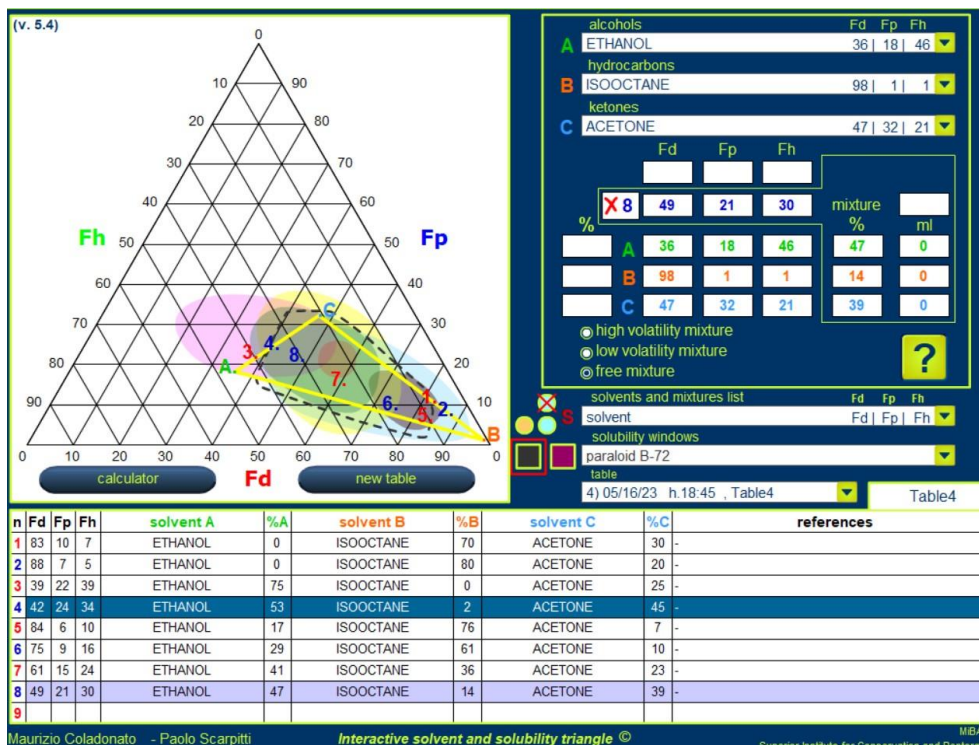


Εικ. 3.12 Περιοχή διαλυτότητας του EL, στιγμιότυπο από το λογισμικό TriSoln.

- Μείγματα Ακετόνης/Αιθανόλης/Shellsol[®]T

Η ακετόνη είναι η πιο πολική από τους άλλους δύο διαλύτες με χημικό τύπο CH_3COCH_3 , η αιθανόλη είναι μεσαίας πολικότητας, έχει χημικό τύπο $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Το Shellsol[®]T αποτελεί μείγμα υδρογονανθράκων και είναι χαμηλότερης πολικότητας.

Στο τρίγωνο διαλυτότητας του λογισμικού TriSoln της Εικ. 3.13, δοκιμάστηκαν διαφορετικές αναλογίες χρησιμοποιώντας ακετόνη, αιθανόλη και ισοοκτάνιο (το οποίο είναι παρόμοιας πολικότητας με το Shellsol T και οφείλεται στις αλυσίδες υδρογονανθράκων που περιέχουν).



Εικ. 3.13 Περιοχές διαλυτότητας των επιλεγμένων μειγμάτων συγκριτικά με την περιοχή διαλυτότητας του Paraloid B72, στιγμιότυπο από το λογισμικό TriSoln.

- Νερό

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με το νερό, το οποίο βρίσκεται στην κορυφή της σειράς πολικότητας ως πιο πολικός διαλύτης. Με τις δοκιμές έγινε εφικτή η παρατήρηση της επιφανειακής τάσης του νερού στην γηρασμένη και μη γηρασμένη ζωγραφική επιφάνεια. Επίσης παρατηρήθηκε η πιθανή διαφοροποίηση στη δραστικότητα του νερού στο ζωγραφικό στρώμα, καθώς είτε είναι γηρασμένο ή μη το συνδεδετικό μέσο αποτελεί υδατοδιαλυτό.

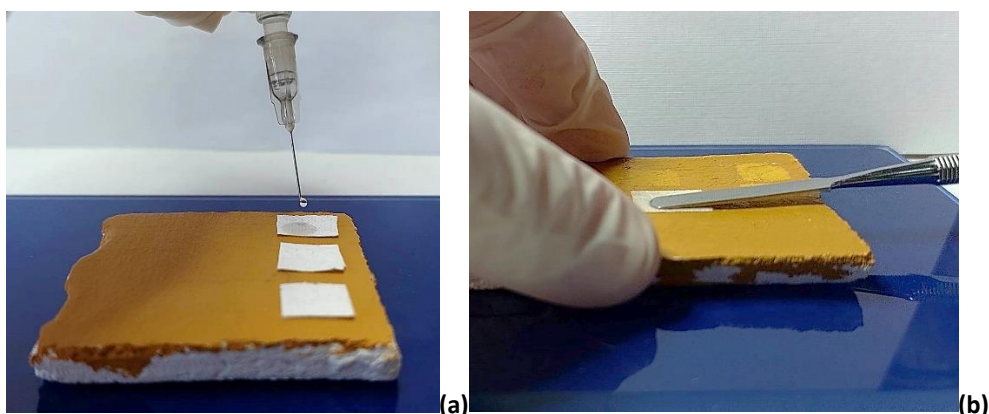
Τα τελικά μείγματα διαλυτών που επιλέχτηκαν παρουσιάζονται στον Πίν. 3.2. Οι διαλύτες εφαρμόστηκαν με μπατονέτα από βαμβάκι και με τεμάχιο Evolon®CR.

Οι δοκιμές επαναλήφθηκαν με τον ίδιο τρόπο σε γηρασμένο και μη γηρασμένο στρώμα επικαλυπτικού και αντίστοιχα σε περιοχή αυγοτέμπερας μη επικαλυμμένη με Paraloid B72. Στην Εικ. 3.14 αποτυπώνεται η διαδικασία εφαρμογής.

Πίν. 3.2 Επεμβάσεις καθαρισμού με διαλύτες και μείγματα διαλυτών.

Δοκιμή	Καθαριστικό
1	Eth/Sh/Ac 10/80/10
2	Eth/Sh/Ac 20/60/20
3	Sh/Ac 70/30
4	Eth/Ac 50/50
5	EL
6	Eth/Sh/Ac 30/40/30
7	Ac
8	Νερό

Eth: Αιθανόλη, Sh: Shellsol T, Ac: Ακετόνη, EL: Ethyl Lactate



Εικ. 3.14 Εμβαπτισμός των διαλυτών μέσω της σύριγγας (α), Άσκηση πίεσης με μία μεταλλική σπάτουλα ώστε να υπάρξει καλύτερη εφαρμογή του υφάσματος στην επιφάνεια του δοκιμίου (β).

3.1.3.2 Επεμβάσεις Καθαρισμού με Υδρογέλες και Νανοδομημένα Συστήματα

Νανοδομημένα διαλύματα

- Nanostore Cleaning® Polar Coating S / Polar Coating B/ Polar Coating G/ Apolar Coating

Τα διαφορετικά νανοδομημένα υγρά S, B και G, έχουν ως συνεχή φάση το νερό. Στην πρώτη περίπτωση, το νανοδομημένο υγρό Polar Coating S περιέχει ανιονικό τασιενεργό θειικό δωδεκύλιο νάτριο (SDS), που σημαίνει ότι είναι αρνητικά φορτισμένη πολική ομάδα που είναι ικανή να κρατήσει σε αιώρημα λιπαρούς ρύπους. Περιέχει επίσης μείγμα διαλυτών 1-πεντανόλης, οξικού αιθυλεστέρα και ανθρακικού προπυλενίου (Baglioni et al. 2010, Segel et al. 2020). Το Polar Coating B περιέχει αιθοξυλική αλκοόλη η οποία είναι μια μη ιονική επιφανειοδραστική ουσία (που σημαίνει ότι δεν ιονίζεται στο νερό) και μείγμα διαλυτών από μεθυλαιθυλοκετόνη (MEK) και 2-βουτανόλη. Το Polar Coating G αποτελείται από αιθοξυλική αλκοόλη (μη ιονική επιφανειοδραστική ουσία) και μείγμα μεθυλαιθυλοκετόνης (MEK), 2-βουτανόλης, οξικού αιθυλεστέρα και ανθρακικού προπυλενίου. Το Apolar είναι μικρογαλάκτωμα λάδι σε νερό που περιέχει ανιονικό τασιενεργό θειικό δωδεκύλιο νάτριο (SDS), ένα μείγμα 1-πεντανόλης (1-PeOH) και ποσότητα ξυλλίου. Με βάση τα ευρήματα της βιβλιογραφικής έρευνας, το συγκεκριμένο νανοδομημένο σύστημα είναι αποτελεσματικό για την αφαίρεση ακρυλικών πολυμερικών επιστρώσεων Paraloid B72 (Baglioni et al. 2010).⁴

Κρίθηκε απαραίτητο να προηγηθούν δοκιμές με τα νανοδομημένα διαλύματα χωρίς την υδρογέλη. Επομένως, έγιναν εφαρμογές με κάθε διάλυμα ξεχωριστά. Τα διαλύματα εφαρμόστηκαν εμποτίζοντας τεμάχιο από Enoion®CR με την μορφή κομπρέσας, με τον ίδιο τρόπο που εφαρμόστηκαν και οι οργανικοί διαλύτες, χρησιμοποιώντας ποσότητα 1 ml και διερευνώντας τον χρόνο επαφής τους στη ζωγραφική επιφάνεια.

Υδρογέλες

- Nanostore Gel® Peggy 5

Αποτελείται από πολυμερικό δίκτυο πολύ-βινυλικής αλκοόλης με αποτέλεσμα να προσδίδει στη γέλη ευκαμψία και ελαστικότητα. Η καλή επαφή και σταθερότητα πάνω στην επιφάνεια εξαρτάται από την ποσότητα υγρού που διατηρεί στο δίκτυό της η υδρογέλη (Segel et al. 2020) (**Εικ. 3.16 (b)**).⁴

⁴ Οι πληροφορίες αντλήθηκαν από <https://www.csgi.unifi.it/products/products.html>. [Πρόσβαση 10 Ιουνίου 2023].

- Nanostore Gel® Medium Water Retention – MWR

Διαφανής χημική υδρογέλη η οποία έχει ως βάση ένα ημι-διεσδυτικό δίκτυο πολυμεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα και πολυβινυλοπυρρολιδόνης (pHEMA/PVP). Χαρακτηρίζεται από μεγάλη δυνατότητα διατήρησης νανοδομημένων συστημάτων και νερού στο πολυμερικό της δίκτυο. Εφαρμόζεται σε υποστρώματα που παρουσιάζουν ευαισθησία στο νερό (**Εικ. 3.16 (a)**).⁵

Οι υδρογέλες, πριν τον εμβαπτισμό τους στα νανοδομημένα συστήματα καθαρισμού αποθηκεύτηκαν σε δοχείο με απιονισμένο νερό για 24 ώρες, πριν από την πρώτη χρήση. Ο εμβαπτισμός στο κάθε νανοδομημένο διάλυμα έγινε για τουλάχιστον 12 ώρες πριν από την εφαρμογή τους, μέσα σε καθαρά γυάλινα βάζα, ώστε να αντικατασταθεί η ποσότητα του νερού που περιέχεται στη γέλη με τα καθαριστικά συστήματα (Baglioni et al. 2019) (**Εικ. 3.15**). Η εμποτισμένη υδρογέλη τοποθετήθηκε σε μια απορροφητική επιφάνεια για την αφαίρεση περιττών υγρών (**Εικ. 3.17**). Το σωστό στέγνωμα της γέλης αποτελεί σημαντική διαδικασία ώστε να είναι ελεγχόμενη η ποσότητα διαλύματος στην ζωγραφική επιφάνεια (Buemi et al. 2020). Με μία λαβίδα η γέλη τοποθετήθηκε στην επιφάνεια και καλύφτηκε με ένα κομμάτι melinex για την επιβράδυνση της εξάτμισης των υγρών διαλυμάτων (Baglioni et al. 2010). Με σκοπό την επαρκή επαφή της γέλης με το μικροανάγλυφο της επιφάνειας του δοκιμίου, εφαρμόστηκε ελαφριά πίεση με σπάτουλα και τοποθετήθηκε βάρος με τη χρήση γυάλινης πλάκας.



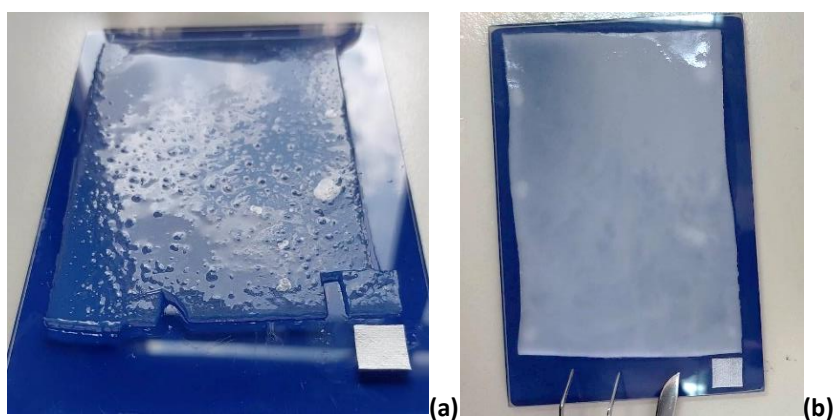
Εικ. 3.15 Απεικόνιση της αποθήκευσης των υδρογελών κατά τον εμποτισμό τους στα νανοδομημένα υδατικά συστήματα Nanostore Cleaning®: Polar Coating S, Polar Coating B, Polar Coating G και Apolar.

Σημαντικά κριτήρια της μεθοδολογίας των επεμβάσεων καθαρισμού αποτέλεσαν τα παρακάτω:

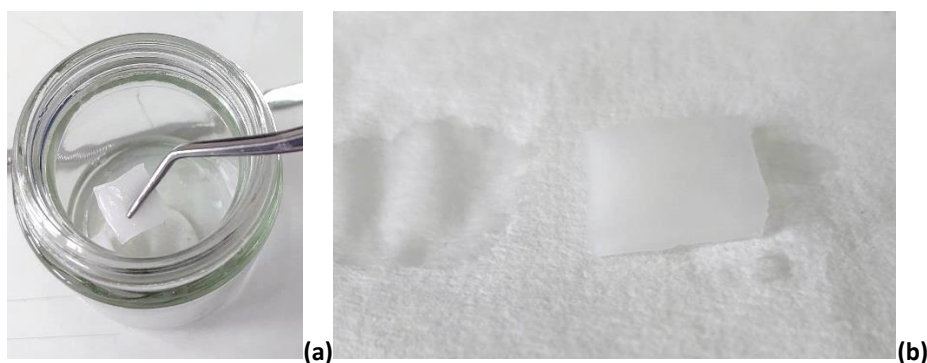
- Ο τρόπος εφαρμογής της γέλης πάνω στην επιφάνεια
- Ο χρόνος που θα παραμείνει στην επιφάνεια
- Ο τρόπος αφαίρεσης και καθαρισμού των υπολειμμάτων του PB72

⁵ Οι πληροφορίες αντλήθηκαν από <https://www.csgi.unifi.it/products/products.html>. [Πρόσβαση 10 Ιουνίου 2023].

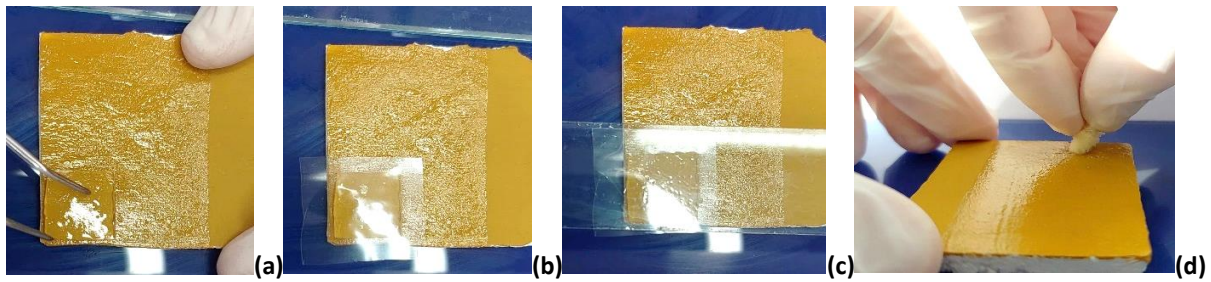
Με σκοπό τη διερεύνηση της αποτελεσματικότητας των καθαριστικών συστημάτων γέλης / νανοδομημένων διαλυμάτων έγιναν προκαταρκτικές δοκιμές ώστε να τεθούν οι χρόνοι παραμονής τους στην υπό επέμβαση επιφάνεια. Με βάση του βιβλιογραφία, προτείνεται να πραγματοποιείται ο άμεσος καθαρισμός της επιφάνειας ώστε να μην παραμείνουν στην ζωγραφική επιφάνεια υπολείμματα από το επικαλυπτικό καθώς η επαφή με τη γέλη είναι πιθανό να προκαλέσει διόγκωση και μαλάκωμα του επικαλυπτικού. Αυτό επιτυγχάνεται με την σταδιακή αφαίρεση της γέλης και ταυτόχρονα τον καθαρισμό της επιφάνειας που αρχίζει να είναι εκτεθειμένη (Ehab AL-Emam et al. 2019). Μετά την αφαίρεση της γέλης πραγματοποιήθηκαν διαφορετικές τεχνικές για τη μηχανική αφαίρεση του επικαλυπτικού που παρέμενε ως διογκωμένο υπόλειμμα πάνω στη ζωγραφική επιφάνεια. Μετά από προκαταρκτικές δοκιμές επιλέχθηκε η χρήση στεγνού φυσικού σπόγγου (Εικ. 3.18).



Εικ. 3.16 Οι δύο γέλες κατά την διαδικασία κοπής τεμαχίων σε διαστάσεις ανάλογες με τις περιοχές καθαρισμού, MWR (a), Peggy 5 (b).



Εικ. 3.17 Εμβαπτισμός της γέλης σε νανοδομημένο διάλυμα και αποθήκευση (a), τοποθέτηση επάνω σε απορροφητικό χαρτί πριν από τη χρήση (b).



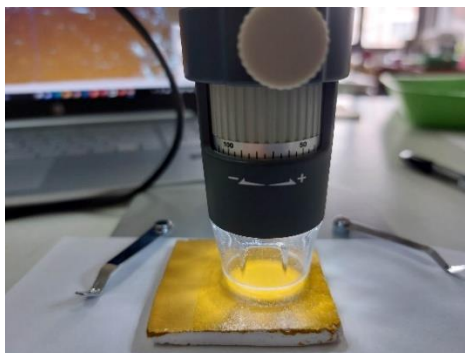
Εικ. 3.18 Στάδια καθαρισμού με τη χρήση γέλης. Τοποθέτηση της γέλης (a), Κάλυψη με melinex (b), Εφαρμογή θάρους (c), Μηχανικός καθαρισμός για την αφαίρεση των υπολειμμάτων επικαλυπτικού (d).

3.2 Φυσικοχημική Εξέταση Δοκιμίων

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζεται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε με την χρήση αναλυτικών και μη καταστρεπτικών τεχνικών για την μελέτη των πιθανών αλλοιώσεων στα δοκίμια κατά την πορεία του πειράματος. Συγκεκριμένα, σε κάθε στάδιο προηγήθηκε η μακροσκοπική παρατήρηση και τεκμηρίωση και η οπτική μικροσκοπία, για τον εντοπισμό πιθανών μορφολογικών αλλοιώσεων. Ακολούθησαν οι μετρήσεις χρώματος για τον αριθμητικό προσδιορισμό των πιθανών χρωματικών αλλαγών και οι μετρήσεις στυλνότητας. Τέλος, εφαρμόστηκε συνδυαστικά η Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Φουριέ, μέσω της λήψης και ερμηνείας των φασμάτων, για τον εντοπισμό πιθανών διαφοροποιήσεων στην μοριακή δομή των υλικών της ζωγραφικής όπως και του επικαλυπτικού.

3.2.1 Οπτική Μικροσκοπία (ΟΜ)

Σε όλα τα στάδια των δοκιμών στα οποία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκε όργανο οπτικής μικροσκοπίας για την τεκμηρίωση των ίδιων περιοχών και τον εντοπισμό διαφοροποιήσεων όσον αφορά την μορφολογία της επιφάνειας που προκύπτει μετά από μεγέθυνση x50, x100 και x200. Χρησιμοποιήθηκε το ψηφιακό μικροσκόπιο Celestron Micro Direct 1080 HD μέσα από το οποίο λήφθηκαν φωτογραφίες με το λογισμικό Portable Capture HD (**Εικ.3.19**).

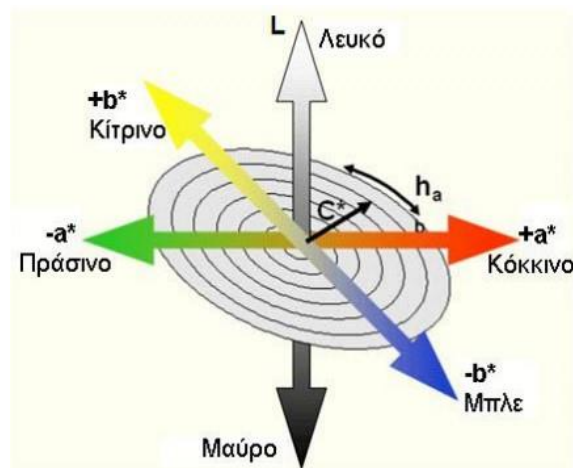


Εικ. 3.19 Το ψηφιακό μικροσκόπιο Celestron Micro Direct 1080 που χρησιμοποιήθηκε.

3.2.2 Μετρήσεις Χρώματος

Κατά την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη στο ορατό φάσμα μήκους κύματος 380-780nm, η προσπίπτουσα ακτινοβολία απορροφάται, ανακλάται ή διαπερνά το υλικό. Το σύνολο των ανακλώμενων ακτινοβολιών κι εκείνων που διαπερνούν την μάζα του υλικού εισέρχονται στον οφθαλμό και διαμορφώνουν το χρώμα το οποίο αποτελεί συνδυασμός των συμπληρωματικών χρωμάτων της απορροφούμενης ακτινοβολίας. Η αίσθηση του χρώματος που δίνεται στον άνθρωπο καθορίζεται από το είδος της φωτιστικής πηγής, το αντικείμενο και την οπτική ευαισθησία του παρατηρητή. Προκειμένου να γίνει ακριβής αριθμητικός προσδιορισμός του χρώματος, έχουν εισαχθεί καθορισμένες πρότυπες πηγές φωτός και τυπικές συνθήκες παρατήρησης κατά την Διεθνή Επιτροπή Φωτισμού (*Commission Internationale de l'Éclairage, CIE*). Με την χρήση χρωματομετρικών συστημάτων γίνεται ο αριθμητικός προσδιορισμός των χρωμάτων μέσω χρωματικών συντεταγμένων στον χώρο (Κουή κ.α. 2015).

Ο χρωματικός χώρος που χρησιμοποιήθηκε είναι το CIELAB σύστημα, το οποίο χρησιμοποιεί τις παραμέτρους L^* , a^* , b^* για τον ποσοτικό προσδιορισμό του χρώματος και απεικονίζεται με ένα τριαξονικό σύστημα συντεταγμένων. Η παράμετρος L^* αποδίδει την φωτεινότητα και παίρνει τιμές από 0 για το μαύρο έως 100 για λευκό, η παράμετρος a^* βρίσκεται στον άξονα κόκκινου-πράσινου, παίρνει τιμές αρνητικές για αποχρώσεις του πράσινου και θετικές για αποχρώσεις του κόκκινου και η παράμετρος b^* βρίσκεται στον άξονα κίτρινου-μπλε, παίρνει θετικές τιμές για αποχρώσεις του κίτρινου και αρνητικές τιμές για αποχρώσεις του μπλε. Επίσης λαμβάνονται τιμές για την χρωματική πυκνότητα (*chroma, C**) και για την χροιά (*hue, h°*) (Εικ. 3.20) (Κουή κ.α. 2015).



Εικ. 3.20 Χρωματικός χώρος CIELAB (Κουή κ.α. 2015).

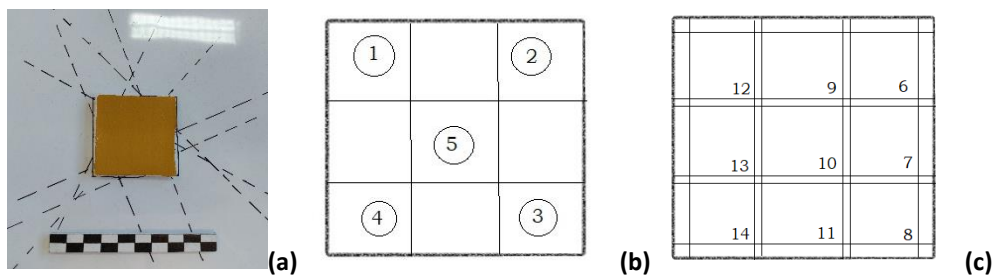
Με βάση τα αποτελέσματα των παραμέτρων L^* , a^* , b^* υπολογίζεται η χρωματική διαφορά μεταξύ δύο δοκιμών. Η χρωματική διαφορά ορίζεται ως η απόσταση των συντεταγμένων των σημείων τους σε έναν οπτικά ομοιόμορφο χρωματικό χώρο. Στο σύστημα CIELAB οι υπολογιζόμενες χρωματικές διαφορές συνδέονται με την οπτική αντίληψη του ανθρώπου και προκύπτουν με βάση την μαθηματική εξίσωση:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

όπου ΔL^* , Δa^* , Δb^* είναι οι μεταβολές των χρωματικών παραμέτρων L^* , a^* , b^* μεταξύ δύο μετρήσεων (Κουή κ.α. 2015).

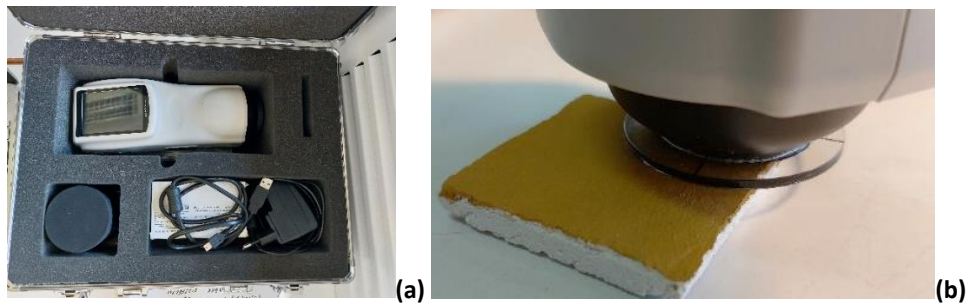
Η μεθοδολογία για την παρακολούθηση της χρωματικής διαφοράς στα στάδια της προετοιμασίας των δοκιμών ακολουθεί την λήψη μετρήσεων σε συγκεκριμένες περιοχές. Το σκεπτικό για την λήψη μετρήσεων σε συγκεκριμένες περιοχές προκύπτει λόγω της πιθανής ανομοιομορφίας του ζωγραφικού στρώματος στην επιφάνεια των δοκιμών, καθώς η εφαρμογή της αυγοτέμπερας έγινε με πινέλο. Η τελική μέτρηση προκύπτει από τον μέσο όρο τριών διαδοχικών μετρήσεων στο ίδιο σημείο και συνολικά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε 5 σημεία.

Τα σημεία στα οποία έγιναν μετρήσεις χαρτογραφήθηκαν σε ένα διαφανές φύλλο **Εικ. 3.21(a)**. Τα στάδια στα οποία πραγματοποιείται η διαδικασία λήψης μετρήσεων με τον τρόπο που αναφέρθηκε είναι όσο το ζωγραφικό στρώμα είναι 'φρέσκο' (5 μέρες μετά την εφαρμογή του στρώματος αυγοτέμπερας στην επιφάνεια του δοκιμίου), όσο το ζωγραφικό στρώμα είναι 'στεγνό' μετά την παραμονή των δοκιμών σε σκοτεινό περιβάλλον για 5 μήνες, μετά την πρώτη φάση γήρανσης που αφορά την γήρανση του ζωγραφικού στρώματος, μετά την τοποθέτηση του επικαλυπτικού και μετά την δεύτερη φάση γήρανσης που αφορά την γήρανση του ζωγραφικού στρώματος και του επικαλυπτικού, οι περιοχές δίνονται στην **Εικ. 3.21 (b)**. Στην **Εικ. 3.21 (c)** αποτυπώνονται οι περιοχές λήψης μετρήσεων κατά τις επεμβάσεις καθαρισμού.



Εικ. 3.21 Χαρτογράφηση των περιοχών στο διαφανές φύλλο (a), Περιοχές που λήφθηκαν μετρήσεις για την διερεύνηση των διαφορετικών σταδίων (b), Περιοχές που λήφθηκαν μετρήσεις για την αξιολόγηση των επεμβάσεων καθαρισμού (c).

Για τη χρωματομέτρηση χρησιμοποιήθηκε το χρωματόμετρο Spectrophotometer PCE-CSM 10 (βλ. **Εικ. 3.22**). Μετά την ενεργοποίηση και σύνδεση με τον υπολογιστή ολοκληρώθηκε η βαθμονόμηση λευκού και μαύρου με τον εξοπλισμό του οργάνου. Στη συνέχεια έγινε η ρύθμιση του λογισμικού χρησιμοποιώντας χρωματικό χώρο CIE LAB, LCh και CIE 1976, Φωτιστική πηγή D65, Λειτουργία μέτρησης SCE, Γωνία παρατηρητή 10°. Το εύρος της περιοχής που λαμβάνει μετρήσεις, καθορίζεται από το άνοιγμα της οπής το οποίο είναι 0,8 cm όπως φαίνεται στην **Εικ. 3.23**.



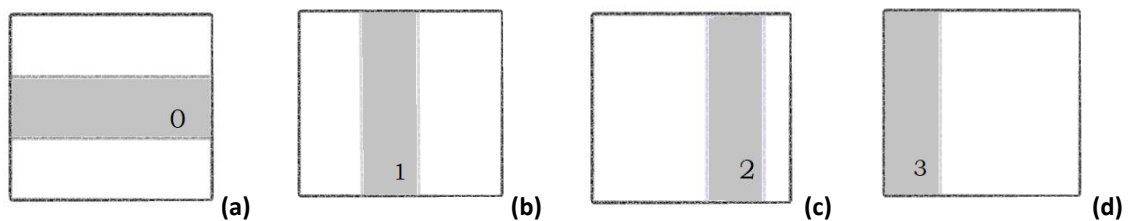
Εικ. 3.22 Φασματοφωτόμετρο PCE-CSM 10 (a), Διαδικασία λήψης μετρήσεων στην επιφάνεια του δοκιμίου (b).



Εικ. 3.23 Αποτύπωση της οπής από την οποία εκπέμπεται η ακτινοβολία και γίνεται η λήψη των μετρήσεων.

3.2.3 Μετρήσεις Στιλπνότητας

Οι μετρήσεις στιλπνότητας στα στάδια προετοιμασίας των δοκιμίων έγιναν σε 3 περιοχές του δοκιμίου, συγκεκριμένα στις περιοχές 0, 1, 2 όπως τεκμηριώνονται στην **Εικ. 3.24**. Η τελική μέτρηση προκύπτει από τον μέσο όρο τριών. Για την αξιολόγηση των επεμβάσεων καθαρισμού έγιναν επίσης 3 μετρήσεις αλλά λαμβάνοντας μέτρηση από τις περιοχές 1,2 και 3. Η περιοχή 3 αποτελεί η περιοχή αναφοράς με την οποία έγινε η αποτίμηση του καθαρισμού.



Εικ. 3.24 Περιοχές λήψης μετρήσεων στα στάδια προετοιμασίας των δοκιμίων (a), (b), (c), Περιοχή αναφοράς (χωρίς επικαλυπτικό) για την λήψη μετρήσεων στο στάδιο των επεμβάσεων καθαρισμού (d).

Για τις μετρήσεις στιλπνότητας χρησιμοποιήθηκε το Novo-Gloss 20/60/75° glossmeter, Rhopoint Instruments (**Εικ. 3.25**). Κατά την λήψη μετρήσεων, το όργανο μέτρησης δίνει αριθμητικά αποτελέσματα στις 20° που χρησιμοποιούνται για την μέτρηση επιφανειών μεγάλης στιλπνότητας, στις 60° που είναι η παγκόσμια γωνία μέτρησης και δίνει μετρήσεις για όλα τα επίπεδα στιλπνότητας και στις 75°, που

χρησιμοποιείται για επιφάνειες με χαμηλή στιλπνότητα. Για την διαδικασία του πειράματος χρησιμοποιήθηκε η γωνία 60°. Για την λήψη μετρήσεων, ολοκληρώνεται αρχικά η βαθμονόμηση του οργάνου σε όλες τις γωνίες (Hanson 2006). Η μειωμένη στιλπνότητα στα επικαλυπτικά, σχετίζεται άμεσα και με το ανάγλυφο της επιφάνειας, όσο περισσότερο λεία και επίπεδη είναι η επιφάνεια που εφαρμόζεται το επικαλυπτικό, τόσο περισσότερο η προσπίπτουσα ακτινοβολία ανακλάται. Ενώ σε μια τραχιά επιφάνεια, το φως θα ανακλάται υπό πολλές γωνίες, δηλαδή θα προκαλείται διάχυση της ακτινοβολίας. Με τις μετρήσεις στιλπνότητας μετράται η κατοπτρική ανάκλαση (Arslanoglu and Learner 2001, Horrie 2010).



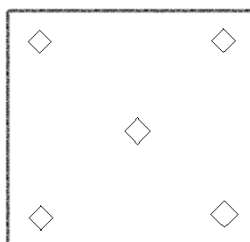
Εικόνα 3.25 Διαδικασία βαθμονόμησης του οργάνου.

3.2.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Φουριέ (FTIR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Φουριέ (FTIR), αποτελεί μια μέθοδο που δίνει ποιοτικά και ποσοτικά δεδομένα σχετικά με τον χαρακτηρισμό των υλικών. Βασίζεται στην απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας (που εκτείνεται μεταξύ 0,7 μm έως 300 μm) από τα μόρια ενός δείγματος τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης. Για να υπάρξει απορρόφηση στο υπέρυθρο φάσμα χρειάζεται η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία να αλληλεπιδρά με το ηλεκτρικό δίπολο ενός μορίου. Η ισχύς ενός διπόλου εκφράζεται με την διπολική ροπή ενός δεσμού σύμφωνα με τον τύπο $\mu = |q| r$ όπου q : το φορτίο που εμφανίζεται σε κάθε άτομο που συμμετέχει στο δεσμό και r : το μήκος του δεσμού. Επίσης για τη διπολική ροπή ισχύει $d\mu/dx \neq 0$, άρα $d\mu \neq 0$ όπου $d\mu$: μεταβολή διπολικής ροπής και dx : μεταβολή της απόστασης του διπόλου, ώστε η ένωση να είναι ενεργή στην υπέρυθρη ακτινοβολία. Στις περιπτώσεις διατομικών μορίων που αποτελούνται από όμοια άτομα, δεν υπάρχει μεταβολή της διπολικής ροπής κι έτσι δεν παρατηρούνται απορροφήσεις στο υπέρυθρο φάσμα. Ισχύει η συνθήκη πως για να γίνει απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα μόριο, πρέπει η συχνότητα της ακτινοβολίας να είναι ίδια με την συχνότητα του διπόλου. Η ερμηνεία των φασμάτων πολυατομικών μορίων και ο χαρακτηρισμός των υλικών γίνεται με βάση τις πληροφορίες σχετικά με το είδος των δεσμών και την απορρόφηση των χαρακτηριστικών ομάδων (Βαλαβανίδης 2008, Κουή κ.α. 2015, Boyatzis 2022).

Η λήψη φασμάτων FTIR αποτελεί το τελευταίο στάδιο μετρήσεων, με σκοπό την διερεύνηση της μοριακής δομής των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν και των μοριακών μεταβολών που προκύπτουν κατά τα στάδια

παρασκευής τους. Λήφθηκαν φάσματα από δοκίμια τοιχογραφίας στις περιοχές που φαίνεται στην **Εικ. 3.26**, **Εικ. 3.27 (a)** και αντικειμενοφόρες σε πλάκες (βλ. **Εικ. 3.27 (b)**). Όπως διαπιστώθηκε η τεχνική του ATR αποτέλεσε καταστρεπτική για τα δοκίμια τοιχογραφίας καθώς έσπαγαν στην περιοχή που ασκούνταν πίεση. Οι περιοχές που λήφθηκαν φάσματα ήταν στις γωνίες του δοκιμίου προκειμένου να υπάρξει μικρή απώλεια ενώ σε επιλεγμένα δοκίμια λήφθηκαν μετρήσεις και από το κέντρο του δοκιμίου. Λόγω του ότι κατά τη μέτρηση με ATR-FTIR τα δοκίμια έσπαγαν, αποφασίστηκε να γίνουν μετρήσεις σε περιορισμένο αριθμό δοκιμίων. Κατά τα στάδια προετοιμασίας των δοκιμίων (πριν τις επεμβάσεις καθαρισμού) τα σημεία προσαρμόστηκαν και μετατοπίστηκαν ανάλογα με την μορφολογία της επιφάνειας, με σκοπό την καλύτερη επαφή της επιφάνειας του δοκιμίου με τον κρύσταλλο του οργάνου.



Εικ. 3.26 Σημεία που λήφθηκαν μετρήσεις FTIR.

Για την λήψη φασμάτων χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά εξαρτήματα του φασματομέτρου Bruker, Alpha II:

- 1) για την φασματοσκοπία υπερύθρου διαπερατότητας (*Transmission Spectroscopy*)
- 2) την φασματοσκοπία υπερύθρου με την τεχνική της αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (*Attenuated Total Reflection, ATR*)
- 3) φασματοσκοπία υπερύθρου ανάκλασης (*Specular Reflectance Spectroscopy*). Σε κάθε περίπτωση τα φάσματα λαμβάνονται στην απορρόφηση στη μέση υπέρυθρη περιοχή (MIR) $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

1) Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Φουριέ με τη μέθοδο της διαπερατότητας

Χρησιμοποιήθηκε για την λήψη φάσματος της κίτρινης ώχρας, εφόσον ήταν με την μορφή κόκκων πραγματοποιήθηκαν τα ακόλουθα στάδια προετοιμασίας:

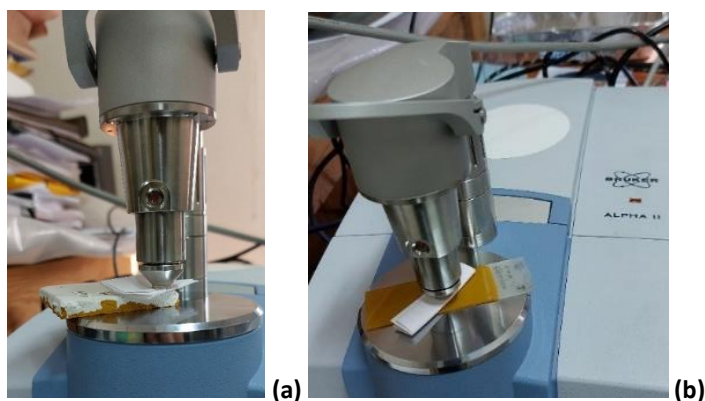
- Λειοτρίβιση σε γουδί από αχάτη διαμέτρου 4-10 cm
- Αραίωση με βρωμιούχο κάλιο (KBr)
- Ομογενοποίηση του μείγματος στο γουδί
- Τοποθέτηση σε ειδικό καλούπι πρέσας για την δημιουργία δισκίου (παστίλια) διαμέτρου 1 cm
- Μεταφορά της παστίλιας στον υποδοχέα δειγμάτων του οργάνου
- Λήψη φάσματος υποβάθρου (αφαιρούνται τα φάσματα από τα συστατικά του αέρα, πιθανή υγρασία, διοξείδιο του άνθρακα και το φάσμα του διαμαντιού)

- Ρύθμιση λογισμικού επεξεργασίας φασμάτων : διακριτική ικανότητα 4 cm^{-1} , το εύρος κυματαριθμών σάρωσης $4000 - 350\text{ cm}^{-1}$, αριθμός κύκλων σάρωσης 24
- Η επεξεργασία των φασμάτων έγινε το λογισμικό SpectraGryph 1.2 (*spectroscopy software*)

2) Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Φουριέ με τη μέθοδο αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (ATR-FTIR)

Χρησιμοποιήθηκε για την λήψη φασμάτων από τα δοκίμια με τρεις στρώσεις και με μεμονωμένα τα στρώματα αυγοτέμπερας επίσης μετρήσεις λήφθηκαν από τις αντικειμενοφόρες πλάκες με δείγμα από μείγμα αυγοτέμπερας, από διάλυμα Paraloid B72 σε περιεκτικότητα 40% και 5% w/v. Τα στάδια που προηγήθηκαν ήταν τα εξής:

- Λήψη φάσματος υποβάθρου (αφαιρούνται τα φάσματα από τα συστατικά του αέρα, πιθανή υγρασία, διοξείδιο του άνθρακα και το φάσμα του διαμαντιού)
- Ρύθμιση λογισμικού επεξεργασίας φασμάτων : διακριτική ικανότητα 4 cm^{-1} , το εύρος κυματαριθμών σάρωσης $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$, αριθμός κύκλων σάρωσης 24
- Η επεξεργασία των φασμάτων έγινε το λογισμικό SpectraGryph 1.2 (*spectroscopy software*)

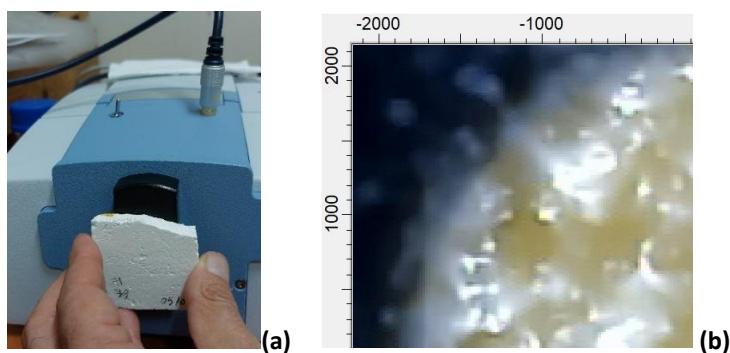


Εικ.3.27 Λήψη φάσματος με την τεχνική του ATR - FTIR σε δοκίμιο τοιχογραφίας (a), Λήψη φάσματος ATR - FTIR σε αντικειμενοφόρες πλάκες (b).

3) Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Φουριέ με τη μέθοδο της κατοπτρικής ανάκλασης (FTIR - Specular Reflectance Spectroscopy)

Η χρήση της τεχνικής πραγματοποιήθηκε σε πρώτο στάδιο πιλοτικά, καθώς όπως προαναφέρθηκε η τεχνική ATR - FTIR αποδείχτηκε καταστρεπτική, διότι τα δοκίμια από ασβεστοκονίαμα έσπασαν εύκολα από την πίεση του κρυστάλλου του οργάνου. Η μέθοδος ανάκλασης εμφάνισε στα φάσματα των δοκιμίων που παρουσιάζουν ανισοκατανομή του χρώματος και πιο διαυγές ζωγραφικό στρώμα, κορυφές που αποδίδονται στο ανθρακικό ασβέστιο. Σε αντίθεση με την τεχνική του ATR που το υπόστρωμα ανιχνεύεται όταν δέσμη καταφέρνει να διαπεράσει τη ζωγραφική επιφάνεια και τότε το πάχος της είναι περίπου 5-6 μm .

Η τεχνική της φασματοσκοπίας υπερύθρου ανάκλασης χρησιμοποιήθηκε για την αποτίμηση των επεμβάσεων καθαρισμού. Έγινε μετατροπή Kramers – Kronig λόγω του ότι συχνά πολλές κορυφές είχαν την εμφάνιση διπλής παραγώγου. Συγκεκριμένα, ο μετασχηματισμός Kramers-Kronig είναι μια αριθμητική μέθοδος για τον καθορισμό της απορρόφησης και της διάθλασης από φάσματα ανάκλασης (Marek and Dušan 2002). Το πλεονέκτημα της τεχνικής είναι πως αποτελεί μια μη επεμβατική τεχνική (βλ. **Εικ. 3.28**) και δεν χρειάζεται προετοιμασία πριν τη λήψη φάσματος. Το εύρος κυματαριθμών σάρωσης ρυθμίζεται στα $4000-350\text{ cm}^{-1}$, διακριτική ικανότητα 4 cm^{-1} και αριθμός κύκλων σάρωσης 24. Πραγματοποιείται λήψη φάσματος υποβάθρου όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις.



Εικ. 3.28 Σταθεροποίηση του δείγματος στην οπή που πραγματοποιείται η λήψη του φάσματος (a) και αντίστοιχα η εικόνα που εμφανίζεται στο λογισμικό (b).

4.Αποτελέσματα & Συζήτηση

Το παρόν κεφάλαιο χωρίζεται σε υποενότητες που αφορούν στο στάδιο παρασκευής των δοκιμίων κατά το στέγνωμα, έπειτα από την τεχνητά επιταχυνόμενη γήρανση και μετά τις επεμβάσεις καθαρισμού. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φυσικοχημικής μελέτης του ζωγραφικού στρώματος από αυγοτέμπερα, κατά τα προαναφερθέντα στάδια. Μέσα από την αξιοποίηση της μακροσκοπικής παρατήρησης, της Οπτικής Μικροσκοπίας, της Χρωματομετρίας, της μέτρησης Στιλπνότητας και της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Φουριέ (FTIR).

4.1 Φυσικοχημικές Αλλαγές Κατά το Στέγνωμα των Δοκιμίων

Κατά το στέγνωμα των δοκιμίων, η μελέτη των φυσικοχημικών αλλαγών έγινε σε δύο φάσεις:

- 1) Πέντε (5) μέρες μετά την εφαρμογή της αυγοτέμπερας (φρέσκα δοκίμια)
- 2) Πέντε (5) μήνες μετά την αποθήκευση σε σκοτεινό περιβάλλον (στεγνά δοκίμια)

4.1.1 Μακροσκοπική Παρατήρηση

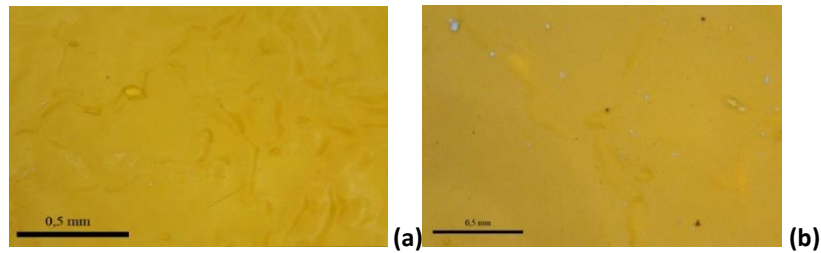
Αμέσως μετά την παρασκευή των δοκιμίων, όσο το ζωγραφικό στρώμα ήταν νωπό (φρέσκο), παρατηρήθηκε ελαφριά στιλπνότητα που σύμφωνα με τον Thompson πιθανόν λόγω της λιπαρότητας του κρόκου του αυγού που χρησιμοποιήθηκε ως συνδετικό μέσο, επίσης αναφέρει πως η στιλπνότητα που προκύπτει εξαφανίζεται σε 1-2 μέρες (Thompson 1997). Κατά τις πρώτες ημέρες του στεγνώματος, το ζωγραφικό στρώμα δεν είχε καλή προσρόφηση με το υπόστρωμα (ασβεστοκονίαμα και γυάλινη αντικειμενοφόρα πλάκα), όπως διαπιστώθηκε ασκώντας ελαφριά τριβή με τη μύτη από ένα ξυλάκι bamboo στη ζωγραφική επιφάνεια.

Έπειτα από πέντε (5) μήνες αποθήκευσης των δοκιμίων σε σκοτεινές συνθήκες και περιβάλλον δωματίου, παρατηρήθηκε μείωση της στιλπνότητας και καλύτερη συνοχή του ζωγραφικού στρώματος με το υπόστρωμα.

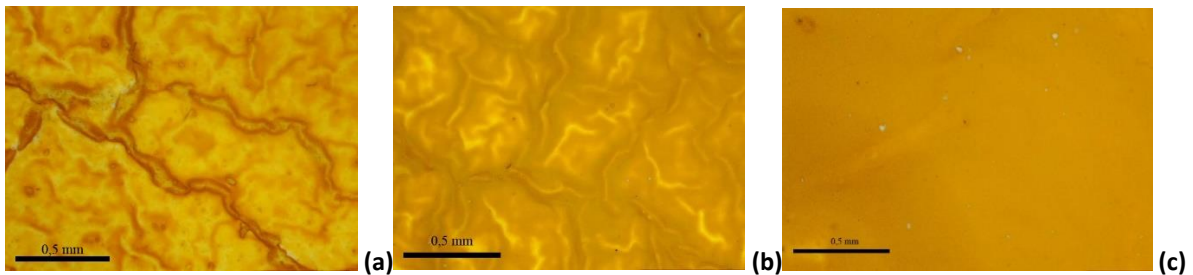
4.1.2 Οπτική Μικροσκοπία

Στην **Εικ. 4.1** παρατίθενται δύο αντιπροσωπευτικές μικροφωτογραφίες από περιοχή δοκιμίου πριν και μετά το στέγνωμα, 5 μέρες και 5 μήνες αντίστοιχα. Διακρίνονται ρυτιδώσεις, ο όγκος των οποίων μειώθηκε μετά το στέγνωμα καθώς επίσης γίνεται διακριτή μικρή διαφορά στη στιλπνότητα, μετά το στέγνωμα. Παράλληλα, παρατηρήθηκε ότι κατά την εφαρμογή των διαδοχικών στρωμάτων αλλάζει η μικρομορφολογία στην επιφάνεια της ζωγραφικής. Το ασβεστιτικό κονίαμα φέρει ανάγλυφο, το οποίο σταδιακά εξομαλύνεται, όσο αυξάνεται το πάχος του ζωγραφικού στρώματος. Επίσης, παρατηρήθηκε πως η φωτεινότητα μειώνεται, καθώς τα επάλληλα στρώματα του χρώματος καλύπτουν το λευκό υπόστρωμα (**Εικ.4.2**). Θα πρέπει να αναφερθεί ότι λόγω του ότι το χρώμα εφαρμόστηκε με πινέλο, αναπόφευκτα δεν είχε το ίδιο πάχος και τον ίδιο βαθμό καλυπτικότητας στην επιφάνεια των δοκιμίων. Παρόλα αυτά, ο τρόπος εφαρμογής του χρώματος

προσομοιάζει πραγματικές συνθήκες, όπου σε μία ζωγραφική επιφάνεια τοιχογραφίας, το πάχος του χρώματος έχει διαφοροποιήσεις.



Εικ. 4.1 Μικροφωτογραφία από περιοχή ζωγραφικού στρώματος δοκιμίου 5 μέρες μετά την εφαρμογή της αυγοτέμπερας (a), και 5 μήνες μετά την αποθήκευσή του σε σκοτεινό περιβάλλον (b).



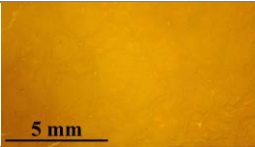
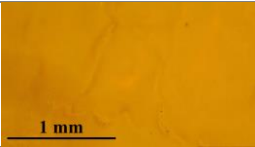
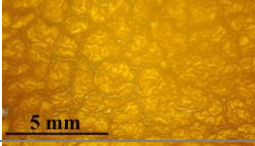
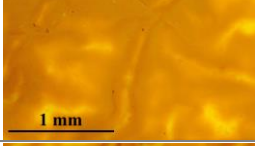
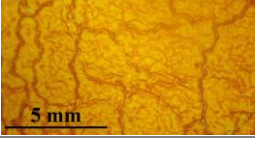
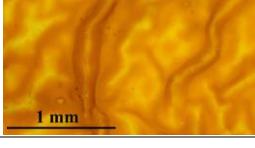
Εικ. 4.2 Μικροφωτογραφίες στεγνών δοκιμίων με επάλληλα στρώματα αυγοτέμπερας μετά την παρασκευή τους εφαρμογή ενός (a), δύο (b), και τριών στρωμάτων χρώματος (c).

4.1.3 Μετρήσεις Χρώματος

Λόγω της ανισοκατανομής του χρώματος, όπως προαναφέρθηκε παραπάνω οι μετρήσεις που έγιναν στα 'στεγνά' δοκίμια, έδειξαν διαφοροποιήσεις στα δεδομένα της χρωματομέτρησης. Διαπιστώθηκαν αποκλίσεις σε διαφορετικές περιοχές του ίδιου δοκιμίου, συγκεκριμένα στον συντελεστή L^* που αποδίδεται στη φωτεινότητα. Αυτό αποδίδεται στην ανισοκατανομή της αυγοτέμπερας, με αποτέλεσμα, ανάλογα με το πάχος του ζωγραφικού στρώματος, σημειακά να λαμβάνεται υψηλότερη ή χαμηλότερη μέτρηση του L^* .

Συστηματικά, περιοχές με λεπτότερο ζωγραφικό στρώμα, όπου διακρίνονταν το λευκό υπόστρωμα του κονιάματος, έδωσαν υψηλότερες τιμές L^* , ενώ αντίθετα, σε περιοχές όπου το χρώμα είχε μεγαλύτερο πάχος, είχε πιο κορεσμένο χρώμα και κάλυπτε τελείως το λευκό υπόστρωμα, οι τιμές L^* ήταν χαμηλότερες. Στον **Πιν. 4.1** παρουσιάζονται μικροφωτογραφίες των δοκιμίων με τα επάλληλα στρώματα αυγοτέμπερας και αντιπροσωπευτικές μετρήσεις, όπου η τιμή L^* διαφοροποιείται ανάλογα με το πάχος του ζωγραφικού στρώματος. Οι τιμές αυτές δεν είναι απόλυτες, διότι ανάλογα με το πάχος του χρώματος κάθε φορά, που οφείλεται σε ανισοκατανομή του χρώματος υπάρχουν αποκλίσεις στις τιμές. Για το λόγο αυτό ήταν σημαντικό οι συγκρίσιμες τιμές να λαμβάνονται από την ίδια περιοχή κάθε φορά.

Πιν. 4.1 Τιμές L^* σε τρία διαφορετικά στεγνά δοκίμια με τα επάλληλα στρώματα χρώματος.

Τιμές L^*	Δοκίμιο	
57,66		
64,01		
71,15		

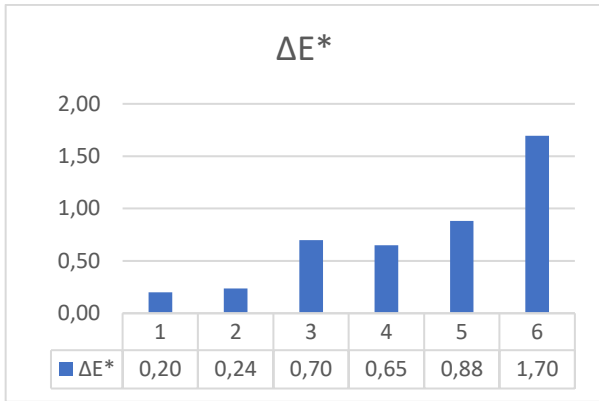
Στα αποτελέσματα που παρουσιάζονται παρακάτω οι τιμές ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE^* που αφορούν στα στάδια του στεγνώματος και της τεχνητής γήρανσης προκύπτουν από το μέσο όρο των εκάστοτε ληφθέντων τιμών από 5 διαφορετικές περιοχές του κάθε δοκίμιου (βλ. Κεφ.3, Ενότητα 3.2.2).

Διαπιστώνεται πως το εύρος της διαφοράς ανάλογα με την διαφάνεια της αυγοτέμπερας, αποτυπώνεται στον παράγοντα L^* που αποδίδει την φωτεινότητα του χρώματος. Η λήψη μετρήσεων στα δοκίμια με τα ζωγραφικά στρώματα ξεχωριστά, πραγματοποιήθηκε με σκοπό την συσχέτιση πιθανών μεταβολών των μετρήσεων, με την πιθανή ανισοκατανομή της αυγοτέμπερας στην επιφάνεια των δοκιμίων. Στον Πιν. 4.1 συσχετίζονται οι περιοχές με τις τιμές L^* . Παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται το πάχος του χρώματος η τιμή L^* μειώνεται, ενώ αντίθετα κατά την πρώτη και δεύτερη εφαρμογή του χρώματος η τιμή L^* είναι πιο αυξημένη λόγω του λευκού υποστρώματος. Στον Πιν. 4.2 παρουσιάζονται τα αριθμητικά αποτελέσματα των διαφορών ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE^* σύμφωνα με τις μετρήσεις που έγιναν στα δοκίμια με τα διαδοχικά στρώματα χρώματος, 1 βδομάδα (φρέσκα) και 5 μήνες (στεγνά) μετά την εφαρμογή του χρώματος της αυγοτέμπερας. Όπως φαίνεται στο Σχ. 4.1, η χρωματική διαφορά ΔE^* αυξάνεται όσο αυξάνεται και το πάχος του ζωγραφικού στρώματος.

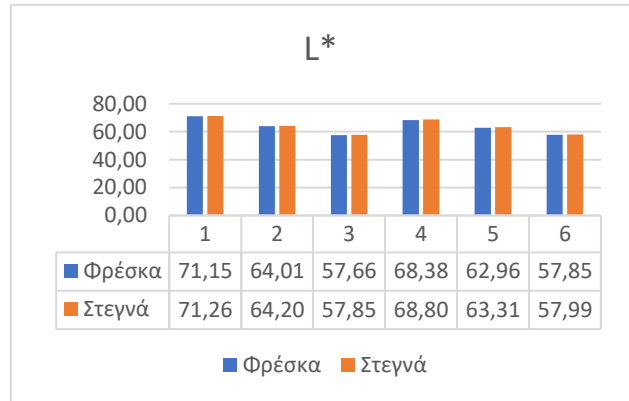
Πιν. 4.2 Τιμές ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE^* πριν και μετά το στέγνωμα των διαδοχικών στρωμάτων.

Αριθμός δοκίμιου	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
$\alpha 1$	0,11	0,00	0,17	0,20
$\beta 1$	0,18	-0,15	0,01	0,24
$\gamma 1$	0,20	-0,27	-0,61	0,70
$\alpha 2$	0,42	-0,17	-0,47	0,65
$\beta 2$	0,35	-0,27	-0,76	0,88
$\gamma 2$	0,14	-0,46	-1,62	1,70

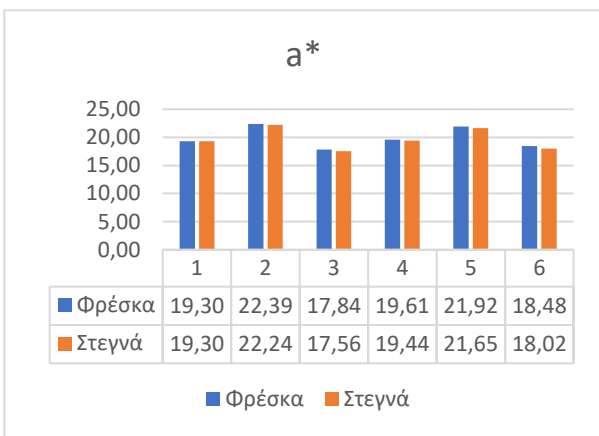
α : 1 στρώμα, β : 2 στρώματα, γ : 3 στρώματα



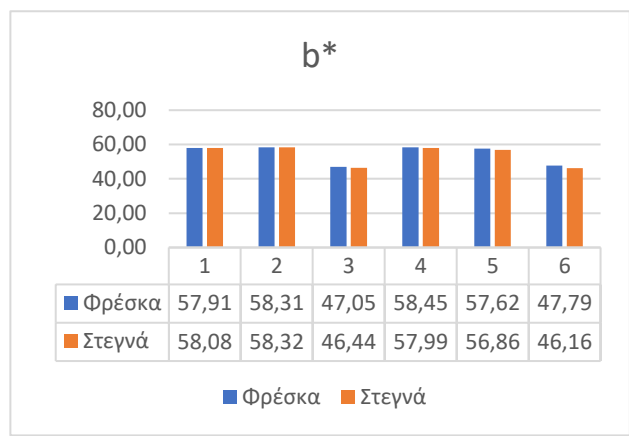
(a)



(b)



(c)



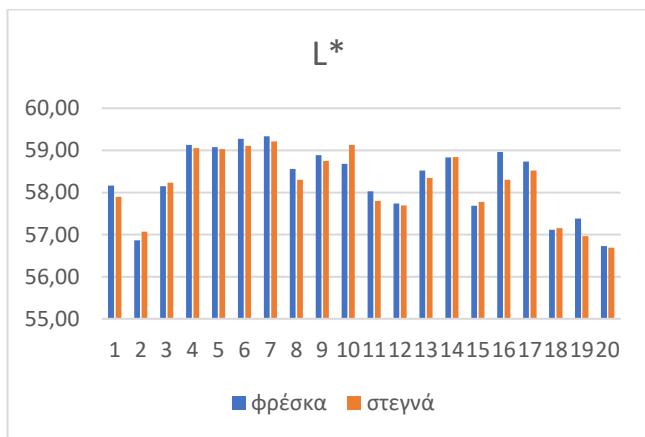
(d)

Σχ. 4.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων χρωματομετρίας $L^*(a)$, $a^*(b)$, $b^*(c)$ και $\Delta E^*(d)$ που προκύπτουν από μετρήσεις που λήφθηκαν στα δοκίμια με τα επάλληλα στρώματα αυγοτέμπερας (με ένα πέρασμα, δύο πέρασματα και τρία πέρασματα αυγοτέμπερας). Η αρχική μέτρηση λήφθηκε 5 μέρες μετά την εφαρμογή του χρώματος και η τελική μέτρηση 5 μήνες μετά την αποθήκευσή τους σε σκοτεινό περιβάλλον.

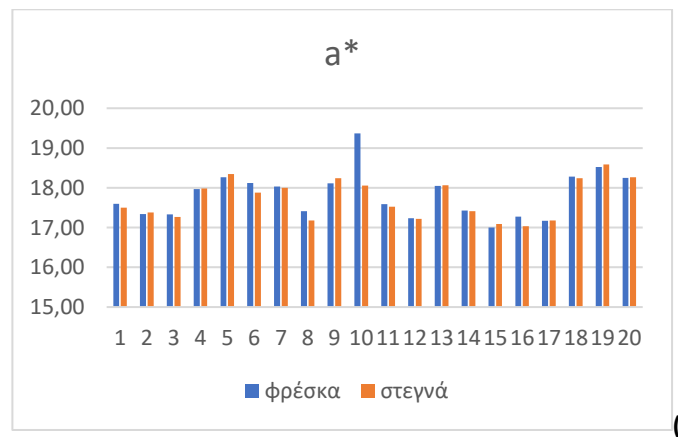
Από τη συγκριτική μελέτη των μετρήσεων κατά το στέγνωμα παρατηρείται μείωση του παράγοντα L^* και a^* , που σημαίνει ότι μειώθηκε η φωτεινότητα και η απόχρωση τείνει προς το πράσινο. Αντίθετα ο παράγοντας b^* αυξάνεται στις περισσότερες περιπτώσεις που σημαίνει ότι τείνει στην απόχρωση του κίτρινου. Ο μέσος όρος του ΔL^* είναι -0,09 ενώ οι μέσοι όροι Δa^* και Δb^* είναι -0,09 και 0,47 αντίστοιχα. Ο μέσος όρος των τιμών της χρωματικής διαφοράς είναι $\Delta E^* = 0,62$ με τη μέγιστη τιμή ΔE^* να μην ξεπερνάει κατά πολύ τη μονάδα, επομένως να μην γίνεται αντιληπτή με γυμνό μάτι (Wojciech and Maciej 2011, Alonso-Villar et al. 2021). Διαφορές στις τιμές ΔE^* μεταξύ των περιοχών στο ίδιο δοκίμιο αποδίδονται στα διαφορετικά μορφολογικά χαρακτηριστικά και στο βαθμό καλυπτικότητας του χρώματος. Η ελάχιστη τιμή ΔE^* που λήφθηκε ήταν 0,08 και αντιστοιχεί στο δοκίμιο No.4 ενώ η μέγιστη τιμή ήταν 1,89 και αντιστοιχεί στο δοκίμιο No.10 (βλ. Πιν. 4.3 και Σχ. 4.2).

Πιν.4.3 Τιμές ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE^* πριν και μετά το στέγνωμα του ζωγραφικού στρώματος.

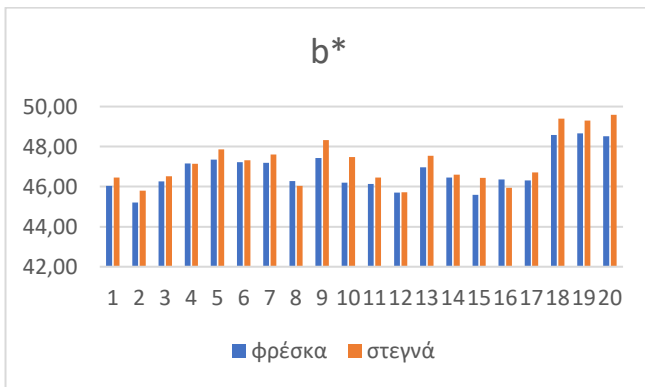
Αριθμός δοκιμίου	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
1	-0,27	-0,09	0,43	0,51
2	0,21	0,04	0,58	0,62
3	0,08	-0,07	0,25	0,27
4	-0,08	0,02	-0,01	0,08
5	-0,04	0,08	0,51	0,52
6	-0,17	-0,24	0,09	0,31
7	-0,12	-0,03	0,40	0,42
8	-0,25	-0,23	-0,23	0,41
9	-0,13	0,13	0,89	0,91
10	0,45	-1,31	1,28	1,89
11	-0,23	-0,06	0,32	0,40
12	-0,05	-0,02	0,02	0,06
13	-0,17	0,02	0,57	0,60
14	0,00	-0,02	0,14	0,14
15	0,09	0,09	0,85	0,86
16	-0,66	-0,24	-0,42	0,82
17	-0,21	0,01	0,41	0,46
18	0,04	-0,03	0,81	0,82
19	-0,42	0,07	0,64	0,77
20	-0,04	0,02	1,08	1,08



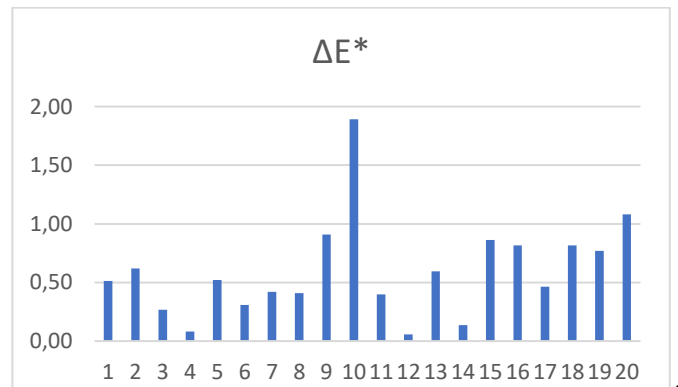
(a)



(b)



(c)



(d)

Σχ. 4.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων χρωματομετρίας $L^*(a)$, $a^*(b)$, $b^*(c)$ και $\Delta E^*(d)$ που προκύπτουν από μετρήσεις που λήφθηκαν στα δοκίμια. Η αρχική μέτρηση λήφθηκε 5 μέρες μετά την εφαρμογή του χρώματος και η τελική μέτρηση 5 μήνες μετά την αποθήκευσή τους σε σκοτεινό περιβάλλον.

4.1.4 Μετρήσεις Στιλπνότητας

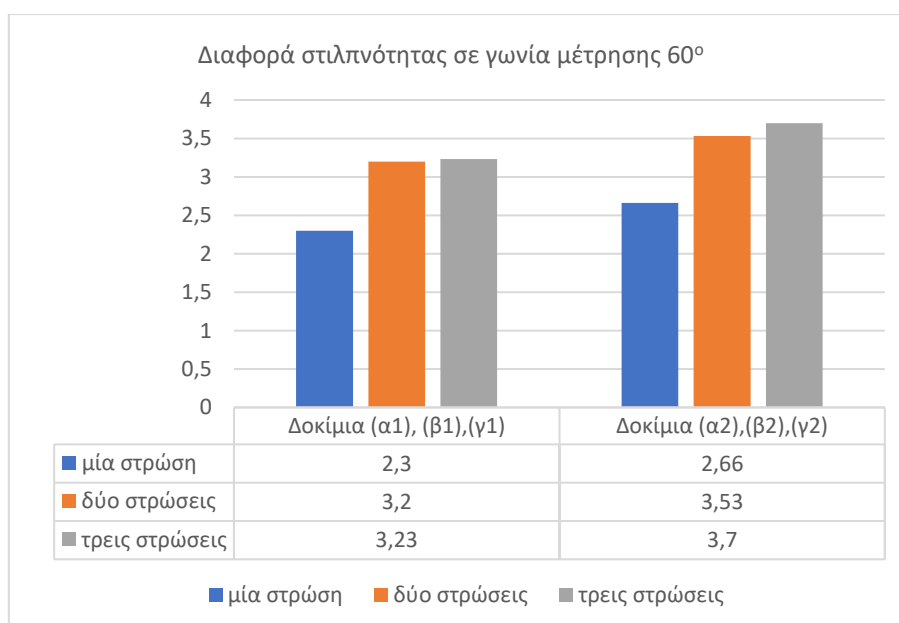
Μετρήσεις Στιλπνότητας στα Επάλληλα Στρώματα Αυγοτέμπερας

Όπως παρατηρείται στον Πιν. 4.4, η στιλπνότητα αυξάνεται καθώς αυξάνεται και το πάχος του στρώματος της αυγοτέμπερας, γεγονός που αποδίδεται στη λιπαρότητα του αυγού (Thompson 1997). Η διαφορά στιλπνότητας από το πρώτο στο δεύτερο πέρασμα χρώματος και στα δύο δοκίμια (α_1 και α_2) πλησιάζει τη μία μονάδα, ενώ η διαφορά στιλπνότητας μεταξύ του δεύτερου και του τελικού περάσματος χρώματος (γ_1 , γ_2) είναι αμελητέα.

Πιν. 4.4 Μετρήσεις στιλπνότητας 'Φρέσκα' – 'Στεγνά' δοκίμια με τα στρώματα ξεχωριστά.

Αριθμός δοκιμίου	Γωνία μέτρησης
	60°
α_1	2,30
β_1	3,20
γ_1	3,23
α_2	2,66
β_2	3,53
γ_2	3,70

α : 1 στρώμα, β : 2 στρώματα, γ : 3 στρώματα



Σχ. 4.3 Μετρήσεις στιλπνότητας που προκύπτουν από δοκίμια με επάλληλα στρώματα αυγοτέμπερας (με ένα πέρασμα, δύο περάσματα και τρία περάσματα αυγοτέμπερας). Παρατηρείται η αύξηση της στιλπνότητας με την εφαρμογή επιπλέον στρώματος, σε γωνία μέτρησης 60°.

Μετά την αποθήκευσή των δοκιμίων σε σκιερό περιβάλλον για 5 μήνες σημειώθηκε μείωση της στυλπνότητας (Πιν. 4.5, Σχ. 4.4). Ο μέσος όρος της διαφοράς πριν και μετά το στέγνωμα στις 60° να είναι -1,52 που σημαίνει μείωση της στυλπνότητας.

Πιν. 4.5 Αποτελέσματα μετρήσεων στυλπνότητας κατά το στέγνωμα του ζωγραφικού στρώματος.

Γωνία μέτρησης	
Αριθμός δοκιμίου	60°
1	-2,10
2	-1,60
3	-1,90
4	-2,93
5	-2,60
6	-1,17
7	-2,13
8	-2,40
9	-1,37
10	-2,63
11	-2,00
12	-0,90
13	-1,70
14	0,07
15	-1,13
16	-0,58
17	-0,70
18	-0,80
19	-0,67
20	-0,70

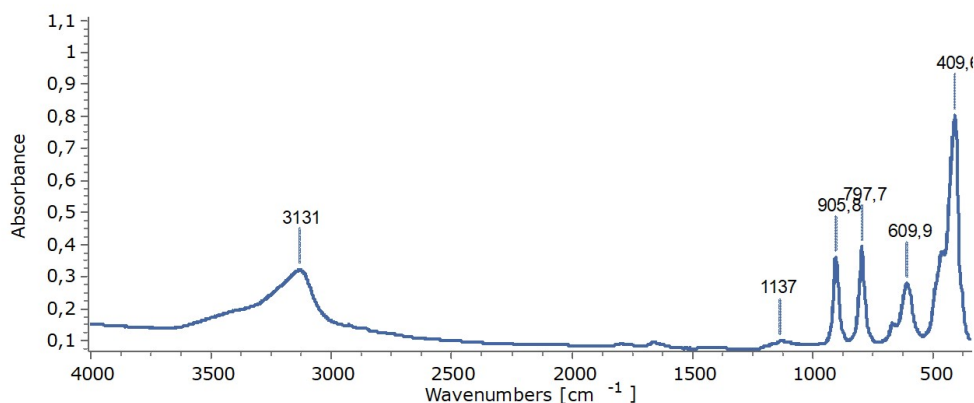


Σχ. 4.4 Μετρήσεις στυλπνότητας κατά το στέγνωμα των δοκιμίων.

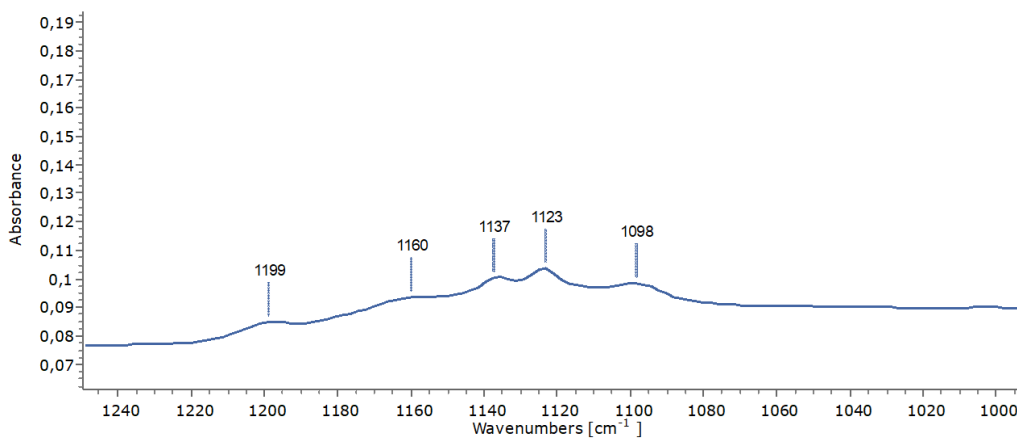
4.1.5 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Φουριέ με τη Μέθοδο της Διαπερατότητας

Φάσμα κίτρινης ώχρας

Από την λήψη των φασμάτων FTIR της κίτρινης ώχρας τσιμέντου διαπιστώθηκε η παρουσία αργιλοπυριτικού υλικού με την μορφή του καολίνη και οξειδίων του σιδήρου. Η δομή του καολίνη αποτελείται από τα αδέσμευτα άτομα οξυγόνου του οξειδίου του πυριτίου (Si_2O_5)⁻² ενώνονται με μια δεύτερη επίπεδη στρωματική δομή με πλεόνασμα κατιόντων ($\text{Al}_2(\text{OH})_4$)⁺² με αποτέλεσμα να προσδίδεται ηλεκτρική ουδετερότητα του καολίνη $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ (Callister et al. 2016). Λόγω της κρυσταλλικής του δομής ανήκει στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών ορυκτών. Οι ταινίες απορρόφησης στα 1199,1160,1135,1123,1098 cm^{-1} οφείλονται στον καολίνη ο οποίος εντοπίζεται σε μικρές ποσότητες καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό του υλικού είναι γκαϊτίτης (Σχ. 4.5, 4.6)). Συγκεκριμένα το κίτρινο χρώμα της ώχρας αποδίδεται στα ένυδρα οξείδια του σιδήρου του γκαϊτίτη ($\alpha\text{-FeOOH}$) ο οποίος κρυσταλλώνεται σε ρομβικό σύστημα. Στο φάσμα οι κορυφές 3131,905,798,462,408 cm^{-1} αποδίδονται στα υδροξείδια του σιδήρου (Boyatzi 2022).



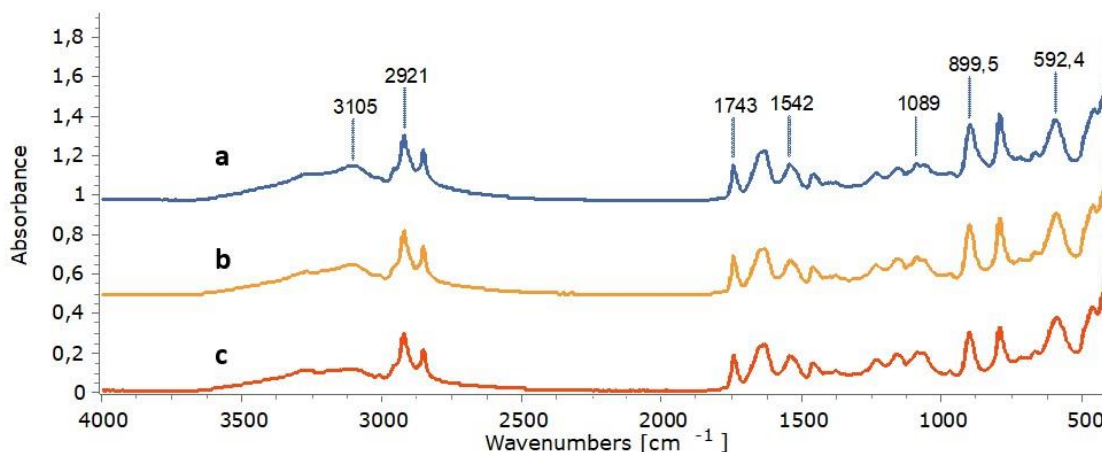
Σχ. 4.5 Φάσμα απορρόφησης FTIR διαπερατότητας κίτρινης ώχρας σε μορφή σκόνης.



Σχ. 4.6 Περιοχή του φάσματος που απεικονίζεται στο Σχ. 4.5 όπου εντοπίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές καολίνη στην φασματική περιοχή 1200-1100 cm^{-1} .

Φάσμα αυγοτέμπερας σε αντικειμενοφόρες πλάκες

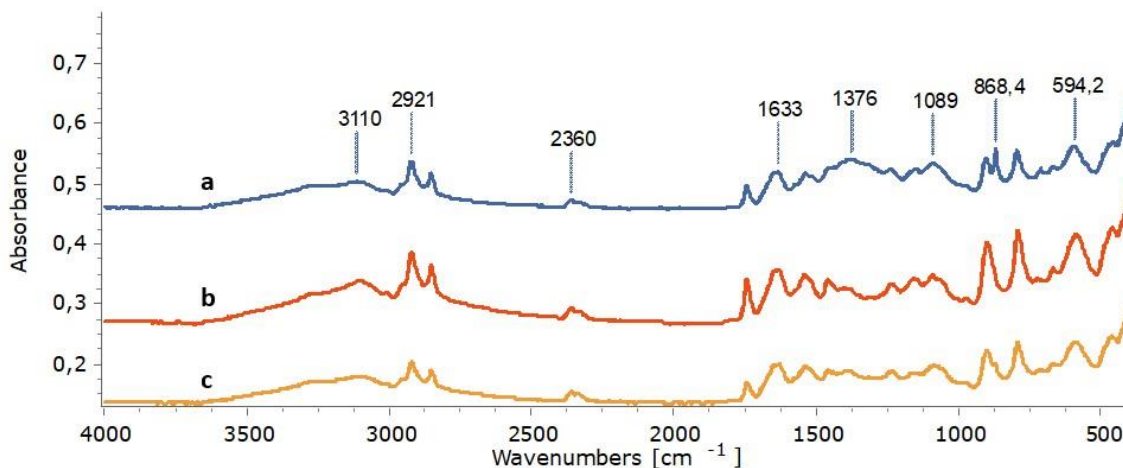
Οι χαρακτηριστικές κορυφές του πρωτεϊνικού υλικού του συνδετικού μέσου εντοπίζονται στην φασματική περιοχή μεταξύ $1630-1750\text{cm}^{-1}$ και την παρουσία καρβονικών ομάδων $\text{C}=\text{O}$. Συγκεκριμένα η κορυφή στα 1742cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις τάσης $\text{C}=\text{O}$ και ανήκει στην ομόλογη σειρά των εστέρων. Στην περιοχή μεταξύ των $3600-3000\text{cm}^{-1}$ εμφανίζονται δονήσεις τάσης που οφείλονται σε δεσμούς υδρογόνου, συγκεκριμένα η κορυφή στα 3274cm^{-1} οφείλεται στην ύπαρξη δονήσεων $\text{O}-\text{H}$. Ταινία απορρόφησης χαρακτηριστική των πρωτεϊνών εντοπίζεται μεταξύ $1650-1630\text{cm}^{-1}$ που ανήκει στην αμιδική ομάδα τύπου I και κοντά στα 1550cm^{-1} συγκεκριμένα 1542cm^{-1} αμιδική ομάδα τύπου II. Οι κορυφές στα 2921cm^{-1} και 2851cm^{-1} οφείλονται πιθανώς σε δονήσεις τάσης των μεθυλομάδων $\text{C}-\text{H}$, ενώ η κορυφή στα 1457cm^{-1} οφείλεται σε δονήσεις κάμψης $\text{C}-\text{H}$ (Σχ. 4.7) (Derrick et.al. 1999, Κουή κ.ά. 2016, Boyatzis 2022).



Σχ. 4.7 Φάσματα ATR-FTIR της αυγοτέμπερας σε αντικειμενοφόρες πλάκες, με μία (α), δύο (b) και τρεις στρώσεις χρώματος (c).

Φάσμα αυγοτέμπερας σε ασβεστοκονίαμα

Στο Σχ. 4.8, παρουσιάζονται φάσματα από 3 δοκίμια με κίτρινη ώχρα σε αυγοτέμπερα με διαφορετικά πάχη (1,2 και 3 περάσματα χρώματος) πάνω σε ασβεστοκονίαμα. Στο φάσμα από το δοκίμιο με ένα στρώμα αυγοτέμπερας εντοπίζονται κορυφές που αποδίδονται στο ασβεστιτικό υλικό του υποστρώματος. Στην φασματική περιοχή $1430-1270\text{cm}^{-1}$ εντοπίζονται ταινίες απορρόφησης του ανθρακικού ασβεστίου CaCO_3 . Οι κορυφές στα 1633cm^{-1} και 1541cm^{-1} αποδίδονται στο πρωτεϊνικό υλικό, ενώ οι κορυφές στα 2922cm^{-1} , 2853cm^{-1} και 1743cm^{-1} αποδίδονται στο λιπαρό υλικό, η κορυφή στα 588cm^{-1} αποδίδεται στην ύπαρξη μαγκεμίτη $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ενώ στα 900cm^{-1} και 791cm^{-1} οι απορροφήσεις οφείλονται στην παρουσία γκαϊτίτη $\alpha\text{-FeOH}$. Τέλος, οι κορυφές στα $3639, 3279, 1237, 1160, 1088, 972, 457\text{cm}^{-1}$ οφείλονται στην παρουσία πυριτικού υλικού με την μορφή του καολίνη (Boyatzis 2022).



Σχ. 4.8 Φάσματα ATR-FTIR από τρία δοκίμια τοιχογραφίας, με μία στρώση αυγοτέμπερας(a), δύο στρώσεις (b) και τρεις στρώσεις αυγοτέμπερας(c).

4.2 Φυσικοχημικές Αλλαγές κατά τη Γήρανση των Δοκιμίων

Κατά την τεχνητή γήρανση των δοκιμίων, η μελέτη των φυσικοχημικών αλλαγών αντίστοιχα διαχωρίζεται στα επιμέρους στάδια:

- 1) Πρώτη φάση γήρανσης (γήρανση αυγοτέμπερας και ασβεστοκονιάματος)
- 2) Εφαρμογή του επικαλυπτικού PB72
- 3) Δεύτερη φάση γήρανσης (γήρανση αυγοτέμπερας, επικαλυπτικού PB72 και ασβεστοκονιάματος)

4.2.1 Γήρανση Ζωγραφικού Στρώματος

4.2.1.1 Μακροσκοπική Παρατήρηση

Στο ζωγραφικό στρώμα αυγοτέμπερας διακρίνεται μικρή αλλαγή στη στυλπνότητα, μετά τη γήρανση. Τα δοκίμια παρουσιάζουν πιο θαμπή όψη. Στις περιοχές που διατηρείται μεγαλύτερη ποσότητα αυγοτέμπερας εντοπίζονται μικρορωγμές. Η ζωγραφική επιφάνεια παρουσιάζει καλύτερη προσρόφηση στην επιφάνεια του ασβεστοκονιάματος.

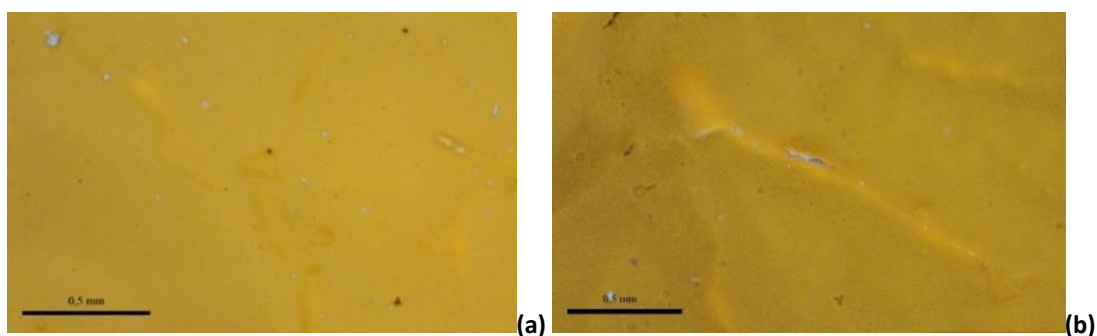
4.2.1.2 Οπτική Μικροσκοπία

Το πρωτόκολλο γήρανσης ακολουθούσε έντονες αλλαγές θερμοκρασίας και υγρασίας. Σε επόμενο στάδιο της πρώτης φάσης γήρανσης τεκμηριώνεται η ίδια περιοχή πριν και μετά τη γήρανση και διακρίνεται γύρω από τις ρυτιδώσεις η παρουσία μικρορωγμών που προέκυψαν από την επίδραση της θερμοκρασίας και υγρασίας. Πιθανόν με το πέρασμα του χρόνου, κατά το στέγνωμα σε πρώτο στάδιο και ύστερα κατά την γήρανση, η υγρασία που συγκρατούνταν στο δίκτυο των ρυτιδώσεων να έχει αποβληθεί και ως αποτέλεσμα να προκύπτει και η ενίσχυση της συνοχής του ζωγραφικού στρώματος με την επιφάνεια του

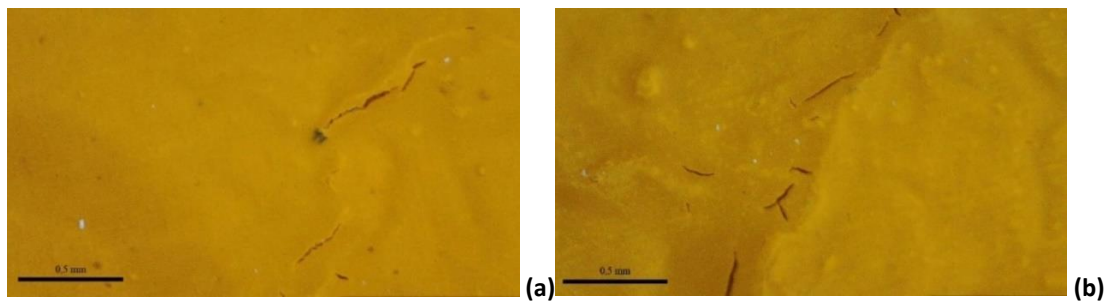
ασβεστοκονιάματος. Ως αποτέλεσμα το ζωγραφικό στρώμα ακολουθεί την μορφολογία του κονιάματος με τελικό αποτέλεσμα να προκαλούνται μικρορωγμές στο ζωγραφικό στρώμα. Στα σημεία που υπήρχε μεγαλύτερη ποσότητα αυγοτέμπερας, το φαινόμενο των μικρορωγμών ήταν πιο έντονο, όπως παρατηρείται στην **Εικ. 4.3**. Επομένως, η δημιουργία μικρορωγμών πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός πως στις περιοχές ρυτιδώσεων συσσωρεύεται μεγαλύτερη ποσότητα αυγοτέμπερας.

Για την διερεύνηση της μορφολογίας της ζωγραφικής επιφάνειας και των διαφοροποιήσεων που προκύπτουν πριν και μετά τη γήρανση της αυγοτέμπερας πραγματοποιήθηκε η οπτική παρατήρηση μέσω του ψηφιακού μικροσκοπίου στα ειδικά κατασκευασμένα δοκίμια που καλύφθηκαν στη μισή επιφάνεια με αυγοτέμπερα και στην υπόλοιπη μισή διακρίνεται η επιφάνεια του λευκού ασβεστοκονιάματος. Με αυτόν τρόπο γίνεται εφικτός ο εντοπισμός διαφοροποιήσεων στην μορφολογία του κονιάματος και του ζωγραφικού στρώματος πριν και μετά τη γήρανση, επίσης γίνεται διακριτή η διαδικασία διαμόρφωσης του ανάγλυφου δηλαδή αν οι ζάρες που διακρίνονται οφείλονται στο ανάγλυφο της επιφάνειας του δοκιμίου ή αν προκύπτει μετά από την επίστρωση των τριών στρωμάτων αυγοτέμπερας. Στην **Εικ. 4.4** αποτυπώνονται οι μικρορωγμές σε μεγαλύτερη μεγέθυνση και στην **Εικ. 4.5** διακρίνονται οι ρυτιδώσεις του ζωγραφικού στρώματος με εκείνες που εκτείνονται και στην επιφάνεια τους ασβεστοκονιάματος, επίσης δεν παρατηρείται αλλαγή στο χρώμα.

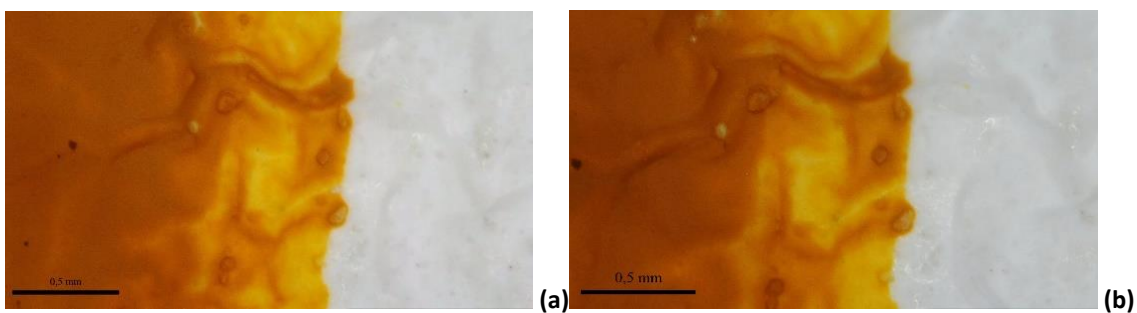
Τέλος, συγκρίνοντας τις αντικειμενοφόρες πλάκες πριν και μετά τη γήρανση της αυγοτέμπερας, διαπιστώνεται με τον διερχόμενο φωτισμό ότι δεν έχουν προκληθεί μικρορωγμές όπως στην επιφάνεια του δοκιμίων τοιχογραφίας, όπου το χρώμα έχει εφαρμοστεί πάνω σε ασβεστοκονίαμα. Οι μικρορωγμές που έχουν δημιουργηθεί οφείλονται πιθανόν στον τρόπο που διαμορφώνεται το ζωγραφικό στρώμα στο ανάγλυφο του κονιάματος, καθώς δεν εντοπίζεται παρόμοια συμπεριφορά όταν το υποστήριγμα της ζωγραφικής είναι διαφορετικό. Ωστόσο, στο γυάλινο υπόστρωμα ακολουθείται διαφορετική διαδικασία στεγνώματος της αυγοτέμπερας. Στην περίπτωση του δοκιμίου ασβεστοκονιάματος μέρος του νερού απορροφάται από το υπόστρωμα, ενώ στο γυάλινο υπόστρωμα εξατμίζεται προς την επιφάνεια της ζωγραφικής, διότι δεν μπορεί να απορροφηθεί από το υπόστρωμα. Γίνεται επομένως αντιληπτό πως το υπόστρωμα που θα δεχτεί την ζωγραφική έχει σημαντικό ρόλο για τις μεταγενέστερες φθορές στην ζωγραφική επιφάνεια ενός έργου.



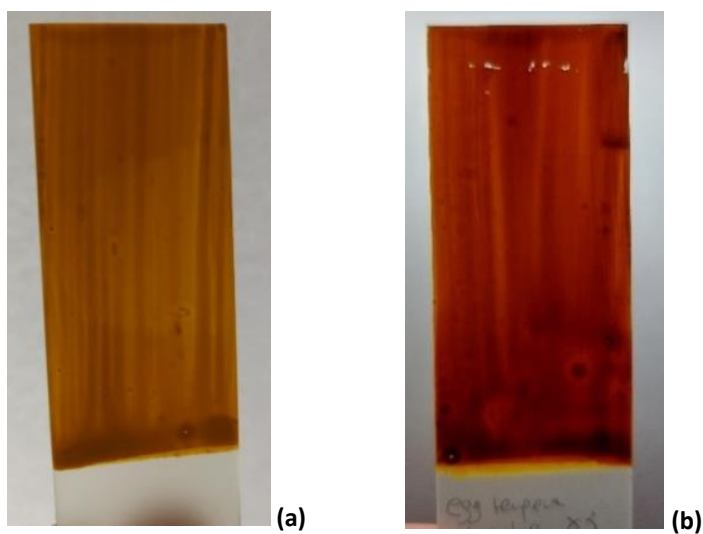
Εικ. 4.3 Ζωγραφική επιφάνεια δοκιμίου πριν τη γήρανση (a), μετά τη γήρανση (b).



Εικ. 4.4 Ρωγμές στη ζωγραφική επιφάνεια μετά τη γήρανση σε περιοχή των ρητιδώσεων (a),(b).



Εικ. 4.5 Λεπτομέρεια της επιφάνειας δοκιμίου πριν τη γήρανση (a), Μετά την πρώτη φάση γήρανσης (12 ημέρες) (b).

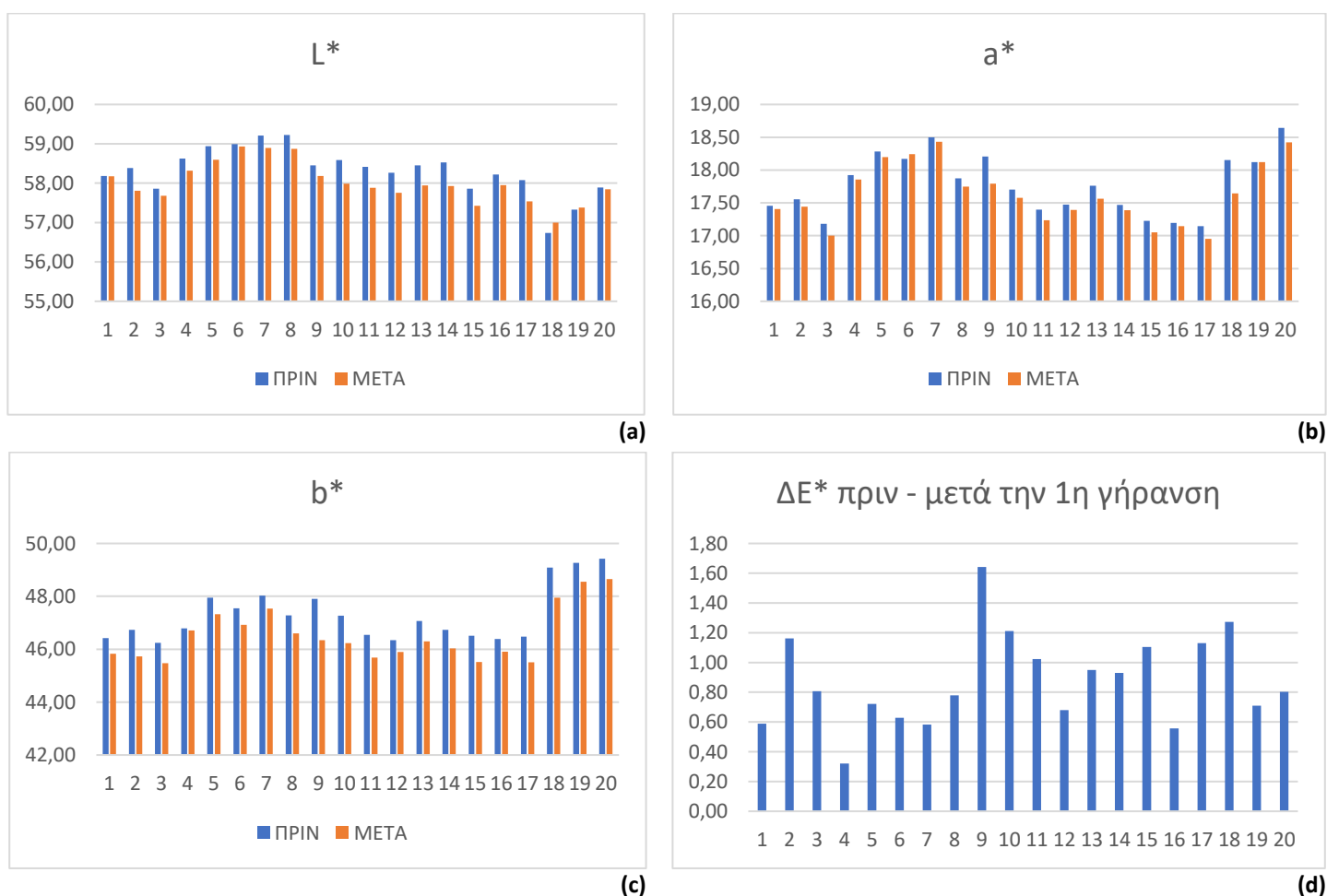


Εικ.4.6 Χρώμα αυγοτέμπερας σε αντικειμενοφόρα πλάκα, πριν τη γήρανση (φρέσκο) (a), Μετά τη γήρανση (b).

4.2.1.3 Μετρήσεις Χρώματος

Ζωγραφικό στρώμα μετά την πρώτη φάση γήρανσης

Μετά την πρώτη φάση γήρανσης παρατηρείται μείωση και των τριών παραμέτρων L^* , a^* , b^* . Ο μέσος όρος του ΔL^* είναι -0,28 ενώ οι μέσοι όροι των Δa^* και Δb^* είναι -0,15 και -0,78 αντίστοιχα, οι τιμές αναλυτικά που προκύπτουν για το κάθε δοκίμιο παρουσιάζονται στον Πιν. 4.6. Με βάση το Σχ. 4.9 αρχικά παρουσιάζονται οι τιμές του L^* πριν και μετά τη γήρανση και γίνεται εμφανής μείωση που αποδίδεται ως μείωση της φωτεινότητας του χρώματος. Από τη σύγκριση των τιμών του a^* πριν και μετά τη γήρανση, παρατηρείται μείωση που αποδίδεται ως μεταβολή της απόχρωσης προς το πράσινο και αντίστοιχα από τη σύγκριση των τιμών του b^* πριν και μετά τη γήρανση, παρατηρείται μείωση που αποδίδεται ως μεταβολή της απόχρωσης προς το μπλε. Τέλος, από τη χρωματική διαφορά ΔE^* πριν και μετά τη πρώτη φάση γήρανσης, διακρίνεται η μέγιστη τιμή να είναι 1,64 και η ελάχιστη 0,32. Ο μέσος όρος της χρωματικής διαφοράς ΔE^* είναι 0,89 και οι τιμές δεν ξεπερνούν το 3 επομένως η χρωματική διαφορά δεν είναι διακριτή (Wojciech and Maciej 2011, Alonso-Villar et al. 2021).



Σχ. 4.9 Παρουσίαση αποτελεσμάτων χρωματομετρίας L^* (α), a^* (β), b^* (γ) και ΔE^* (δ), που προκύπτουν από τις μετρήσεις που λήφθηκαν πριν και μετά την πρώτη φάση γήρανσης των δοκιμίων.

Πιν. 4.6 Χρωματική διαφορά ΔΕ* και οι διαφορές των επιμέρους παραμέτρων ΔL*, Δa*, Δb* πριν και μετά την 1^η φάση γήρανσης.

Αριθμός δοκιμίου	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔΕ*
1	-0,01	-0,05	-0,59	0,59
2	-0,58	-0,11	-1,00	1,16
3	-0,18	-0,18	-0,77	0,81
4	-0,30	-0,07	-0,08	0,32
5	-0,34	-0,09	-0,63	0,72
6	-0,06	0,08	-0,62	0,63
7	-0,31	-0,07	-0,49	0,58
8	-0,35	-0,13	-0,68	0,78
9	-0,27	-0,41	-1,56	1,64
10	-0,60	-0,13	-1,04	1,21
11	-0,53	-0,16	-0,86	1,02
12	-0,51	-0,08	-0,45	0,68
13	-0,51	-0,19	-0,78	0,95
14	-0,60	-0,08	-0,71	0,93
15	-0,44	-0,17	-1,00	1,10
16	-0,27	-0,05	-0,48	0,56
17	-0,54	-0,20	-0,97	1,13
18	0,27	-0,51	-1,14	1,27
19	0,06	0,00	-0,71	0,71
20	-0,05	-0,22	-0,77	0,80

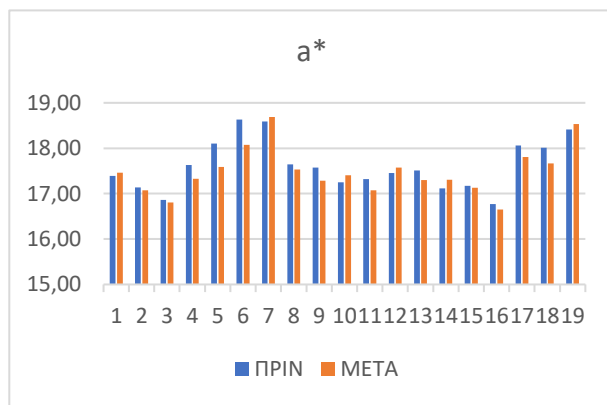
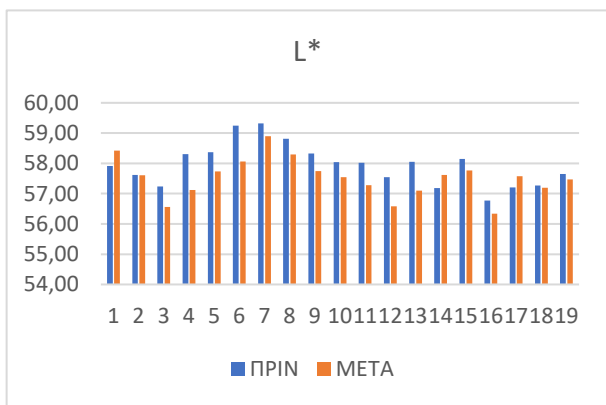
Ζωγραφικό στρώμα μετά τη δεύτερη φάση γήρανσης

Όπως και προηγουμένως παρατηρείται η μείωση και στους τρεις παράγοντες L*, a*, b*. Συγκεκριμένα οι μέσοι όροι των διαφορών ΔL*, Δa*, Δb* είναι -0,43, -0,12 και -0,51 αντίστοιχα, όπως μπορεί να παρατηρηθεί από τις τιμές του Πιν. 4.7. Η χρωματική διαφορά δεν ξεπερνάει το 3 επομένως δεν είναι διακριτή συγκεκριμένα ο μέσος όρος ΔΕ* είναι 0,88 (Wojciech and Maciej 2011, Alonso-Villar et al. 2021). Από τα αποτελέσματα ΔΕ* που παρουσιάζονται στο Σχ. 4.10 η μέγιστη τιμή του ΔΕ* είναι 1,90 και η ελάχιστη 0,15. Επίσης, η μείωση του L* πριν και μετά τη γήρανση αποδίδεται ως μείωση της φωτεινότητας, όπως ομοίως η μείωση του a* και b* αποδίδεται ως μεταβολή του χρώματος προς το πράσινο και προς το μπλε.

Πιν. 4.7 Τιμές ΔL^* , Δa^* , Δb^* και ΔE του ζωγραφικού στρώματος των δοκιμών μεταξύ της 1^{ης} και 2^{ης} φάσης γήρανσης.

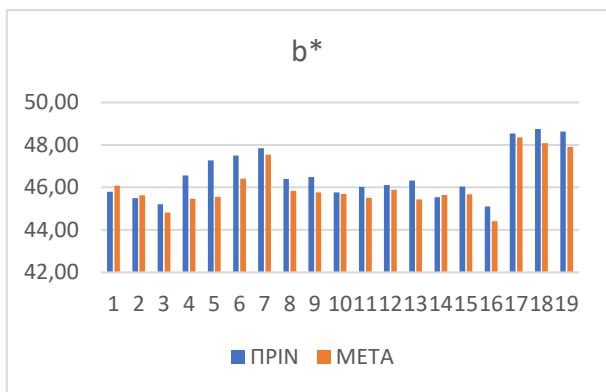
Αριθμός δοκιμίου	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
1	0,50	0,07	0,28	0,58
2	-0,01	-0,07	0,13	0,15
3	-0,68	-0,06	-0,39	0,78
4	-1,19	-0,31	-1,10	1,65
5	-0,63	-0,52	-1,71	1,90
6	-1,19	-0,56	-1,08	1,70
7	-0,42	0,10	-0,30	0,53
8	-0,52	-0,11	-0,56	0,77
9 [#]				
10	-0,59	-0,29	-0,72	0,97
11	-0,50	0,16	-0,08	0,53
12	-0,74	-0,24	-0,51	0,93
13	-0,96	0,12	-0,23	0,99
14	-0,95	-0,22	-0,90	1,32
15	0,43	0,19	0,10	0,48
16	-0,38	-0,04	-0,36	0,53
17	-0,43	-0,12	-0,69	0,83
18	0,38	-0,25	-0,18	0,49
19	-0,07	-0,35	-0,67	0,75
20	-0,18	0,12	-0,72	0,75

δοκίμιο που έσπασε κατά τη μέτρηση με ATR-FTIR



(a)

(b)



(c)



(d)

Σχ. 4.10 Παρουσίαση αποτελεσμάτων χρωματομετρίας L^* (a), a^* (b), b^* (c) και ΔE^* (d), που προκύπτουν από τις μετρήσεις που λήφθηκαν πριν και μετά την δεύτερη φάση γήρανσης των δοκιμών.

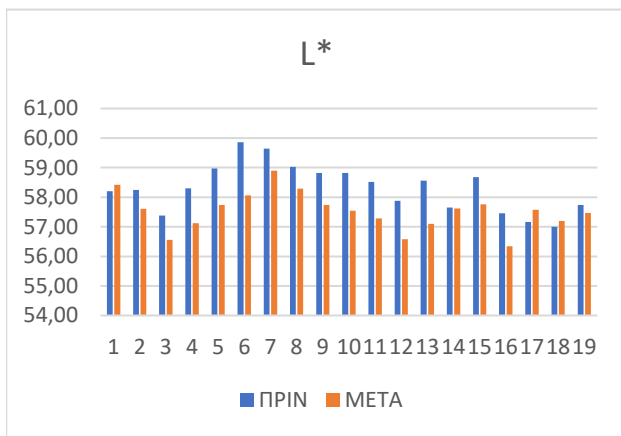
Συνολική χρωματική διαφορά ζωγραφικού στρώματος μετά τις δύο φάσεις γήρανσης

Συγκρίνοντας συνολικά τα δοκίμια πριν και μετά τις δύο φάσεις γήρανσης, διαπιστώθηκε η μείωση των παραγόντων L^* , a^* , b^* . Οι μέσοι όροι των διαφορών ΔL^* , Δa^* , και Δb^* είναι -0,79, -0,27 και -1,23. Ο μέσος όρος της χρωματικής διαφοράς ΔE^* δεν ξεπερνάει το 3, συγκεκριμένα είναι 1,60, επομένως συνολικά, μετά τις δύο φάσεις γήρανσης του ζωγραφικού στρώματος αυγοτέμπερας, η χρωματική διαφορά δεν είναι διακριτή (Wojciech and Maciej 2011, Alonso-Villar et al. 2021). Από την σύγκριση των τιμών ΔE^* που παρουσιάζονται στο **Σχ. 4.11**, εντοπίζεται η μέγιστη τιμή να είναι 3,07 για το δοκίμιο No.6 και η ελάχιστη 0,31 για το δοκίμιο No. 1. Ομοίως με τις προηγούμενες περιπτώσεις, η μείωση του L^* που αποδίδεται ως μείωση της φωτεινότητας του χρώματος, η μείωση του a^* ως μεταβολή της απόχρωσης προς το πράσινο και η μείωση του b^* ως μεταβολή της απόχρωσης προς το μπλε.

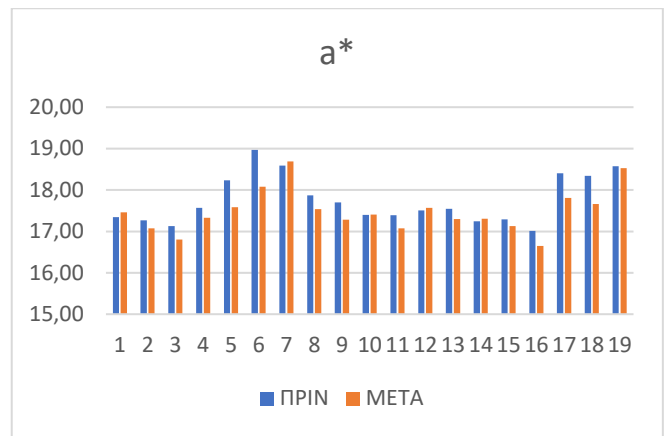
Πιν. 4.8 Διαφορά Χρώματος Στεγνά – Γηρασμένα (μετά τη 2^η φάση γήρανσης).

Αριθμός δοκιμίου	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
1	0,22	0,12	-0,19	0,31
2	-0,64	-0,20	-0,85	1,08
3	-0,83	-0,32	-1,36	1,62
4	-1,18	-0,24	-0,90	1,51
5	-1,23	-0,65	-2,49	2,85
6	-1,80	-0,90	-2,32	3,07
7	-0,74	0,10	-0,68	1,01
8	-0,73	-0,33	-1,38	1,60
9 [#]				
10	-1,08	-0,41	-1,74	2,09
11	-1,27	0,01	-0,95	1,59
12	-1,24	-0,32	-0,91	1,57
13	-1,29	0,06	-0,60	1,42
14	-1,46	-0,25	-1,55	2,14
15	-0,04	0,06	-0,75	0,76
16	-0,92	-0,16	-1,20	1,51
17	-1,12	-0,36	-1,68	2,05
18	0,42	-0,59	-0,86	1,13
19	0,19	-0,67	-1,59	1,74
20	-0,28	-0,05	-1,31	1,34

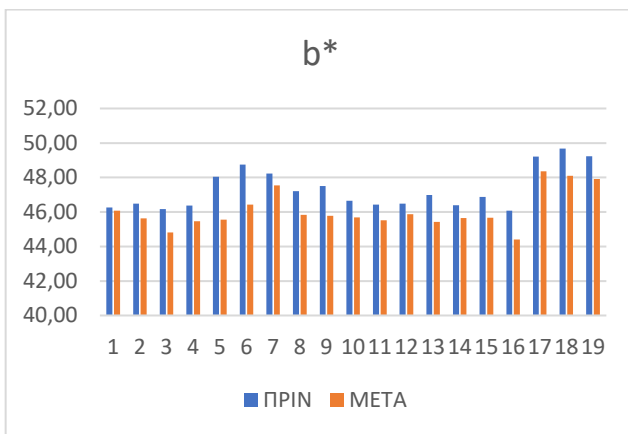
δοκίμιο που έσπασε κατά τη μέτρηση με ATR-FTIR



(a)



(b)



(c)



(d)

Σχ. 4.11 Παρουσίαση αποτελεσμάτων χρωματομετρίας L^* (a), a^* (b), b^* (c) και ΔE^* (d). Η αρχική τιμή λήφθηκε όσο τα δοκίμια ήταν μη γηρασμένα και η τελική τιμή προκύπτει μετά τις δύο φάσεις γήρανσης.

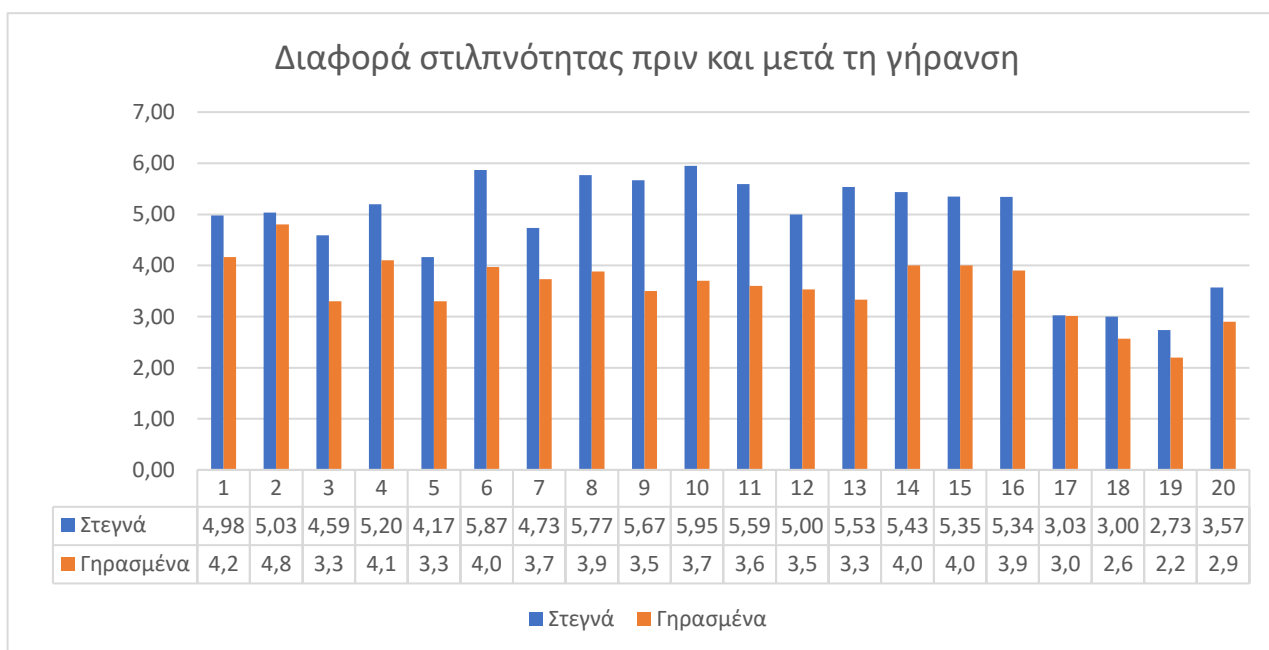
4.2.1.4 Μετρήσεις Στιλπνότητας

Ζωγραφικό στρώμα μετά την πρώτη φάση γήρανσης

Μετά την πρώτη φάση γήρανσης η στιλπνότητα της αυγοτέμπερας μειώνεται, ο μέσος όρος της διαφοράς της στιλπνότητας πριν και μετά τη γήρανση είναι $-0,93$ όπως προκύπτει από τις τιμές που στον **Πιν. 4.9**. Με βάση και το **Σχ. 4.12**, παρατηρείται πως την μέγιστη διαφορά στη στιλπνότητα παρουσιάζει το δοκίμιο No.13, ξεπερνώντας την μονάδα, συγκεκριμένα η διαφορά μετά τη γήρανση είναι 1,60.

Πιν. 4.9. Διαφορά στιλπνότητας πριν και μετά την 1^η φάση γήρανσης

Αριθμός δοκιμίου	Γωνία μέτρησης
	60°
1	-0,80
2	-0,93
3	-0,91
4	-1,30
5	-0,90
6	-1,10
7	-0,83
8	-1,57
9	-1,40
10	-1,16
11	-1,02
12	-0,83
13	-1,60
14	-1,23
15	-1,18
16	-1,18
17	-0,02
18	-0,17
19	0,03
20	-0,54



Σχ. 4.12 Παρουσίαση αποτελεσμάτων της διαφοράς στιλπνότητας πριν και μετά την πρώτη γήρανση.

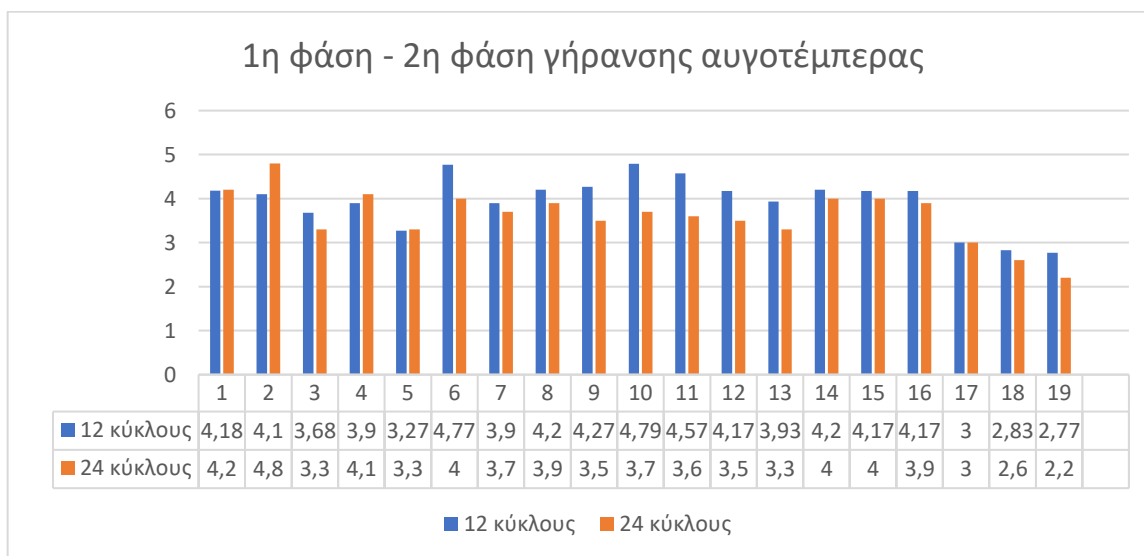
Ζωγραφικό στρώμα μετά τη δεύτερη φάση γήρανσης

Ομοίως με προηγουμένως, το ζωγραφικό στρώμα αυγοτέμπερας με την επαναλαμβανόμενη έκθεση σε έντονες αλλαγές σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας, εμφανίζει μείωση της αρχικής στιλπνότητας. Ο μέσος όρος της διαφοράς στιλπνότητας με βάση τα αριθμητικά αποτελέσματα του Πιν. 4.10 είναι -0,3. Τα δοκίμια που συγκρίθηκαν ήταν τα ήδη γηρασμένα δοκίμια και παρουσίασαν μικρότερες διαφορές στην στιλπνότητα σε αντίθεση με την πρώτη φάση γήρανσης που η στιλπνότητα μειώθηκε σε μεγαλύτερο βαθμό. Στο Σχ. 4.13 παρουσιάζεται η διαφορά πριν και μετά τη δεύτερη γήρανση.

Πιν. 4.10 Διαφορά στιλπνότητας πριν και μετά τη 2^η φάση γήρανσης.

Αριθμός δοκιμίου	Γωνία μέτρησης
	60 ^ο
1	-0,2
2	0,7
3	-0,4
4	0,2
5	0,0
6	-0,8
7	-0,2
8	-0,3
9 [#]	
10	-0,8
11	-1,1
12	-1,0
13	-0,6
14	-0,6
15	-0,2
16	-0,2
17	-0,3
18	0,0
19	-0,3
20	-0,6

δοκίμιο που έσπασε κατά τη μέτρηση με ATR-FTIR

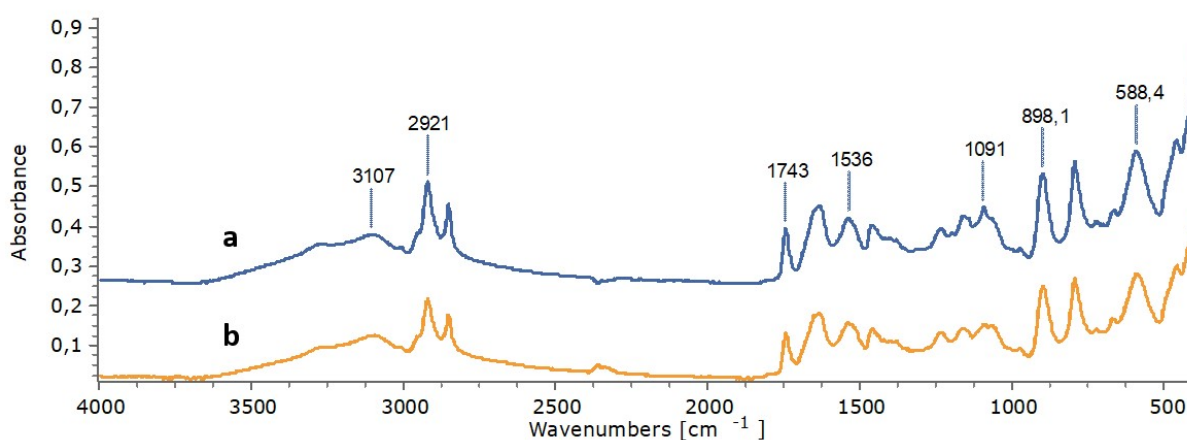


Σχ. 4.13 Παρουσίαση αποτελεσμάτων της διαφοράς στιλπνότητας πριν και μετά την δεύτερη γήρανση.

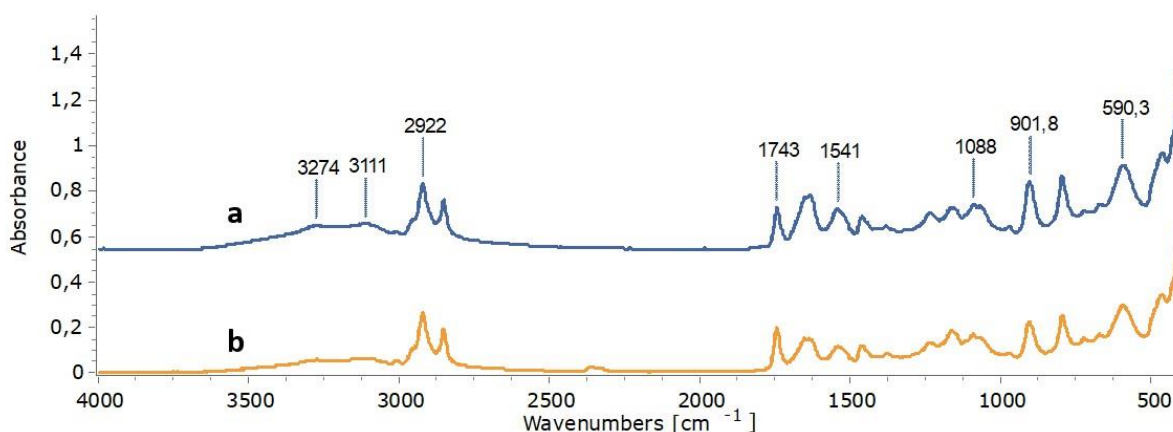
4.2.1.5 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Φουριέ με τη Μέθοδο Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (ATR-FTIR)

Πριν και μετά τη γήρανση του ζωγραφικού στρώματος

Στο Σχ. 4.14 παρουσιάζονται τα φάσματα που αντιστοιχούν στο μη γηρασμένο (a) και γηρασμένο στρώμα αυγοτέμπερας (b). Τα φάσματα είναι από το ζωγραφικό στρώμα στην επιφάνεια του ασβεστοκονιάματος. Στο Σχ. 4.15 παρουσιάζονται ομοίως τα φάσματα από γηρασμένο (a) και μη γηρασμένο στρώμα αυγοτέμπερας (b), το οποίο είναι εφαρμοσμένο σε αντικειμενοφόρες πλάκες. Δεν εντοπίζονται διαφοροποιήσεις που να υποδεικνύουν αλλοίωση του συνδετικού υλικού κατά την γήρανση, όπως πιθανές μετατοπίσεις των κορυφών είτε διαφοροποιήσεις στο πλάτος και ύψος των κορυφών (Boyatzis 2022).



Σχ. 4.14 Φάσματα ATR-FTIR από μη γηρασμένο στρώμα αυγοτέμπερας στην επιφάνεια ασβεστοκονιάματος (a), και από γηρασμένο στρώμα αυγοτέμπερας στην επιφάνεια του ασβεστοκονιάματος (b).



Σχ.4.15 Φάσματα ATR-FTIR από μη γηρασμένο στρώμα αυγοτέμπερας σε αντικειμενοφόρες πλάκες (a), γηρασμένο στρώμα αυγοτέμπερας σε αντικειμενοφόρες πλάκες (b).

4.2.2 Εφαρμογή & Γήρανση Επικαλυπτικού

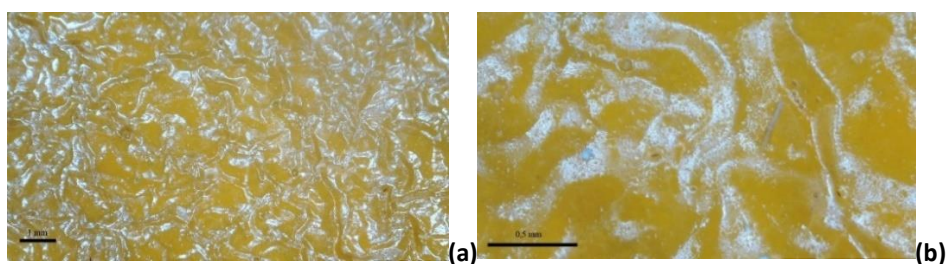
4.2.2.1 Μακροσκοπική Παρατήρηση

Μετά τη γήρανση του επικαλυπτικού παρατηρήθηκε αύξηση της στιλπνότητας των δοκιμίων. Επίσης στην επιφάνεια του δοκιμίου στην οποία έχει τοποθετηθεί το επικαλυπτικό δείχνει να έχει αλλάξει την μορφολογία της, καθώς φαίνεται πιο λεία.

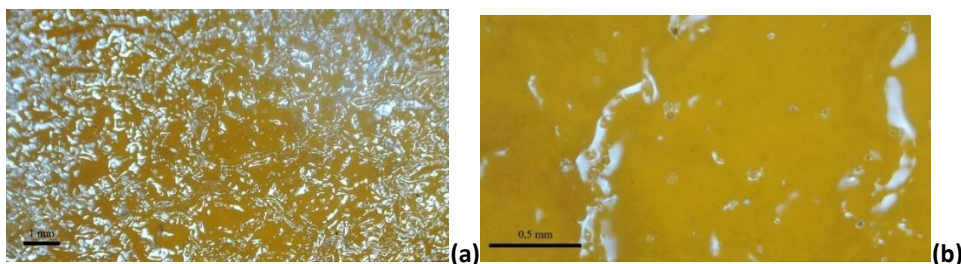
4.2.2.2 Οπτική Μικροσκοπία

Μετά τη γήρανση του επικαλυπτικού παρατηρείται μέσω της οπτικής μικροσκοπίας διαφοροποίηση στην κατανομή του επικαλυπτικού στην επιφάνεια του ζωγραφικού στρώματος, πιθανώς λόγω της επιρροής από την θερμοκρασία που ξεπέρασε το T_g του Paraloid B72 σε συνδυασμό με την απότομη αλλαγή από τους 70°C στους 20°C. Συγκεκριμένα μέσα από τις **Εικ. 4.7** και **4.8** που έχουν ληφθεί χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεγεθύνσεις πριν και μετά τη γήρανση του επικαλυπτικού, διακρίνεται και μικροσκοπικά η αλλαγή στην κατανομή του επικαλυπτικού να επηρέασε σε έναν βαθμό και συνολικά τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του δοκιμίου (Bagniuk et al. 2019). Επίσης παρατηρείται πως το επικαλυπτικό πριν την γήρανση αποτυπώνεται πιο θαμπό ενώ μετά την γήρανση έχει αποκτήσει μια πιο διαφανή όψη.

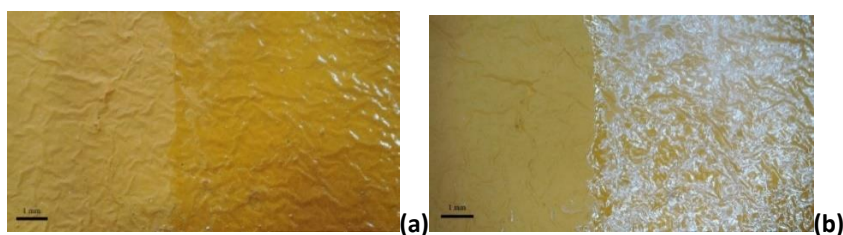
Με την εφαρμογή του επικαλυπτικού διακρίνεται η χρωματική διαφορά όπως επίσης και διαφορά στην στιλπνότητα μέσω της φωτογραφικής τεκμηρίωσης. Στις **Εικ. 4.9** και **4.10** αποτυπώνεται η διαφορά που εντοπίζεται με βάση την περιοχή αναφοράς όπου σε αυτήν την επιφάνεια δεν έχει τοποθετηθεί επικαλυπτικό. Στις **Εικ. 4.9 (a)** και **4.10 (a)** δεν υπάρχει διάχυτος φωτισμός από την λάμπα του μικροσκοπίου, με αποτέλεσμα να είναι διακριτή η διαφορά στον κορεσμό του χρώματος με την εφαρμογή του επικαλυπτικού, ενώ στην δεύτερη περίπτωση στις **Εικ. 4.9 (b)** και **4.10 (b)** υπάρχει διάχυτος φωτισμός και φαίνεται η έντονη αλλαγή στην στιλπνότητα της ζωγραφικής επιφάνειας.



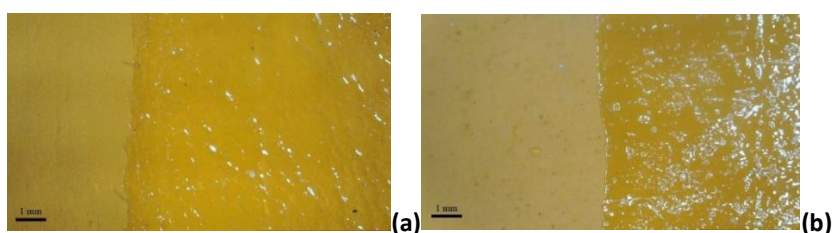
Εικ. 4.7 Περιοχή δοκιμίου επικαλυμμένη με PB72 πριν τη γήρανση (a), ίδια περιοχή του δοκιμίου σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (b).



Εικ. 4.8 Περιοχή δοκιμίου επικαλυμμένη με PB72 μετά τη γήρανση (a), ίδια περιοχή του δοκιμίου σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (b).



Εικ. 4.9 Μικροφωτογραφίες από περιοχή δοκιμίου με επικαλυπτικό πριν από τη γήρανση, υπό φυσικό φως (a) και με τεχνητό φωτισμό (b), όπου διακρίνεται η διαφορά στο χρώμα της ζωγραφικής επιφάνειας και η διαφορά στην στιλπνότητα με την εφαρμογή του επικαλυπτικού.



Εικ. 4.10 Μικροφωτογραφίες από περιοχή δοκιμίου με επικαλυπτικό μετά τη γήρανση, υπό φυσικό φως (a) και με τεχνητό φωτισμό (b), όπου διακρίνεται η διαφορά στο χρώμα της ζωγραφικής επιφάνειας και η διαφορά στη στιλπνότητα με την εφαρμογή του επικαλυπτικού.

4.2.2.3 Μετρήσεις Χρώματος

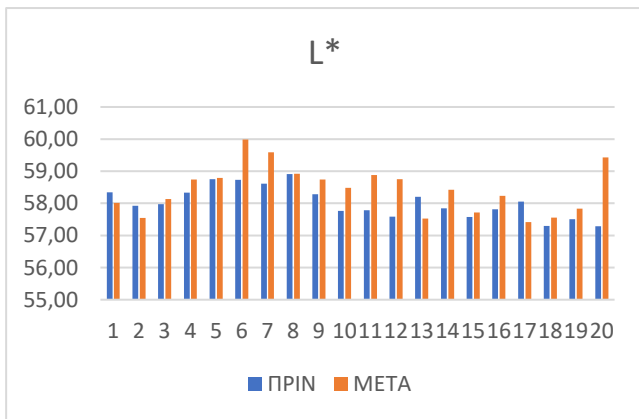
Μετρήσεις χρώματος πριν και μετά την εφαρμογή του επικαλυπτικού

Με την εφαρμογή του επικαλυπτικού παρατηρείται αύξηση στους παράγοντες L^* , a^* και b^* συγκεκριμένα ο μέσος όρος των διαφορών ΔL^* , Δa^* , Δb^* είναι 0,42, 0,78 και 0,36 αντίστοιχα, με βάση τα αποτελέσματα που φαίνονται στον **Πιν. 4.11**. Οι μεταβολές των παραμέτρων ερμηνεύονται ως αύξηση της φωτεινότητας για τον παράγοντα L^* , μετατόπιση του χρώματος προς το κόκκινο για τον παράγοντα a^* και μετατόπιση του χρώματος προς το κίτρινο για τον παράγοντα b^* . Η χρωματική διαφορά ΔE^* δεν ξεπερνάει το 3, συγκεκριμένα μέσος όρος ΔE^* είναι 1,26 επομένως η χρωματική διαφορά δεν είναι διακριτή (Wojciech and Maciej 2011, Alonso-Villar et al. 2021).

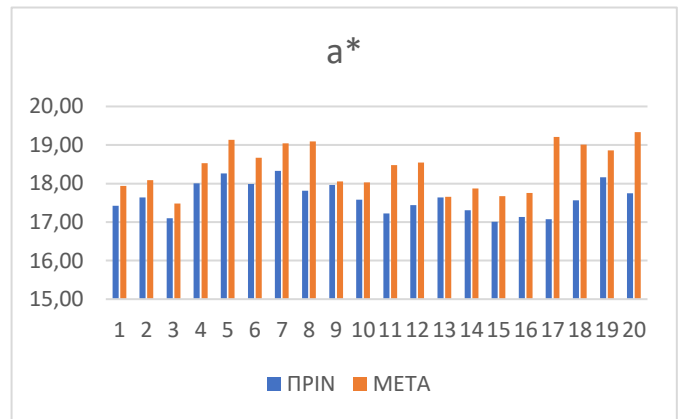
Από το **Σχ. 4.16** διακρίνεται η μέγιστη τιμή ΔE^* να είναι 2,37 και η ελάχιστη 0,43. Από την σύγκριση των τιμών του L^* πριν και μετά την εφαρμογή του επικαλυπτικού, παρατηρείται αύξηση του που αποδίδεται ως αύξηση της φωτεινότητας του χρώματος. Επίσης παρατηρείται η αύξηση του a^* που αποδίδεται ως μεταβολή της απόχρωσης προς το κόκκινο και ομοίως αύξηση του b^* που αποδίδεται ως μεταβολή της απόχρωσης προς το κίτρινο.

Πιν. 4.11 Τιμές ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE^* πριν και μετά την εφαρμογή του επικαλυπτικού.

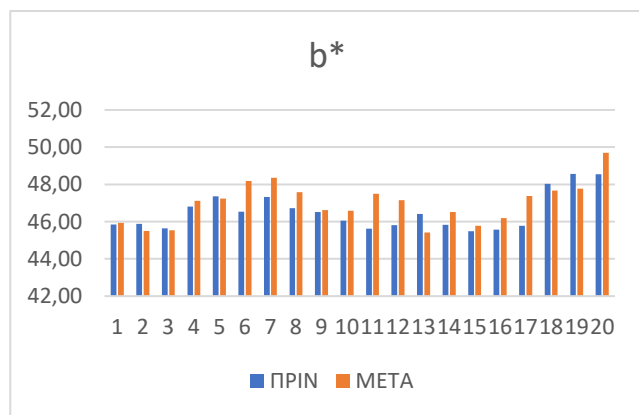
Αριθμός δοκιμίου	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
1	-0,33	0,52	0,09	0,62
2	-0,39	0,44	-0,39	0,70
3	0,16	0,38	-0,11	0,43
4	0,41	0,52	0,31	0,73
5	0,04	0,87	-0,13	0,88
6	1,26	0,68	1,65	2,19
7	0,97	0,72	1,03	1,59
8	0,02	1,27	0,86	1,54
9	0,98	0,48	0,57	1,23
10	0,70	0,81	0,96	1,44
11	1,30	1,04	1,69	2,37
12	0,55	0,90	0,73	1,29
13	-0,32	0,35	-0,41	0,63
14	0,85	0,86	1,02	1,58
15	-0,10	0,54	0,22	0,59
16	0,18	0,68	0,42	0,82
17	0,12	1,65	-0,64	1,77
18	0,05	0,85	-0,90	1,23
19	0,55	1,11	-0,76	1,46
20	1,46	0,92	1,03	2,01



(a)



(b)



(c)



(d)

Σχ. 4.16 Παρουσίαση αποτελεσμάτων χρωματομετρίας L^* (a), a^* (b), b^* (c) και ΔE^* (d) από τις μετρήσεις που λήφθηκαν πριν και μετά την εφαρμογή του επικαλυπτικού.

Μετρήσεις χρώματος πριν και μετά τη γήρανση του επικαλυπτικού

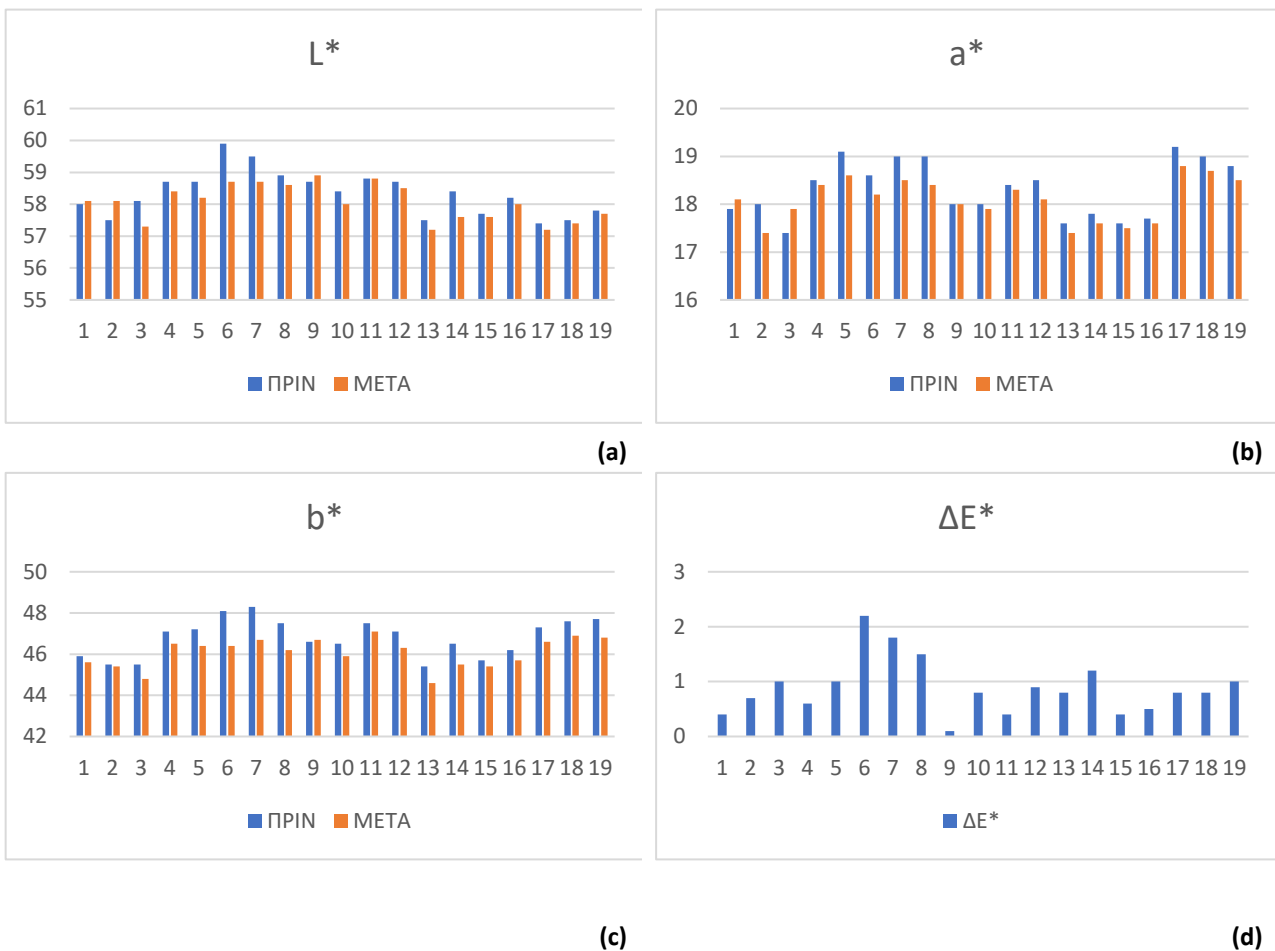
Μετά τη γήρανση του επικαλυπτικού διακρίνεται έντονη μείωση και στους τρεις παράγοντες, με βάση του μέσους όρους των διαφορών ΔL^* , Δa^* και Δb^* είναι -0,29, -0,22 και -0,72 αντίστοιχα, με βάση τα αριθμητικά αποτελέσματα που βρίσκονται στον Πιν. 4.12. Από την σύγκριση των τιμών προκύπτει μείωση των L^* , a^* , b^* με αποτέλεσμα να μειώνεται η φωτεινότητα και το χρώμα να τείνει προς το πράσινο και το μπλε.

Ο μέσος όρος της χρωματικής διαφοράς ΔE^* είναι 0,91. Επομένως δεν υπάρχει διακριτή αλλαγή του χρώματος από το στεγνό επικαλυπτικό στο γηρασμένο στρώμα Paraloid B72 (Wojciech and Maciej 2011, Alonso-Villar et al. 2021). Από το Σχ. 4.17 παρατηρείται πως η μέγιστη τιμή του ΔE^* είναι 2,20 ενώ η ελάχιστη 0,19.

Πιν. 4.12 Τιμές ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE^* του επικαλυπτικού πριν και μετά τη γήρανση.

Αριθμός δοκιμίου	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
1	0,08	0,22	-0,32	0,40
2	0,35	-0,60	0,12	0,71
3	-0,75	0,42	-0,66	1,08
4	-0,32	-0,04	-0,60	0,68
5	-0,50	-0,44	-0,79	1,03
6	-1,28	-0,41	-1,75	2,20
7	-0,85	-0,47	-1,58	1,85
8	-0,28	-0,64	-1,34	1,51
9 [#]				
10	0,16	-0,05	0,08	0,19
11	-0,45	-0,12	-0,66	0,81
12	-0,04	-0,15	-0,38	0,41
13	-0,19	-0,36	-0,82	0,92
14	-0,27	-0,26	-0,76	0,85
15	-0,74	-0,26	-1,01	1,28
16	-0,03	-0,09	-0,39	0,40
17	-0,15	-0,08	-0,50	0,52
18	-0,13	-0,32	-0,72	0,80
19	-0,14	-0,30	-0,76	0,83
20	-0,10	-0,29	-0,96	1,00

δοκίμιο που έσπασε κατά τη μέτρηση με ATR-FTIR



Σχήμα 4.17 Τιμές $L^*(a)$, $a^*(b)$, $b^*(c)$ και $\Delta E^*(d)$ πριν και μετά τη γήρανση του επικαλυπτικού.

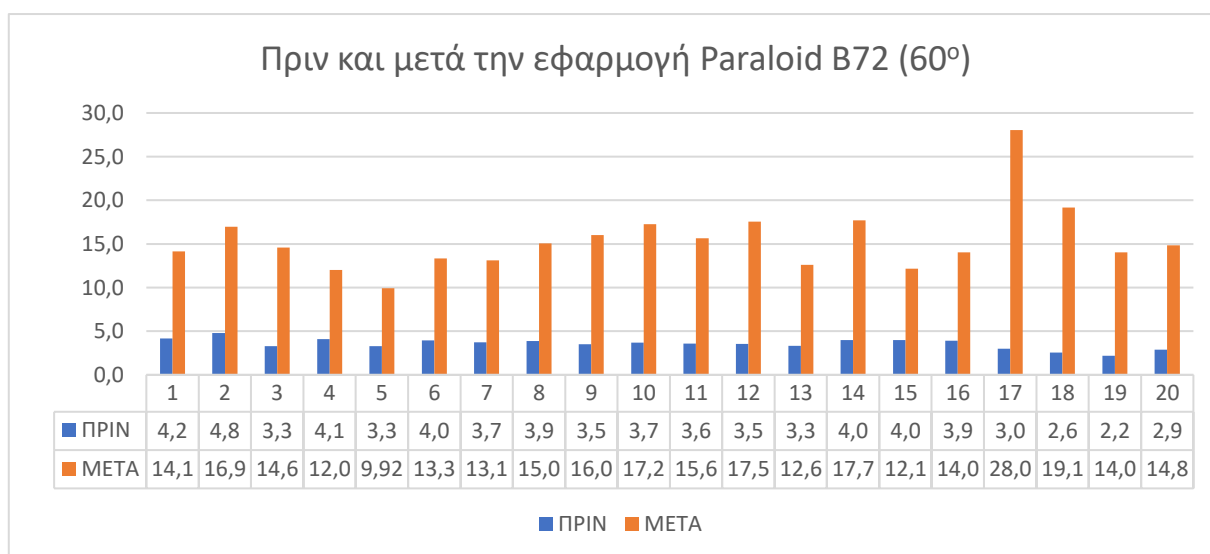
4.2.2.4 Μετρήσεις Στιλπνότητας

Μετρήσεις στιλπνότητας πριν και μετά την εφαρμογή του επικαλυπτικού

Κατά την εφαρμογή του επικαλυπτικού Paraloid B72 παρατηρείται έντονη αύξηση της στιλπνότητας. Ο μέσος όρος της διαφοράς πριν και μετά την εφαρμογή του επικαλυπτικού με γωνία μέτρησης 60° είναι 11,5, και προκύπτει από τα αριθμητικά αποτελέσματα που βρίσκονται στον Πίν. 4.13. Όπως γίνεται κατανοητό, η εφαρμογή του συγκεκριμένου επικαλυπτικού επηρέασε σε μεγάλο βαθμό τις οπτικές ιδιότητες του ζωγραφικού στρώματος και συγκεκριμένα της στιλπνότητας. Στο Σχ. 4.18 δίνονται οι τιμές της στιλπνότητας πριν και μετά την εφαρμογή του επικαλυπτικού.

Πιν. 4.13 Διαφορά στιλπνότητας πριν και μετά την εφαρμογή Paraloid B72.

Αριθμός δοκιμίου	Γωνία μέτρησης
	60°
1	10,0
2	12,9
3	10,9
4	8,1
5	6,7
6	8,6
7	9,2
8	10,9
9	11,7
10	12,5
11	11,1
12	13,4
13	8,7
14	13,5
15	8,0
16	9,9
17	25,1
18	16,3
19	11,3
20	11,8



Σχ. 4.18 Μετρήσεις στιλπνότητας πριν και μετά την εφαρμογή του επικαλυπτικού PB72.

Μετρήσεις στιλπνότητας πριν και μετά τη γήρανση του επικαλυπτικού

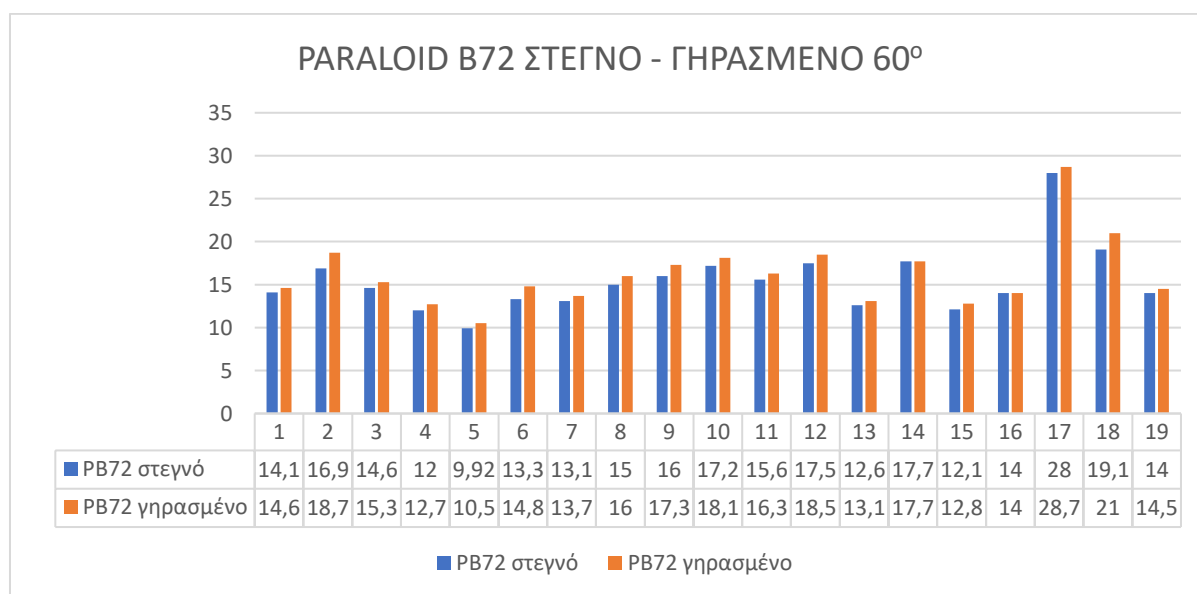
Κατά τη γήρανση του επικαλυπτικού παρατηρείται διαφοροποίηση στη στιλπνότητα, συγκεκριμένα η επιφάνεια των δοκιμών διακρίνεται πιο γυαλιστερή. Ο μέσος όρος της διαφοράς πριν και μετά τη γήρανση του επικαλυπτικού με γωνία μέτρησης 60° είναι 0,8, που επιβεβαιώνει τις παρατηρήσεις από την

μακροσκοπική παρατήρηση και οπτική μικροσκοπία. Ο μέσος όρος της διαφοράς προκύπτει από τις τιμές που λήφθηκαν πριν και μετά τη γήρανση του επικαλυπτικού, δίνονται στον Πιν. 4.14, ενώ στο Σχ. 4.19 έχουν τοποθετηθεί οι τιμές της στυλπνότητας πριν και μετά τη γήρανση.

Πιν. 4.14 Διαφορά στη στυλπνότητα πριν και μετά τη γήρανση του επικαλυπτικού PB72.

Αριθμός δοκιμίου	Γωνία μέτρησης
	60°
1	0,5
2	1,8
3	0,7
4	0,8
5	0,6
6	1,5
7	0,6
8	1,0
9#	
10	1,3
11	0,9
12	0,7
13	0,9
14	0,6
15	0,0
16	0,7
17	0,0
18	0,6
19	1,9
20	0,5

δοκίμιο που έσπασε κατά τη μέτρηση με ATR-FTIR

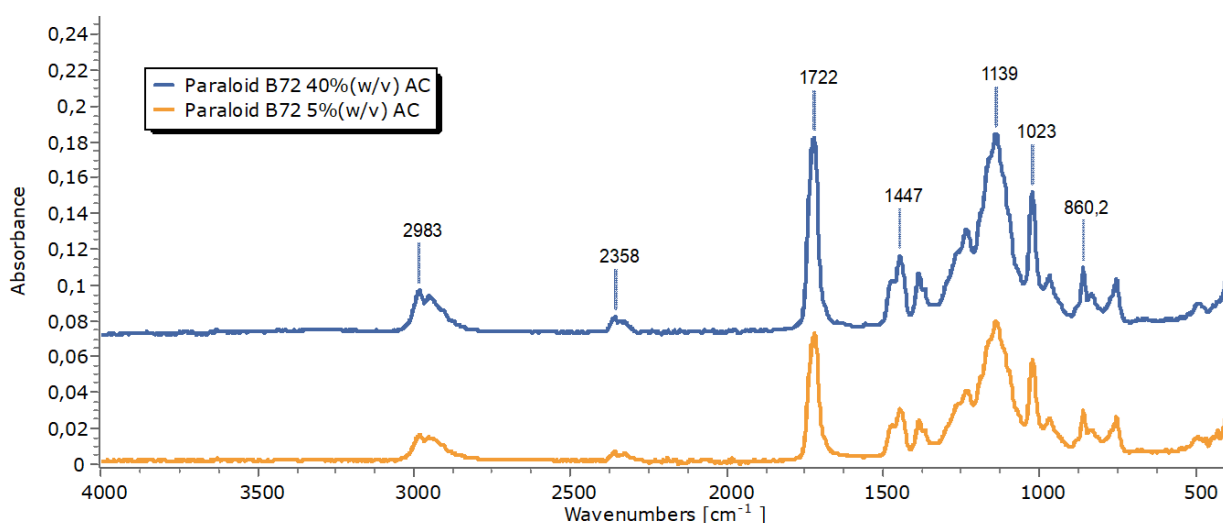


Σχ. 4.19 Μετρήσεις στυλπνότητας πριν και μετά τη γήρανση του επικαλυπτικού PB72.

4.2.2.5 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασηματισμό Φουριέ με τη Μέθοδο Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (ATR-FTIR)

Φάσματα ATR-FTIR ακρυλικής ρητίνης PB72

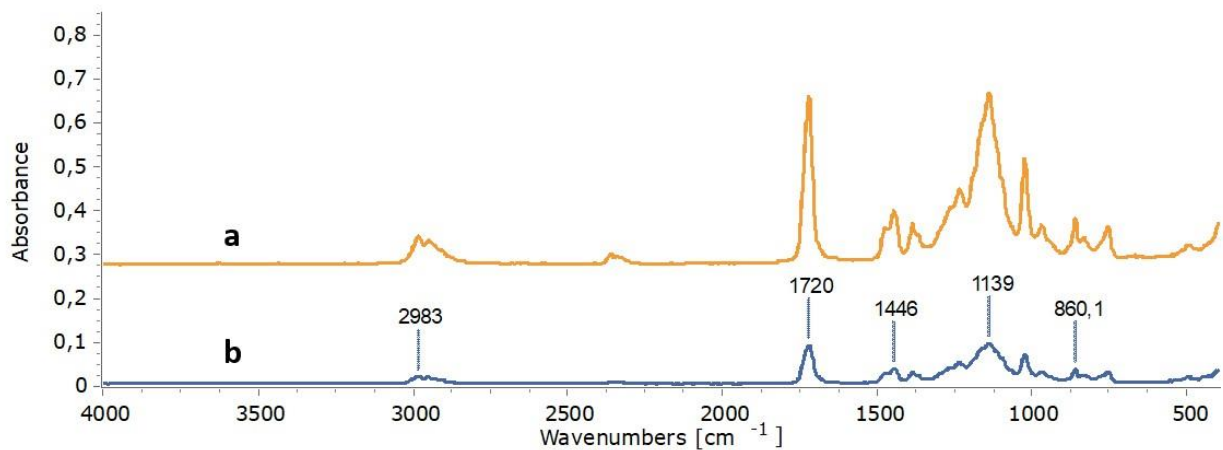
Στα Σχ. 4.20 και 4.21 δίνονται φάσματα από το PB72 που λήφθηκαν από αντικειμενοφόρες πλάκες και από δοκίμια τοιχογραφίας. Στην φασματική περιοχή $1740-1640\text{ cm}^{-1}$ εντοπίζεται η οξεία κορυφή στα 1720 cm^{-1} η οποία αποτελεί χαρακτηριστική έντονη ταινία απορρόφησης που αποδίδεται στις δονήσεις τάσης καρβονυλικής ομάδας C=O. Οι ταινίες απορρόφησης 2983 cm^{-1} , 2952 cm^{-1} οφείλονται πιθανώς σε δονήσεις τάσης C-H ενώ οι κορυφές στα 1475 cm^{-1} , 1444 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} , 1368 cm^{-1} αποδίδονται πιθανώς σε δονήσεις κάμψης C-H. Τέλος, οι κορυφές 1260 cm^{-1} , 1232 cm^{-1} , 1138 cm^{-1} , 1026 cm^{-1} και 967 cm^{-1} πιθανώς αποδίδονται σε δονήσεις τάσης C-O (Derrick et al. 1999, Chiantore and Lazzari 2001).



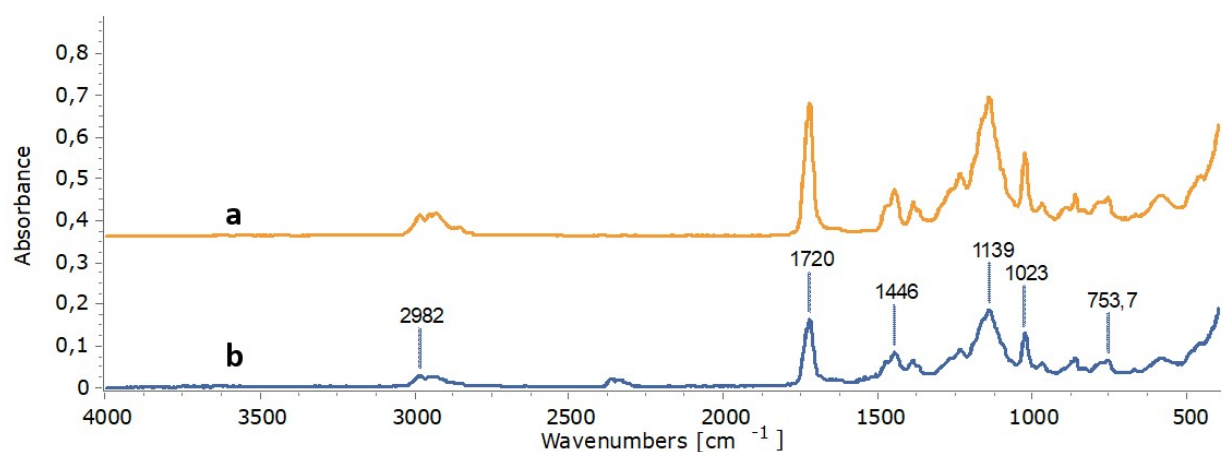
Σχ. 4.20 Φάσματα ATR-FTIR από PB72 σε αντικειμενοφόρες πλάκες περιεκτικότητας 5% (w/v) και 40% (w/v) σε ακετόνη.

Φάσματα ATR-FTIR PB72 πριν και μετά τη γήρανση

Αντιπροσωπευτικά φάσματα από Paraloid B72 σε αντικειμενοφόρες πλάκες και σε ασβεστιτικό υπόστρωμα δίνονται στα Σχ. 4.21 και 4.22 αντίστοιχα. Δεν παρατηρήθηκαν διαφοροποιήσεις στα φάσματα απορρόφησης υπερύθρου που να υποδεικνύουν αλλοίωση του επικαλυπτικού κατά την γήρανση, όπως μετατοπίσεις ή διαφοροποιήσεις στο πλάτος και ύψος των κορυφών (Chiantore and Lazzari 2001).



Σχ. 4.21 Φάσματα ATR-FTIR από PB72 σε αντικειμενοφόρες πλάκες. Το φάσμα (a) αντιστοιχεί στο μη γηρασμένο PB72 ενώ το φάσμα (b) αντιστοιχεί στο γηρασμένο PB72.



Σχ. 4.22 Φάσματα ATR-FTIR από PB72 σε δοκίμιο τοιχογραφίας. Το φάσμα (a) αντιστοιχεί στο μη γηρασμένο PB72 ενώ το φάσμα (b) αντιστοιχεί στο γηρασμένο PB72.

4.3 Επεμβάσεις Καθαρισμού και Αποτίμηση

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις διαφορετικές μεθόδους καθαρισμού για την αφαίρεση του επικαλυπτικού Paraloid B72, και η συγκριτική αποτίμησή τους, με σκοπό τη διερεύνηση του τρόπου δράσης των καθαριστικών καθώς και των αποτελεσματικών μεθόδων εφαρμογής τους.

Πραγματοποιήθηκαν αρχικά δοκιμές καθαρισμού με διαλύτες και μείγματα διαλυτών. Έγιναν δοκιμές σε δοκίμια χωρίς στρώμα επικαλυπτικού με σκοπό την παρατήρηση στην επίδραση του ζωγραφικού στρώματος. Επίσης, σε 4 επιλεγμένα δοκίμια, έγιναν δοκιμές με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης των ίδιων διαλυτών και μειγμάτων τους σε μη γηρασμένο και γηρασμένο επικαλυπτικό, και αντίστοιχα σε μη γηρασμένο και γηρασμένο χρώμα αυγοτέμπερας, ώστε να διαπιστωθεί εάν υπήρχαν μεταβολές διαλυτότητας πριν και μετά τη γήρανση. Η εφαρμογή των διαλυτών έγινε δοκιμαστικά με μπατονέτα από φυσικό βαμβάκι και με EnoIon®CR. Η χρήση μπατονέτας κρίθηκε λιγότερο εύκολη στη χρήση σε σχέση με το EnoIon®CR, όσον αφορά την ομοιομορφία στο αποτέλεσμα αλλά και στον έλεγχο του αποτελέσματος τόσο του φιλμ όσο και του ζωγραφικού στρώματος. Επομένως, οι δοκιμές έγιναν με το EnoIon®CR. Στη συνέχεια έγιναν δοκιμές με τα συστήματα καθαρισμού και εφαρμόστηκαν στη ζωγραφική επιφάνεια ως διάλυμα και ως γέλη εμποτισμένη με το εκάστοτε διάλυμα. Πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικές δοκιμές σε διαφορετικούς χρόνους και διαφορετικές ποσότητες διαλύτη.

Η αποτίμηση του καθαρισμού πραγματοποιήθηκε με βάση τα παρακάτω κριτήρια:

- 1) Την αποτελεσματικότητα του καθαριστικού συστήματος στην αφαίρεση του επικαλυπτικού και την παρουσία υπολειμμάτων επικαλυπτικού μετά τον καθαρισμό
- 2) Τυχόν αλλοιώσεις στη μορφολογία της ζωγραφικής επιφάνειας
- 3) Την ακεραιότητα του ζωγραφικού στρώματος και τυχόν αφαίρεση χρώματος κατά τον καθαρισμό
- 4) Την χρωματική διαφορά ΔΕ*
- 5) Την αλλαγή στη στιλπνότητα (στις τελικές δοκιμές)
- 6) Την ευκολία στη χρήση

4.3.1 Επεμβάσεις Καθαρισμού με Διαλύτες

Στον Πιν. 4.15 παρατίθενται οι διαλύτες και τα μείγματα διαλυτών που εφαρμόστηκαν σε μη γηρασμένο και γηρασμένο στρώμα PB72.

Πιν. 4.15 Δοκιμές καθαρισμού με διαλύτες σε μη γηρασμένο και γηρασμένο στρώμα PB72.

Καθαριστικό	Ποσότητα	Εφαρμογή	Χρόνος
Eth/Sh/Ac (10/80/10)			
Eth/Sh/Ac (20/60/20)			
Sh/Ac (70/30)			
Eth/Ac (50/50)	0,04 ml	Τεμάχιο Evolon® CR	1 λεπτό
EL			
Ac			
Νερό			

Sh: Shellsol T, Eth: Ethanol, Ac: Acetone, EL: Ethyl Lactate

4.3.1.1 Μακροσκοπική Παρατήρηση και Οπτική Μικροσκοπία

Μακροσκοπικά και μικροσκοπικά ήταν εφικτή η παρατήρηση της ικανότητας διάλυσης του γηρασμένου PB72. Συγκεκριμένα, οι διαλύτες και τα μείγματα διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν παρουσίαζαν ικανότητα καθαρισμού και αφαίρεσης του γηρασμένου επικαλυπτικού, καθώς αποτελεί ένα από τα κριτήρια που επιλέχτηκαν. Ωστόσο, κατά την εφαρμογή τους ανάλογα με τη μέθοδο, την ποσότητα διαλύτη και το χρόνο παραμονής στην επιφάνεια, παρατηρήθηκαν διαφορές στο τελικό αποτέλεσμα.

Τα μείγματα διαλυτών Eth/Sh/Ac αφαιρούσαν στις περισσότερες περιπτώσεις πλήρως το μη γηρασμένο και γηρασμένο επικαλυπτικό. Συγκεκριμένα, κατά την αφαίρεση του υφάσματος Evolon®CR, υπήρξαν περιπτώσεις που έδειχναν αποτελεσματικές, καθώς πληρούσαν τα κριτήρια της αποτίμησης του καθαρισμού. Δεν εντοπιζόνταν υπολείμματα από το επικαλυπτικό στη ζωγραφική επιφάνεια, και δεν παρατηρούνταν αφαίρεση χρώματος (μέσω της μικροσκοπικής παρατήρησης του Evolon®CR), ενώ ταυτόχρονα παρουσίαζαν ευκολία στη χρήση. Ωστόσο, μετά το πέρασμα 5-10 λεπτών προκαλούνταν έντονος και μόνιμος αποχρωματισμός της ζωγραφικής επιφάνειας σε όλες τις περιπτώσεις (Πιν. 4.16).

Με σκοπό να αποφευχθεί το ίδιο καταστρεπτικό αποτέλεσμα, επαναλήφθηκαν οι δοκιμές με μείγματα διαλυτών χρησιμοποιώντας είτε μικρότερες ποσότητες υλικού, είτε λιγότερο χρόνο επαφής με την ζωγραφική επιφάνεια του δοκιμίου. Η μείωση της ποσότητας στα 0,02 ml αποδείχθηκε αρκετή για να διαβραχεί το ύφασμα, να το διαπεράσει και να διεισδύσει στην επιφάνεια του γηρασμένου PB72. Με το πέρασμα 1 λεπτού, το αποτέλεσμα που προέκυψε ήταν οι διαλύτες να εξατμιστούν, να αφαιρεθεί μέρος

από το επικαλυπτικό και το ύφασμα να κολλήσει στην επιφάνεια. Εξαιτίας αυτού του φαινομένου, οι εφαρμογές συνεχίστηκαν χρησιμοποιώντας ποσότητα 0,04 ml για 1 λεπτό.

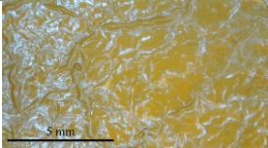
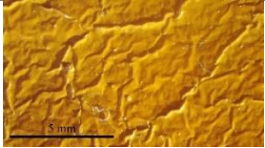
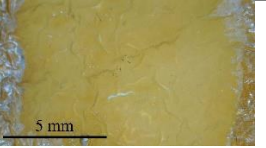
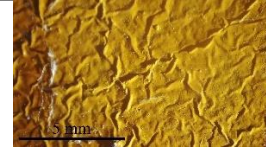
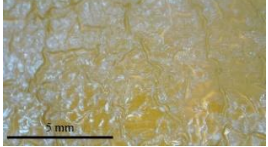
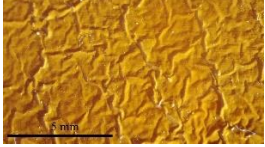
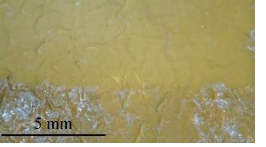
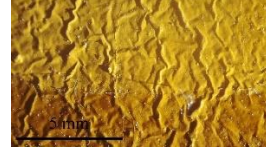
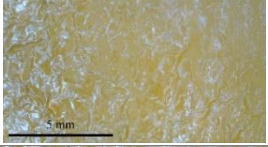
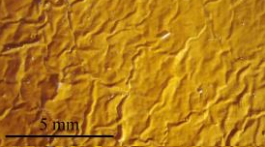

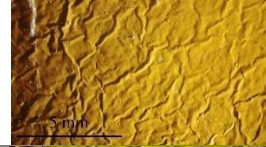
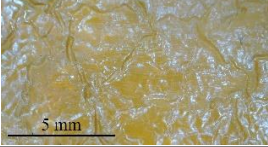
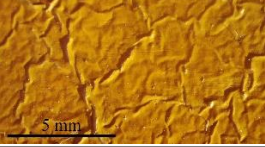
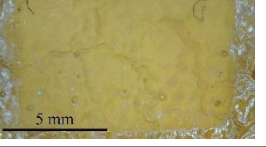
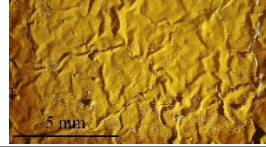
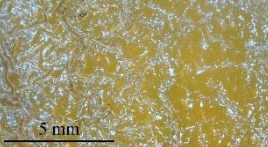
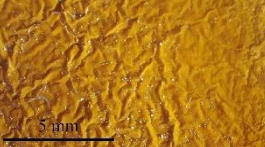
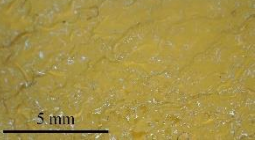
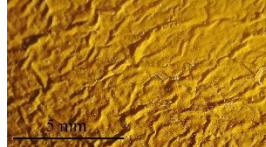
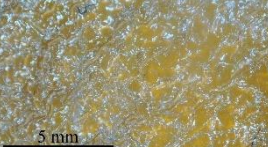
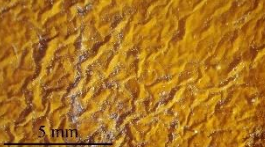
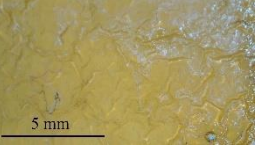

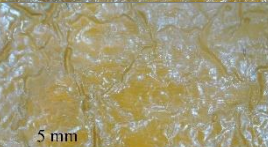
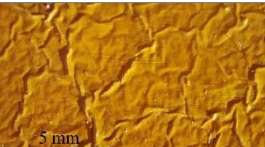
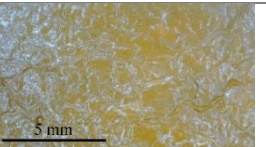
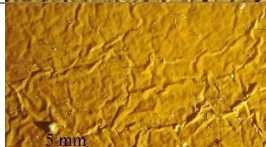
Πραγματοποιήθηκαν οι ίδιες εφαρμογές και σε μη γηρασμένο στρώμα PB72. Το αποτέλεσμα που πρόκυπτε ήταν το ίδιο, δηλαδή πλήρης αφαίρεση του επικαλυπτικού και αποχρωματισμός του ζωγραφικού στρώματος. Η διαφοροποίηση που παρατηρήθηκε σε όλες τις δοκιμές με τα μείγματα διαλυτών ήταν πως ο αποχρωματισμός στο μη γηρασμένο στρώμα PB72 παρατηρούνταν σε πιο σύντομο χρόνο από το γηρασμένο στρώμα PB72. (Πιν. 4.16).

Η εφαρμογή του πράσινου διαλύτη Ethyl Lactate (EL) έδωσε διαφορετικό αποτέλεσμα στο μη γηρασμένο επικαλυπτικό σε σύγκριση με το γηρασμένο. Στην πρώτη περίπτωση έγινε πλήρης αφαίρεση, ενώ στη δεύτερη μερική αφαίρεση του επικαλυπτικού. Ωστόσο, και στις δύο περιπτώσεις μετά το πέρασμα 10 λεπτών από την εφαρμογή του, προκαλούσε έντονο και μόνιμο αποχρωματισμό στο ζωγραφικό στρώμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο λεκές που προκαλούσε εκτεινόταν και έξω από την επιλεγμένη περιοχή 1x1 cm (Πιν. 4.16, 4.17). Για τους προαναφερθέντες λόγους δεν πραγματοποιήθηκαν επιπλέον δοκιμές.

Η ακετόνη διαλυτοποιούσε και στις δύο περιπτώσεις το επικαλυπτικό, ωστόσο, λόγω της γρήγορης εξάτμισης της, το ύφασμα κολλούσε στην επιφάνεια του δοκιμίου. Για να αποφευχθεί αυτό, δοκιμάστηκε η εφαρμογή μεγαλύτερης ποσότητας διαλύτη, ωστόσο προκάλεσε αποχρωματισμό στη ζωγραφική επιφάνεια (Πιν. 4.16, Πιν. 4.17). Συνεπώς, οι ίδιοι διαλύτες που αφαιρούσαν το μη γηρασμένο Paraloid B72, διαλυτοποιούσαν την ρητίνη και μετά τη γήρανσή της, ωστόσο στον ίδιο χρόνο και ποσότητα διαλύτη δεν το αφαιρούσαν πλήρως όπως στην περίπτωση του μη γηρασμένου επικαλυπτικού (Feller and Curran 1975, Chiantore and Lazzari 2001).

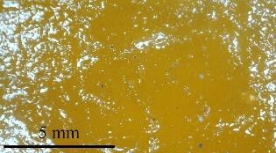
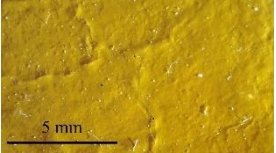

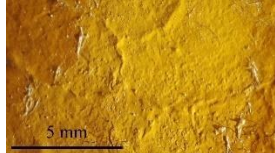
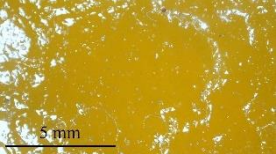
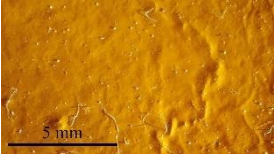
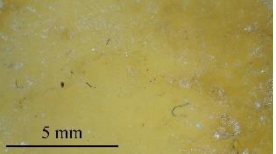
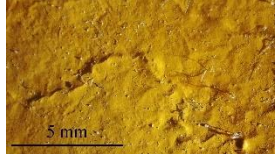
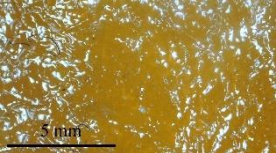
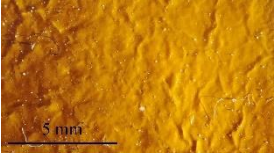
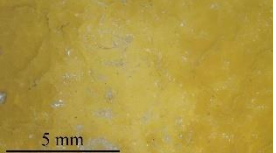
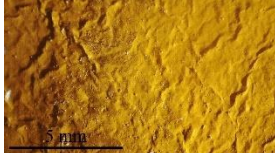
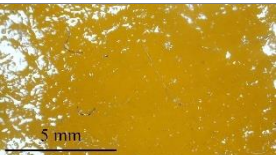
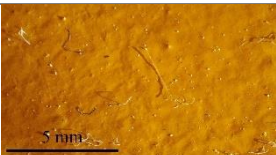
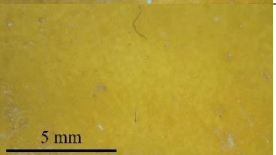
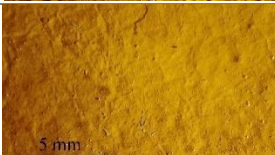

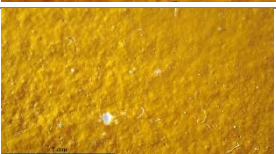




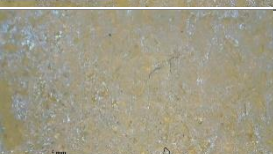


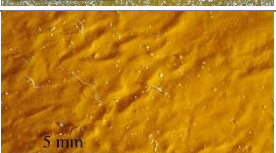

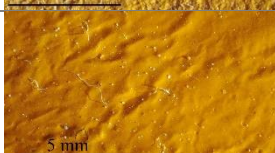
Η δοκιμή που πραγματοποιήθηκε με το νερό, έδειξε να μην επηρεάζει τη συνθετική ρητίνη ωστόσο η εφαρμογή που πραγματοποιήθηκε στο ζωγραφικό στρώμα παρουσίασε διαφορετική συμπεριφορά στο γηρασμένο και μη γηρασμένο στρώμα αυγοτέμπερας. Το μη γηρασμένο στρώμα αυγοτέμπερας παρουσίασε μεγαλύτερη απορροφητικότητα στο νερό και πιο έντονο προσωρινό αποτύπωμα στην επιφάνεια. Εφόσον το συνδετικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή της χρωστικής ήταν το αυγό, ένα υλικό υδατοδιαλυτό, αναμένεται το νερό να αποτελεί διαλύτη που επηρεάζει το μη γηρασμένο ζωγραφικό στρώμα (Πιν. 4.18). Στο γηρασμένο στρώμα αυγοτέμπερας, το νερό προκάλεσε προσωρινό αποτύπωμα και ελάχιστη μεταβολή στη στιλπνότητα (Πιν. 4.19).

Πιν. 4.16 Μικροφωτογραφίες από τις περιοχές δοκιμών με διαλύτες & Ένωση σε μη γηρασμένο στρώμα PB72.

Φωτισμός	Πριν τον καθαρισμό		Μετά τον καθαρισμό	
	Διάχυτος	Πλάγιος	Διάχυτος	Πλάγιος
Καθαριστικό				
Eth/Sh/Ac (10/80/10) 1 λεπτό				
Eth/Sh/Ac (20/60/20) 1 λεπτό				
Sh/Ac (70/30) 1 λεπτό				
Eth/Ac (50/50) 1 λεπτό				
EL 1 λεπτό				
Ac 1 λεπτό				
Νερό 1 λεπτό				

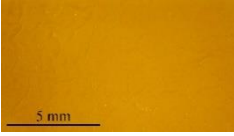
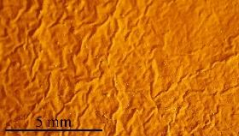
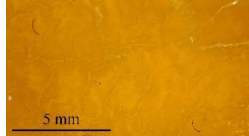

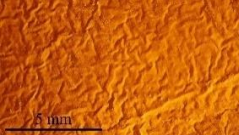
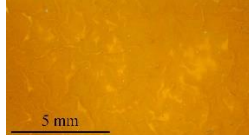

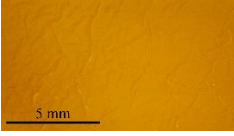
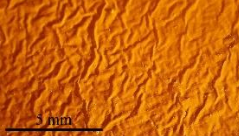

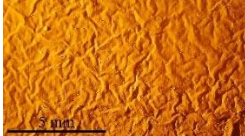
Eth: Αιθανόλη, Sh: Shellsol T, Ac: Ακετόνη, EL: Ethyl Lactate

Πιν. 4.17 Μικροφωτογραφίες από τις περιοχές δοκιμών με διαλύτες & Ενοση σε γηρασμένο στρώμα PB72.

Φωτισμός	Πριν τον καθαρισμό		Μετά τον καθαρισμό	
	Διάχυτος	Πλάγιος	Διάχυτος	Πλάγιος
Καθαριστικό				
Eth/Sh/Ac (10/80/10) 1 λεπτό				
Eth/Sh/Ac (20/60/20) 1 λεπτό				
Sh/Ac (70/30) 1 λεπτό				
Eth/Ac (50/50) 1 λεπτό				
EL 1 λεπτό				
Ac 1 λεπτό				
Νερό 1 λεπτό				

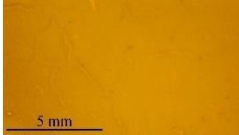
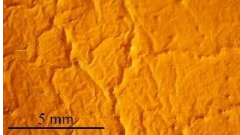
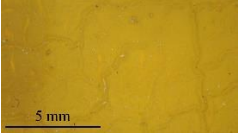
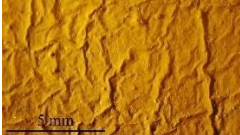
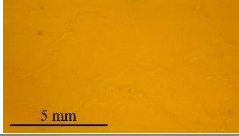

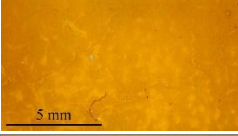
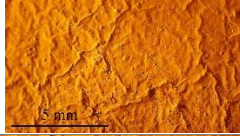
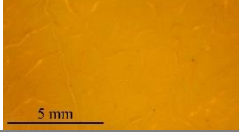

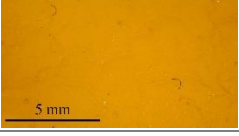
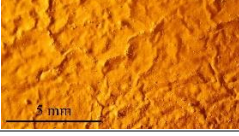
Eth: Αιθανόλη, Sh: Shellsol T, Ac: Ακετόνη, EL: Ethyl Lactate

Πιν. 4.18 Μικροφωτογραφίες από τις περιοχές δοκιμών με διαλύτες & Ενοίση σε μη γηρασμένο στρώμα αυγοτέμπερας.

Φωτισμός	Πριν τον καθαρισμό		Μετά τον καθαρισμό	
	Διάχυτος	Πλάγιος	Διάχυτος	Πλάγιος
Καθαριστικό				
Ac 1 λεπτό				
Eth/Ac (50/50) 1 λεπτό				
Νερό 1 λεπτό				

Eth: Αιθανόλη, Ac: Ακετόνη

Πιν. 4.19 Μικροφωτογραφίες από τις περιοχές δοκιμών με διαλύτες & Ενοίση σε γηρασμένο στρώμα αυγοτέμπερας.

Φωτισμός	Πριν τον καθαρισμό		Μετά τον καθαρισμό	
	Διάχυτος	Πλάγιος	Διάχυτος	Πλάγιος
Καθαριστικό				
Ac 1 λεπτό				
Eth/Ac (50/50) 1 λεπτό				
Νερό 1 λεπτό				

Eth: Αιθανόλη, Ac: Ακετόνη

4.3.1.2 Μετρήσεις χρώματος

Μετρήσεις χρώματος λήφθηκαν σε όλες τις περιοχές των επεμβάσεων καθαρισμού που προαναφέρθηκαν. Στους Πιν. 4.20 και 4.21 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την χρωματική διαφορά ΔΕ* και τις επιμέρους παραμέτρους ΔL*, Δa*, Δb* με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις δοκιμές καθαρισμού σε μη γηρασμένο και γηρασμένο στρώμα PB72 και σε μη γηρασμένο και γηρασμένο στρώμα αυγοτέμπερας.

Στο μη γηρασμένο PB72, παρατηρούνται πιο έντονες αλλαγές με βάση τα αποτελέσματα του ΔΕ*. Σε όλες τις εφαρμογές που έγιναν στο μη γηρασμένο PB72, οι τιμές ΔΕ* ξεπερνούν το 3. Όπως ήδη διαπιστώθηκε και από τη μακροσκοπική παρατήρηση, η χρωματική διαφορά που προέκυψε ήταν ευδιάκριτη και με γυμνό μάτι (Wojciech and Maciej 2011, Alonso-Villar et al. 2021).

Πιν. 4.20 Αποτελέσματα μετρήσεων χρώματος από τις δοκιμές αφαίρεσης μη γηρασμένου PB72 με τη χρήση διαλυτών

Καθαριστικό	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔΕ*
Eth/Sh/Ac (10/80/10)	3,51	0,51	6,06	7,02
Sh/Ac (70/30)	2,38	0,27	4,24	4,87
EL	3,50	2,14	6,76	7,91
Ac	2,01	2,02	4,84	5,61

Eth: Αιθανόλη, Sh: Shellsol T, Ac: Ακετόνη, EL: Ethyl Lactate

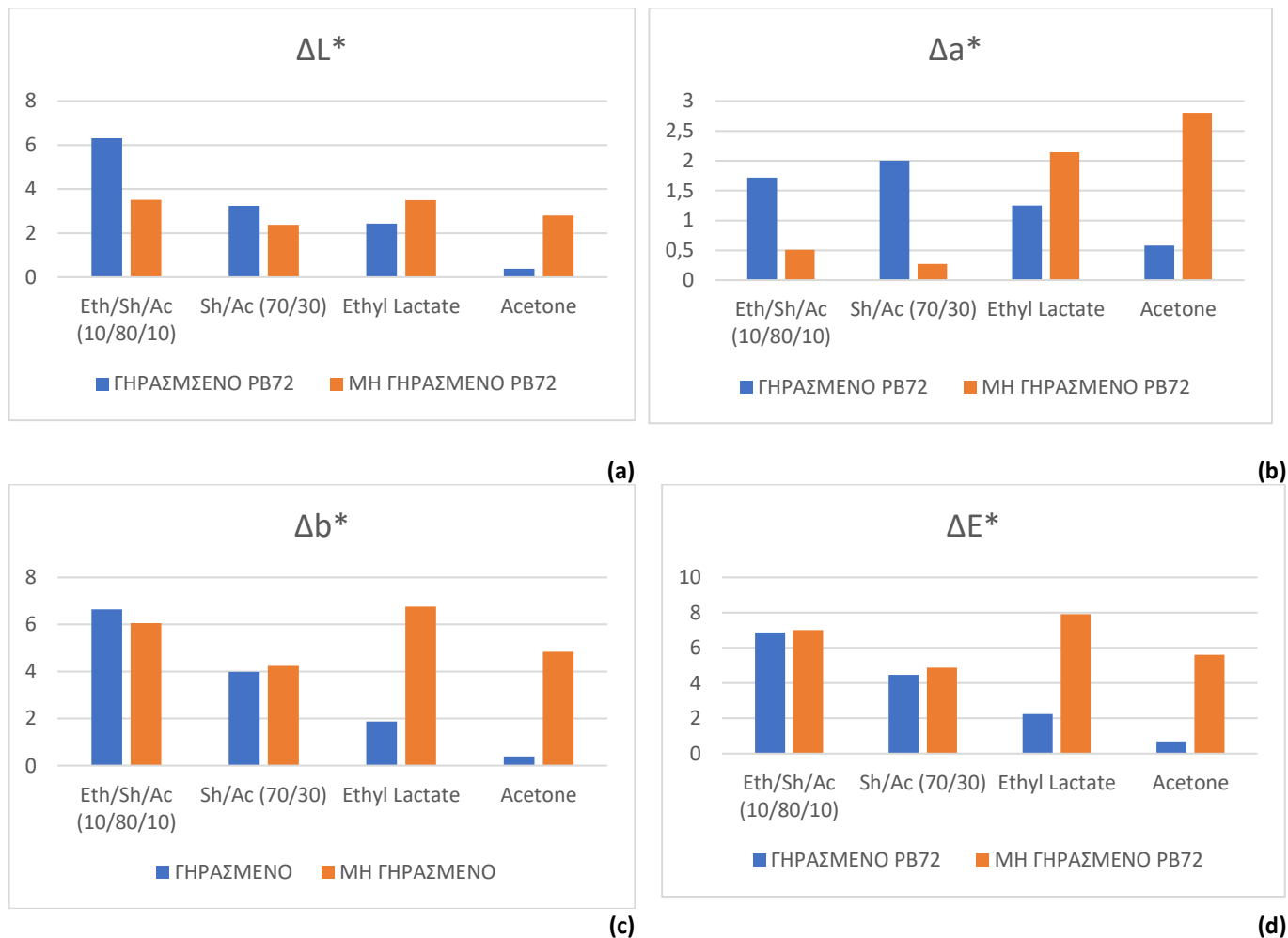
Πιν. 4.21 Αποτελέσματα μετρήσεων χρώματος από τις δοκιμές αφαίρεσης γηρασμένου PB72.

Καθαριστικό	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔΕ*
Eth/Sh/Ac (10/80/10)	6,31	1,72	6,65	6,87
Eth/Sh/Ac (20/60/20)	6,31	0,95	5,46	5,54
Sh/Ac (70/30)	3,24	2,00	3,99	4,46
Eth/Ac (50/50)	7,07	1,48	7,62	7,77
EL	2,44	1,25	1,87	2,25
Ac	0,38	0,58	0,39	0,70

Eth: Αιθανόλη, Sh: Shellsol T, Ac: Ακετόνη, EL: Ethyl Lactate

Στο Σχ. 4.23 συγκρίνονται τα ΔL*, Δa*, Δb* και ΔΕ* στο γηρασμένο και μη γηρασμένο PB72. Πιο συγκεκριμένα, η αλλαγή στη φωτεινότητα L* επιβεβαιώνει τις περιοχές με έντονο αποχρωματισμό ή υπολείμματα επικαλυπτικού. Το L* αυξάνεται στις περιπτώσεις που έχει προκληθεί αποχρωματισμός, ενώ μειώνεται στις περιπτώσεις που διακρίνονται υπολείμματα του επικαλυπτικού, που στην όψη προκαλεί ένα πιο θαμπό αποτέλεσμα. Το a* διαμορφώνεται ανάλογα με το L*, στις δοκιμές με EL και Ac, παρουσιάζοντας αύξηση. Άρα και στις δύο περιπτώσεις το χρώμα τείνει προς το κόκκινο. Αντίθετα στις δύο περιπτώσεις των μειγμάτων Eth/Sh/Ac (10/80/10) και Sh/Ac (70/30) το χρώμα τείνει προς το πράσινο. Το b* επίσης διαμορφώνεται με βάση τα αποτελέσματα του L*, δηλαδή οι δοκιμές με το EL, Ac και Eth/Sh/Ac (10/80/10) παρουσιάζουν έντονη αύξηση, που αποδίδεται ως μεταβολή του χρώματος προς το κίτρινο ενώ στην

περίπτωση του μείγματος Sh/Ac (70/30) τείνει προς το μπλε. Το ΔΕ* είναι ιδιαίτερα υψηλό σε όλες τις εφαρμογές στο μη γηρασμένο PB72, ενώ για το γηρασμένο τα μείγματα διαλυτών έδωσαν υψηλές τιμές, μεταξύ 6.87-4.46. Αντίθετα, οι δοκιμές με την ακετόνη και τον γαλακτικό αιθυλεστέρα, έδωσαν αισθητά χαμηλότερες τιμές, 0,7 και 2,25 αντίστοιχα.



Σχ. 4.23 Παρουσίαση αποτελεσμάτων χρωματομετρίας ΔL*(a) Δa*(b) Δb*(c) και ΔE* (d) με βάση τις τιμές που προκύπτουν πριν και μετά τον καθαρισμό σε γηρασμένο και μη γηρασμένο στρώμα Paraloid B72.

Για την διερεύνηση των διαφοροποιήσεων σχετικά με την δράση επιλεγμένων διαλυτών στο γηρασμένο και μη γηρασμένο στρώμα αυγοτέμπερας, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των εφαρμογών με Ac, με διάλυμα Eth/Ac (50/50) και νερό. Όπως φαίνεται στους Πιν. 4.24-23 η χρωματική διαφορά ΔE* στις εφαρμογές με Ac και νερό διαφέρει ελάχιστα, ωστόσο στην εφαρμογή με το Eth/Ac (50/50), υπάρχει διαφορά περίπου στις 2 μονάδες συγκρίνοντας την εφαρμογή σε γηρασμένο και σε μη γηρασμένο στρώμα αυγοτέμπερας. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σύμφωνο και με τη μακροσκοπική παρατήρηση πως το μείγμα έδρασε σε μεγαλύτερο βαθμό στο μη γηρασμένο στρώμα αυγοτέμπερας. Οι τιμές L* στις περισσότερες περιπτώσεις αυξάνονται, με εξαίρεση την εφαρμογή του νερού που παρουσιάζει σχεδόν αμελητέα μείωση 0,03. (Σχ. 4.24) Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται αύξηση της φωτεινότητας του χρώματος, με μεγαλύτερη αύξηση στην εφαρμογή του διαλύματος Eth/Ac (50/50) και οφείλεται στον αποχρωματισμό του ζωγραφικού στρώματος.

Ομοίως, τα a^* και b^* παρουσιάζουν στις περισσότερες περιπτώσεις μεταβολή του χρώματος προς το πράσινο και προς το κίτρινο.

Πιν. 4.22 Αποτελέσματα μετρήσεων χρώματος μετά από τις δοκιμές καθαρισμού σε μη γηρασμένο στρώμα αυγοτέμπερας.

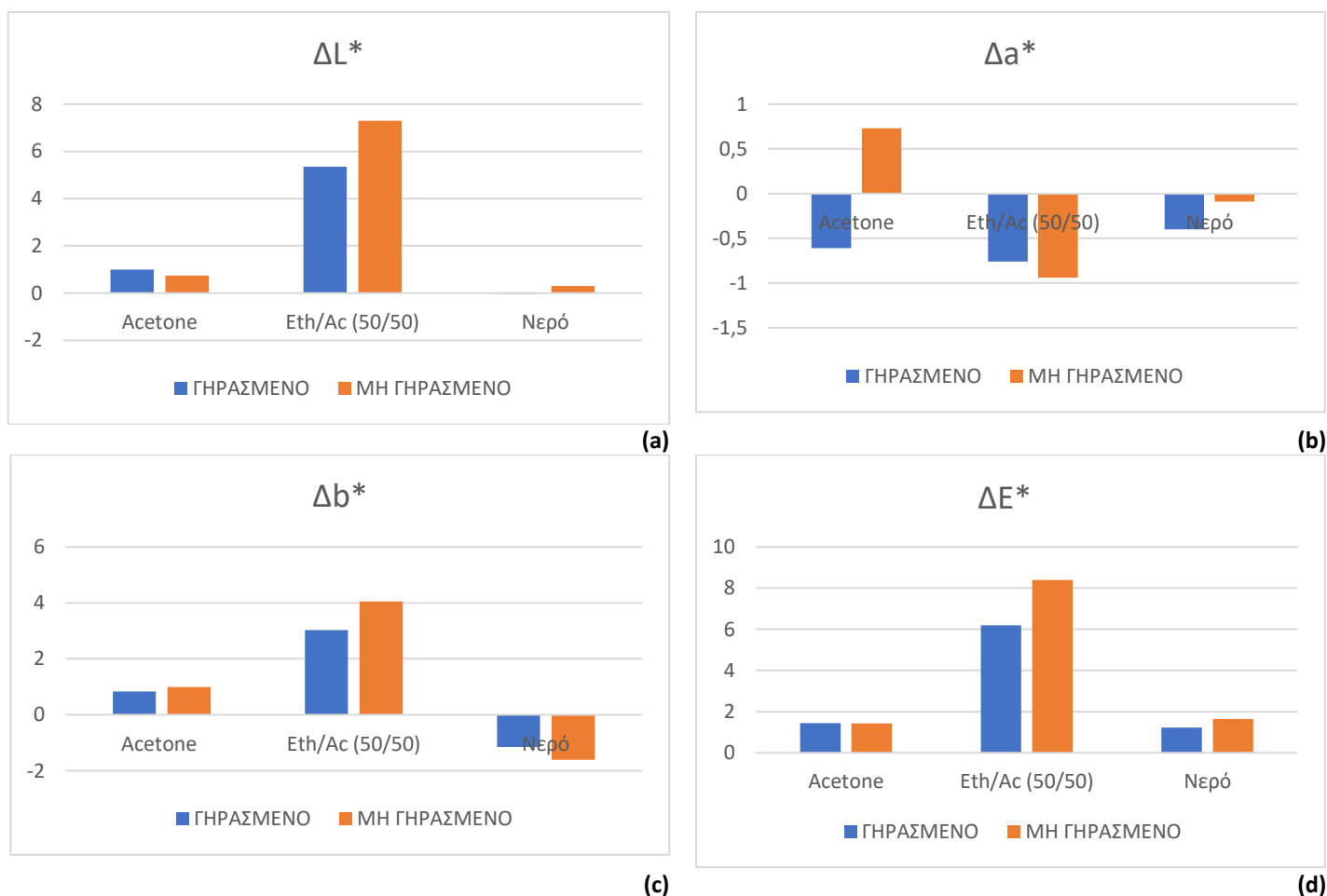
Διαλύτες	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Acetone	0,74	0,73	0,99	1,43
Eth/Ac (50/50)	7,29	-0,94	4,05	8,39
Νερό	0,30	-0,09	-1,61	1,64

Eth: Αιθανόλη, Ac: Ακετόνη

Πιν. 4.23 Αποτελέσματα μετρήσεων χρώματος μετά από τις δοκιμές καθαρισμού σε γηρασμένο στρώμα αυγοτέμπερας.

Διαλύτες	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Acetone	1,00	-0,61	0,83	1,40
Eth/Ac (50/50)	5,35	-0,76	3,03	6,20
Νερό	-0,03	-0,40	-1,15	1,22

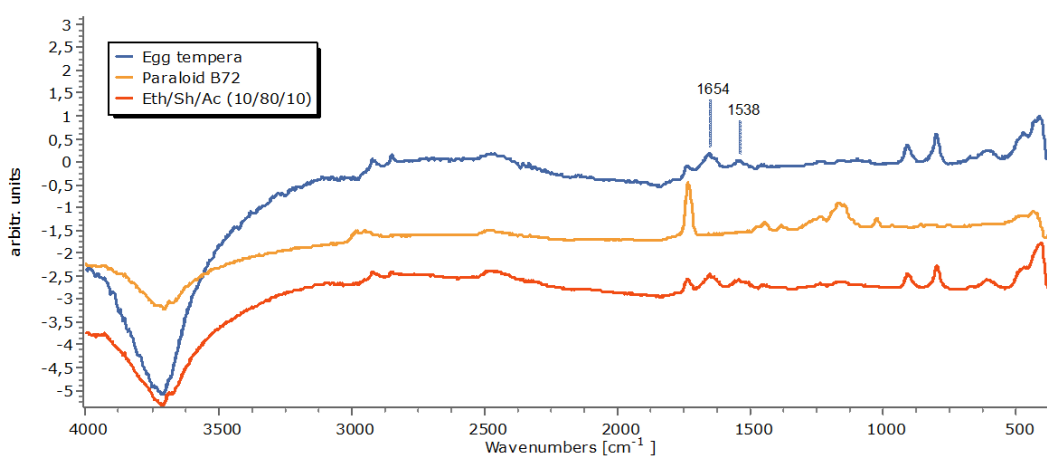
Eth: Αιθανόλη, Ac: Ακετόνη



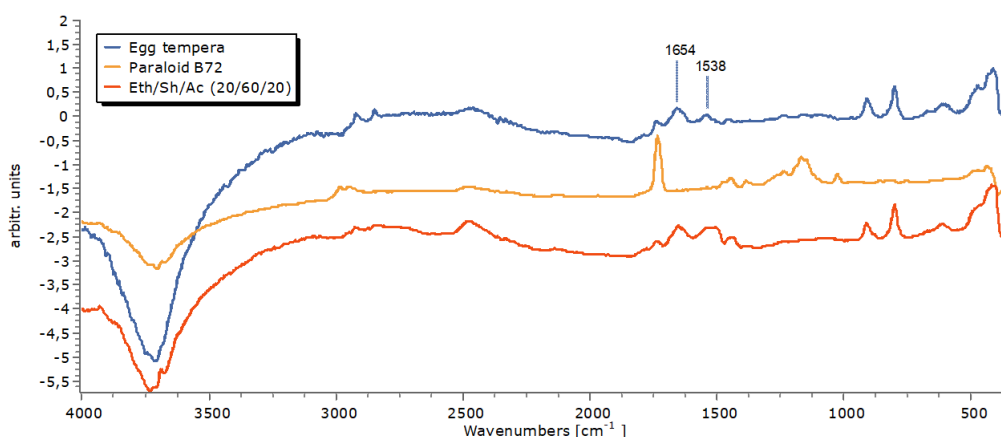
Σχ. 4.24 Παρουσίαση αποτελεσμάτων χρωματομετρίας ΔL^* (a) Δa^* (b) Δb^* (c) και ΔE^* (d) με βάση τις τιμές που προκύπτουν πριν και μετά τις επεμβάσεις με διαλύτες σε γηρασμένο και μη γηρασμένο στρώμα αυγοτέμπερας.

4.3.1.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασηματισμό Φουριέ με τη μέθοδο της κατοπτρικής ανάκλασης (FTIR - Specular Reflectance Spectroscopy)

Μετά από τον καθαρισμό με Eth/Sh/Ac (10/80/10) σε γηρασμένα δοκίμια με PB72, στα φάσματα υπερύθρου διακρίνεται να έχει αφαιρεθεί πλήρως το επικαλυπτικό καθώς δεν εντοπίζονται υπολείμματα από το PB72 (Σχ. 4.25). Οι κορυφές του πρωτεϊνικού υλικού, συγκεκριμένα η αμιδική τύπου I στα 1654 cm^{-1} και η αμιδική τύπου II στα 1542 cm^{-1} , εντοπίζονται μετά τον καθαρισμό, ενώ η οξεία κορυφή του PB72 στα 1720 cm^{-1} έχει μειωθεί σε μεγάλο βαθμό. Ομοίως και στο φάσμα από τον καθαρισμό με Eth/Sh/Ac (20/60/20), διακρίνεται να έχει αφαιρεθεί σε μεγάλο βαθμό το επικαλυπτικό. Η παραμόρφωση της αμιδικής κορυφής τύπου II στα 1538 cm^{-1} , υποδεικνύει πιθανώς της ύπαρξη υπολειμμάτων PB72 (Σχ. 4.26).

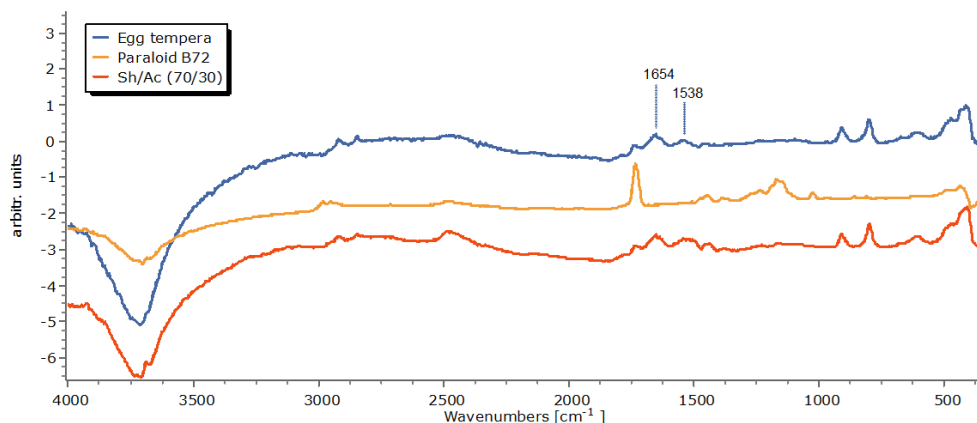


Σχ. 4.25 Φάσμα υπερύθρου ανάκλασης από αυγοτέμπερα, PB72 και μετά τον καθαρισμό γηρασμένου δοκίμιου με Eth/Sh/Ac (10/80/10).

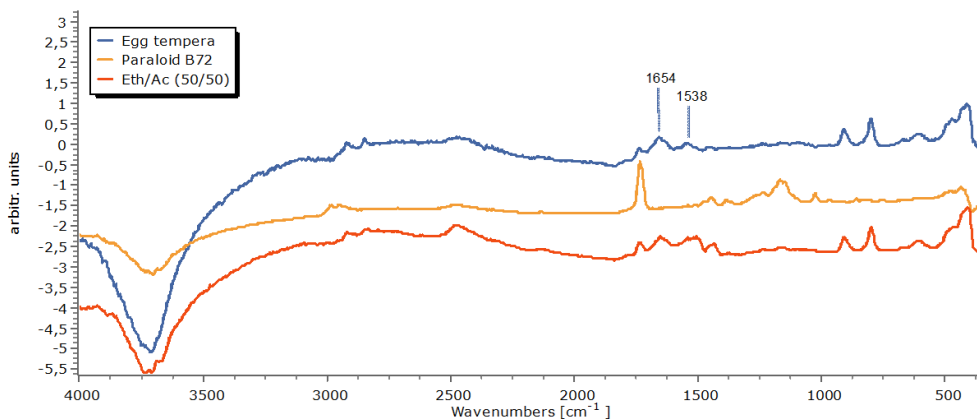


Σχ. 4.26 Φάσμα υπερύθρου ανάκλασης από αυγοτέμπερα, PB72 και μετά τον καθαρισμό γηρασμένου δοκίμιου με Eth/Sh/Ac (20/60/20).

Στο **Σχ. 4.27** παρουσιάζεται το φάσμα που λήφθηκε από την περιοχή μετά τον καθαρισμό με μείγμα Sh/Ac (70/30). Διαπιστώνεται η πλήρης αφαίρεση του επικαλυπτικού, εφόσον δεν εντοπίζονται κορυφές απορρόφησης που να αντιστοιχούν στο PB72. Εντοπίζονται οι κορυφές του πρωτεϊνικού και λιπαρού υλικού του αυγού. Στο **Σχ. 4.28** παρουσιάζεται το φάσμα μετά τον καθαρισμό με μείγμα Eth/Ac (50/50), στο οποίο διακρίνονται ήπιες έντασης κορυφές που αντιστοιχούν στο επικαλυπτικό.



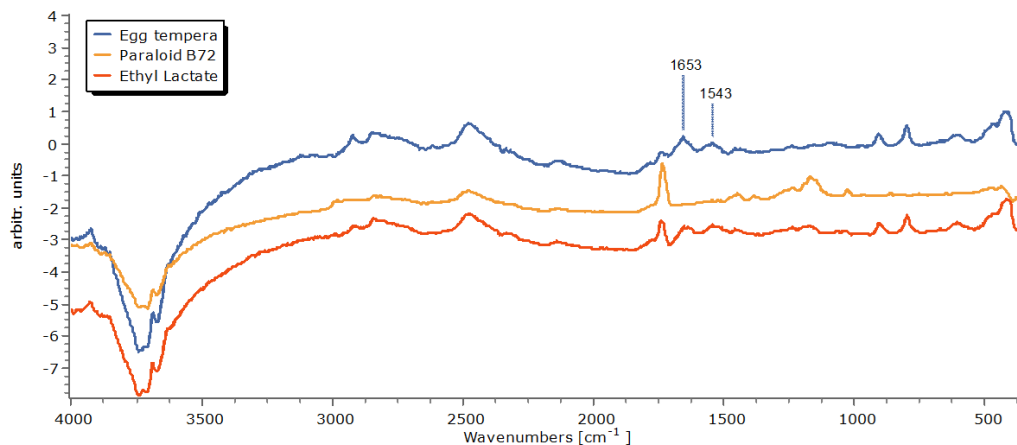
Σχ. 4.27 Φάσμα υπερύθρου ανάκλασης από αυγοτέμπερα, PB72 και μετά τον καθαρισμό γηρασμένου δοκιμίου με Sh/Ac (70/30).



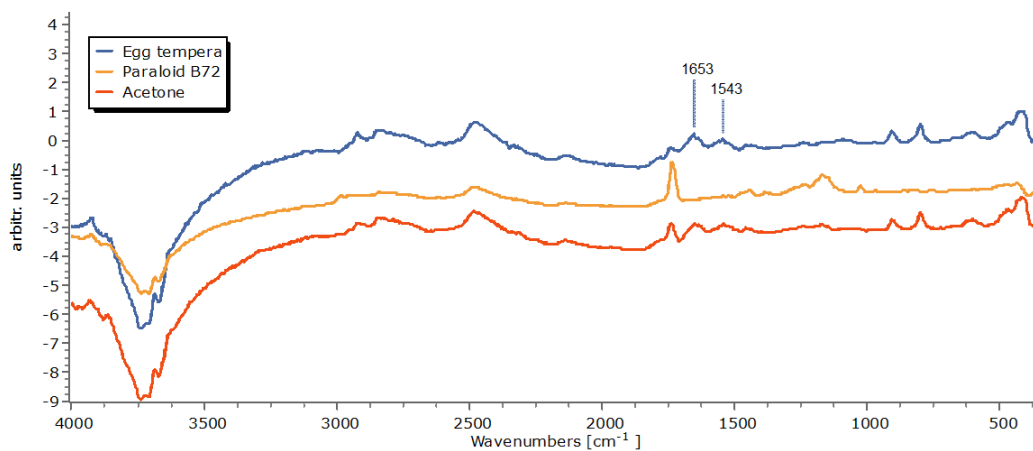
Σχ. 4.28 Φάσμα υπερύθρου ανάκλασης από αυγοτέμπερα, PB72 και μετά τον καθαρισμό γηρασμένου δοκιμίου με Eth/Ac (50/50).

Στο **Σχ. 4.29** και **4.30** παρουσιάζονται τα φάσματα μετά τον καθαρισμό με EL και Ac, αντίστοιχα. Και στις δύο περιπτώσεις παρουσιάζεται όμοιο αποτέλεσμα, καθώς διακρίνονται τα υπολείμματα PB72 με την παρουσία

της χαρακτηριστικής κορυφής στα 1720 cm^{-1} . Συνδυαστικά με την μακροσκοπική παρατήρηση, την οπτική μικροσκοπία και τις μετρήσεις χρώματος επιβεβαιώνεται η μερική αφαίρεση του επικαλυπτικού.



Σχ. 4.29 Φάσμα υπερύθρου ανάκλασης από αυγοτέμπερα, PB72 και μετά τον καθαρισμό γηρασμένου δοκιμίου με *Ethyl Lactate*.



Σχ. 4.30 Φάσμα υπερύθρου ανάκλασης από αυγοτέμπερα, PB72 και μετά τον καθαρισμό γηρασμένου δοκιμίου με ακετόνη.

4.3.2 Επεμβάσεις καθαρισμού με υδρογέλες και νανοδομημένα συστήματα

Σε πρώτο στάδιο υλοποιήθηκαν δοκιμές με τα νανοδομημένα διαλύματα σε γηρασμένα δοκίμια με στρώμα επικαλυπτικού PB72 και ακολούθησαν οι δοκιμές με τις εμποτισμένες υδρογέλες. Στον Πιν. 4.24 παρατίθενται τα νανοδομημένα συστήματα που εφαρμόστηκαν σε γηρασμένο PB72.

Πίν. 4.24 Δοκιμές με νανοδομημένα συστήματα σε γηρασμένο στρώμα PB72.

Καθαριστικό	Ποσότητα	Μέσο εφαρμογής	Χρόνος (min)
PC S			
PC G			1
PC B	0,04 ml	Τεμάχιο Evolon® CR	
Apolar			5
Apolar			10

PC B: Nanostore Cleaning Polar Coating B, PC G: Nanostore Cleaning Polar Coating G, PC S: Nanostore Cleaning Polar Coating S

4.3.2.1 Μακροσκοπική Παρατήρηση και Οπτική Μικροσκοπία

Ξεκινώντας από το νανοδομημένο σύστημα PC S, εφαρμόστηκε ποσότητα 0,04 ml για 1 λεπτό. Διαπιστώθηκε μακροσκοπικά και μετέπειτα μέσω του μικροσκοπίου, μερική αφαίρεση του επικαλυπτικού, με υπολείμματα του να έχουν παραμείνει στη ζωγραφική επιφάνεια. Ωστόσο, δεν προκλήθηκε αποχρωματισμός, που υποδεικνύει ότι το καθαριστικό δεν εισχωρεί στο ζωγραφικό στρώμα. Επίσης, δεν αφαιρέθηκε χρώμα καθώς μέσω του μικροσκοπίου δεν εντοπίστηκαν ίχνη χρωστικής στο ύφασμα. Κατά την αφαίρεση του υφάσματος με το πέρασμα του 1 λεπτού, παρατηρήθηκε ενεργοποίηση επιφανειακά του επικαλυπτικού με αποτέλεσμα να κολλάει στην επιφάνεια και να παρατηρούνται ίνες από το επικαλυπτικό (Πιν. 4.25).

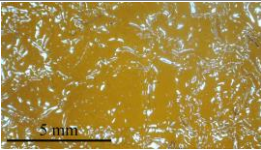
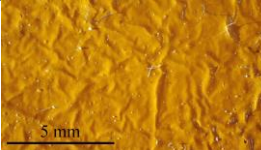
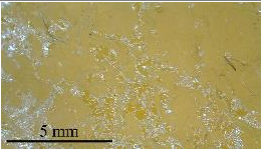
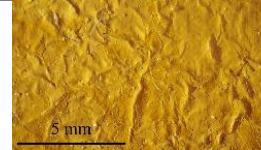
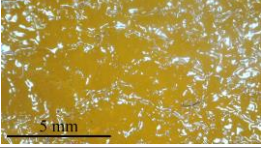
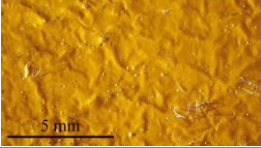
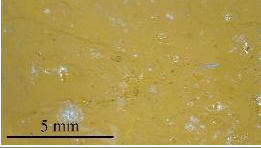
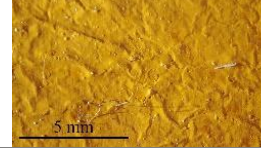
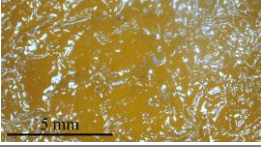
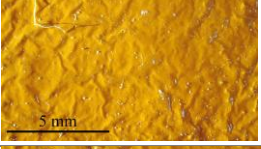
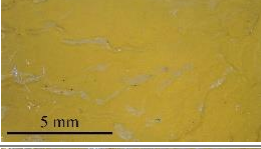
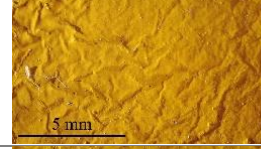
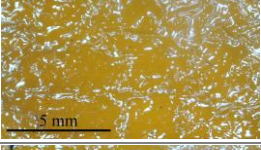
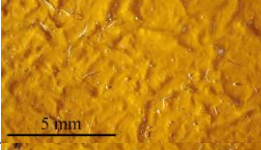
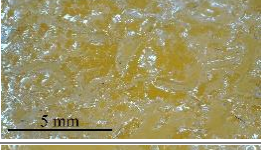
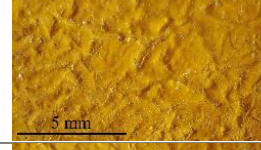
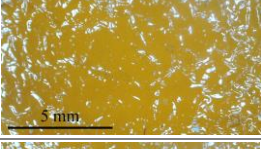
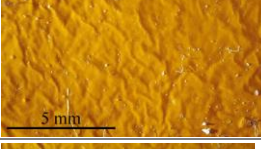
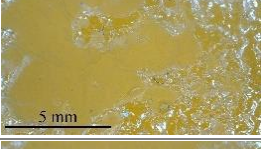
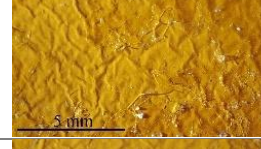
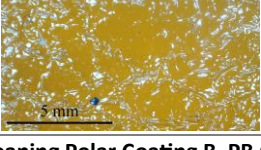
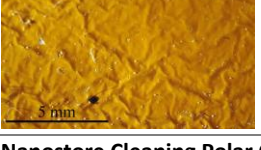
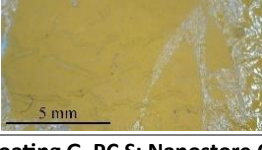
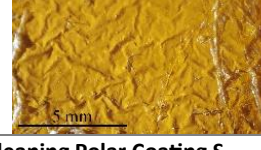
Με το νανοδομημένο σύστημα PC G, το αποτέλεσμα του καθαρισμού ήταν η μερική αφαίρεση του επικαλυπτικού, ωστόσο σε σύγκριση με το PC S, αφαίρεσε περισσότερο μέρος από το γηρασμένο επικαλυπτικό και άφησε λιγότερα υπολείμματα επικαλυπτικού στη ζωγραφική επιφάνεια.

Ομοίως με προηγούμενως, εφαρμόστηκε το νανοδομημένο σύστημα PC B, στον ίδιο χρόνο και ποσότητα. Αφαίρεσε πλήρως το γηρασμένο PB72, δεν παρατηρήθηκαν υπολείμματα από το επικαλυπτικό στην ζωγραφική επιφάνεια, και ταυτόχρονα δεν εντοπίστηκε αφαίρεση χρώματος. Η δοκιμή αυτή, υπήρξε αποτελεσματική με βάση τα κριτήρια για την αποτίμηση του καθαρισμού.

Οι τελευταίες δοκιμές που εφαρμόστηκαν ήταν χρησιμοποιώντας το νανοδομημένο σύστημα Apolar, αλλάζοντας τον παράγοντα του χρόνου εφαρμογής. Αρχικά, εφαρμόστηκε ομοίως με τις προηγούμενες δοκιμές για 1 λεπτό, και έπειτα για 5 και 10 λεπτά. Στο 1 λεπτό παρατηρήθηκε μερική αφαίρεση του

επικαλυπτικού, και σε σύγκριση με όλες τις προηγούμενες δοκιμές, στη συγκεκριμένη παρατηρήθηκε λιγότερη αφαίρεση επικαλυπτικού και άρα μεγαλύτερη ποσότητα υπολειμμάτων στην ζωγραφική επιφάνεια. Ωστόσο, δεν εντοπίστηκε αφαίρεση χρώματος. Η εφαρμογή που πραγματοποιήθηκε για 5 λεπτά, έδειξε βελτίωση στην αποτελεσματικότητα του καθαρισμού, καθώς αυξήθηκε η ποσότητα επικαλυπτικού που αφαιρέθηκε. Διατηρήθηκαν υπολείμματα από το γηρασμένο επικαλυπτικό, ωστόσο σε μικρότερη έκταση σε σύγκριση με την εφαρμογή για 1 λεπτό. Με σκοπό την αύξηση της αποτελεσματικότητας του καθαρισμού, επαναλήφθηκε η εφαρμογή αυξάνοντας το χρόνο παραμονής στα 10 λεπτά. Το αποτέλεσμα ήταν πολύ ικανοποιητικό, διότι αφαιρέθηκε πλήρως το επικαλυπτικό, δεν εντοπίστηκαν υπολείμματα στην ζωγραφική επιφάνεια και δεν αφαιρέθηκε χρώμα. Κατά την παρατήρηση στο μικροσκόπιο διαπιστώθηκε πως από όλες τις δοκιμές που υλοποιήθηκαν, υπήρξε η πιο αποτελεσματική.

Πιν. 4.25 Μικροφωτογραφίες από τις περιοχές που έγιναν δοκιμές με νανοδομημένα υδατικά συστήματα & Evolon.

Φωτισμός Καθαριστικό	Πριν τον καθαρισμό		Μετά τον καθαρισμό	
	Διάχυτος	Πλάγιος	Διάχυτος	Πλάγιος
PC S 1 λεπτό				
PC G 1 λεπτό				
PC B 1 λεπτό				
Apolar 1 λεπτό				
Apolar 5 λεπτά				
Apolar 10 λεπτά				

PC B: Nanostore Cleaning Polar Coating B, PB G: Nanostore Cleaning Polar Coating G, PC S: Nanostore Cleaning Polar Coating S

Στη συνέχεια, εφόσον είχαν προηγηθεί οι παραπάνω δοκιμές για τη μελέτη της επίδρασης των νανοδομημένων διαλυμάτων στο γηρασμένο επικαλυπτικό, έγινε η εφαρμογή τους μέσω εμβαπτισμού σε δίκτυο υδρογέλης (Πιν. 4.26).

Κάθε γέλη που χρησιμοποιήθηκε εμβαπτίστηκε στα 4 νανοδομημένα διαλύματα. Με σκοπό να διερευνηθεί η αποτελεσματικότητα του κάθε συνδυασμού συστήματος καθαρισμού και υδρογέλης, πραγματοποιήθηκαν εφαρμογές στις οποίες άλλαζαν παράγοντες όπως: το καθαριστικό, η υδρογέλη, η μέθοδος εφαρμογής, η μέθοδος ξεπλύματος και αφαίρεσης των υπολειμμάτων και τελευταίος παράγοντας ο χρόνος. Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων δίνεται συγκρίνοντας σε κάθε περίπτωση τα ίδια καθαριστικά στις ίδιες υδρογέλες, αλλάζοντας τον χρόνο εφαρμογής και την τεχνική ξεπλύματος και αφαίρεσης υπολειμμάτων.

Πιν. 4.26 Δοκιμές με υδρογέλες και νανοδομημένα καθαριστικά διαλύματα σε γηρασμένο στρώμα PB72

Καθαριστικό	Χρόνος (min)	Μέθοδος αφαίρεσης
Peggy 5 σε PC S	5	Στεγνός φυσικός σπόγγος
MWR σε PC S		
Peggy 5 σε PC G		Φυσικός σπόγγος με απιονισμένο νερό
Peggy 5 σε PC G		
Peggy 5 σε PC G	10	
MWR σε PC G	5	
MWR σε PC G	10	Στεγνός φυσικός σπόγγος
Peggy 5 σε PC B	5	
Peggy 5 σε PC B	10	
MWR σε PC B	5	
MWR σε PC B	8	
MWR σε PC B	10	
Peggy 5 σε Apolar	5	
Peggy 5 σε Apolar	10	
MWR σε Apolar	5	
MWR σε Apolar	10	

PC B: Nanostore Cleaning Polar Coating B, PC G: Nanostore Cleaning Polar Coating G, PC S: Nanostore Cleaning Polar Coating S, MWR: Medium Water Retention

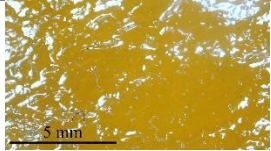
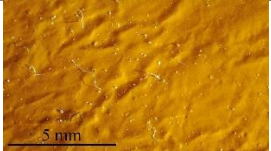
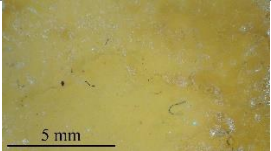
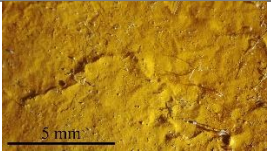
- **Nanostore Cleaning® Polar Coating S σε Peggy 5**

Δεδομένου πως το PC S, όταν εφαρμόστηκε με τη μορφή διαλύματος, δεν ήταν αποτελεσματικό στην αφαίρεση του γηρασμένου επικαλυπτικού και με βάση και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις επεμβάσεις καθαρισμού με υδρογέλες, οι δοκιμές που υλοποιήθηκαν για το συγκεκριμένο καθαριστικό ήταν περιορισμένες.

Η πρώτη εφαρμογή που έγινε ήταν για 5 λεπτά. Η αφαίρεση των υπολειμμάτων πραγματοποιήθηκε με στεγνό φυσικό σπόγγο και ασκήθηκε ελαφρώς μηχανική δράση στην επιφάνεια του δοκιμίου. Ως αποτέλεσμα, δεν αφαίρεσε πλήρως το επικαλυπτικό και εξακολουθούσαν να διακρίνονται υπολείμματα.

Επίσης, στα 30 περάσματα που χρειάστηκε για να αφαιρέσει τη μέγιστη δυνατή ποσότητα επικαλυπτικού, αφαιρέθηκε ταυτόχρονα και χρώμα από το ζωγραφικό στρώμα. Λόγω της αφαίρεσης χρώματος ήδη από τα 5 λεπτά και την μερική αφαίρεση του επικαλυπτικού, ο συγκεκριμένος συνδυασμός καθαριστικού συστήματος κρίθηκε μη αποτελεσματικός και, επομένως δεν συνεχίστηκαν περαιτέρω δοκιμές.

Πιν. 4.27 Εφαρμογή PC S σε Peggy 5 για 5 λεπτά.

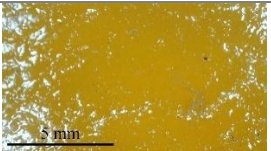
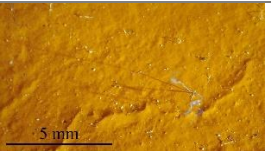
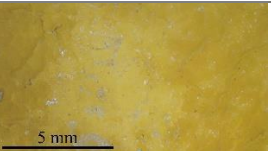
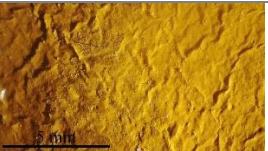
Φωτισμός Καθαριστικό	Πριν τον καθαρισμό		Μετά τον καθαρισμό	
	Διάχυτος	Πλάγιος	Διάχυτος	Πλάγιος
Peggy 5 PC S (5 min)				

PC S: Polar Coating S

- **Nanostore Cleaning® Polar Coating S σε Medium Water Retention**

Αντίστοιχα, εφαρμόστηκε το PC S σε MWR για 5 λεπτά στην επιφάνεια του γηρασμένου PB72. Η αφαίρεση των υπολειμμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός στεγνού φυσικού σπόγγου, όπου στη συγκεκριμένη περίπτωση ήδη από 12 περάσματα - σχεδόν τα μισά από την ίδια εφαρμογή με Peggy 5 - αφαίρεσε χρώμα, χωρίς να έχει αφαιρέσει επαρκώς το επικαλυπτικό, καθώς εντοπίστηκαν υπολείμματα (Πιν. 4.28).

Πιν. 4.28 Εφαρμογή PC S σε MWR για 5 λεπτά.

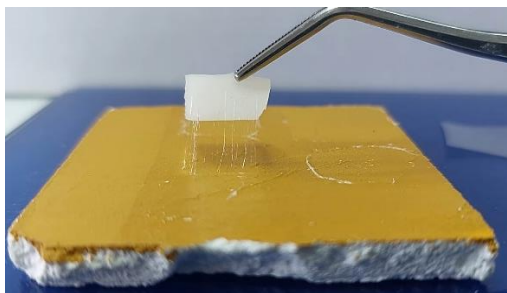
Φωτισμός Καθαριστικό	Πριν τον καθαρισμό		Μετά τον καθαρισμό	
	Διάχυτος	Πλάγιος	Διάχυτος	Πλάγιος
MWR PC S (5 min)				

MWR: Medium Water Retention, PC S: Polar Coating S

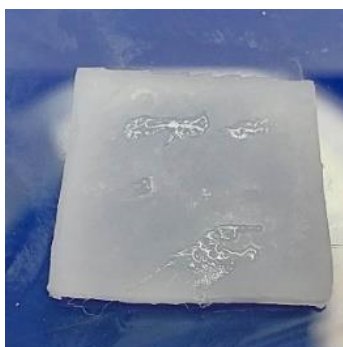
- **Nanostore Cleaning® Polar Coating G σε Peggy 5**

Έπειτα από τις πρώτες δοκιμές που ολοκληρώθηκαν με τη χρήση γέλης, κρίθηκε απαραίτητο να μελετηθεί μέσα σε πόσο χρόνο αρχίζει να επιδρά το καθαριστικό με τη γέλη στην επιφάνεια του επικαλυπτικού. Ανασηκώνοντας τη γέλη ανά 1 λεπτό παρατηρήθηκε πως στην περίπτωση του PC G σε γέλη Peggy 5, το καθαριστικό επιδρούσε στην επιφάνεια του γηρασμένου επικαλυπτικού. Παρατηρήθηκε η ενεργοποίηση

του επικαλυπτικού με την μορφή ινών που έχουν προσκολληθεί στην επιφάνεια της γέλης όπως φαίνεται στην **Εικ. 4.11**. Στα 3 λεπτά παρατηρήθηκε αυξημένη ενεργοποίηση και περισσότερες ίνες. Με το πέρασμα 5 λεπτών αφαιρέθηκε σε μεγάλο βαθμό το γηρασμένο PB72, ωστόσο κατά την παρατήρηση με το μικροσκόπιο εντοπίστηκαν υπολείμματα τα οποία πιθανώς ήταν από το επικαλυπτικό, ενώ δεν αφαιρέθηκε χρώμα. Στην **Εικ. 4.12** παρουσιάζεται η επιφάνεια της γέλης, που φαίνεται να έχει προσροφήσει μερικώς το υλικό προς αφαίρεση.



Εικ. 4.11 Κατά τον καθαρισμό με PC G σε Peggy 5, όπου στα 3 λεπτά, παρατηρούνται ίνες από το επικαλυπτικό που υποδεικνύουν την ενεργοποίησή του.

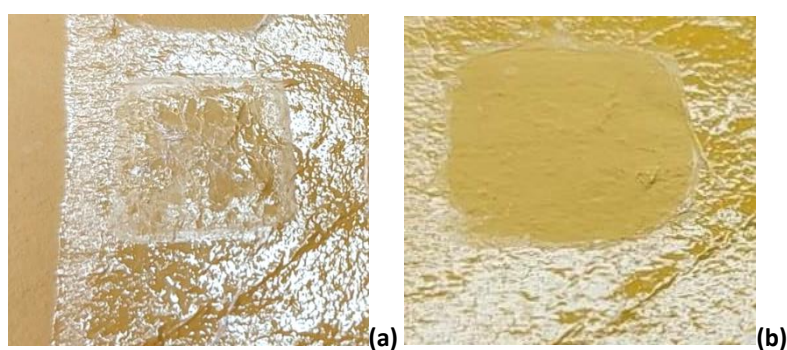


Εικ. 4.12 Διακρίνεται η απορρόφηση του υλικού προς αφαίρεση στο δίκτυο της γέλης Peggy 5.

Για την αφαίρεση των υπολειμμάτων επικαλυπτικού εφαρμόστηκε μηχανική δράση με διαφορετικές μεθόδους. Συγκεκριμένα, έγιναν δοκιμές με φυσικό σπόγγο, με στεγνή και υγρή εφαρμογή με απιονισμένο νερό.

Με την χρήση σπόγγου με απιονισμένο νερό αφαιρέθηκε μέρος του επικαλυπτικού που είχε ενεργοποιηθεί. Ωστόσο, η χρήση του νερού κατά το στάδιο της έκπλυσης σε συνδυασμό με τη μηχανική δράση είχε ως αποτέλεσμα να αφαιρεθεί χρώμα. Η χρήση στεγνού φυσικού σπόγγου για την αφαίρεση των υπολειμμάτων αποδείχτηκε πιο αποτελεσματική καθώς δεν αφαιρούνταν χρώμα. Τα περάσματα που χρειάστηκαν για την αφαίρεση των υπολειμμάτων μετά από εφαρμογή PC G σε Peggy 5 για 5 λεπτά, με στεγνό σπόγγο, ήταν 25-30. Για την μείωση της μηχανικής δράσης στη ζωγραφική επιφάνεια επαναλήφθηκε η δοκιμή αυξάνοντας το χρόνο εναπόθεσης της εμποτισμένης γέλης σε 10 λεπτά. Παρατηρήθηκε η αλληλεπίδραση της γέλης με το

καθαριστικό, ανασηκώνοντας τη γέλη. Στα 4 λεπτά παρατηρήθηκαν οι ίνες που προσκολλούνταν στην ζωγραφική επιφάνεια σε μειωμένο βαθμό από ότι στα προηγούμενα λεπτά, που πιθανώς σημαίνει πως είχε αφαιρεθεί ήδη μια ικανοποιητική ποσότητα του επικαλυπτικού. Μακροσκοπικά, στα 4 λεπτά παρατηρήθηκε ομοιόμορφη αφαίρεση του επικαλυπτικού. Στα 10 λεπτά το επικαλυπτικό είχε αφαιρεθεί μερικώς και ακολούθησε ήπια μηχανική δράση (20 περάσματα) με το στεγνό σπόγγο, για την αφαίρεση των υπολειμμάτων του. Ωστόσο, κατά τη μηχανική δράση με το φυσικό σπόγγο αφαιρέθηκε χρώμα (βάσει μακροσκοπικής και μικροσκοπικής παρατήρησης). Στην **Εικ. 4.13 (a)** αποτυπώνεται η επιφάνεια του δοκιμίου αμέσως μετά την αφαίρεση της γέλης και στην **(b)** η ίδια περιοχή μετά την αφαίρεση του επικαλυπτικού με τον φυσικό στεγνό σπόγγο (**Πιν. 4.29**).



Εικ. 4.13 Περιοχή της ζωγραφικής επιφάνειας αφότου αφαιρέθηκε η Peggy 5 με το PC G μετά από 5 λεπτά (a), και μετά τη μηχανική δράση για την αφαίρεση των υπολειμμάτων επικαλυπτικού (b).

Πιν. 4.29 Εφαρμογή PC G σε Peggy 5 για 5 και 10 λεπτά.

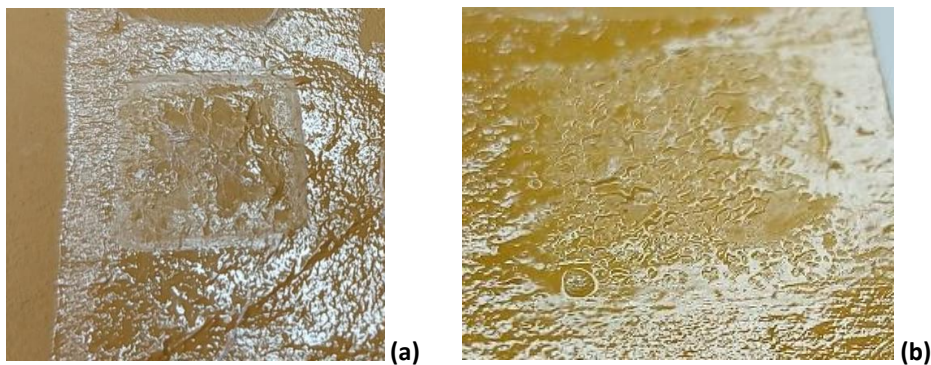
Φωτισμός Καθαριστικό	Πριν τον καθαρισμό		Μετά τον καθαρισμό	
	Διάχυτος	Πλάγιος	Διάχυτος	Πλάγιος
Peggy 5 PC G (5 min)				
Peggy 5 PC G (10 min)				

PC G: Polar Coating G

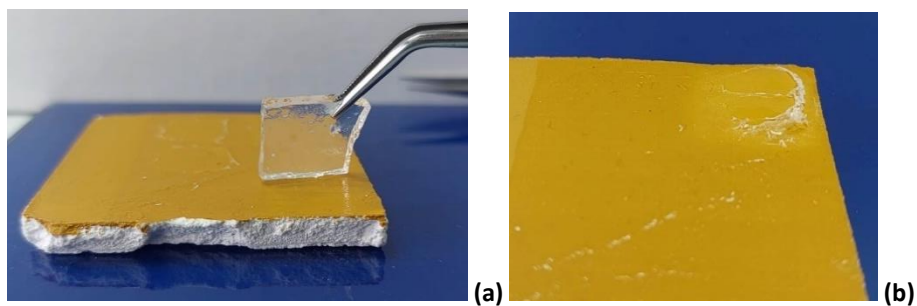
- **Nanostore Cleaning® Polar Coating G σε Medium Water Retention**

Στη συνέχεια υλοποιήθηκαν αντίστοιχες δοκιμές με τη γέλη MWR σε PC G. Σε αντίθεση με τις εφαρμογές με τη γέλη Peggy 5, η MWR δεν έδειχνε να επιδρά στην επιφάνεια του δοκιμίου με τον ίδιο τρόπο αλλά προκαλούσε διόγκωση και φυσαλίδες, πιθανόν λόγω αφρισμού, οι οποίες ήταν εύκολα διακριτές με γυμνό

μάτι. Η **Εικ. 4.14** αποτυπώνει το διαφορετικό αποτέλεσμα στην επιφάνεια μετά την εφαρμογή των δύο γελών με PC G. Στα 5 λεπτά το επικαλυπτικό αφαιρέθηκε πλήρως κατά το στάδιο της μηχανικής δράσης με το σπόγγο όπως φαίνεται στην **Εικ. 4.15 (b)**. Αφαιρέθηκε χρώμα στο 10^ο πέρασμα με το σπόγγο από τα 30 περάσματα που χρειάστηκαν συνολικά για να αφαιρεθεί πλήρως το επικαλυπτικό, που σημαίνει ότι πιθανώς το καθαριστικό είχε εισχωρήσει στο ζωγραφικό στρώμα κατά την διόγκωση του επικαλυπτικού και το μαλάκωσε συμπεραίνοντας ότι είναι πολύ δραστικό, εφόσον η διόγκωση του επικαλυπτικού παρατηρήθηκε ήδη από το 1^ο λεπτό. Η εφαρμογή για 10 λεπτά αφαίρεσε πλήρως το επικαλυπτικό, και πάλι στο στάδιο της μηχανικής δράσης με το φυσικό σπόγγο, αλλά με λιγότερα περάσματα (25). Ωστόσο, αφαίρεσε και μικρή ποσότητα χρώματος. Επομένως, με την αύξηση του χρόνου εφαρμογής παρατηρήθηκε μείωση της απαιτούμενης μηχανικής δράσης, αλλά μαλάκωνε και το ζωγραφικό στρώμα με αποτέλεσμα να προκαλείται εύκολα μηχανική καταπόνηση, κυρίως σε περιοχές του δοκιμίου που έφεραν πιο έντονο ανάγλυφο (**Πιν. 4.30**).

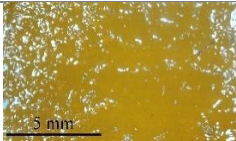
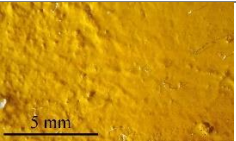
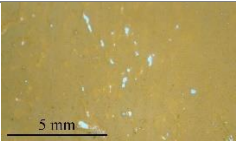
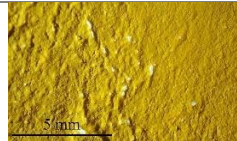
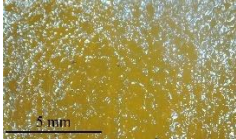
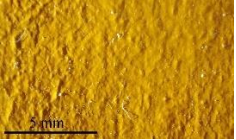
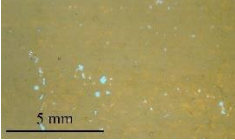
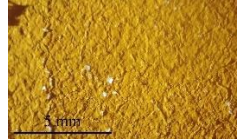


Εικ. 4.14 Περιοχή καθαρισμού με PC G σε Reggy 5 μετά από 5 λεπτά (a), διόγκωση του φιλμ στην περιοχή που εφαρμόστηκε μετά από 5 λεπτά (b).



Εικ. 4.15 Κατά τον καθαρισμό με PC G σε γέλη MWR. Δεν παρατηρήθηκε προσρόφηση του γηρασμένου επικαλυπτικού στη γέλη (a). Μετά την αφαίρεση της γέλης με το καθαριστικό ασκήθηκε μηχανική δράση για την αφαίρεση του επικαλυπτικού που παρέμενε στην επιφάνεια του δοκιμίου (b).

Πιν. 4.30 Εφαρμογή PC G σε MWR για 5 και 10 λεπτά.

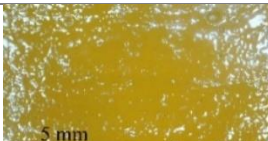
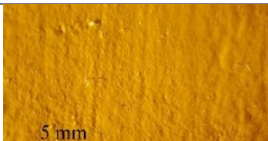
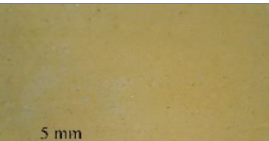
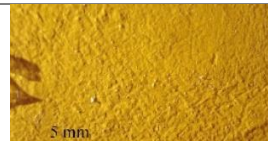


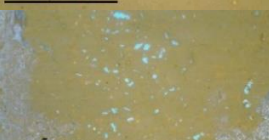
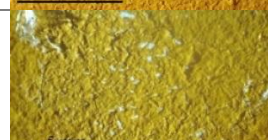
Φωτισμός Καθαριστικό	Πριν τον καθαρισμό		Μετά τον καθαρισμό	
	Διάχυτος	Πλάγιος	Διάχυτος	Πλάγιος
MWR PC G (5 min)				
MWR PC G (10 min)				

MWR: Medium Water Retention, PC G: Polar Coating

- **Nanostore Cleaning® Polar Coating B σε Peggy 5**

Κατά την εφαρμογή του καθαριστικού με το Peggy 5, όταν αφαιρέθηκε η γέλη στα 5 λεπτά παρατηρήθηκαν ίνες από το επικαλυπτικό προσκολλημένες στη γέλη και στην επιφάνεια. Ως εκ τούτου, ο χρόνος εφαρμογής δεν ήταν αρκετός για να αλληλεπιδράσει επαρκώς η γέλη με το καθαριστικό, ώστε να αφαιρέσει μεγαλύτερο μέρος του γηρασμένου επικαλυπτικού. Παρατείνοντας το χρόνο εφαρμογής στα 10 λεπτά παρατηρήθηκε ότι η γέλη είχε στεγνώσει, με αποτέλεσμα να χρειάζεται έντονη μηχανική δράση για την αφαίρεση του επικαλυπτικού. Επίσης, αφαίρεσε και χρώμα, το οποίο είχε μαλακώσει. Ως αποτέλεσμα, η εφαρμογή στα 10 λεπτά δεν έδωσε ικανοποιητικό αποτέλεσμα ενώ παράλληλα επέδρασε στο ζωγραφικό στρώμα πολύ πιο έντονα σε σύγκριση με την δοκιμή στα 5 λεπτά (Πιν. 4.31).

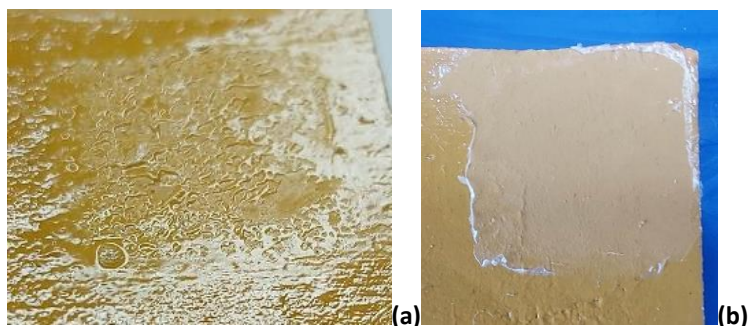
Πιν. 4.31 Εφαρμογή PC B σε Peggy 5 για 5 και 10 λεπτά.

Φωτισμός Καθαριστικά	Πριν τον καθαρισμό		Μετά τον καθαρισμό	
	Διάχυτος	Πλάγιος	Διάχυτος	Πλάγιος
Peggy 5 PC B (5 min)				
Peggy 5 PC B (10 min)				

PC B: Polar Coating B

- **Nanostore Cleaning® Polar Coating B σε Medium Water Retention**

Με την εφαρμογή της MWR με το PC B για 5 λεπτά ήταν δυνατή ή πλήρης αφαίρεση του επικαλυπτικού κατά το στάδιο της μηχανικής δράσης με το στεγνό σπόγγο. Στην **Εικ. 4.16** παρατηρείται η επιφάνεια του δοκιμίου πριν και μετά την μηχανική αφαίρεση του επικαλυπτικού. Στα 10 λεπτά εφαρμογής επιτεύχθηκε πλήρης αφαίρεση του επικαλυπτικού, στο στάδιο της μηχανικής δράσης με το σπόγγο, ωστόσο αφαιρέθηκε και χρώμα (**Πιν. 4.32**).



Εικ. 4.16 Περιοχή καθαρισμού με PCB σε MWR, μετά την αφαίρεση της γέλης (a), και μετά τη μηχανική δράση με το φυσικό σπόγγο (b).

Πιν. 4.32 Εφαρμογή PC B σε MWR για 5 και 10 λεπτά.

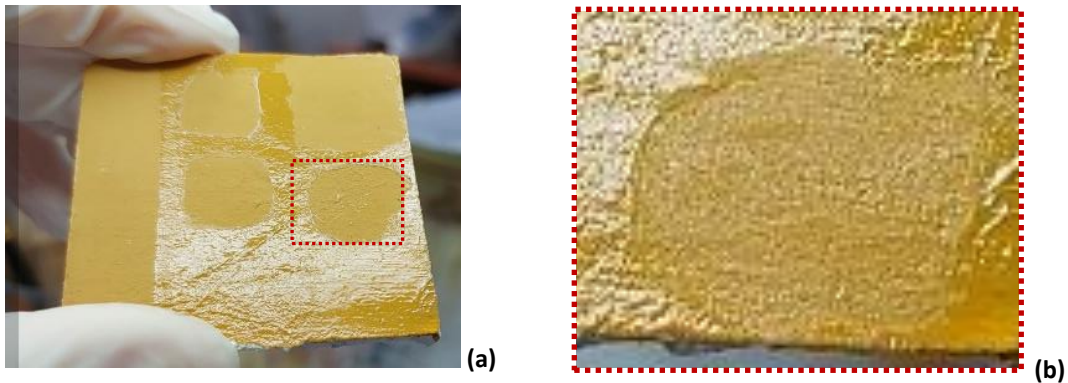
Φωτισμός	Πριν τον καθαρισμό		Μετά τον καθαρισμό	
	Διάχυτος	Πλάγιος	Διάχυτος	Πλάγιος
Καθαριστικό				
MWR PC B (5 min)				
MWR PC B (10 min)				

MWR: Medium Water Retention, PC B: Polar Coating B

- **Nanostore Cleaning® Apolar σε Peggy 5**

Με την εφαρμογή Peggy 5 σε Apolar για 5 λεπτά, πραγματοποιήθηκε ελάχιστη αφαίρεση του επικαλυπτικού. Το γηρασμένο στρώμα PB72 έδειξε να επηρεάζεται επιφανειακά. Μέρος του επικαλυπτικού που είχε ενεργοποιηθεί αφαιρέθηκε κατά το στάδιο του εφαρμογής του σπόγγου εν ξηρώ. Το καθαριστικό προκάλεσε μερική διόγκωση επιφανειακά και η αφαίρεση του έγινε με τη μηχανική δράση. Στην **Εικ. 4.17** και στις

μικροφωτογραφίες του **Πιν. 4.33** παρατηρείται η περιορισμένη δράση του καθαριστικού συστήματος στο επικαλυπτικό.



Εικ. 4.17 Περιοχή καθαρισμού με το Apolar σε Peggy 5, μετά την αφαίρεση της γέλης σε σύγκριση με τις δοκιμές με άλλα καθαριστικά (παραμονή για 5 λεπτά) (α), και λεπτομέρεια της περιοχής όπου παρατηρείται η επιφανειακή ενεργοποίηση του επικαλυπτικού (β).

Στην εφαρμογή Peggy 5 σε Apolar για 5 λεπτά παρατηρήθηκε ότι κατά το 1^ο λεπτό δεν είχε επιτευχθεί η διαβροχή της επιφάνειας και το επικαλυπτικό δεν είχε ενεργοποιηθεί. Στα 2 λεπτά άρχισε να διακρίνεται πως επιδρά στην επιφάνεια και σταδιακά μέχρι τα 5 λεπτά συνέχιζε να επιδρά στην επιφάνεια. Επίσης, στην εφαρμογή που έγινε για 10 λεπτά, δεν αφαιρέθηκε πλήρως το επικαλυπτικό κατά την απομάκρυνση της γέλης. Η αφαίρεση μέρους του επικαλυπτικού πραγματοποιήθηκε στο στάδιο της μηχανικής δράσης με το σπόγγο. Επιπλέον, αφαιρέθηκε χρώμα κατά την μηχανική δράση (**Πιν. 4.33**).

Πιν. 4.33 Εφαρμογή Apolar σε Peggy 5 για 5 και 10 λεπτά.

Καθαριστικό	Πριν τον καθαρισμό		Μετά τον καθαρισμό	
	Διάχυτος	Πλάγιος	Διάχυτος	Πλάγιος
Peggy 5 - A (5 min)				
Peggy 5 - A (10 min)				

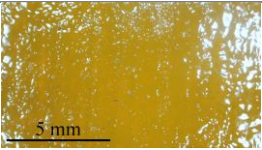
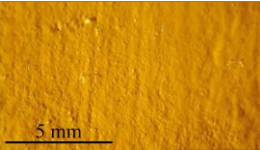
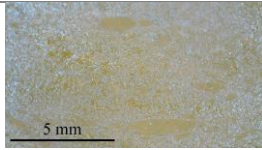
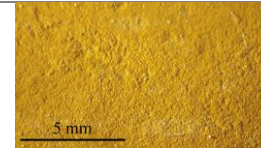
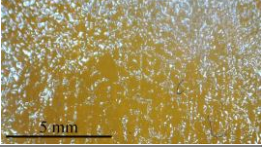
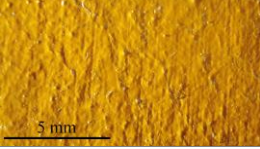
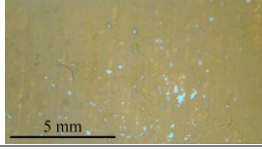
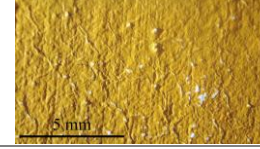
A: Apolar

- **Nanostore Cleaning® Apolar σε Medium Water Retention**

Η εφαρμογή Apolar σε MWR για 5 λεπτά είχε ως αποτέλεσμα τη διόγκωση του φιλμ και την ελάχιστη αφαίρεση του επικαλυπτικού, επιφανειακά, κατά το στάδιο της μηχανικής δράσης με το σπόγγο. Κατά την εφαρμογή για 10 λεπτά, αφαιρέθηκε πλήρως το επικαλυπτικό ασκώντας ήπια μηχανική δράση. Ωστόσο, αφαιρέθηκε και ελάχιστη ποσότητα χρώματος (Πιν.4.34).

Συγκρίνοντας τις δύο γέλες με το Apolar, η MWR έδωσε καλύτερο αποτέλεσμα.

Πιν. 4.34 Εφαρμογή Apolar σε MWR για 5 και 10 λεπτά.

Φωτισμός	Πριν τον καθαρισμό		Μετά τον καθαρισμό	
	Διάχυτος	Πλάγιος	Διάχυτος	Πλάγιος
Καθαριστικό				
MWR A (5 min)				
MWR A (10 min)				

MWR: Medium Water Retention, Apolar Coating

Τελικές εφαρμογές καθαρισμού

Σε τελευταίο στάδιο τα τρία καθαριστικά συστήματα που έδωσαν τα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα επαναλήφθηκαν εφαρμόζοντας τα σε όλη την επιφάνεια του δοκιμίου, με γηρασμένο στρώμα επικαλυπτικού PB72. Στον Πιν. 4.35 παρατίθενται τα καθαριστικά συστήματα που εφαρμόστηκαν. Πρέπει να αναφερθεί ότι ο καθαρισμός έγινε με τη χρήση ενός τεμαχίου εμποτισμένης γέλης, το οποίο εφαρμόστηκε στη μισή επιφάνεια του δοκιμίου και έπειτα επαναχρησιμοποιήθηκε αντεστραμμένο για τον καθαρισμό της υπόλοιπης επιφάνειας του δοκιμίου.

Πίν. 4.35 Τελικές εφαρμογές σε ολόκληρη την επιφάνεια δοκιμίου.

Καθαριστικό	Χρόνος (min)
PC B σε MWR	8
PC G σε Peggy 5	5
Apolar σε Evolon® CR	10

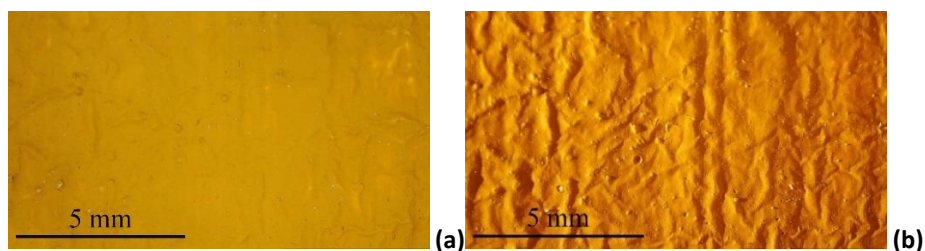
PC G: Polar Coating G, PC B: Polar Coating B, A: Apolar, MWR: Medium Water Retention

- **Nanostore Cleaning® Polar Coating B σε Medium Water Retention**

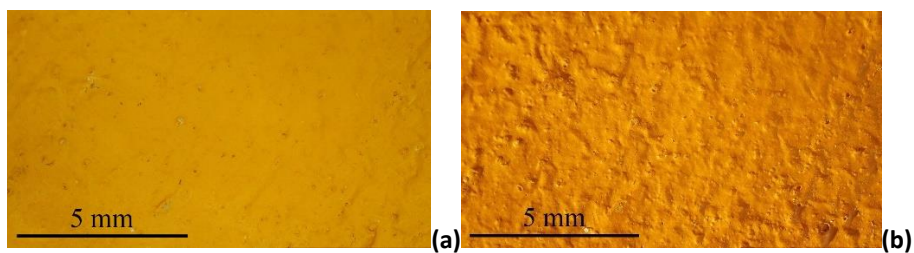
Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα που έδωσαν οι προηγούμενες δοκιμές, διαπιστώθηκε πως με την αύξηση του χρόνου επαφής της γέλης με το προς αφαίρεση υλικό, τα περάσματα με το σπόγγο μειωνόντουσαν σχεδόν στο μισό σε όλες τις περιπτώσεις. Στην δοκιμή που είχε προηγηθεί επιτεύχθηκε η πλήρη αφαίρεση του PB72, αλλά χρειάστηκε παρατεταμένη μηχανική δράση με τον ξηρό σπόγγο. Επομένως, επαναλήφθηκε η δοκιμή καθαρισμού Nanostore Cleaning® Polar Coating B σε Medium Water Retention, με χρόνο εφαρμογής 8 λεπτά, καθώς στα 10 λεπτά αφαιρούνταν το χρώμα από τη ζωγραφική επιφάνεια. Αξίζει να αναφερθεί ότι ο αφρισμός σε αυτή την περίπτωση ήταν πιο έντονος συγκριτικά με τα 5 λεπτά εφαρμογής.

Προκειμένου για γίνει η αφαίρεση του επικαλυπτικού από όλη την επιφάνεια του δοκιμίου, χρησιμοποιήθηκαν 2 τεμάχια υδρογέλης σε PC B, τα οποία επαναχρησιμοποιήθηκαν εφαρμόζοντας τα και στις δύο πλευρές της γέλης για την αφαίρεση του PB72 από όλη την επιφάνεια του δοκιμίου. Από την πρώτη εφαρμογή της γέλης, χρειάστηκαν 7 περάσματα με σπόγγο για την αφαίρεση του επικαλυπτικού. Στην δεύτερη εφαρμογή που χρησιμοποιήθηκε το ίδιο τεμάχιο σε διαφορετική πλευρά, χρειάστηκαν 20 περάσματα. Επομένως, διαπιστώνεται πως η δραστηριότητα της γέλης μειώνεται με την επανάχρηση της. Για την αφαίρεση επικαλυπτικού που είχε ήδη αποκολληθεί από την ζωγραφική επιφάνεια, χρησιμοποιήθηκε λαβίδα για τη απομάκρυνση του, ώστε να περιοριστεί η μηχανική δράση με το σπόγγο. Μικρή ποσότητα χρώματος αφαιρέθηκε κατά τη μηχανική δράση με το σπόγγο στα 5 περάσματα.

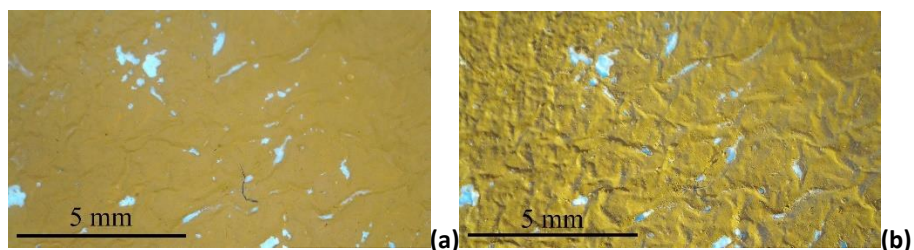
Στις **Εικ. 4.18, 4.19** και **4.20** τεκμηριώνεται η καθαρισμένη περιοχή καθώς και η περιοχή αναφοράς. Διακρίνονται τα διαφορετικά αποτελέσματα που προκύπτουν από τον καθαρισμό. Στην **Εικ. 4.19** παρουσιάζεται η περιοχή μετά από τον καθαρισμό, που υπήρξε αποτελεσματική καθώς δεν διακρίνονται υπολείμματα, δεν αφαιρέθηκε χρώμα και η μηχανική δράση για την αφαίρεση του επικαλυπτικού ήταν σε μεγάλο βαθμό μειωμένη. Στην **Εικ. 4.20** διακρίνεται η περιοχή αφαίρεσης χρώματος. Η αφαίρεση του χρώματος αποτελεί σημαντική παρατήρηση, καθώς αυτό το αποτέλεσμα προιδεάζει πως παρόλο που οι δοκιμές που προηγήθηκαν ως *spot test* έδειξαν να είναι ασφαλείς, όταν η εφαρμογή γίνεται σε μεγαλύτερη επιφάνεια, το αποτέλεσμα ενδέχεται να διαφοροποιείται.



Εικ. 4.18 Περιοχή αναφοράς του δοκιμίου, μικροφωτογραφία με διάχυτο (a) και με πλάγιο (b) φωτισμό.



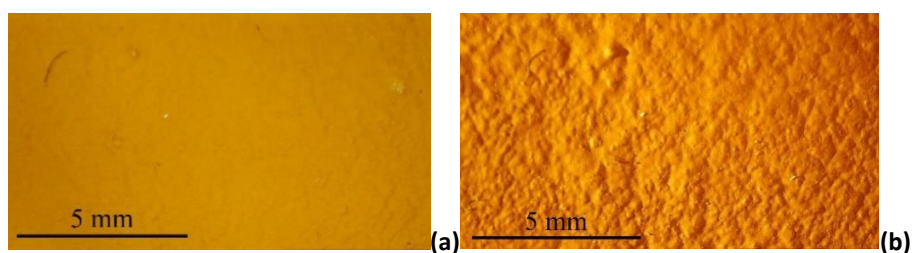
4.19 Περιοχή του δοκιμίου μετά τον καθαρισμό με PC B σε MWR, μικροφωτογραφία με διάχυτο (a) και με πλάγιο(b). φωτισμό.



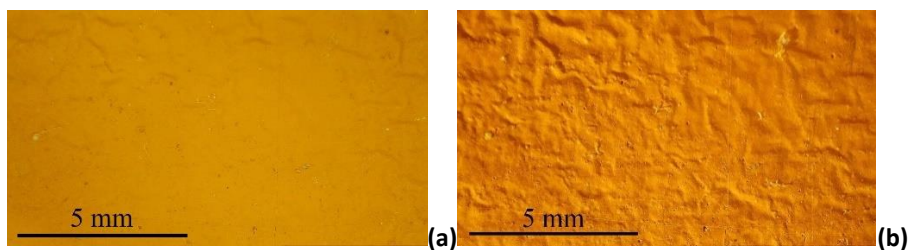
Εικ. 4.20 Περιοχή του ίδιου δοκιμίου μετά τον καθαρισμό με PC B σε MWR, όπου έχει αφαιρεθεί χρώμα, μικροφωτογραφία με διάχυτο (a) και πλάγιο φωτισμό (b).

- **Nanostore Cleaning® Polar Coating G σε Peggy 5**

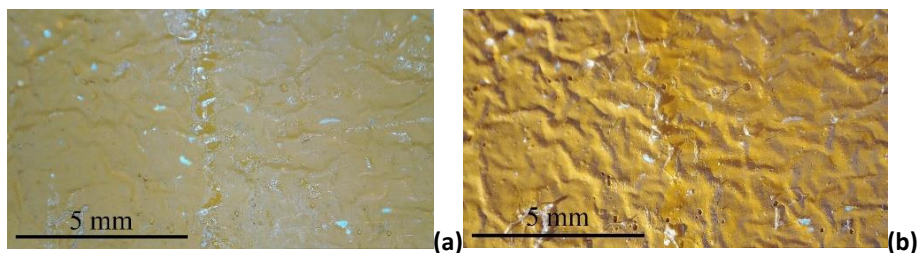
Με την εφαρμογή του συγκεκριμένου συνδυασμού καθαριστικού διαλύματος και υδρογέλης σε όλη την περιοχή του δοκιμίου (5 λεπτά) παρατηρήθηκαν διαφοροποιήσεις στο αποτέλεσμα καθαρισμού. Παρόλο που στο μεγαλύτερο μέρος του δοκιμίου το επικαλυπτικό αφαιρέθηκε επιτυχώς, στα σημεία των ενώσεων υπήρξε δυσκολία στην πλήρη αφαίρεση του επικαλυπτικού, με αποτέλεσμα να παραμείνουν υπολείμματα. Επιπλέον, παρατηρήθηκε και απώλεια χρώματος, σε μικρή έκταση. **Στις Εικ. 4.21 – 4.23** τεκμηριώνονται η περιοχή αναφοράς και δύο περιοχές καθαρισμού με αισθητά διαφορετικό αποτέλεσμα. Επιπλέον, σε περιοχές όπου το επικαλυπτικό είχε αφαιρεθεί πλήρως, παρατηρήθηκε αλλαγή στο χρώμα και θάμπωμα, το οποίο δεν ήταν δυνατό να διευκρινιστεί εάν προκλήθηκε από τυχόν υπολείμματα τασιενεργού ή εάν επηρεάστηκε το ζωγραφικό στρώμα από τη δράση του καθαριστικού. Επιπλέον, σε αντίθεση με την προηγούμενη δοκιμή, διαπιστώθηκε πως η δραστηριότητα της γέλης Peggy 5 δεν μειώθηκε με την επανάχρηση. Σε όλες τις εφαρμογές της γέλης χρειάστηκαν 25 περάσματα με το φυσικό σπόγγο, προκειμένου να αφαιρεθεί το επικαλυπτικό.



Εικ. 4.21 Περιοχή αναφοράς, μικροφωτογραφία με διάχυτο φωτισμό(a), Η ίδια περιοχή με πλάγιο φωτισμό (b).



Εικ. 4.22 Περιοχή μετά τον καθαρισμό με PC G σε Reggy 5, μικροφωτογραφία με διάχυτο φωτισμό(a), Η ίδια περιοχή με πλάγιο φωτισμό (b).



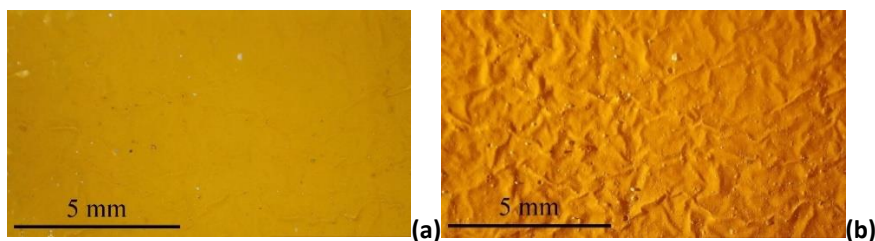
Εικ. 4.23 Διαφορετική περιοχή του ίδιου δοκιμίου μετά τον καθαρισμό με PC G σε Reggy 5, όπου αφαιρέθηκε χρώμα, μικροφωτογραφία με διάχυτο φωτισμό (a), η ίδια περιοχή με πλάγιο φωτισμό (b).

- **Apolar Coating σε Evolon®CR**

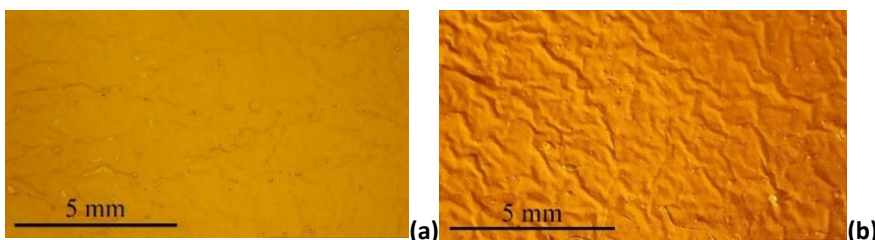
Η συγκεκριμένη εφαρμογή υπήρξε η πιο αποτελεσματική, καθώς αφαίρεσε πλήρως το επικαλυπτικό, δεν χρειάστηκε έντονη μηχανική δράση και δεν εντοπίστηκαν υπολείμματα από το επικαλυπτικό, καθώς επίσης υπήρξε ευκολία στη χρήση. Με το πέρασμα 10 λεπτών, παρόλο που το εμποτισμένο ύφασμα είχε καλυφθεί με melinex, είχε σχεδόν στεγνώσει, ενώ η ρητίνη είχε απορροφηθεί στο εσωτερικό του και μπορούσε εύκολα να απομακρυνθεί κατά την αφαίρεσή του. Στην **Εικ. 4.24** παρατηρείται το αποτέλεσμα μετά την αφαίρεση του υφάσματος, ενώ στις **Εικ. 4.25** και **4.26** συγκρίνεται η περιοχή αναφοράς με την καθαρισμένη περιοχή.



Εικ. 4.24 Κατά την αφαίρεση του Evolon®CR με το Apolar (a), όπου διακρίνεται η ενεργοποίηση και αποκόλληση του επικαλυπτικού από τη ζωγραφική επιφάνεια (b) και το ομοιόμορφο αποτέλεσμα μετά την πλήρη αφαίρεση του (c).



Εικ.4.25 Περιοχή αναφοράς με διάχυτο φωτισμό (a), η ίδια περιοχή με πλάγιο φωτισμό (b).



Εικ. 4.26 Περιοχή μετά τον καθαρισμό με Arolar σε Eviolon® CR με διάχυτο φωτισμό (a), η ίδια περιοχή με πλάγιο φωτισμό (b).

Στις **Εικ. 4.27** και **4.28**, τεκμηριώνονται τα τρία δοκίμια πριν και μετά τον καθαρισμό. Στην συνολική επιφάνεια των δοκιμίων διακρίνεται μακροσκοπικά ελάχιστη διαφορά του χρώματος συγκρίνοντας την καθαρισμένη περιοχή με την περιοχή αναφοράς, κάτι που πιθανώς, να οφείλεται στη διαφορετική επίδραση της γήρανσης στο ζωγραφικό στρώμα, με και χωρίς επικαλυπτικό, και στα διαφορετικά μορφολογικά χαρακτηριστικά του δοκιμίου μετά τις δύο φάσεις γήρανσης, καθώς η περιοχή αναφοράς βρισκόταν εκτεθειμένη στις αυξομειώσεις σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας ενώ η υπόλοιπη περιοχή ήταν επικαλυμμένη με το προστατευτικό στρώμα του PB72.



Εικ. 4.27 Φωτογράφιση των δοκιμίων με διάχυτο φωτισμό, πριν τον καθαρισμό.



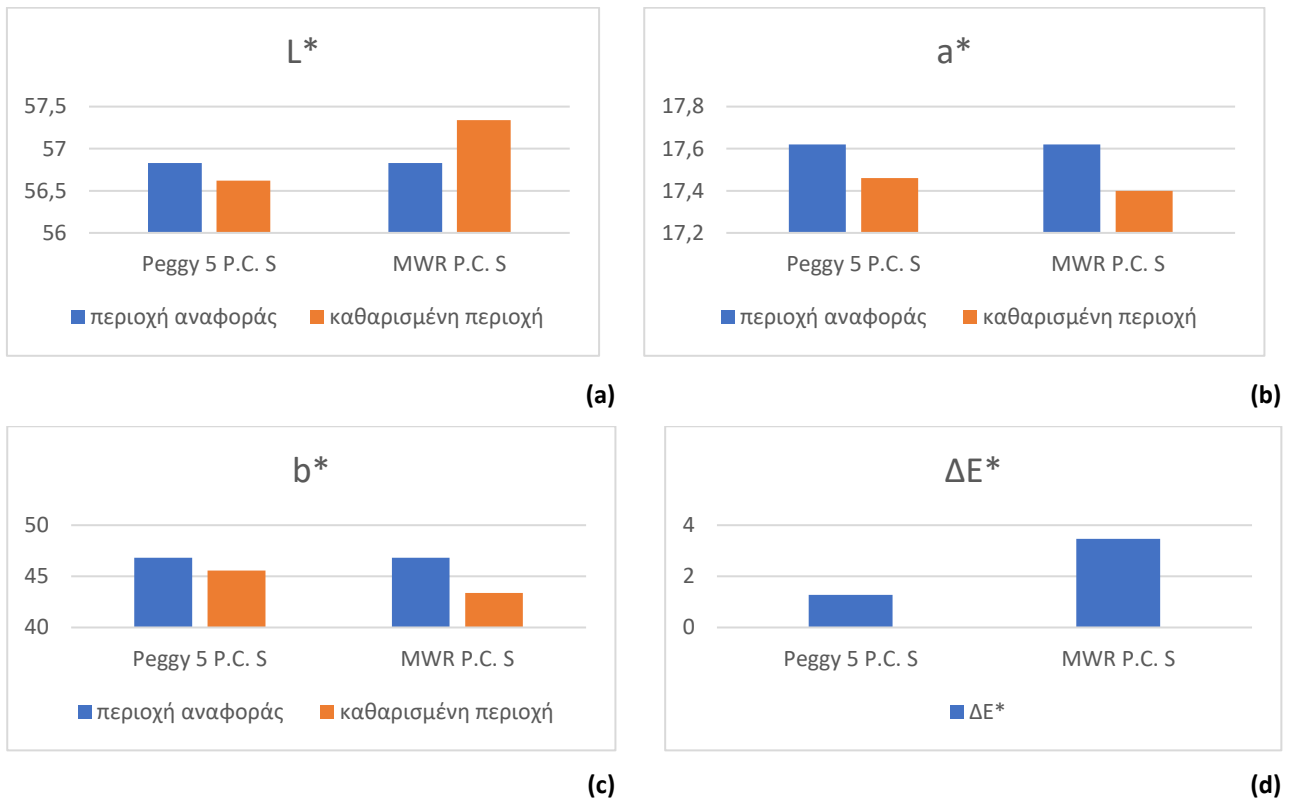
Εικ. 4.28 Φωτογράφιση των δοκιμίων με διάχυτο φωτισμό, μετά τον καθαρισμό.

4.3.2.2 Μετρήσεις χρώματος

Στον Πιν. 4.35 παρατίθενται τα αποτελέσματα των διαφορών ΔL^* , Δa^* , Δb^* και ΔE^* για τις δοκιμές καθαρισμού με το καθαριστικό PC S σε Peggy 5 και MWR. Στην περίπτωση του Peggy 5 μειώνονται τα L^* a^* b^* , που αποδίδεται ως μείωση της φωτεινότητας και μεταβολή του χρώματος προς το πράσινο και το μπλε. Η χρωματική διαφορά ΔE^* δεν ξεπερνάει το 3, συνεπώς δεν υπάρχει έντονη διακριτή διαφορά. Στην περίπτωση του MWR παρουσιάζεται αύξηση του L^* και μείωση των a^* και b^* , που ισχύει ότι και παραπάνω. Η χρωματική διαφορά ΔE^* είναι πιο έντονη σε αυτήν την περίπτωση, συγκεκριμένα ξεπερνάει το 3 (Wojciech and Maciej 2011). Στο Σχ. 4.31 έχουν τοποθετηθεί οι τιμές των L^* , a^* , b^* και ΔE^* , συγκρίνοντας την περιοχή αναφοράς με την περιοχή μετά τον καθαρισμό.

Πιν. 4.35 Αποτελέσματα μετρήσεων χρώματος, σύγκριση με την περιοχή αναφοράς, δοκιμές Peggy 5 & MWR σε PC S.

Καθαριστικό	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Peggy 5 PC S	-0,22	-0,16	-1,26	1,27
MWR PC S	0,51	-0,22	-3,46	3,47

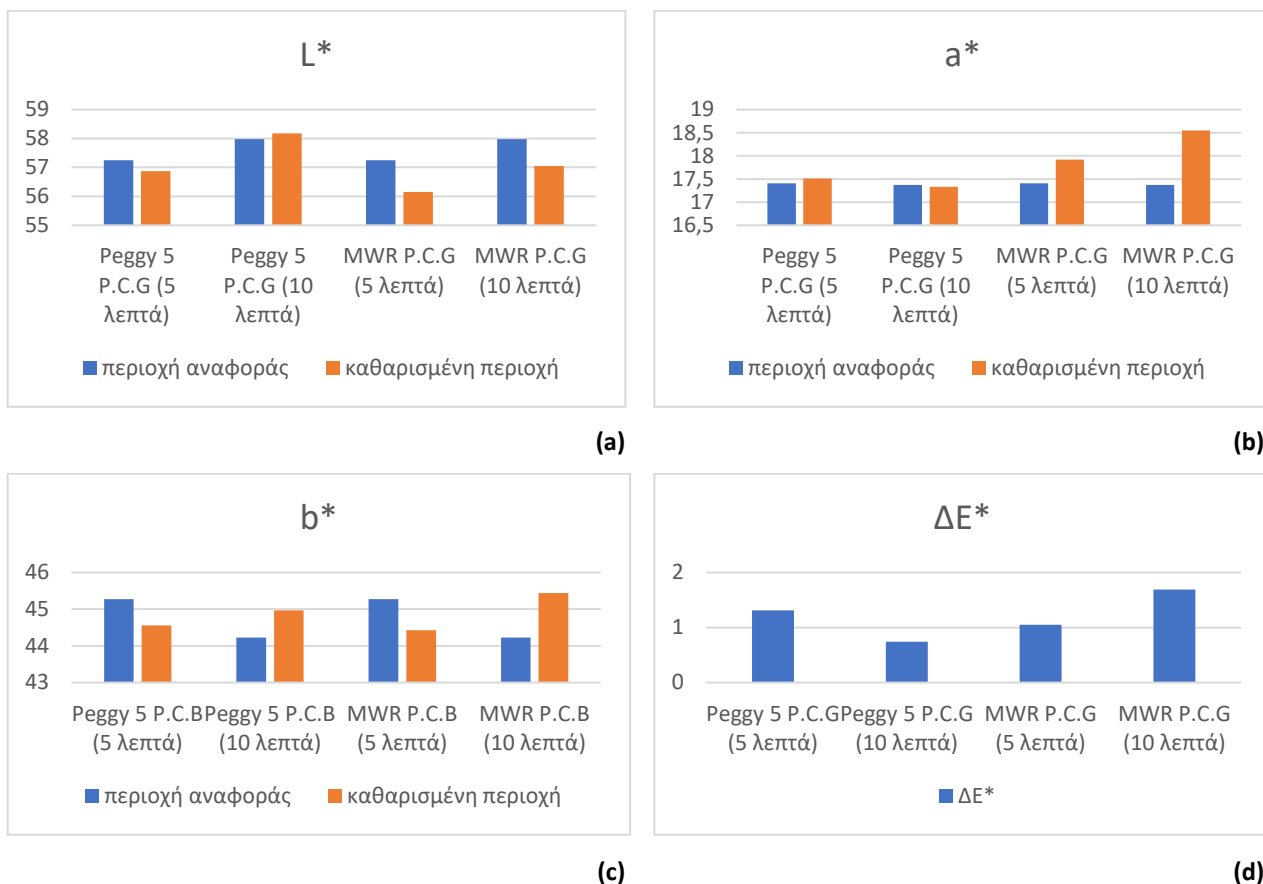


Σχ. 4.31 Αποτελέσματα μετρήσεων χρώματος L^* (a), a^* (b), b^* (c), ΔE^* (d), σύγκριση με την περιοχή αναφοράς, δοκιμές Peggy 5 & MWR σε PC S.

Στον **Πιν. 4.36** παρατίθενται τα αποτελέσματα των διαφορών ΔL^* , Δa^* , Δb^* και ΔE^* για τις δοκιμές καθαρισμού με το καθαριστικό PC G σε Peggy 5 και MWR για 5 και 10 λεπτά. Ομοίως, στις περιπτώσεις που μειώνεται το L^* αποδίδεται ως μείωση της φωτεινότητας και οι μείωση των a^* και b^* ως μεταβολή του χρώματος προς το πράσινο και το μπλε. Αντίστοιχα, η αύξηση των a^* , b^* αποδίδεται ως μεταβολή του χρώματος προς το κόκκινο και το κίτρινο. Η χρωματική διαφορά ΔE^* είναι πιο έντονη στην περίπτωση του MWR PC G (10 λεπτά), συγκεκριμένα είναι 1,69, συνεπώς παρόλο που συγκριτικά είναι η μέγιστη διαφορά, δεν είναι διακριτή (Wojciech and Maciej 2011). Στο **Σχ.4.32** δίνονται οι τιμές των L^* , a^* , b^* και ΔE^* συγκρίνοντας την περιοχή αναφοράς με την περιοχή μετά τον καθαρισμό.

Πιν. 4.36 Αποτελέσματα μετρήσεων χρώματος, σύγκριση με την περιοχή αναφοράς, δοκιμές PC G σε Peggy 5 & MWR.

Καθαριστικό	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Peggy 5 PC G (5 λεπτά)	-1,10	0,10	-0,71	1,31
Peggy 5 PC G (10 λεπτά)	-0,93	-0,03	0,74	0,74
MWR PC G (5 λεπτά)	-0,38	0,51	-0,84	1,05
MWR PC G (10 λεπτά)	0,20	1,19	1,21	1,69

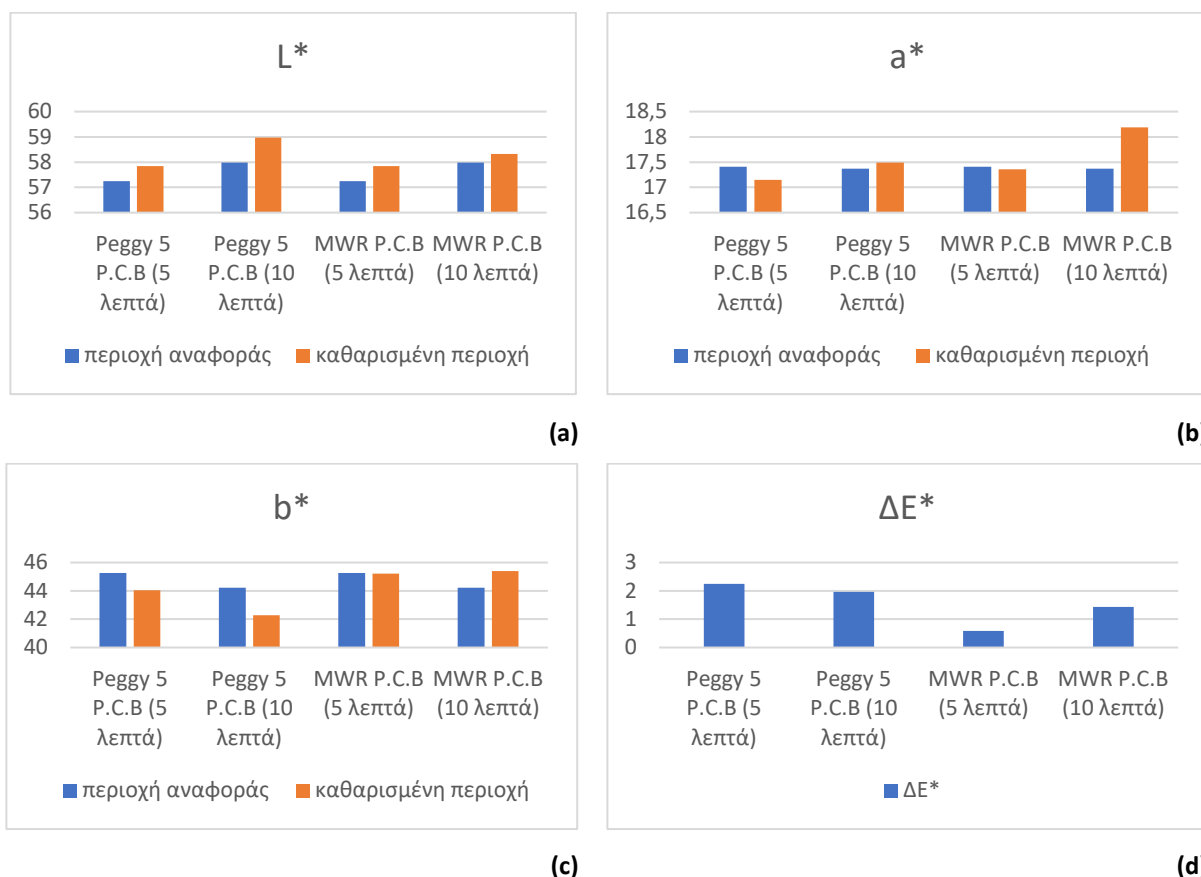


Σχ. 4.32 Αποτελέσματα μετρήσεων χρώματος L^* (a), a^* (b), b^* (c), ΔE^* (d), δοκιμές PC G σε Peggy 5 & MWR, σε σύγκριση με την περιοχή αναφοράς,

Στον **Πιν. 4.37** παρατίθενται τα αποτελέσματα των διαφορών ΔL^* , Δa^* , Δb^* και ΔE^* για τις δοκιμές καθαρισμού με το καθαριστικό PC B σε Peggy 5 και MWR για 5 και 10 λεπτά. Ομοίως, στις περιπτώσεις που μειώνεται το L^* αποδίδεται ως μείωση της φωτεινότητας και οι μείωση των a^* και b^* ως μεταβολή του χρώματος προς το πράσινο και το μπλε. Αντίστοιχα η αύξηση των a^* , b^* αποδίδεται ως μεταβολή του χρώματος προς το κόκκινο και το κίτρινο. Η χρωματική διαφορά ΔE^* είναι πιο έντονη στην περίπτωση του Peggy 5 PC B (10 λεπτά), συγκεκριμένα είναι 2,25, συνεπώς παρόλο που συγκριτικά είναι η μέγιστη διαφορά, δεν είναι εύκολα διακριτή με γυμνό μάτι (Wojciech and Maciej 2011). Στο **Σχ. 4.33** παρατίθενται οι τιμές των L^* , a^* , b^* και ΔE^* , συγκρίνοντας την περιοχή αναφοράς με την περιοχή μετά τον καθαρισμό.

Πιν. 4.37 Αποτελέσματα μετρήσεων χρώματος, σύγκριση με την περιοχή αναφοράς, δοκιμές PC B σε Peggy 5 & MWR.

Καθαριστικό	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Peggy 5 PC B (5 λεπτά)	-1,26	-0,29	-1,84	2,25
Peggy 5 PC B (10 λεπτά)	0,99	0,13	-1,95	1,96
MWR PC B (5 λεπτά)	0,59	-0,05	-0,05	0,59
MWR PC B (10 λεπτά)	0,34	0,82	1,16	1,43

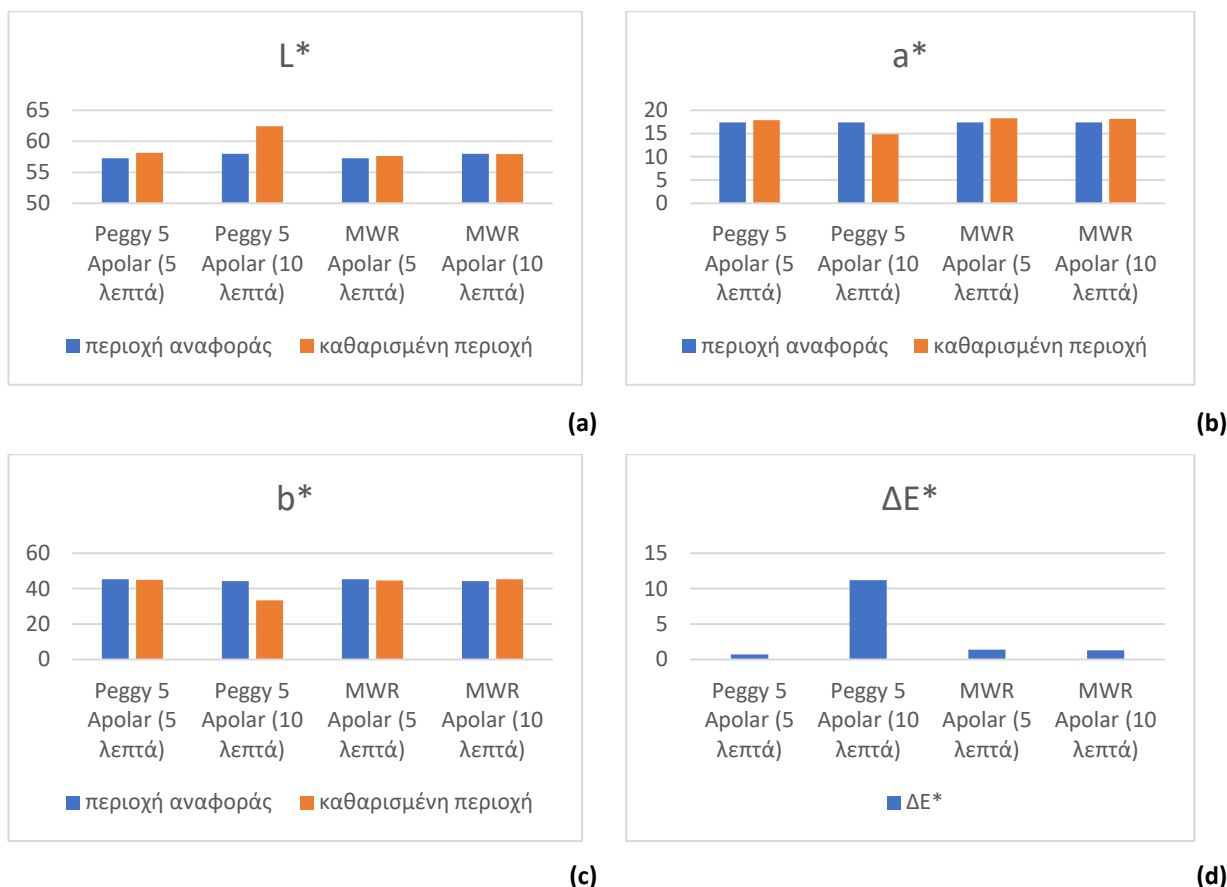


Σχ. 4.33 Αποτελέσματα μετρήσεων χρώματος L^* (a), a^* (b), b^* (c), ΔE^* (d), δοκιμές PC B σε Peggy 5 & MWR, σε σύγκριση με την περιοχή αναφοράς.

Στον Πιν. 4.38 παρατίθενται τα ΔL^* , Δa^* , Δb^* και ΔE^* για τις δοκιμές καθαρισμού με το καθαριστικό Arolar σε Peggy 5 και MWR για 5 και 10 λεπτά. Η χρωματική διαφορά ΔE^* είναι πιο έντονη στην περίπτωση της Peggy 5 με Arolar (10 λεπτά), συγκεκριμένα είναι 11,20, και οφείλεται στην αφαίρεση του χρώματος από τη ζωγραφική επιφάνεια. Στη συγκεκριμένη εφαρμογή παρατηρείται και έντονη αύξηση της φωτεινότητας, συγκεκριμένα λόγω του ασβεστιτικού υποστρώματος, ενώ το a^* και b^* παρουσιάζουν έντονη μείωση που αποδίδεται ομοίως ως μεταβολή του χρώματος προς το πράσινο και μπλε αντίστοιχα. Στο Σχ. 4.34 παρατίθενται οι τιμές των L^* , a^* , b^* και ΔE^* , συγκρίνοντας την περιοχή αναφοράς με την περιοχή μετά τον καθαρισμό.

Πιν. 4.38 Αποτελέσματα μετρήσεων χρώματος, δοκιμές Arolar σε Peggy 5 & MWR σε σύγκριση με την περιοχή αναφοράς.

Καθαριστικό	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Peggy 5 Arolar (5 λεπτά)	0,44	0,49	0,25	0,70
Peggy 5 Arolar (10 λεπτά)	4,42	-2,56	-10,90	11,20
MWR Arolar (5 λεπτά)	0,95	0,88	0,51	1,39
MWR Arolar (10 λεπτά)	-0,03	0,80	1,05	1,32

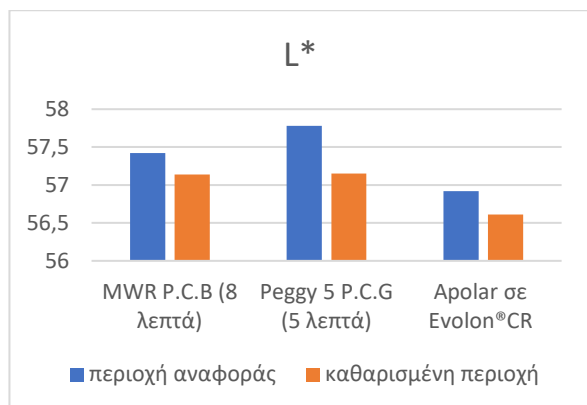


Σχ. 4.34 Αποτελέσματα μετρήσεων χρώματος L^* (a), a^* (b), b^* (c), ΔE^* (d), δοκιμές Arolar σε Peggy 5 & MWR, σε σύγκριση με την περιοχή αναφοράς.

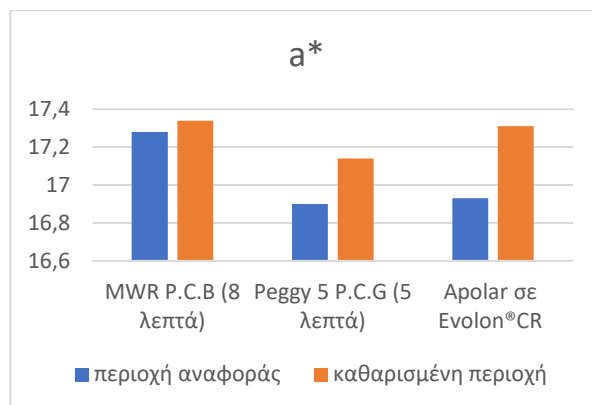
Στον **Πιν. 4.39** παρατίθενται τα αποτελέσματα των διαφορών ΔL^* , Δa^* , Δb^* και ΔE^* για τις τελικές εφαρμογές καθαρισμού με το καθαριστικό MWR PC B, Peggy 5 PC G και Arolar σε Evolon®CR για 8, 5 και 10 λεπτά αντίστοιχα. Η χρωματική διαφορά ΔE^* και στις τρεις περιπτώσεις είναι παρόμοια, ενώ ταυτόχρονα δεν ξεπερνάει την τιμή 1, ως αποτέλεσμα δεν παρουσιάζουν εύκολα διακριτή αλλαγή στο χρώμα συγκριτικά με την περιοχή αναφοράς (Wojciech and Maciej 2011). Ωστόσο, βάσει των αριθμητικών αποτελεσμάτων του ΔE^* , το καλύτερο αποτέλεσμα αποδίδει η εφαρμογή MWR PC B. Στο **Σχ. 4.35** δίνονται οι τιμές των L^* , a^* , b^* και ΔE^* , συγκρίνοντας την περιοχή αναφοράς με την περιοχή μετά τον καθαρισμό.

Πιν. 4.39 Αποτελέσματα μετρήσεων χρώματος από τις τελικές εφαρμογές καθαρισμού, σε σύγκριση με την περιοχή αναφοράς.

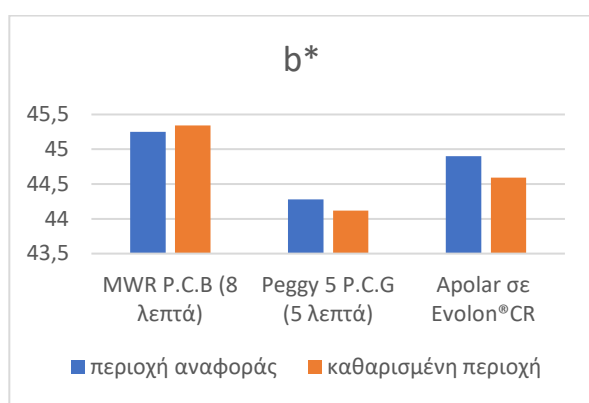
Καθαριστικό	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
MWR PC B (8 λεπτά)	-0,28	0,07	0,09	0,30
Peggy 5 PC G	-0,63	0,24	-0,16	0,69
Arolar σε Evolon®CR	-0,31	0,38	-0,31	0,58



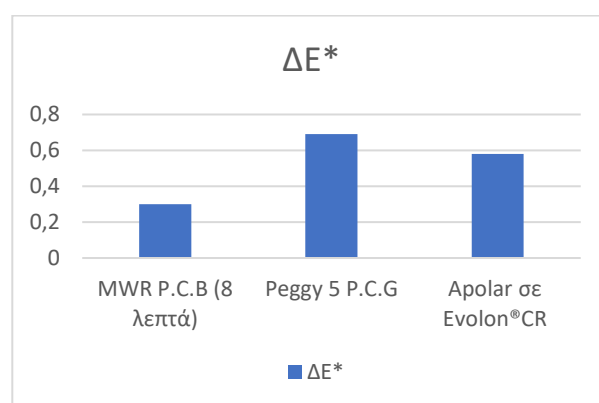
(a)



(b)



(c)



(d)

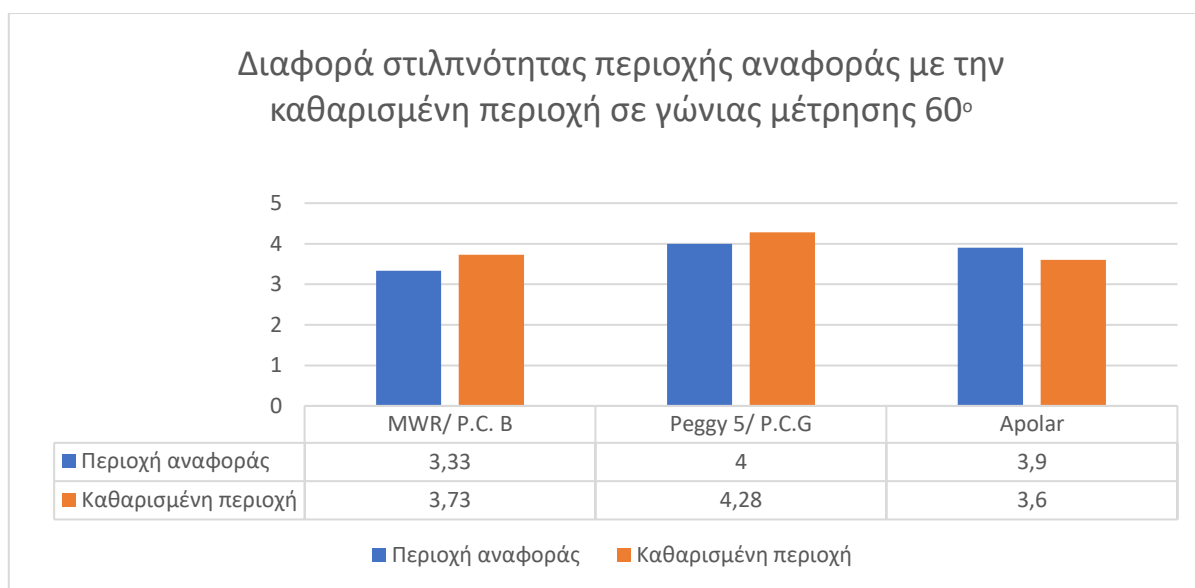
Σχ. 4.35 Αποτελέσματα μετρήσεων χρώματος L^* (a), a^* (b), b^* (c), ΔE^* (d), τελικές εφαρμογές, σε σύγκριση με την περιοχή αναφοράς.

4.3.2.3 Μετρήσεις Στιλπνότητας

Οι μετρήσεις στιλπνότητας λήφθηκαν μόνο στα τελικά δοκίμια, στα οποία έγιναν οι δοκιμές με τα καθαριστικά που κρίθηκαν ως πιο αποτελεσματικά στην αφαίρεση του PB72, όπου ο καθαρισμός πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια του δοκιμίου. Οι τιμές προκύπτουν από τη διαφορά μέτρησης στην περιοχή αναφοράς (χωρίς επικαλυπτικό) και την περιοχή της αφαίρεσης του επικαλυπτικού. Η μικρότερη διαφορά στιλπνότητας, σύμφωνα με τις μετρήσεις που έγιναν προκύπτει μετά τον καθαρισμό με Peggy 5 PC G (Πιν. 4.40, Σχ. 4.36). Στις τρεις περιπτώσεις παρατηρείται πως οι τιμές δεν ξεπερνούν το 0,5.

Πιν. 4.40 Διαφορά στιλπνότητας στις τελικές εφαρμογές, μεταξύ περιοχής αναφοράς και περιοχής μετά τον καθαρισμό.

Γωνία μέτρησης	
Καθαριστικό	60°
MWR PC B	0,40
Peggy 5 PC G	0,28
Apolar σε Evolon®CR	-0,30



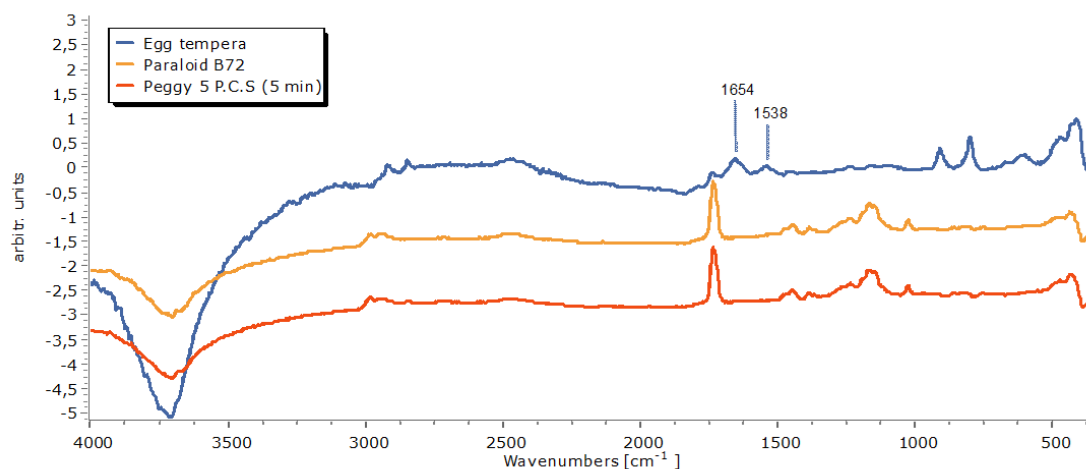
Σχ. 4.36 Αποτελέσματα μετρήσεων στιλπνότητας μετά τον καθαρισμό σε όλη την επιφάνεια του δοκιμίου, σε σύγκριση με την περιοχή αναφοράς.

4.3.2.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασηματισμό Φουριέ με τη μέθοδο της Κατοπρτικής Ανάκλασης (FTIR - Specular Reflectance Spectroscopy)

Στην παρούσα υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα βάσει των φασμάτων FTIR, τα οποία ερμηνεύονται σε συνδυασμό με την οπτική μικροσκοπία και τις μετρήσεις χρώματος και στιλπνότητας. Σε κάθε Σχήμα από τα παρακάτω δίνεται το φάσμα της περιοχής αναφοράς - που αποτελεί το φάσμα της γηρασμένης αυγοτέμπερας - και το φάσμα του PB72 του εκάστοτε δοκιμίου. Τέλος, σε κάθε Σχήμα βρίσκεται το φάσμα της εν λόγω καθαρισμένης περιοχής. Οι επεμβάσεις καθαρισμού αξιολογούνται βάσει της παρουσίας χαρακτηριστικών κορυφών απορρόφησης υπερύθρου της αυγοτέμπερας και του PB72, στην καθαρισμένη περιοχή.

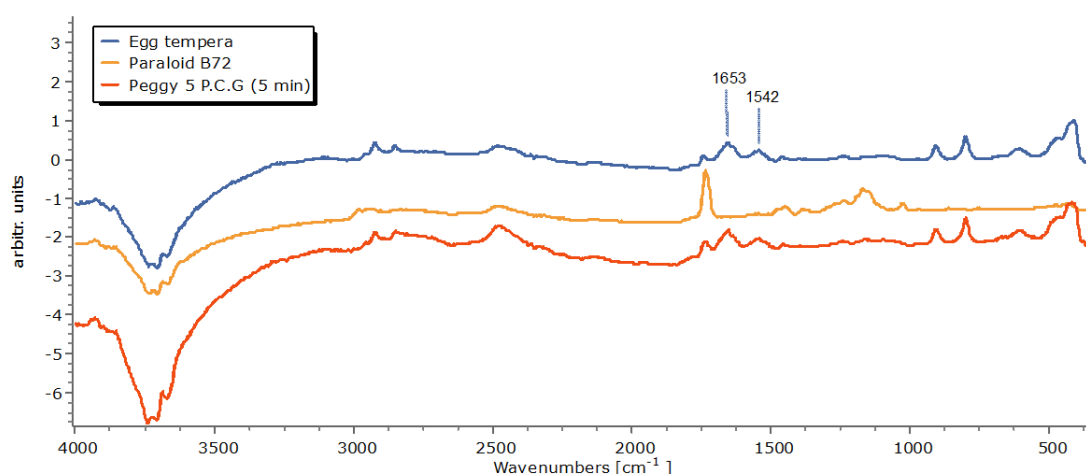
Με βάση το **Σχ. 4.37** εντοπίζεται στο φάσμα της καθαρισμένης περιοχής χαρακτηριστική οξεία κορυφή στα 1720 cm^{-1} που αποδίδεται στην παρουσία Paraloid B72. Οι κορυφές του πρωτεϊνικού υλικού δεν εντοπίζονται

μετά τον καθαρισμό. Συνεπώς, διατηρούνται υπολείμματα Paraloid B72 κατά την επέμβαση καθαρισμού με PC S σε Peggy 5.

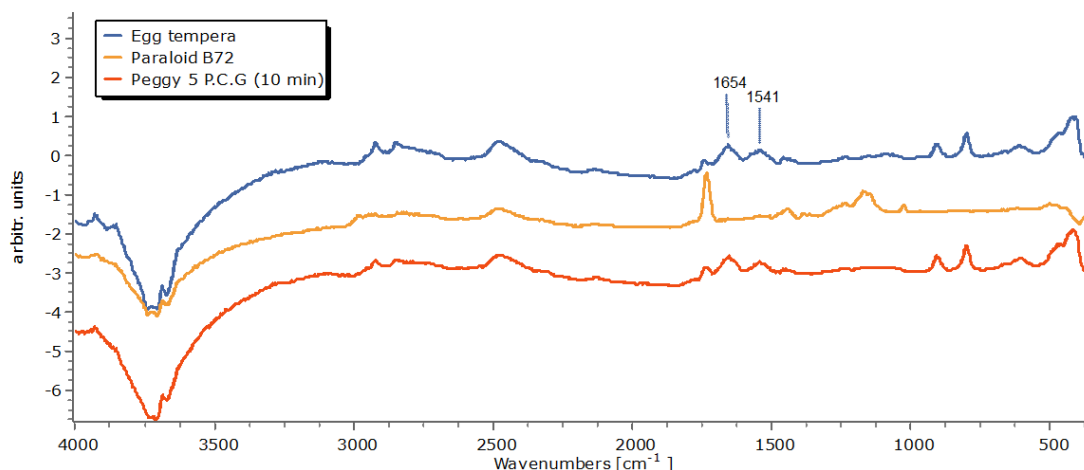


Σχ. 4.37 Φάσμα υπεράυθρου ανάκλασης από αυγοτέμπερα, PB72 και μετά από τον καθαρισμό με PC S σε Peggy 5 για χρόνο εφαρμογής 5 λεπτά.

Μετά από τον καθαρισμό με PC G σε Peggy 5, στα φάσματα του **Σχ. 4.38** διακρίνεται να έχει αφαιρεθεί μεγάλο μέρος από το επικαλυπτικό, καθώς δεν εντοπίζονται υπολείμματα από το PB72. Οι κορυφές του πρωτεϊνικού υλικού, συγκεκριμένα η αμιδική τύπου I στα 1653 cm^{-1} και η αμιδική τύπου II στα 1542 cm^{-1} , εντοπίζονται μετά τον καθαρισμό, ενώ η οξεία κορυφή του PB72 στα 1720 cm^{-1} έχει μειωθεί σε μεγάλο βαθμό. Στο **Σχ. 4.39** πρόκειται για την ίδια εφαρμογή καθαριστικού σε διαφορετικό χρόνο επαφής, ομοίως παρατηρείται η μείωση της κορυφής στα 1720 cm^{-1} και ταυτόχρονα η παρουσία του πρωτεϊνικού υλικού του αυγού. Στις δύο περιπτώσεις καθαρισμού, συνδυαστικά με την οπτική μικροσκοπία, τις μετρήσεις χρώματος και στυλπνότητας, επιβεβαιώνεται η πλήρης αφαίρεση του επικαλυπτικού.

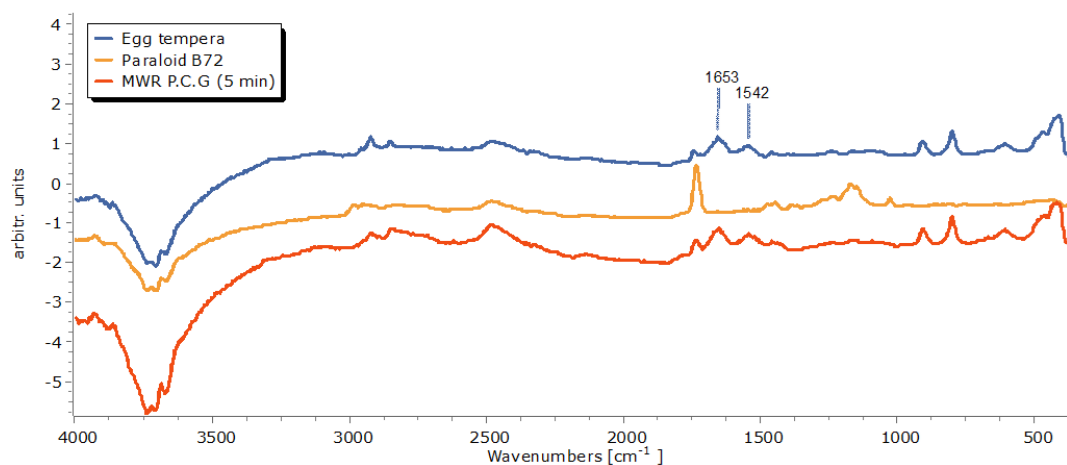


Σχ.4.38 Φάσμα υπεράυθρου ανάκλασης από αυγοτέμπερα, PB72 και μετά τον καθαρισμό με PC G σε Peggy 5 για χρόνο εφαρμογής 5 λεπτά.

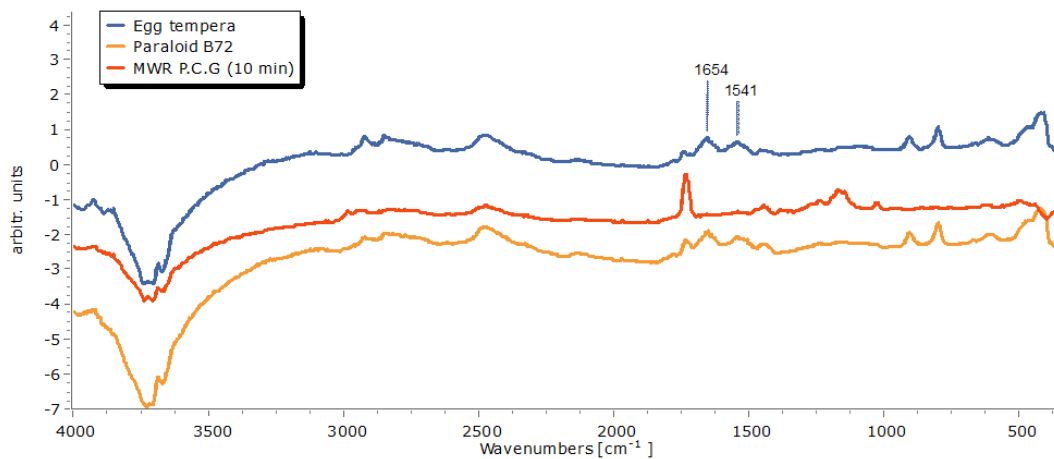


Σχ. 4.39 Φάσμα υπερύθρου ανάκλασης από αυγοτέμπερα, PB72 και μετά τον καθαρισμό με PC G σε Peggy 5 για χρόνο εφαρμογής 10 λεπτά.

Στα **Σχ. 4.40** και **Σχ. 4.41** παρουσιάζονται τα φάσματα που προκύπτουν από τον καθαρισμό με PC G σε MWR. Δεν εντοπίζονται έντονες κορυφές απορρόφησης του PB72, πιθανώς να διατηρούνται υπολείμματα του επικαλυπτικού, τα οποία δεν ήταν διακριτά από την μικροσκοπική παρατήρηση. Οι χαρακτηριστική κορυφή που διακρίνεται μετά από τον καθαρισμό στα 1742 cm^{-1} που οφείλεται στις δονήσεις τάσης της καρβονυλικής ομάδας C=O και συγκεκριμένα της ομόλογης σειράς των εστέρων. Επίσης, διακρίνονται και οι ταινίες απορρόφησης των αμιδικών ομάδων τύπου I και II, στα 1653 cm^{-1} και 1542 cm^{-1} αντίστοιχα.

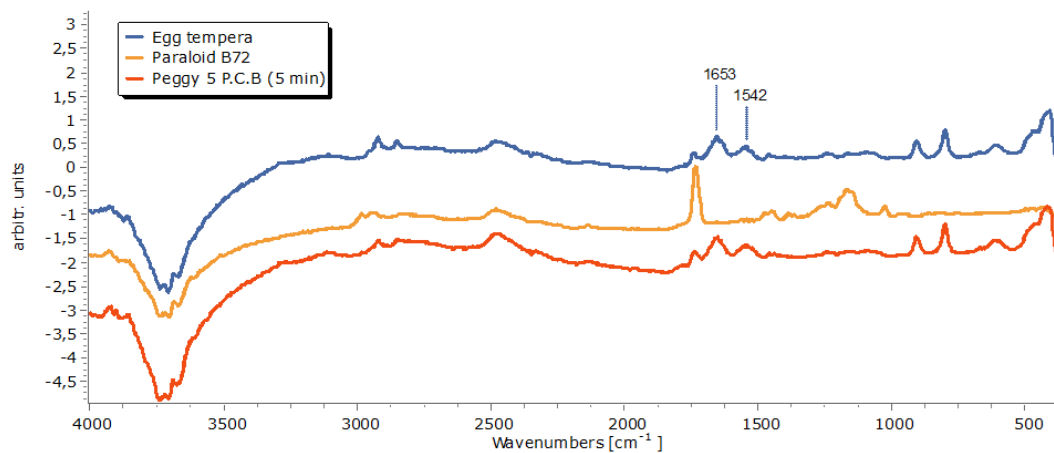


Σχ. 4.40 Φάσμα υπερύθρου ανάκλασης από αυγοτέμπερα, PB72 και μετά τον καθαρισμό με PC G σε MWR για χρόνο εφαρμογής 5 λεπτά.

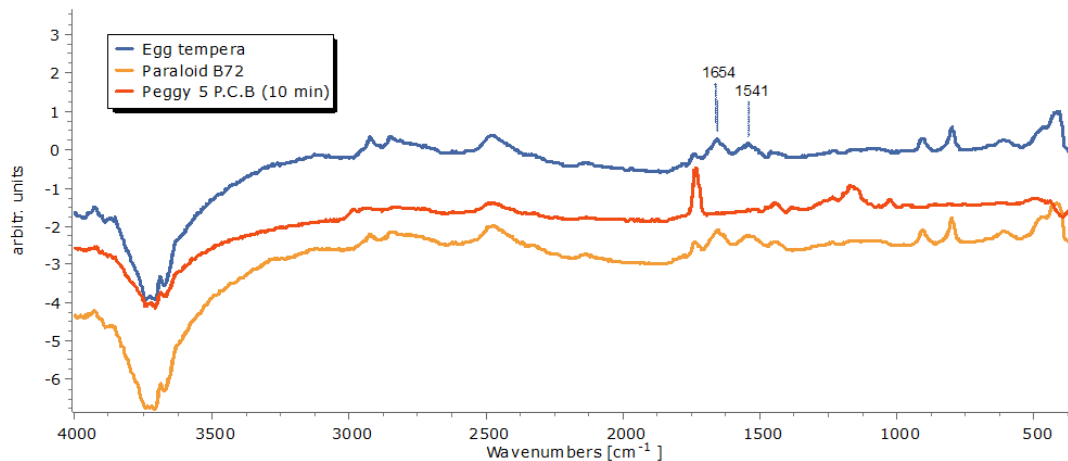


Σχ. 4.41 Φάσμα υπερύθρου ανάκλασης από αυγοτέμπερα, PB72 και μετά τον καθαρισμό με PC G σε MWR για χρόνο εφαρμογής 10 λεπτά.

Στα **Σχ. 4.42** και **4.43** τα φάσματα από τον καθαρισμό με PC B σε Peggy 5 για 5 και 10 λεπτά παρουσιάζουν παρόμοια αποτελέσματα, καθώς στις περιοχές έχει αφαιρεθεί πλήρως το επικαλυπτικό. Δεν εντοπίζονται οι κορυφές του PB72, και οι χαρακτηριστικές κορυφές που διακρίνονται είναι του πρωτεϊνικού υλικού του αυγού και από το λιπαρό υλικό στις 1742 cm⁻¹.

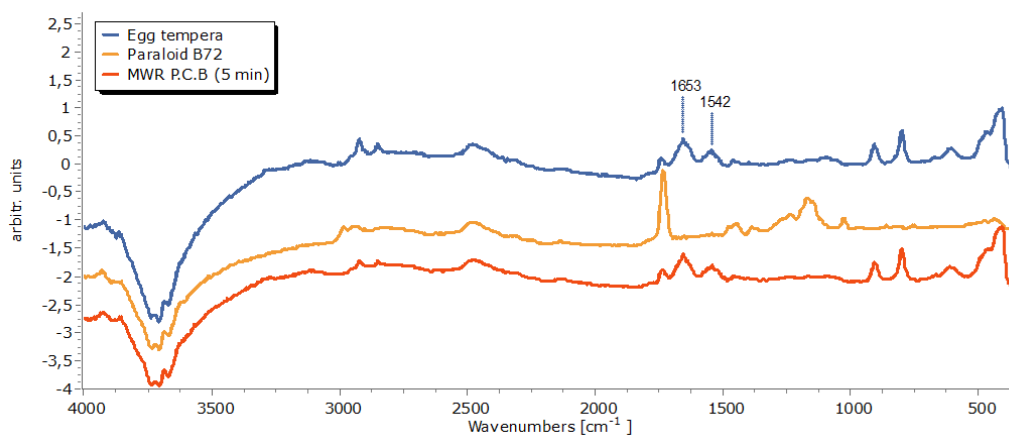


Σχ. 4.42 Φάσμα υπερύθρου ανάκλασης από αυγοτέμπερα, PB72 και μετά τον καθαρισμό με PC B σε Peggy 5 για χρόνο εφαρμογής 5 λεπτά.

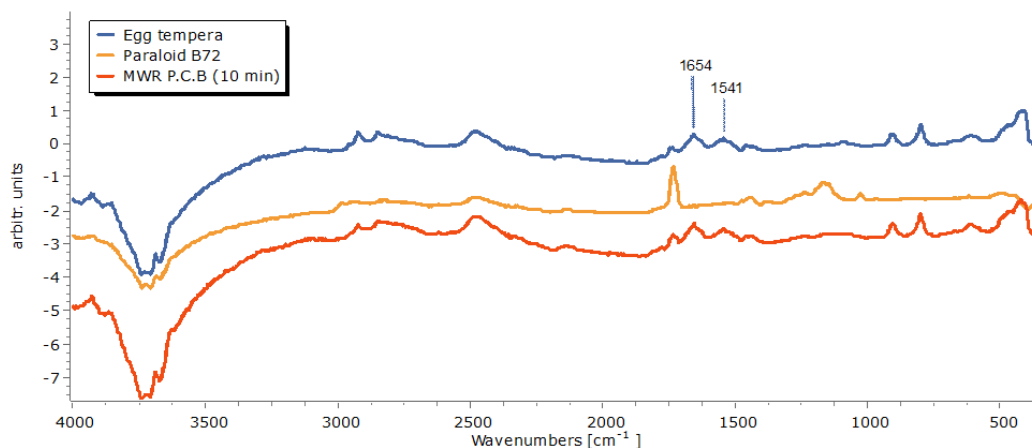


Σχ. 4.43 Φάσμα υπεράυθρου ανάκλασης από αυγοτέμπερα, PB72 και μετά τον καθαρισμό με PC B σε Peggy 5 για χρόνο εφαρμογής 10 λεπτά.

Στα **Σχ. 4.44** και **4.45** στο φάσμα που προκύπτει από τον καθαρισμό με MWR PC B, δεν εντοπίζονται κορυφές απορρόφησης του PB72. Βάσει τις μακροσκοπικής παρατήρησης και οπτικής μικροσκοπίας, έχει πραγματοποιηθεί πλήρης αφαίρεση του επικαλυπτικού. Οι χαρακτηριστικές κορυφές που διακρίνονται μετά από τον καθαρισμό είναι στα 1742 cm^{-1} η κορυφή που οφείλεται στις δονήσεις τάσης της καρβονυλικής ομάδας C=O, της ομόλογης σειράς των εστέρων και οφείλονται στην ύπαρξη του λιπαρού υλικού του αυγού. Στην παρουσία πρωτεϊνικού υλικού αποδίδονται οι ταινίες απορρόφησης των αμιδικών ομάδων τύπου I και II στα 1653 cm^{-1} και 1542 cm^{-1} αντίστοιχα.



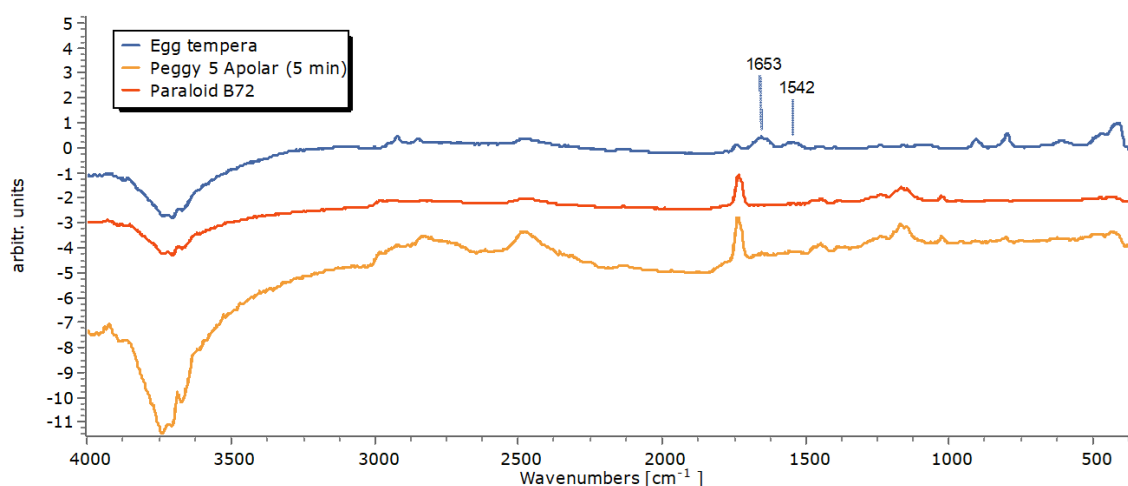
Σχ. 4.44 Φάσμα υπεράυθρου ανάκλασης από αυγοτέμπερα, PB72 και μετά τον καθαρισμό με PC B σε MWR για χρόνο εφαρμογής 5 λεπτά.



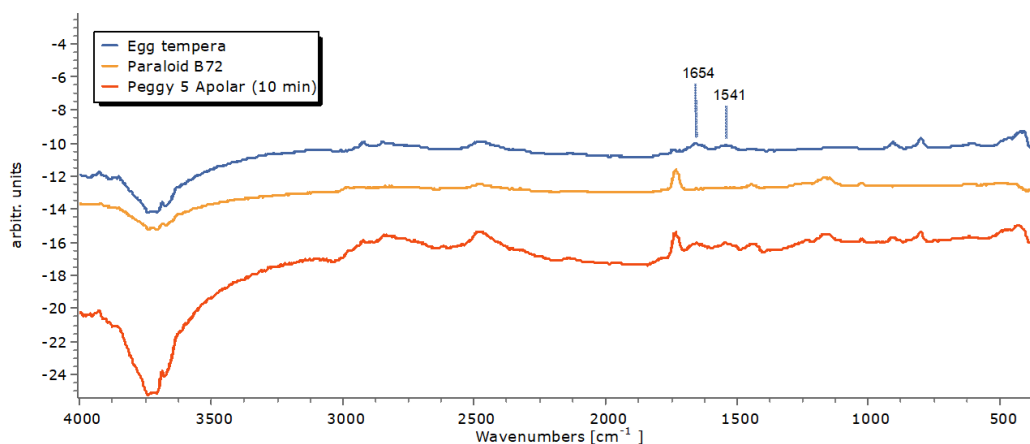
Σχ. 4.45 Φάσμα υπέρυθρου ανάκλασης από αυγοτέμπερα, PB72 και μετά τον καθαρισμό με PC B σε MWR για χρόνο εφαρμογής 10 λεπτά.

Στο **Σχ. 4.46** στο φάσμα από την περιοχή καθαρισμού εντοπίζεται χαρακτηριστική οξεία κορυφή στα 1720 cm^{-1} που οφείλεται στην ύπαρξη PB72. Οι κορυφές του πρωτεϊνικού υλικού δεν εντοπίζονται μετά τον καθαρισμό. Συνεπώς, διατηρούνται υπολείμματα του επικαλυπτικού κατά την επέμβαση καθαρισμού με Arolar σε Peggy 5.

Στο φάσμα από την περιοχή καθαρισμού στο **Σχ. 4.47**, διακρίνεται η παρουσία των αμιδικών ομάδων, που πιθανώς οφείλεται στην μερική αφαίρεση του επικαλυπτικού κατά τον καθαρισμό και την ανάδειξη του ζωγραφικού στρώματος στην περιοχή που λήφθηκε φάσμα.

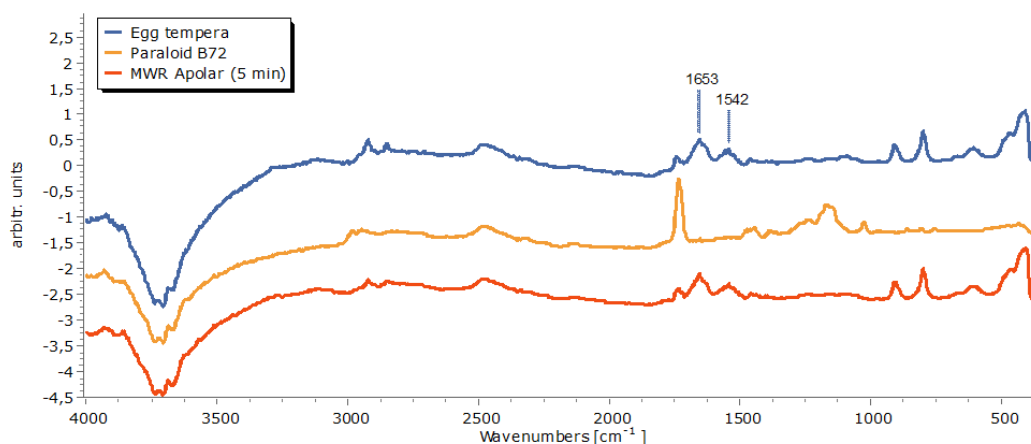


Σχ. 4.46 Φάσμα υπέρυθρου ανάκλασης από αυγοτέμπερα, PB72 και μετά τον καθαρισμό με Arolar σε Peggy 5 για χρόνο εφαρμογής 5 λεπτά.

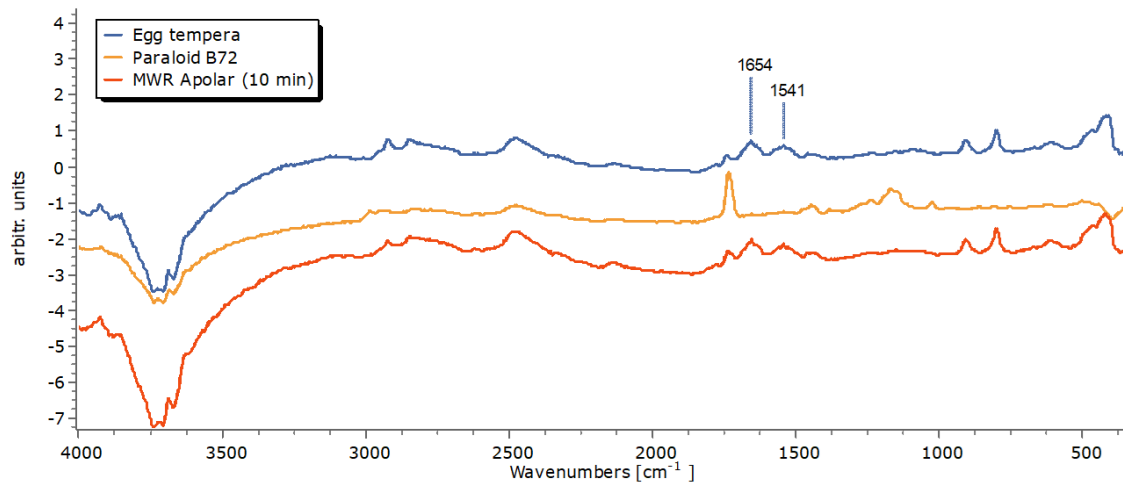


Σχ. 4.47 Φάσμα υπέρυθρου ανάκλασης από αυγοτέμπερα, PB72 και μετά τον καθαρισμό με Αροlar σε Peggy 5 για χρόνο εφαρμογής 10 λεπτά.

Μετά από τον καθαρισμό με Αροlar σε MWR, στα φάσματα των **Σχ. 4.48** και **4.49** διακρίνονται οι κορυφές του πρωτεϊνικού υλικού, συγκεκριμένα η αμιδική τύπου I στα 1653 cm⁻¹ και η αμιδική τύπου II στα 1542 cm⁻¹, ενώ η οξεία κορυφή του PB72 στα 1720 cm⁻¹ στο φάσμα του καθαρισμού, έχει μειωθεί σε μεγάλο βαθμό ωστόσο, η ένταση της κορυφής διαφέρει σε σύγκριση με το φάσμα από την περιοχή αναφοράς και στις δύο περιπτώσεις. Πιθανόν η διαφοροποίηση να οφείλεται στα υπολείμματα από το επικαλυπτικό.



Σχ. 4.48 Φάσμα υπέρυθρου ανάκλασης από αυγοτέμπερα, PB72 και μετά τον καθαρισμό με Αροlar σε MWR για χρόνο εφαρμογής 5 λεπτά.



Σχ. 4.49 Φάσμα υπέρυθρου ανάκλασης από αυγοτέμπερα, PB72, και μετά τον καθαρισμό με Apolar σε MWR για χρόνο εφαρμογής 10 λεπτά.

5. Συμπεράσματα και Προτάσεις για Περαιτέρω Έρευνα

5.1 Σχετικά με τη Γήρανση των Δοκιμών

Ολοκληρώνοντας τη διερεύνηση των φυσικοχημικών μεταβολών κατά το στέγνωμα και τη γήρανση των δοκιμών και βάσει των αποτελεσμάτων της Οπτικής Μικροσκοπίας (ΟΜ), τις μετρήσεις Χρώματος, Στιλπνότητας και FTIR, διαπιστώθηκαν τα εξής:

Τα δοκίμια τοιχογραφίας παρουσίασαν σταθερότητα μετά τους δύο κύκλους γήρανσης και σύμφωνα με τις μετρήσεις ATR-FTIR δεν εντοπίστηκαν διαφοροποιήσεις που να υποδεικνύουν χημική αλλοίωση του ζωγραφικού στρώματος. Ωστόσο, εντοπίστηκαν μικρές διαφοροποιήσεις πριν και μετά τη γήρανση, όσον αφορά τη μικρομορφολογία και τις οπτικές ιδιότητες της ζωγραφικής επιφάνειας. Μέσω της ΟΜ παρατηρήθηκαν μικρορωγμές, σε περιοχές που συσσωρεύονταν περισσότερη ποσότητα υλικού λόγω του ανάγλυφου των δοκιμών. Η χρωματομέτρηση έδειξε αλλαγές στο χρώμα της αυγοτέμπερας, με τιμές $\Delta E^* < 3$. Οι μετρήσεις στιλπνότητας επιβεβαιώνουν το ελαφρύ θάμπωμα που παρατηρήθηκε στην αυγοτέμπερα μετά τη γήρανση των δοκιμών με τη συστηματική μείωση των τιμών.

Μετά τη γήρανση του επικαλυπτικού εντοπίστηκαν διαφορές στα μορφολογικά χαρακτηριστικά και τις οπτικές ιδιότητες της επιφάνειας με αισθητή αύξηση της στιλπνότητας. Αυτό αποδίδεται στις συνθήκες τεχνητής γήρανσης, καθώς στις 12 ώρες η θερμοκρασία ξεπερνούσε τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) του επικαλυπτικού και τις επόμενες 12 η θερμοκρασία μειωνόταν. Τα φάσματα ATR-FTIR πριν και μετά τη γήρανση του επικαλυπτικού δεν έδειξαν πιθανές αλλοιώσεις στα δομικά στοιχεία του πολυμερούς. Γίνεται κατανοητό πως μέσα από την μελέτη ορισμένων ιδιοτήτων του PB72, μπορούν να εξαχθούν πορίσματα για τις πιθανές φυσικές μεταβολές του όταν βρίσκεται εκτεθειμένο σε συνθήκες με αυξομειώσεις σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας.

5.2 Σχετικά με τις Επεμβάσεις Καθαρισμού

Από το σύνολο των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν και τα πορίσματα από τις μη καταστρεπτικές τεχνικές που εφαρμόστηκαν προκύπτουν τα εξής:

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την αποτίμηση των καθαρισμών, επέφερε σημαντικά συμπεράσματα προκειμένου να γίνει κατανοητή η δράση των νανοδομημένων διαλυμάτων με ή χωρίς τον εμποτισμό τους σε γέλη. Παράλληλα, με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις δοκιμές με διαλύτες, ήταν δυνατό να γίνει σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών καθαριστικών και να διαπιστωθούν τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της κάθε μεθόδου. Η αξιοποίηση των διαφορετικών τεχνικών της μοριακής φασματοσκοπίας FTIR και συγκεκριμένα της μεθόδου ανάκλασης, ήταν αποδοτική προκειμένου να μελετηθεί η ζωγραφική επιφάνεια μετά τον καθαρισμό και ταυτόχρονα να μην καταλήξει καταστρεπτική για τα δοκίμια.

Πιο συγκεκριμένα, από τις εφαρμογές με τα νανοδομημένα διαλύματα διαπιστώθηκε, πως για συγκεκριμένους συνδυασμούς καθαριστικού, υδρογέλης, χρόνου εφαρμογής και μηχανικού καθαρισμού προκύπτουν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Επομένως, για να βρεθεί η κατάλληλη επιλογή ώστε να γίνει πλήρης αφαίρεση του επικαλυπτικού, χρειάζεται να προηγηθεί μια προκαταρκτική μελέτη πάνω στους επιμέρους παράγοντες. Η ελάχιστη αύξηση του χρόνου παραμονής του καθαριστικού και της γέλης και η παραπάνω μηχανική δράση μπορεί να αποβεί καταστροφική για τη ζωγραφική. Η μελέτη από τις εφαρμογές με τα νανοδομημένα συστήματα που εφαρμόστηκαν με τη χρήση του EnoIon®CR, έδειξε σε ορισμένες περιπτώσεις την διόγκωση και αφαίρεση του επικαλυπτικού. Συγκεκριμένα, το μικρογαλάκτωμα Arolar, έδωσε το καλύτερο αποτέλεσμα για την αφαίρεση του γηρασμένου επικαλυπτικού.

Μέσα από την μελέτη που πραγματοποιήθηκε, γίνεται εφικτή η διατύπωση συμπερασμάτων για τα συγκεκριμένα δοκίμια. Συγκρίνοντας τις δοκιμές με διαλύτες και νανοδομημένα διαλύματα, παρατηρείται η διαφορετική δράση των καθαριστικών. Το φαινόμενο που παρατηρήθηκε στις εφαρμογές με τους οργανικούς διαλύτες είναι η πλήρης διαλυτοποίηση του υλικού και αφαίρεσή του κατά την αφαίρεση του EnoIon®CR, που ωστόσο μετά από λίγα λεπτά, προκαλείται μόνιμος αποχρωματισμός. Ωστόσο, διαπιστώνεται και η ανεξέλεγκτη δράση τους ως προς τα υποκείμενα στρώματα. Παρόλο που διερευνήθηκαν διαφορετικές ποσότητες διαλύτη και καταλήγοντας στην ελάχιστη δυνατή ποσότητα ώστε να διαβραχεί το υλικό, το αποτέλεσμα ήταν να προκαλεί μόνιμο αποχρωματισμό. Το πλεονέκτημα που παρουσίασαν είναι πως διαλυτοποιούν πλήρως το PB72, επομένως με περαιτέρω διερεύνηση πάνω στο τρόπο εφαρμογής, πιθανόν να υπήρξε ένας πιο αποδοτικός τρόπος από την εφαρμογή του διαλύτη με τη μορφή κομπρέσας μέσω του EnoIon®CR. Κατά τις εφαρμογές με νανοδομημένα διαλύματα, παρατηρείται στην καλύτερη περίπτωση πλήρης διαλυτοποίηση του επικαλυπτικού και αφαίρεση μεγάλου μέρους του με την αφαίρεση του υφάσματος EnoIon®CR και σε δεύτερο στάδιο κατά τον μηχανικό καθαρισμό. Σε αυτήν την περίπτωση, δεν προκλήθηκε αποχρωματισμός σε καμία εφαρμογή, που υποδεικνύει ότι ήταν λιγότερο δραστικά στα συστατικά του ζωγραφικού στρώματος.

Με τους οργανικούς διαλύτες μελετήθηκε επίσης η μεταβολή της διαλυτότητας του επικαλυπτικού και του στρώματος αυγοτέμπερας. Αυτό επιτεύχθηκε εφαρμόζοντας επιλεγμένους διαλύτες σε γηρασμένο και μη γηρασμένο επικαλυπτικό και στρώμα αυγοτέμπερας αντίστοιχα. Η δράση των ίδιων διαλυτών σε μη γηρασμένο και γηρασμένο στρώμα επικαλυπτικού, είχε κοινό τελικό αποτέλεσμα, δηλαδή οι διαλύτες και τα μείγματα διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν έδειξαν στην καλύτερη περίπτωση την διαλυτοποίηση του υλικού σε μεγάλο βαθμό. Τα φαινόμενα φθοράς που προκαλούνταν εμφανίζονταν με διαφορές χρόνου, δηλαδή ο αποχρωματισμός εμφανιζόταν σε μεγαλύτερο χρόνο στο γηρασμένο στρώμα από ότι στο μη γηρασμένο. Το αποτέλεσμα αυτό, υποδεικνύει πως πιθανόν η γήρανση είχε επηρεάσει σε μικρό βαθμό τη διαλυτότητα της ζωγραφικής επιφάνειας.

Παράλληλα, παρατηρήθηκε πως στην περίπτωση που αφαιρούνταν μεγάλο μέρος του επικαλυπτικού, μακροσκοπικά αξιολογούνταν ως ένα ικανοποιητικό αποτέλεσμα, που ωστόσο μικροσκοπικά διαπιστωνόταν

ότι υπολείμματα του επικαλυπτικού παρέμεναν στην επιφάνεια του ζωγραφικού στρώματος. Κατά την εφαρμογή του διαλύτη στην επιφάνεια, το PB72 πιθανώς να εισχωρούσε στο ζωγραφικό στρώμα με αποτέλεσμα να κρίνεται μερική η αφαίρεση του. Αυτό διαπιστώθηκε από τα φάσματα ανάκλασης FTIR, όπου σε περιπτώσεις που διακρίνονταν πλήρης αφαίρεση του επικαλυπτικού, εντοπιζόνταν στα φάσματα κορυφές μικρής έντασης του PB72.

Κατά τις πρώτες εφαρμογές που έγιναν με υδρογέλες εμποτισμένες με νανοδομημένα συστήματα, διαπιστώθηκε πως ο μηχανικός καθαρισμός αποτελεί αρκετά σημαντικό στάδιο για την πλήρη αφαίρεση του επικαλυπτικού, καθώς χωρίς την μηχανική δράση το επικαλυπτικό δεν αφαιρείται πλήρως. Ο στεγνός μηχανικός καθαρισμός αποδείχθηκε πιο αποτελεσματικός διότι στην περίπτωση της ζωγραφικής με την τεχνική της αυγοτέμπερας, η χρήση υδατικού καθαρισμού επιδρά στο συνδετικό μέσο της ζωγραφικής.

Γίνεται κατανοητό πως τα υπό μελέτη καθαριστικά συστήματα σε συνδυασμό με τις γέλες έχουν την ιδιαίτερη ικανότητα να ενεργοποιούν το επικαλυπτικό λόγω της δομής και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους. Οι δύο γέλες, Peggy 5 και MWR, φάνηκε να αλληλεπιδρούν διαφορετικά με την επιφάνεια. Μέσα από τις δοκιμές καθαρισμού που πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση τη γέλης Peggy 5, διαπιστώθηκε ότι με τη συνεργιστική δράση της συγκεκριμένης γέλης με τα νανοδομημένα υδατικά διαλύματα, το επικαλυπτικό μαλακώνει και προσροφάται μερικώς στο εσωτερικό της γέλης. Με τη χρήση της υδρογέλης MWR, το επικαλυπτικό δείχνει να διογκώνεται περισσότερο παρά να προσροφάται από το πολυμερικό δίκτυο της υδρογέλης. Και οι δύο γέλες έχουν την κοινή ιδιότητα να προκαλούν το διαχωρισμό του επικαλυπτικού, ώστε να επιτυγχάνεται η αποκόλλησή του από την επιφάνεια της ζωγραφικής. Η ελαφριά διόγκωση του φιλμ προκαλεί την αποκόλληση του στρώματος του επικαλυπτικού από τη ζωγραφική επιφάνεια με αποτέλεσμα να είναι εφικτή η μηχανική του αφαίρεση. Ωστόσο, κοινό μειονέκτημα που αφορά και στις δύο γέλες είναι ο διαθέσιμος χρόνος που επιτρέπουν για το τελικό στάδιο αφαίρεσης του επικαλυπτικού. Πιο συγκεκριμένα, στις εφαρμογές με υδρογέλες, προκειμένου να επιτευχθεί πλήρης απομάκρυνση του επικαλυπτικού, χρειάζεται μηχανική δράση αμέσως μετά την αφαίρεση της υδρογέλης ώστε να μην ξανά κολλήσει στη ζωγραφική επιφάνεια. Επιπλέον, ο χρόνος που επιτρέπεται η μηχανική δράση είναι πολύ περιορισμένος, και σύμφωνα με τις δοκιμές που έγιναν στην παρούσα μελέτη δεν ξεπερνούσε τα μερικά δευτερόλεπτα.

Οι διαφορετικές δοκιμές με τις υδρογέλες εμβαπτισμένες σε νανοδομημένα συστήματα καθαρισμού που έγιναν αρχικά σε μικρές περιοχές των δοκιμών (*spot test*) έδειξαν πως καλύτερο αποτέλεσμα είχε η γέλη Peggy 5 σε PC G και η γέλη MWR σε PC B, οι οποίες εφαρμόστηκαν και στην επιφάνεια ολόκληρου του δοκιμίου. Ωστόσο, όταν η εφαρμογή τους έγινε σε μεγαλύτερη έκταση, αποδείχθηκε πιο δύσκολη η αφαίρεση του επικαλυπτικού χωρίς να προκληθεί μηχανική φθορά στη ζωγραφική επιφάνεια. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση της γέλης MWR σε PC B, παρόλο που στα *spot test* έδινε ικανοποιητικά αποτελέσματα, κατά την εφαρμογή σε μεγαλύτερη επιφάνεια αφαίρεσε πλήρως το επικαλυπτικό με ελάχιστη μηχανική δράση, ενώ ταυτόχρονα αφαίρεσε εύκολα και χρώμα, κατά το στάδιο του μηχανικού καθαρισμού μετά την απόσπαση της γέλης. Επίσης, κατά την επαναληπτική χρήση ιδίου τεμαχίου γέλης από την αντίθετη πλευρά,

όπως προτείνεται από τους κατασκευαστές, διαπιστώθηκε μείωση της δραστηριότητας του. Μία επιπλέον δυσκολία, όταν ο καθαρισμός γίνεται σε μεγάλη επιφάνεια με τη διαδοχική εναπόθεση τεμαχίων από γέλη, είναι ότι στα σημεία ένωσής τους μπορεί να παραμείνουν υπολείμματα του επικαλυπτικού όπως συνέβη με τη γέλη Peggy 5 σε PC G. Γίνεται λοιπόν κατανοητό πως οι εφαρμογές που πραγματοποιούνται σε μικρές περιοχές ενδέχεται να παρουσιάσουν διαφοροποιήσεις όταν εφαρμόζονται σε μεγαλύτερη επιφάνεια, όπως συμβαίνει συνήθως και με οποιοδήποτε καθαριστικό στην πρακτική συντήρηση. Επίσης, με βάση τις συγκεκριμένες δοκιμές διαπιστώνεται πως χρειάζεται εξοικείωση με τον τρόπο χρήσης και εφαρμογής των συγκεκριμένων καθαριστικών.

Ένα χαρακτηριστικό που πιθανώς οφείλεται στην ικανότητα κατακράτησης των υγρών από την εκάστοτε γέλη, είναι η δυνατότητα καλής εφαρμογής στην επιφάνεια του δοκιμίου. Η γέλη Peggy 5, εφαρμόζεται στην επιφάνεια της ζωγραφική και ακολουθεί εύκολα το ανάγλυφο της και παράλληλα σταθεροποιείται στην επιλεγμένη περιοχή καθαρισμού, με αποτέλεσμα να είναι πιο εύκολη στη χρήση. Αυτό αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα κυρίως όταν πρόκειται για καθαρισμό σε μια τοιχογραφία, όπου η εφαρμογή πρέπει να γίνεται σε κατακόρυφη θέση. Η γέλη MWR, παρόλο που μπορεί να αφαιρέσει αρκετά ικανοποιητικά το πολυμερικό στρώμα όταν εμποτίζεται με το κατάλληλο νανοδομημένο διάλυμα, παρουσιάζει δυσκολία στη σταθερή εναπόθεση και επιπλέον προσαρμόζεται λιγότερο στο ανάγλυφο της ζωγραφικής, προκαλώντας δυσκολίες στον τρόπο εφαρμογής.

Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι χρόνοι που κρίθηκαν αποτελεσματικοί στην παρούσα μελέτη είναι ενδεικτικοί και δεν μπορούν να ληφθούν ως απόλυτοι για οποιαδήποτε εφαρμογή, διότι εξαρτάται κάθε φορά από την κατάσταση διατήρησης του επικαλυπτικού, αλλά και του ζωγραφικού στρώματος.

5.3 Προτάσεις για Περεταίρω Έρευνα

Για την περίπτωση χρήσης νανοδομημένων διαλυμάτων που εφαρμόζονται ελεύθερα χωρίς να έχουν ενσωματωθεί σε γέλες, το σημαντικό στάδιο είναι η επιλογή του τρόπου εφαρμογής του διαλύματος. Επομένως, το ενδιαφέρον θα μπορούσε να εστιαστεί στις διαφορετικές μεθόδους εφαρμογής τους στην επιφάνεια.

Για την περίπτωση των εφαρμογών με υδρογέλες, ο τρόπος αφαίρεσης των υπολειμμάτων του επικαλυπτικού αποτελεί το σημαντικότερο στάδιο, προκειμένου να επιτευχθεί αποτελεσματικός καθαρισμός. Επομένως, μελλοντικές μελέτες θα μπορούσαν να εστιάσουν σε επιπλέον πειραματισμούς και στη χρήση διαφορετικών υλικών. Επίσης, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί, όπως προτείνεται, η προσθήκη ενός επιπλέον σταδίου κατά τον καθαρισμό, συγκεκριμένα μετά την μηχανική αφαίρεση των υπολειμμάτων του επικαλυπτικού, με εφαρμογή υδρογέλης σε νερό στη καθαρισμένη επιφάνεια, προκειμένου να αφαιρεθούν πιθανά υπολείμματα από τα συστατικά των καθαριστικών. Τέλος, θεωρείται σημαντικό να διερευνηθεί η παρουσία και ο τρόπος ανίχνευσης τυχόν υπολειμμάτων από τα καθαριστικά συστήματα μετά τις επεμβάσεις καθαρισμού.

6. Βιβλιογραφία

Ελληνική βιβλιογραφία

1. Αλεξοπούλου Α. και Χρυσουλάκης Γ., (1993), *Θετικές Επιστήμες και Έργα Τέχνης*, Εκδόσεις Γκόνη, Αθήνα, σ. 19-34.
2. Βαλαβανίδης Α., (2008), *Βασικές αρχές μοριακής φασματοσκοπίας και εφαρμογές στην οργανική χημεία*, Εκδόσεις Σύγχρονα Θέματα–Μη Κερδοσκοπική Εταιρεία.
3. Ιωακείμογλου Ε.Ε., (2011), *Τα Οργανικά Υλικά στην Τέχνη και την Αρχαιολογία*, Εκδόσεις Ίων, Αθήνα, σ. 135, 171-174.
4. Καπετανίδης Ν., (2005), *Χρώματα Ζωγραφικής & Αρχιτεκτονικής, Ιστορική Αναδρομή – Χημεία Χρωμάτων*, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, σ. 59-115.
5. Καραγιαννίδης Γ.Π. και Σιδερίδου Ε.Δ., (2006), *Χημεία Πολυμερών*, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, σ. 33-47, 137.
6. Κορωναίος Α.Γ. και Πουλάκος Γ., (2006), *Τεχνικά Υλικά, Τόμος 1*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, σ. 5-9.
7. Κουή Μ., Αβδελίδης Ν., Θεοδωρακάς Π., και Χειλάκου Ε., (2016), *Μη καταστρεπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών*, Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράμματα και Βοηθήματα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
8. Παπαγεωργίου Θ., (2003), *Η χρήση των συνθετικών ρητινών στη συντήρηση των τοιχογραφιών*, Σε *Ημερίδα, Συντήρηση και Έκθεση Συντηρημένων Έργων, Προβλήματα Τεχνικά - Προβλήματα Αισθητικά*, Αθήνα, Υπουργείο Πολιτισμού, Βυζαντινό και Χριστιανικό Μουσείο, σ. 115-118.
9. Παπαδοπούλου –Κεραμέως Α., Σπανός Κ.Χ. (επιμ), (1997), *Διονυσίου του εκ Φουρνά, Ερμηνείας της Βυζαντινής Ζωγραφικής Τέχνης*, Αθήνα, σ. 37-40.
10. Πλάντζος Δ., (2016), *Ελληνική Τέχνη και Αρχαιολογία 1200-30 π.Χ.*, Εκδόσεις Καπόν, Αθήνα, σ.13.
11. Πλίνιος ο Πρεσβύτερος, (1994), *Περί της αρχαίας ελληνικής ζωγραφικής, 25^ο βιβλίο της Φυσικής Ιστορίας*, Εκδόσεις Άγρα, Αθήνα.
12. Πούρνου Α., (2014), *Συντήρηση Ξύλινων Τεχνουργημάτων, Μέρος 3^ο: Εργασίες Συντήρησης*, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής.
13. Thompson D.V., (1997), *Αυγοτέμπερα, Θεωρία & Πρακτική*, Εκδόσεις Αρμός, Αθήνα, σ. 168-175.
14. Thompson D.V., (1998), *Οι τεχνικές και τα υλικά της μεσαιωνικής ζωγραφικής*, Εκδόσεις Αρμός, Αθήνα, σ. 45, 83, 89-128.
15. Τσίλαγα Ε.Μ., (2011), *Οι τεχνικές της ζωγραφικής μέσα από το έργο μεγάλων ζωγράφων*, Εκδόσεις επίκεντρο, Αθήνα, σ. 175-177.
16. Χατζηδάκη Μ., (2021), *Συντήρηση Τοιχογραφίας, αναλυτικό περίγραμμα του θεωρητικού μαθήματος και βιβλιογραφία*, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής.

Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

17. Agrawal O.P., Pathak R., (2001), *Examination and Conservation of Wall Paintings: A Manual*, Sundeep Prakashan, New Delhi, p. 3-16.
18. Al-Emam E., Motawea A. G., Janssens K., and Caen J., (2019), Evaluation of polyvinyl alcohol–borax/agarose (PVA–B/AG) blend hydrogels for removal of deteriorated consolidants from ancient Egyptian wall paintings, *Heritage Science*, 7, 1-18.
19. Almdal K., Dyre J., Hvidt S., and Kramer O., (1993), Towards a phenomenological definition of the term ‘gel’, *Polymer gels and networks*, 1(1): 5-17.
20. Alonso-Villar E. M., Rivas T., and Pozo-Antonio J. S., (2021), Resistance to artificial daylight of paints used in urban artworks. Influence of paint composition and substrate, *Progress in Organic Coatings*, 154, 106180.
21. Appelbaum B., (1987), Criteria for treatment: reversibility, *Journal of the American institute for conservation*, 26(2): 65-73.
22. Arslanoglu J., and Learner T., (2001), The evaluation of Laropal A81: Paraloid B-72 polymer blend varnishes for painted and decorative surfaces—appearance and practical considerations, *The conservator*, 25(1): 62-72.
23. Baglioni P., Dei L., Carretti E., and Giorgi R., (2009), Gels for the conservation of cultural heritage. *Langmuir*, 25(15): 8373-8374.
24. Baglioni M., Rengstl D., Berti D., Bonini M., Giorgi R., and Baglioni P., (2010), Removal of acrylic coatings from works of art by means of nanofluids: understanding the mechanism at the nanoscale. *Nanoscale*, 2(9): 1723-1732.
25. Baglioni P., Chelazzi D., Giorgi R., and Poggi G., (2013), Colloid and materials science for the conservation of cultural heritage: cleaning, consolidation, and deacidification, *Langmuir*, 29(17):5110-5122.
26. Baglioni P., Berti D., Bonini M., Carretti E., Dei L., Fratini E., and Giorgi R., (2014), Micelle, microemulsions, and gels for the conservation of cultural heritage. *Advances in colloid and interface science*, 205: 361-371.
27. Baglioni P., Chelazzi D., & Giorgi R., (2015), *Nanotechnologies in the conservation of cultural heritage: a compendium of materials and techniques*, Dordrecht: Springer.
28. Baglioni P., Baglioni M., Bonelli N., Chelazzi, D., and Giorgi R., (2019), Smart soft nanomaterials for cleaning. In *Nanotechnologies and nanomaterials for diagnostic, conservation and restoration of cultural heritage*, Elsevier, pp. 171-204.
29. Baglioni M., Sekine F. H., Ogura T., Chen S. H., and Baglioni P., (2022), Nanostructured fluids for polymeric coatings removal: Surfactants affect the polymer glass transition temperature, *Journal of Colloid and Interface Science*, 606, 124-134.

30. Bagniuk J., Białek-Kostecka D., Forczek-Sajdak A., Kaszowska Z., and Skrzewska J., (2019), Color changes in wall paintings under the influence of consolidation with synthetic polymers, *Color Research & Application*, 44(5): 772-782.
31. Bellucci R., Cremonesi P., and Pignagnoli G., (1999), A preliminary note on the use of enzymes in conservation: the removal of aged acrylic resin coatings with lipase, *Studies in conservation*, 44(4): 278-281.
32. Bentley J., and Turner G.P.A., (1997), *Introduction to paint chemistry and principles of paint technology*, Springer-Science and Business Media, B.V, UK, p. 110.
33. Borgioli L., Caminati G., Gabrielli G., and Ferroni E., (1995), Removal of hydrophobic impurities from pictorial surfaces by means of heterogeneous systems, *Science and technology for cultural heritage: journal of the "Comitato Nazionale per la Scienza e la Tecnologia dei Beni Culturali"*, CNR, 4(2): 67-74.
34. Boyatzis S., (2022), *Materials in Art and Archaeology through Their Infrared Spectra*, Nova Science Publishers, New York.
35. Brajer I., Shashoua Y., Taube M., Chelazzi D., (2014), The removal of aged acrylic coatings from wall paintings using microemulsions. In: *ICOM-CC 17th triennial conference preprints*, Melbourne 2014, p. 15-19.
36. Brown T.L., LeMay H.E., Bursten E.B., Murphy C.J., Woodward P.M., Stoltzfus M.W., (2018), *Χημεία, η κεντρική επιστήμη*, 13^η έκδοση, Μεταφρασμένο από Ακρίβος Π., Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, σ.5.
37. Burke J., (1984), Solubility Parameters: Theory and Application, *The Book and Paper Group Annual*, vol. 3, *The American Institute for Conservation*.
38. Carretti E., and Dei L., (2004), Physicochemical characterization of acrylic polymeric resins coating porous materials of artistic interest, *Progress in Organic Coatings*, 49(3): 282-289.
39. Carretti E., and Dei L., (2006), Gels as cleaning agents in cultural heritage conservation. *Molecular Gels: Materials with self-assembled fibrillar Networks*, 929-938.
40. Carretti E., Dei L., Macherelli A., and Weiss R. G., (2004), Rheoreversible polymeric organogels: the art of science for art conservation, *Langmuir*, 20(20): 8414-8418.
41. 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*, 9(4): 386-393.
42. Casini A., Chelazzi D., and Baglioni P., (2023), Advanced methodologies for the cleaning of works of art, *Science China Technological Sciences*, 1-21.
43. Casoli A., Di Diego Z., and Isca C., (2014), Cleaning painted surfaces: evaluation of leaching phenomenon induced by solvents applied for the removal of gel residues, *Environmental Science and Pollution Research*, 21: 13252-13263.
44. Cennino C., (1400), *Il Libro del Arte*, Translated from Italian by D.V. Thompson, New York, Dover.
45. Chiantore O., and Lazzari M., (2001), Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers, *Polymer*, 42(1): 17-27.

46. Chirani N., Yahia L. H., Gritsch L., Motta F. L., Chirani S., and Farè S, (2015), History and applications of hydrogels, *Journal of biomedical sciences*, 4(02): 1-23.
47. Cremonesi P., (2012), Un approccio alla pulitura dei dipinti mobili, Il Prato editore, Firenze.
48. Danielsson I., (1981), The definition of microemulsion, *Colloids Surf*, 3: 391-392.
49. Derrick M. R., Stulik D., and Landry J. M., (2000), *Infrared spectroscopy in conservation science*. Getty Publications, Los Angeles.
50. Domingues J. A., Bonelli N., Giorgi R., Fratini E., Gorel F., and Baglioni P., (2013), Innovative hydrogels based on semi-interpenetrating p (HEMA)/PVP networks for the cleaning of water-sensitive cultural heritage artifacts, *Langmuir*, 29(8): 2746-2755.
51. Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R., (2004), *The Pigment Compendium, A Dictionary of Historical Pigments*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford.
52. Fardi T., Stefanis E., Panayiotou C., Abbott S., and van Loon S., (2014), Artwork conservation materials and Hansen solubility parameters: a novel methodology towards critical solvent selection, *Journal of Cultural Heritage*, 15(6): 583-594.
53. Feller R. L., and Curran M. (1975). Changes in solubility and removability of varnish resins with age. *Bulletin of the American Institute for Conservation*, 15(2): 17-48.
54. Gettens J.R., and Stout G.L., (1966), *Painting Materials, A Short Encyclopaedia*, Courier Corporation, New York, p. 95-143.
55. Giordano A., Barresi G., Rotolo V., Schiavone S., and Palla F. (2019), The conservation of contemporary paintings: From dry cleaning to microemulsions. In *Nanotechnologies and Nanomaterials for Diagnostic, Conservation and Restoration of Cultural Heritage Elsevier.*, pp. 277-298.
56. Giorgi R., Baglioni M., Berti D., and Baglioni P., (2010), New methodologies for the conservation of cultural heritage: micellar solutions, microemulsions, and hydroxide nanoparticles, *Accounts of chemical research*, 43(6):695-704.
57. Gliozzo E., Pizzo A., and La Russa M., (2021), Mortars, plasters and pigments – research questions and sampling criteria, *Archaeological and Anthropological Sciences*, 13(11):193.
58. Gomoiu I., Radvan R., Ghervase L., Mohanu I., Enache M., Neagu S., and Cojoc, R., (2020), Cleaning of mural paintings and mortars: Review, *Romanian Journal of Materials*, 50(4): 485-492.
59. Hackney S., (2013), The Art and Science of Cleaning Paintings, In *New Insights into the Cleaning of Paintings Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference Universidad Politécnica de Valencia and Museum Conservation Institute*, Edited by, Mecklenburg M., F., Charola A. E., and Koestler R. J., Washington: Smithsonian Institution Scholarly Press.
60. Hansen C. M., (1967), *The three-dimensional solubility parameter and Solvent diffusion coefficient*, Danish Technical Press, Copenhagen.
61. Hanson A.R., (2006), *A National Measurement Good Practice Guide No. 94, Good Practice Guide for the Measurement of Gloss*, National Physical Laboratory, Middlesex, UK, p. 20.

62. Hoeniger C., (2003), Wall Painting I. Survey of Techniques, Grove Art Online, Oxford University Press, πρόσβαση 25^η Ιουνίου 2023 στο: < [Wall painting | Grove Art \(oxfordartonline.com\)](https://www.oxfordartonline.com)>.
63. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., and Lindman B., (2002), Polymers in aqueous solution. *Wiley-Blackwell*.
64. Horrie V., (2010), *Materials for Conservation, Organic consolidants, adhesives and coatings*, Butterworth – Heinemann, Oxford.
65. Hradil D., Grygar T., Hradilová J., and Bezdička P., (2003), Clay and iron oxide pigments in the history of painting, *Applied clay science*, 22(5): 223-236.
66. Kakoulli I., (2002), Late Classical and Hellenistic painting techniques and materials: a review of the technical literature. *Studies in Conservation*, 47(1): 56-67.
67. Kampasakali E., Fardi T., Pavlidou E., and Christofilos D., (2021), Towards Sustainable Museum Conservation Practices: A Study on the Surface Cleaning of Contemporary Art and Design Objects with the Use of Biodegradable Agents, *Heritage*, 4(3): 2023-2043.
68. 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*, 45(1): 10-20.
69. Knut N., (1999), *The restoration of paintings*, Konemann, Slovenia.
70. Koller M., (2000), Surface Cleaning and Conservation, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, πρόσβαση 25^η Ιουνίου 2023 στο: <https://www.getty.edu/conservation/publications_resources/newsletters/15_3/feature.html>
71. Lazzari M., and Chiantore O., (2000), Thermal-ageing of paraloid acrylic protective polymers, *Polymer*, 41(17): 6447-6455.
72. Marek L., and Dušan G., (2002), What is the true Kramers-Kronig transform? *Ceramics-Silikáty*, 46(1):25-27.
73. Marinelli M., Pasqualucci, A. Romani, M., Verona-Rinati, G., 2017, Time resolved laser induced fluorescence for characterization of binders in contemporary artworks, *Journal of Cultural Heritage*, 23: 98-105.
74. Mayer R., (1982), *The Artist's Handbook of Materials and Techniques*, Viking Press, New York, p. 316-336.
75. Mészáros G., and Vertes L., (1955), A paint mine from the early Upper Palaeolithic age near Lovas Hungary, County Veszprém, *Acta archaeologica*, 5(1-2): 1-32.
76. Michalski S., (1990), A physical model of the cleaning of oil paint, *Studies in Conservation*, 35(1): 85-92.
77. Mora P., Mora L., and Philippot P., (1984), *Conservation of wall paintings*, Butterworths, London.
78. Muñoz-Viñas S., (2012), Contemporary theory of conservation, *Studies in Conservation*.
79. Pensabene Buemi L., Petruzzellis M. L., Chelazzi D., Baglioni M., Mastrangelo R., Giorgi R., and Baglioni P., (2020), Twin-chain polymer networks loaded with nanostructured fluids for the selective removal

- of a non-original varnish from Picasso's "L'Atelier" at the Peggy Guggenheim Collection, Venice, *Heritage Science*, 8(1): 1-16.
80. Pereira C. S., Silva V. M., and Rodrigues A. E., (2011), Ethyl lactate as a solvent: properties, applications and production processes—a review. *Green Chemistry*, 13(10): 2658-2671.
 81. Perry R., (1990), *Problems of dirt accumulation and its removal from unvarnished paintings: a practical review*. In: Hackney S., Townsend J.H., Eastaugh N., Todd V. (Eds.), *Dirt and Pictures Separated*, UKIC, London, pp. 3 - 6.
 82. Philippot, P., (1966), La notion de patine et le nettoyage des peintures, *Bulletin de l'Institut royal de patrimoine artistique*, 9, 138-143.
 83. Segel K., Brajer I., Taube M., Martin de Fonjaudran, C., Baglioni M., Chelazzi D., and Baglioni P., (2020), Removing Ingrained Soiling from Medieval Lime-based Wall Paintings Using Nanorestore Gel® Peggy 6 in Combination with Aqueous Cleaning Liquids, *Studies in Conservation*, 65(1): 284-291.
 84. Spurgeon A., (2006), Watching paint dry: organic solvent syndrome in late-twentieth-century Britain. *Medical history*, 50(2):167-188.
 85. Stolor N., (1961), Application of science to cleaning methods: solvent action studies on pigmented and unpigmented linseed oil films, *Studies in Conservation*, 6(1): 84-88.
 86. Stulik D., Miller D., Khanjian H., Khandekar N., Wolbers R., and Petersen C.W., (2004), *Solvent gels for the cleaning of works of art: the residue question*, Getty Publications, Los Angeles.
 87. Torraca G., (1975), *Solubility and solvents for conservation problems*, ICCROM, Rome, p. 4- 13.
 88. Tringham S., and Rickerby S., (2020), Challenges of conserving wall paintings: a 30-year perspective, *Studies in Conservation*, 65(1): 327-332.
 89. Tringham S., and Rickerby S., (2020), Challenges of conserving wall paintings: a 30-year perspective. *Studies in Conservation*, 65(1): 327-332.
 90. Umney N., and Rivers S., (2003), *Conservation of Furniture*, Butterworth - Heinemann, Oxford, p. 494-525.
 91. Vinçotte A., Beauvoit E., Boyard N., and Guilminot E., (2019), Effect of solvent on PARALOID® B72 and B44 acrylic resins used as adhesives in conservation, *Heritage Science*, 7, 1-9.
 92. Wojciech M., and Maciej T., (2011), Color difference Delta E—A survey, *Machine Graphics and Vision* 20, 383-411.
 93. Wolbers R., (2000), *Cleaning Painted Surfaces: Aqueous Methods*, Archetype Publications, London.
 94. Assumpção A., and Pourret L., (2021), A history of 'green solvents in conservation' In *Greener Solvents in Conservation, An Introductory Guide*, Edited by Fife G.R., London: Archetype Publications.
 95. Domenech-Carbo M., Silva M. F., Aura-Castro E., Doménech-Carbó A., Fuster-López L., Gimeno-Adelantado J., and Yusa-Marco D., (2013), Multitechnique approach to evaluate cleaning treatments for acrylic and polyvinyl acetate paints, In *New Insights into the Cleaning of Paintings Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference Universidad Politécnica de Valencia and Museum*

- Conservation Institute*, Edited by, Mecklenburg M., F., Charola A. E., and Koestler R. J., Washington: Smithsonian Institution Scholarly Press.
96. Froysaker T., and Liu, M., (2013), Extended Abstract Noninvasive Assessments of Cleaning Tests on an Unvarnished Oil Painting on Canvas by Edvard Munch, In *New Insights into the Cleaning of Paintings Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference Universidad Politécnica de Valencia and Museum Conservation Institute*, Edited by, Mecklenburg M., F., Charola A. E., and Koestler R. J., Washington: Smithsonian Institution Scholarly Press.
97. Helwig K., (2007), Iron Oxide Pigments, In *Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics, Volume 4*, Edited by Berrie B.H., London: Archetype Publications.
98. Petersen K., (2006), Wall Paintings: Aspects of Deterioration and Restoration, In *Conservation Science, Heritage Materials*, Edited by May E., and Jones M., Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry.

Διαδικτυακές πηγές

<https://www.kremer-pigmente.com> [Πρόσβαση 12 Μαΐου 2023].

<https://www.csgi.unifi.it/products/products.html> [Πρόσβαση 10 Ιουνίου 2023].