

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΕΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΚΑΙ ΚΑΙΝΟΤΟΜΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΙΣΤΟΡΙΚΩΝ ΜΝΗΜΕΙΩΝ

Ε.Ι. Παυλάκου^{1,2,*}, Α. Αγραφιώτης¹, Θ. Τσολάκη¹, Χ.Α. Παρασκευά^{1,2}, Π.Γ. Κουτσούκος^{1,2}

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τ.Κ 26504, Πάτρα, Ελλάδα

²ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ, Σταδίου, Πλατάνι Αχαΐας, Τ.Κ 26504, Πάτρα, Ελλάδα

(*pavlakou@chemeng.upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα δομικά υλικά των ιστορικών μνημείων, τα οποία αποτελούνται κυρίως από μάρμαρο και ασβεστόλιθο, υπόκεινται σε σημαντικές καταστροφές με το πέρασμα του χρόνου, οι οποίες οφείλονται σε σημαντικό βαθμό σε περιβαλλοντικούς παράγοντες. Η βροχή (τόσο η ουδέτερη όσο και η όξινη, λόγω περιβαλλοντικής επιμόλυνσης από οξείδια του θείου και του αζώτου), η υγρασία, ο άνεμος καθώς και οι μεγάλες μεταβολές της θερμοκρασίας αποτελούν ορισμένους από αυτούς. Η καταβύθιση δυσδιάλυτων αλάτων όσο και η ύπαρξη μικροοργανισμών στην επιφάνεια των μνημείων, επιταχύνουν την διαδικασία υποβάθμισης της δομικής σταθερότητας των υλικών. Επομένως, καθίσταται αναγκαία η ανάπτυξη μεθόδων και τεχνικών για την πρόληψη και την αποκατάσταση των φθορών των δομικών υλικών των ιστορικών μνημείων.

Η εφαρμογή υλικών όπως είναι τα αιωρήματα νανοσωματιδίων, τα οποία εμφανίζουν ιδιότητες σημαντικά διαφορετικές σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μακροσκοπικά υλικά, έχουν πρόσφατα εφαρμοσθεί με επιτυχία στην αποκατάσταση και προληπτική συντήρηση μνημείων και έργων τέχνης. Νανοσωματίδια ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) και πυριτίας (SiO_2) τα οποία έχουν δομική συνάφεια με τα ασβεστολιθικά δομικά υλικά των μνημείων αναμένεται ότι θα είναι αποτελεσματικά στην περίπτωση διαβρωμένων ή με σημαντικό πορώδες δομικών υλικών. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε σύνθεση αιωρημάτων νανοσωματιδίων CaCO_3 - SiO_2 και μελετήθηκε η σταθερότητά τους. Χρησιμοποιήθηκαν συνθήκες, οι οποίες ευνοούν το σχηματισμό αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου (ACC) και για την πυριτία, η υδρόλυση αλκυλοπυριτικών ενώσεων. Επιπροσθέτως, έγινε προσπάθεια διερεύνησης της σχέσεως μεταξύ των συνθηκών σύνθεσης και της κατανομής μεγεθών των νανοσωματιδίων, τα οποία προέκυψαν. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκαν αιωρήματα σωματιδίων CaCO_3 και SiO_2 . Η σταθεροποίηση των αιωρημάτων έγινε παρουσία και απουσία του τασιενεργού sodium dodecyl sulfate (SDS). Μελετήθηκε η κατανομή μεγεθών των σωματιδίων καθώς και των τιμών του δυναμικού-ζ συναρτήσει του χρόνου. Ακολούθησε χαρακτηρισμός των υλικών με φυσικοχημικές μεθόδους (XRD, BET, FTIR, TGA) και έγινε και μορφολογικός χαρακτηρισμός τους. Μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια και το πορώδες δοκιμίων από ασβεστόλιθο Γρανάδας και από Πεντελικό μάρμαρο μετά από θερμική κατεργασία (450°C , 2,5 ώρες) τόσο πριν, όσο και μετά την εναπόθεση των νανοσωματιδίων τα οποία συντέθηκαν, σε μορφή αιωρημάτων.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κύρια δομικά υλικά των ιστορικών μνημείων αποτελούν το μάρμαρο και ο ασβεστόλιθος. Με το πέρασμα του χρόνου, λόγω διαφόρων εξωτερικών παραγόντων (καιρικές συνθήκες, όξινη βροχή λόγω ρύπανσης του περιβάλλοντος, μηχανική καταπόνηση, δράση μικροοργανισμών κ.α.), τα μνημεία υφίστανται σημαντικές φθορές, καταστροφικές για το υλικό κατασκευής τους. Οι φθορές διακρίνονται σε φυσικές, χημικές ή βιολογικές, ανάλογα με τους παράγοντες που προκαλούν την καταστροφή. Η ανθρώπινη δραστηριότητα αυξάνει τις συγκεντρώσεις NO_x , SO_2 και VOC (πτητική οργανική ένωση), τα οποία συμβάλλουν στη διάβρωση των δομικών υλικών των μνημείων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι εκτός από τους περιβαλλοντικούς παράγοντες καταστροφής των μνημείων, παλαιότερες ανθρώπινες παρεμβάσεις στα μνημεία με σκοπό την αποκατάστασή τους, που βασιζόνταν στη μέθοδο δοκιμής-σφάλματος, πιθανώς να επιδείνωσαν τις ήδη υπάρχουσες

φθορές ^[1]. Δεδομένης της σημασίας των ιστορικών μνημείων για τον εκάστοτε πολιτισμό, καθίσταται αναγκαία τόσο η συντήρηση όσο και η αποκατάσταση των οιονδήποτε φθορών προκύπτουν με το πέρασμα του χρόνου. Η ανάγκη για αποκατάσταση μεγάλου αριθμού αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς έχει αυξήσει το ενδιαφέρον για το σχεδιασμό καινοτόμων υλικών που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για το συγκεκριμένο σκοπό. Η επικάλυψη της επιφάνειας των ιστορικών μνημείων με πολυμερικές ενώσεις οδήγησε σε ελπιδοφόρα αποτελέσματα όσον αφορά την προστασία των δομικών τους υλικών ^[2] οι οποίες σε πολλές περιπτώσεις διαψεύστηκαν με οδυνηρό τρόπο. Η χρήση πολυμερικών ενώσεων σε συνδυασμό με νανοσωματίδια ενώσεων, τα οποία παρουσιάζουν δομική συνάφεια με τα υλικά κατασκευής των ιστορικών έργων συνέβαλαν στην προστασία των μνημείων αφού βελτίωσαν τις ιδιότητες (π.χ. υδροφοβικότητα) των υλικών ^[3]. Η επιλογή της εναπόθεσης αιωρημάτων νανοσωματιδίων με ιδιότητες, οι οποίες δεν διαφέρουν σημαντικά από τις αντίστοιχες των υλικών των μνημείων, εμφάνισε ενθαρρυντικά αποτελέσματα όσον αφορά στην πρόληψη και την αποκατάστασή του ^{[4],[1]}.

Η παρούσα εργασία στοχεύει στη σύνθεση και εφαρμογή αιωρημάτων νανοσωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) και πυριτίας (SiO_2) σε ασβεστολιθικά δομικά υλικά, με τα οποία έχουν χημική-κρυσταλλογραφική συνάφεια. Επιπλέον, τα μικρού μεγέθους σωματίδια αναμένεται να εισδύσουν στους μικρότερους πόρους των δομικών υλικών, με αποτέλεσμα τη βέλτιστη επούλωση των φθορών. Κατά συνέπεια, αναμένεται ότι θα είναι αποτελεσματικά για την προστασία των διαβρωμένων δομικών υλικών των μνημείων και έργων τέχνης. Η φάση του CaCO_3 με τα σωματίδια της οποίας αναμένονται τα βέλτιστα αποτελέσματα είναι αυτή του αμόρφου, δεδομένου του ότι οι κρύσταλλοί του έχουν μεγέθη της τάξεως των νανομέτρων ενώ οι υπόλοιπες κρυσταλλικές φάσεις (βατερίτης, αραγωνίτης) σχηματίζουν κρυσταλλίτες της τάξεως του μικρομέτρου. Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκε σύνθεση αιωρημάτων νανοσωματιδίων CaCO_3 και SiO_2 και μελετήθηκε η σταθερότητά τους, προκειμένου να διερευνηθεί σε μεταγενέστερο στάδιο η εφαρμογή τους σε επιφάνειες.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

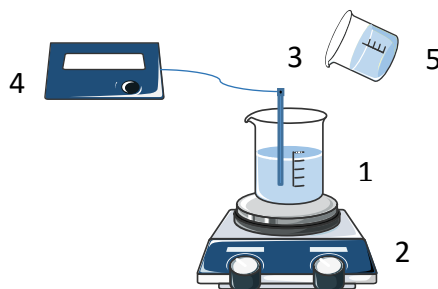
Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σύνθεσης αιωρημάτων σωματιδίων CaCO_3 και SiO_2 . Η σταθεροποίηση των αιωρημάτων έγινε τόσο παρουσία όσο και απουσία της τασιενεργού ουσίας (sodium dodecyl sulfate ή SDS, Merck). Ο σχηματισμός ανθρακικού ασβεστίου πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες οι οποίες ευνοούν το σχηματισμό αμόρφου (ACC) ^{[5],[6]}. Συγκεκριμένα, σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου εισάγονταν δύο διαλύματα. Το πρώτο διάλυμα περιλάμβανε dimethyl carbonate (DMC) και NaOH και το δεύτερο $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε συγκεντρώσεις οι οποίες συνοψίζονται στον Πίνακα 1. Η διάρκεια της σύνθεσης ήταν 2,5 min και λάμβανε χώρα υπό συνεχή ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα. Κατά τη σύνθεση παρουσία SDS, η τασιενεργός ουσία προστέθηκε στο διάλυμα του $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Στη συνέχεια, το παραχθέν αιώρημα χωριζόταν σε δύο μέρη. Στο πρώτο μέρος γινόταν διήθηση υπό κενό, έκπλυση με ακετόνη, κρυσθήρανση (freeze drying) και ακολουθούσε ο χαρακτηρισμός του στερεού με χρήση περίθλασης ακτίνων X (XRD), μέτρηση ειδικής επιφάνειας με τη μέθοδο, BET, με φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) και με θερμοσταθμική ανάλυση (TGA). Με το δεύτερο μέρος του αιωρήματος μετρήθηκε η κατανομή μεγεθών των σωματιδίων και των αντίστοιχων τιμών ζ-δυναμικού των αιωρημάτων με την πάροδο του χρόνου. Τέλος, η σταθερότητα των αιωρημάτων αξιολογήθηκε βάσει της μεταβολής της οπτικής πυκνότητας αιωρημάτων σε ηρεμία συναρτήσει του χρόνου.

Τα νανοσωματίδια οξειδίου του πυριτίου παρασκευάστηκαν με υδρόλυση οργανοπυριτικής πρόδρομης ένωσης, του τετρα αιθόξυ πυριτίου ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, TEOS) ^[7]. Συγκεκριμένα, εισάγονταν σε κλειστό σύστημα αντιδραστήρα διαλείποντος έργου διαλύματα αιθανόλης ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 95%) και αμμωνίας (NH_3 , 32%) όπου και αναδεύονταν για μισή ώρα. Στη συνέχεια γινόταν προσθήκη του διαλύματος του TEOS και η ανάδευση συνεχιζόταν για μία ακόμα ώρα. Στις συνθέσεις παρουσία

SDS, η τασιενεργός ουσία προστέθηκε στο αρχικό διάλυμα ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH-NH}_3$). Οι συνθήκες του πειράματος συνοψίζονται στον Πίνακα 2. Ένα μέρος του αιωρήματος ξηραίνονταν στους 70°C και ακολουθούσε ο χαρακτηρισμός του υλικού, όπως και στην περίπτωση του ανθρακικού ασβεστίου. Το δεύτερο μέρος του αιωρήματος χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της κατανομής μεγεθών και του ζ-δυναμικού με την πάροδο του χρόνου.

Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 1.

Τέλος, μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια και το πορώδες δοκιμίων από Πεντελικό μάρμαρο και ασβεστόλιθο Γρανάδας μετά από θερμική κατεργασία (450°C , 2,5 ώρες).



Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης: 1: Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου, 2: Μαγνητικός αναδευτήρας, 3: Συνδυασμένο ηλεκτρόδιο υάλου/Ag/AgCl και μετρητής για μετρήσεις pH. 4: Πεχάμετρο, 5: Προστιθέμενα διαλύματα.

Πίνακας 1. Πειραματικές Συνθήκες για σύνθεσης αιωρημάτων CaCO_3 . 25°C , διάρκεια 2.5 min.

Διαλύματα	Παράμετρος	1	2	3	4	5
1	Συγκέντρωση DMC στον αντιδραστήρα (M)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Συγκέντρωση NaOH στον αντιδραστήρα (M)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
2	Συγκέντρωση $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ στον αντιδραστήρα (M)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Συγκέντρωση SDS στον αντιδραστήρα (ppm)	-	1	10	50	100

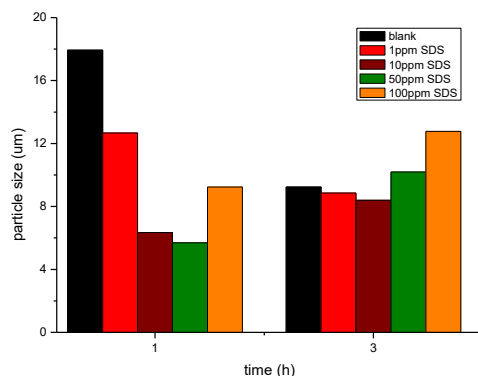
Πίνακας 2. Πειραματικές Συνθήκες σύνθεσης αιωρημάτων SiO_2 . 25°C , διάρκεια καταβύθισης 1.5 hr.

Διαλύματα	Παράμετρος	1	2	3	4
1	Αρχικός όγκος $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ (ml)	8	8	8	8
	Αρχικός όγκος $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (ml)	110	110	110	110
2	Αρχικός όγκος NH_3 (ml)	5	5	5	5
	Συγκέντρωση SDS στον αντιδραστήρα (ppm)	-	1	5	10

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

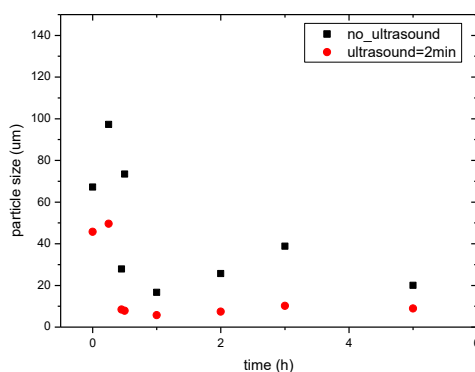
Σύνθεση αιωρημάτων CaCO_3

Η μεταβολή της μέσης τιμής του μεγέθους των σωματιδίων CaCO_3 ως συναρτήσεως του χρόνου για διαφορετικές συγκεντρώσεις τασιενεργού ουσίας (SDS) καθώς και απουσία της (blank), παρουσιάζεται στο Σχήμα 1. Παρατηρήθηκε μείωση της μέσης τιμής του μεγέθους των σωματιδίων αυξανόμενης της συγκεντρώσεως του SDS, γεγονός το οποίο δηλώνει την παρεμπόδιση της συσσωμάτωσης μεταξύ των κρυστάλλων του CaCO_3 . Ωστόσο, η παρουσία SDS σε υψηλές συγκεντρώσεις είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους τους. Το αποτέλεσμα της παρουσίας του SDS ως προς τη σταθεροποίηση των αιωρημάτων, είναι μεγαλύτερο για σχετικά μικρές τιμές του χρόνου παραμονής των αιωρημάτων, ενώ μειώθηκε για τιμές του χρόνου παραμονής της τάξεως των 3 ωρών.



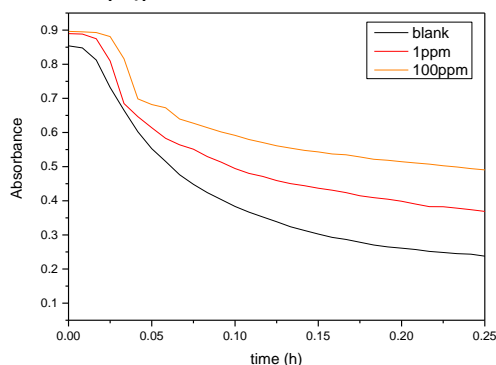
Σχήμα 1. Μεταβολή της μέσης τιμής του μεγέθους αιωρημάτων σωματιδίων CaCO_3 παρουσία (SDS) στην περιοχή συγκεντρώσεων 1-100 ppm για χρόνους παραμονής του αιωρήματος σε ηρεμία 1 και 3 ώρες.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 2 παρουσιάζεται η μεταβολή της μέσης τιμής του μεγέθους των σχηματιζόμενων σωματιδίων CaCO_3 με την πάροδο του χρόνου για τις πρώτες 5 ώρες. Πριν από κάθε μέτρηση, τα δείγματα υποβάλλονταν σε ακτινοβολία με χρήση υπερήχων για 2min. Η επεξεργασία αυτή οδήγησε σε σωματίδια μικρότερου μεγέθους σε σύγκριση με τις αντίστοιχες μετρήσεις χωρίς έκθεση σε υπερήχους.



Σχήμα 2. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου σε αιθανόλη συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων παρουσία 50ppm SDS.

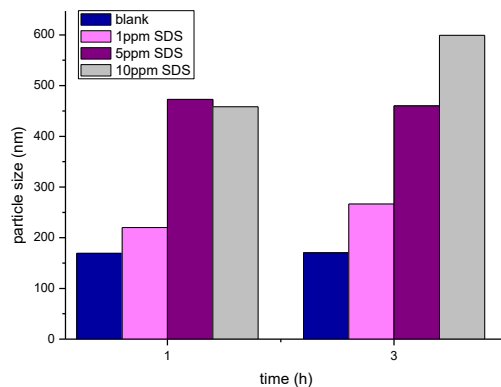
Η μεταβολή της απορρόφησης ορατού φωτός από αιωρήματα ανθρακικού ασβεστίου συναρτήσει του χρόνου απουσία και παρουσία 1ppm και 100ppm SDS φαίνονται στα διαγράμματα του Σχ.3. Όπως φαίνεται η παρουσία SDS στα αιωρήματα επιβραδύνει την καθίζηση. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα, το ποσοστό των σωματιδίων τα οποία καθιζάνουν είναι μικρότερο αυξανόμενης της συγκέντρωσης του SDS. Επίσης, η κλίση (μεταβολή απορρόφησης ανά μονάδα χρόνου) των αντιστοιχών καμπυλών γίνεται μικρότερη αυξανόμενης της συγκέντρωσης του SDS στα αιωρήματα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης ότι η έναρξη της μεταβολής της απορρόφησης, η οποία συνοδεύει την αποσταθεροποίηση των αιωρημάτων, επιμηκύνθηκε κατά το διπλάσιο παρουσία 100ppm SDS σε σύγκριση με το ελεύθερο SDS αιώρημα.



Σχήμα 3. Μέτρηση οπτικής πυκνότητας (απορρόφηση) αιωρημάτων CaCO_3 συναρτήσει του χρόνου παρουσία 0, 1ppm και 100ppm SDS.

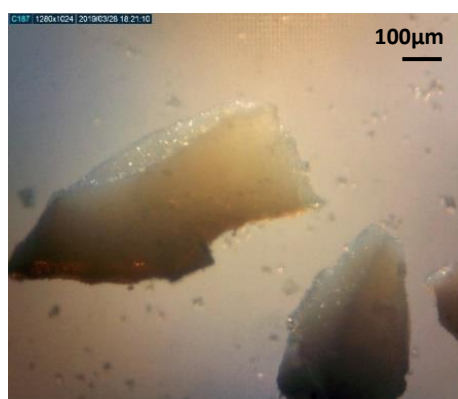
Αιωρήματα SiO_2

Η μεταβολή της μέσης τιμής του μεγέθους των αιωρημάτων πυριτίας, τα οποία παρασκευάστηκαν σε αιθανολικά διαλύματα για χρόνους παραμονής των αιωρημάτων σε ηρεμία για 1 και 3 h αντίστοιχα, παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων SDS στα αιωρήματα φαίνεται στο διάγραμμα του Σχήματος 4. Αυξανόμενη της συγκέντρωσης SDS αυξήθηκε το μετρούμενο μέσο μέγεθος των σωματιδίων SiO_2 προφανώς λόγω συσσωμάτωσης.

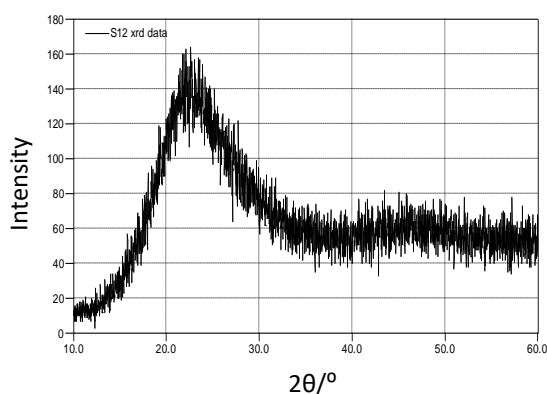


Σχήμα 4. Μέση διάμετρος σωματιδίων SiO_2 σε αιθανολικά αιωρήματα συναρτήσει του χρόνου παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων SDS.

Στην εικόνα του Σχήματος 5, η οποία έχει ληφθεί από οπτικό μικροσκόπιο, φαίνονται συσσωματώματα άμορφης πυριτίας ύστερα από ξήρανση στους 70°C . Το μέγεθός τους είναι αρκετά μεγαλύτερο από το μέγεθος των σωματιδίων τα οποία μετρήθηκαν απευθείας στο αιώρημα παρασκευής της πυριτίας. Η πυριτία της οποίας τα σωματίδια ήταν παρόντα στα αιωρήματα ήταν άμορφα, όπως επιβεβαιώθηκε από το περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (Σχήμα 6).



Σχήμα 5. Συσσωματώματα SiO_2 τα οποία συντέθηκαν απουσία SDS (Πίνακας 2).



Σχήμα 6. Διάγραμμα XRD του στερεού SiO_2 το οποίο συντέθηκε απουσία SDS (Πίνακας 2).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η σύνθεση σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου καθώς και ανθρακικού ασβεστίου παρουσία SDS.

- ✓ Κατά την καταβύθιση ανθρακικού ασβεστίου σε υπέρκορα διαλύματά του σε πολύ αλκαλικές τιμές pH, η παρουσία SDS σε μικρές συγκεντρώσεις (< 10 ppm) είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία σωματιδίων με μέσο μέγεθος 12-18 μm τα οποία αποσυσσωματώνονται με επεξεργασία με υπερήχους επί 2min. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις SDS (> 50 ppm) ήταν φανερή η συσσωμάτωση των αιωρούμενων κρυσταλλινών.
- ✓ Αυξανόμενης της συγκέντρωσης του SDS μέχρι 100 ppm αυξήθηκε η χρονική διάρκεια των αντιστοιχών αιωρημάτων ανθρακικού ασβεστίου.
- ✓ Τα αιωρήματα της πυριτίας τα οποία παρασκευάστηκαν με υδρόλυση του TEOS ήσαν άμορφα ενώ το μέγεθος των αντιστοιχών σωματιδίων αυξήθηκε παρουσία SDS λόγω αντιστοιχης αύξησης της συσσωμάτωσης παρουσία του τασιενεργού.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

1. Μέρος της παρούσας εργασίας υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Ανάπτυξη νέων υλικών για τη συντήρηση διαβρωμένων ασβεστολιθικών δομικών στοιχείων» στο πλαίσιο της πράξης με τίτλο «Πολιτισμός Τεχνολογία: Νέες Τεχνολογίες στην Έρευνα, Μελέτη, Τεκμηρίωση και Πρόσβαση στην Πληροφορία Αντικειμένων Πολιτισμικής Κληρονομιάς και Μνημείων (ΠΟΛΙΤΕΙΑ-II)» με Κωδικό ΟΠΣ 5002478.



2. Part of this work was financially supported by the Stavros Niarchos Foundation within the framework of the project ARCHERS (“Advancing Young Researchers’ Human Capital in Cutting Edge Technologies in the Preservation of Cultural Heritage and the Tackling of Societal Challenges”).



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] P. Baglioni, D. Chelazzi, R. Giorgi, G. Poggi. Langmuir 29(17) (2013) 5110–5122.
- [2] M. Sadat-Shojai, A. Ershad-Langroudi, J Appl Polym Sci 112(4) (2009) 2535-2551.
- [3] P. Manoudis, S. Papadopoulou, I. Karapanagiotis, A. Tsakalof, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou. J. Phys.: Conf. Ser. (2007) 61 1361.
- [4] R.M. Ion, R.C. Fierascu, M. Leahu, M.L. Ion, D. Turcanu-Carutiu. Proc. EWCHP (2013) 97–104.
- [5] N. Koga, Y. Nakagoe, H. Tanaka. Thermochim Acta 318 (1998) 239-244.
- [6] M. Faatz, F. Gröhn, G. Wegner. Adv Mater 16(12) (2004) 996-1000.
- [7] T.K. Singh, C.L. Jain, S.K. Sharma, S.S. Singh. Indian J. Eng. Mater. S 6 (1999) 349-351.