ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ



# ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

# ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ : «ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ»

# ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΝΑΝΟ-ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΛΙΘΩΝ

ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ ΒΕΡΓΑΝΕΛΑΚΗ

Επιβλέπων : Επίκουρος καθηγήτρια Παγώνα Μαραβελάκη

XANIA , 2011

# ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Υπό

Αναστασία Βεργανελάκη MSc. Χημικός

# «ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΝΑΝΟ-ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΛΙΘΩΝ»

# ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΠΑΓΩΝΑ (NONH) ΜΑΡΑΒΕΛΑΚΗ (επιβλέπουσα) Επικ. Καθηγήτρια Γενικό Τμήμα, Τομέας Χημείας, Πολυτεχνείο Κρήτης

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑΣ-ΚΟΝΤΟΣ Καθηγητής Γενικό Τμήμα, Τομέας Χημείας, Πολυτεχνείο Κρήτης

ΙΩΑΝΝΗΣ ΓΕΝΤΕΚΑΚΗΣ Καθηγητής Γενικό Τμήμα, Τομέας Χημείας, Πολυτεχνείο Κρήτης

Η μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή χρηματοδοτήθηκε από το Πολυτεχνείο Κρήτης μέσω του Προγράμματος Βασικής Έρευνας 2009-15.000€ του ΕΛΚΕ. Ο κωδικός του έργου ήταν 99636 και είχε τίτλο: «ΝΕΑ ΝΑΝΟ-ΣΥΝΘΕΤΑ ΣΤΕΡΕΩΤΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΛΙΘΩΝ».

#### ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας στο Γενικό Τμήμα του Πολυτεχνείου Κρήτης κατά το χρονικό διάστημα Οκτώβριος 2008-Φεβρουάριος 2011 υπό την επίβλεψη της Επικ. Καθηγήτριας Παγώνας (Νόνη) Μαραβελάκη προς την οποία θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής μου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους Καθηγητές κ. Νικόλαο Καλλίθρακα-Κόντο και κ. Ιωάννη Γεντεκάκη που διετέλεσαν μέλη της τριμελούς μου επιτροπής όλο αυτό το διάστημα.

Ιωαννή Γεντεκακή που στετελεσαν μελή της τριμελούς μου επιτροπής όλο αυτό το σταστήμα. Η συμβολή τους υπήρξε καθοριστική για την διεξαγωγή και ολοκλήρωση της διατριβής μου. Ευχαριστώ τους κυρίους Βασίλειο Κυλίκογλου, Διευθυντή Ερευνών ΙΕΥ και Ιωάννη Καρατάσιο, Συντηρητή αρχαιοτήτων στο ΕΚΕΦΕ-Δημόκριτος για την πολύτιμη βοήθειά τους στην διεξαγωγή πειραμάτων κατά την παραμονή μου στο Εργαστήριο Αρχαιοτήτων του ΕΚΕΦΕ-Δημόκριτος.

Εκφράζω τις ευχαριστίες μου προς την επιτροπή Ερευνών του Πολυτεχνείου Κρήτης που χρηματοδότησε την έρευνα μέσω του προγράμματος Βασικής Έρευνας 2009-15.000€. Επίσης θέλω να ευχαριστήσω τους συναδέλφους του εργαστηρίου υποψήφια διδάκτορα Χρυσή Καπριδάκη και μεταπτυχιακούς φοιτητές Στράτο Λιονάκη, Κωνσταντίνα Καλαφατά και Λυκούργο Καλογεράκη.

> Αναστασία Βεργανελάκη Χανιά, Φεβρουάριος 2011

ПЕРІЛНҰН	1
ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	2
1º ΚΕΦΑΛΑΙΟ	5
1. Εισαγωγή	5
1.1 Υλικά συντήρησης	6
<ul> <li>1.2 Αλκοξυσιλάνια</li> <li>1.2.1 Τα αλκοξυσιλάνια ως στερεωτικά υλικά</li> <li>1.2.2 Ιστορική αναδρομή</li> <li>1.2.3 Φυσικοχημεία των αλκοξυσιλανίων</li> <li>1.2.4 Ονοματολογία αλκοξυσιλανίων</li> <li>1.2.5 Διαδικασία πολυμερισμού των αλκοξυσιλανίων</li> <li>1.2.6 Προϋποθέσεις για το σχηματισμό πηκτώματος</li> <li>1.2.7 Κριτήρια που καθιστούν ικανά τα αλκοξυσιλάνια για τη συντήρηση της πέτρας.</li> </ul>	8 9 10 10 10 11 13
1.3 Τροποποιημένα σωματιδιακά στερεωτικά (Particle modified consolidants)	14
<ul> <li>1.4 Οξαλικό ασβέστιο</li> <li>1.4.1 Χαρακτηριστικά και ιδιότητες των τριών ένυδρων μορφών του οξαλικού ασβεστίου</li> <li>1.4.1.1 Μονοένυδρο οξαλικό ασβέστιο, (COM)</li> <li>1.4.1.2 Διένυδρο οξαλικό ασβέστιο, (COD)</li> <li>1.4.1.3 Τριένυδρο οξαλικό ασβέστιο, (COT)</li> </ul>	<i>15</i> 15 15 16 17
<ul> <li>1.4 Πατίνα</li> <li>1.5.1 Προέλευση πατίνας</li> <li>1.5.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της πατίνας</li> </ul>	<i>18</i> 19 20
Βιβλιογραφία 1 <sup>ου</sup> κεφαλαίου	22
ΣΚΟΠΟΣ	26
2º ΚΕΦΑΛΑΙΟ	28
2. Εισαγωγή	28
<ul> <li>2.1 Ασβεστιτικοί ψαμμίτες</li> <li>2.1.1 Εισαγωγή</li> <li>2.1.2 Ασβεστολιθικός ψαμμίτης</li> <li>2.2 Βιοκλαστικοί ασβεστόλιθοι</li> <li>2.3 Κυπριακοί ασβεστόλιθοι</li> </ul>	28 28 29 29 29
2.4 Τεχνητή αλουμίνα-σίλικα ελεγχόμενου πορώδους	31
Βιβλιογραφία 2 <sup>ου</sup> κεφαλαίου	32
3° ΚΕΦΑΛΑΙΟ	34
3. Εισαγωγή	34
Α΄ ΜΕΡΟΣ	35
<b>3.1</b> Σύνθεση οξαλικού ασθεστίου 3.1.1 Παρασκευή CaOx1 από CaCO <sub>3</sub> και $(NH_4)_2C_2O_4$ ·2H <sub>2</sub> O με H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> για τη ρύθμιση του pH 3.1.2 Παρασκευή CaOx2 από CaCO <sub>3</sub> και $(NH_4)_2C_2O_4$ ·2H <sub>2</sub> O με HCl για τη ρύθμιση του pH 3.1.3 Παρασκευή CaOx από CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O και Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 3.1.3.1 Παρασκευή CaOx3a από CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O και Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> σε υδατικό περιβάλλον	35 35 37 38 38

3.1.3.2 Παρασκευή CaOx3b από CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O και Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> σε οργανικό περιβάλλον 3.1.4 Παρασκευή CaOx4 από CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O και H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O 2.1.5 Παρασκευή CaOx5 σπό Ca(OL), και H C O 2H O	39 40
$5.1.5$ Hupuokeen CaOx5 uno Ca(OH) <sub>2</sub> kut $H_2C_2O_4$ ·2H <sub>2</sub> O	40
3.2 Σύνθεση νανο-κρυσταλλικού οξαλικού ασβεστίου	41
3.2.1 Παρασκευή διαλύματος CaOx6 σε υδατικό περιβάλλον	41
3.2.2 Παρασκευή διαλύματος CaOx7 σε οργανικό περιβάλλον	42
3.2.2.1 Παρασκευή διαλύματος CaOx7.1 συγκέντρωσης 0,7% w/v, με χρήση μίγματος προπανόλης:ακετόνης	42
3.2.2.2 Παρασκευή διαλύματος CaOx7.2 συγκέντρωσης 0,7% w/v, με χρήση μίγματος	
προπανόλης:αιθανόλης	43
3.2.2.3 Παρασκευή διαλύματος CaOx7.3 συγκέντρωσης 0,7% w/v, με χρήση διαλύματος	
αιθανολης παρουσια λεκιθινης	43
3.2.2.4 Παρασκευή διαλύματος CaOx7.4 συγκέντρωσης 0,7% w/v, με χρήση διαλύματος αιθανόλης	44
Β' ΜΕΡΟΣ	46
3.3 Σύνθεση στερεωτικών υλικών με πυριτική μήτρα και νανο-σωματίδια οξαλικού ασβεστίου	46
3.3.1 Σύνθεση στερεωτικού με βάση την ΚΕΙΜ και νανο-σωματίδια οξαλικού ασβεστίου	46
3.3.1.1 Σύνθεση του στερεωτικού CaoxaSiL1 με βάση την ΚΕΙΜ και νανο-σωματίδια οξαλι ασβεστίου	коύ 46
3.3.1.2 Σύνθεση στερεωτικού CaoxaSiL2 με βάση την ΚΕΙΜ και νανο-σωματίδια οξαλικού	
ασβεστίου	47
3.3.2 Σύνθεση στερεωτικού με βάση την ΤΕΟS και νάνο-σωματίδια οξαλικού ασβεστίου	47
3.3.2.1 Σύνθεση στερεωτικού CaoxaSiL3 με βάση το TEOS και 0,15% w/w διαλύματος ναν	0-
σωματιδίων οξαλικού ασβεστίου (ως προς το TEOS)	47
3.3.2.2 Σύνθεση στερεωτικού υλικού CaoxaSiL4 με βάση το TEOS και 0,70% w/w διαλύμα	τος
νανο-σωματιδίων οξαλικού ασβεστίου	48
3.3.2.3 Σύνθεση στερεωτικού υλικού CaoxaSiL5 με βάση το TEOS και 0,30% w/w διαλύμα	τος
νανο-σωματιδίων οξαλικού ασβεστίου	49
3.3.2.4 Σύνθεση τροποποιημένου στερεωτικού CaoxaSiL6 με βάση το TEOS, διάλυμα 0,7%	6
w/v οξαλικού ασβεστίου καθώς και n-οκτυλαμίνη (n-octylamine)	49
3.3.2.5 Σύνθεση τροποποιημένου στερεωτικού CaoxaSiL7 με βάση το TEOS, διάλυμα 0,7%	6
w/v οξαλικού ασβεστίου καθώς και αμυλαμίνη (amylamine)	50
3.3.2.6 Σύνθεση τροποποιημένου στερεωτικού CaoxaSiL8 με βάση το TEOS, διάλυμα 5,4%	6
w/v οξαλικού ασβεστίου καθώς και n-οκτυλαμίνη (n-octylamine)	51
3.3.2.7 Σύνθεση τροποποιημένου στερεωτικού CaoxaSiL9 με βάση το TEOS, διάλυμα 5,4%	6
w/v οξαλικού ασβεστίου καθώς και αμυλαμίνη (amylamine)	51
3.3.2.8 Σύνθεση τροποποιημένου στερεωτικού CaoxaSiL10, με βάση το TEOS, διάλυμα 0,7	7%
w/v οξαλικού ασβεστίου καθώς και GPTMS	52
Γ΄ ΜΕΡΟΣ	53
3.4 Στερέωση λίθων με CaoxaSiL6	53
3.4.1 Εμβάπτιση βιοκλαστικών ασβεστόλιθων σε διάλυμα CaoxaSiL6	53
3.4.2 Εμβάπτιση βιοκλαστικών ασβεστόλιθων σε διάλυμα CaoxaSiL6 με την βοήθεια υπερήχ	ων 54
3.4.3 Εμπότιση βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με διάλυμα CaoxaSiL6 με ψεκασμό	54
3.4.4 Εμπότιση βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με την χρήση πιπέτας	55
3.4.5 Εμπότιση ασβεστιτικού ψαμμίτη με διάλυμα CaoxaSiL6 με τη χρήση πιπέτας	55
3.4.6 Εμπότιση αλούμινας με διάλυμα CaoxaSiL6 με τη χρήση πιπέτας	56
3.4.7 Εμπότιση κυπριακού ασβεστολιθικού ψαμμίτη με διάλυμα CaoxaSiL6 με τη χρήση πιπέ	πας 56
Βιβλιογραφία 3 <sup>ου</sup> κεφαλαίου	58

4° ΚΕΦΑΛΑΙΟ

60

4. Τεχνικές χαρακτηρισμού	60
<ul> <li>4.1 Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης</li> <li>4.1.1 Μέθοδος προσδιορισμού της απορρόφησης ύδατος με τριχοειδή αναρρίχηση</li> <li>4.1.2 Μέθοδος προσδιορισμού της υδατοαπορροφητικότητας με εμβάπτιση του υλικού σε</li> </ul>	<i>60</i> 60 νερό
4.1.3 Μέτρηση ειδικών επιφανειών και όγκου πόρων με ρόφηση/εκρόφηση $N_2(BET)$ 4.1.3.1 Προετοιμασία δείγματος	61 62 64
<ul> <li>4.2 Χημικές μέθοδοι ανάλυσης</li> <li>4.2.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)</li> <li>4.2.1.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)</li> <li>4.2.1.2 Προετοιμασία δείγματος</li> <li>4.2.2 Θερμοσταθμική ανάλυση (TG-TGA, DTA, DSC)</li> </ul>	64 64 65 66
<ul> <li>4.3 Πετρογραφικές μέθοδοι ανάλυσης</li> <li>4.3.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)</li> <li>4.3.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)</li> <li>4.3.2.1 Προετοιμασία του δείγματος</li> </ul>	<i>67</i> 67 68 69
<ul><li>4.4 Μέθοδοι προσδιορισμού μηχανικών ιδιοτήτων</li><li>4.4.1 Μέτρηση της ταχύτητας διάδοσης υπερήχων σε υλικά</li></ul>	<i>70</i> 70
4.4.2 Δοκιμή Αντιδιαμετρικής Θλίψης (Βραζιλιανή δοκιμή)	71
Βιβλιογραφία 4 <sup>ου</sup> κεφαλαίου	73
5° ΚΕΦΑΛΑΙΟ	75
5. Εισαγωγή	75
<ul> <li>5.1 Χαρακτηρισμός των συνθέσεων του οξαλικού ασβεστίου</li> <li>5.1.1 Ποιοτικός χαρακτηρισμός του παρασκευασμένου CaOx1</li> <li>5.1.2 Ποιοτικός χαρακτηρισμός του παρασκευασμένου CaOx2</li> <li>5.1.3 Ποιοτικός χαρακτηρισμός του παρασκευασμένου CaOx3a</li> <li>5.1.4 Ποιοτικός χαρακτηρισμός του παρασκευασμένου CaOx3b</li> <li>5.1.5 Ποιοτικός χαρακτηρισμός του παρασκευασμένου CaOx4</li> <li>5.1.6 Ποιοτικός χαρακτηρισμός του παρασκευασμένου CaOx5</li> <li>5.1.7 Ποιοτικός χαρακτηρισμός του παρασκευασμένου CaOx6</li> <li>5.1.8 Ποιοτικός χαρακτηρισμός του παρασκευασμένου CaOx7.1</li> <li>5.1.9 Ποιοτικός χαρακτηρισμός του παρασκευασμένου CaOx7.2</li> <li>5.1.10 Ποιοτικός χαρακτηρισμός του παρασκευασμένου CaOx7.3</li> </ul>	76 76 77 78 78 79 80 82 82 82 85 87 89
Β' ΜΕΡΟΣ	92
<ul> <li>5.2. Αποτίμηση των ιδιοτήτων των παρασκευασθέντων στερεωτικών.</li> <li>5.2.1 Αποτίμηση του στερεωτικού CaoxaSiL1</li> <li>5.2.2 Αποτίμηση του στερεωτικού CaoxaSiL2</li> <li>5.2.3 Αποτίμηση του στερεωτικού CaoxaSiL3</li> <li>5.2.4 Αποτίμηση του στερεωτικού CaoxaSiL4</li> <li>5.2.5 Αποτίμηση του στερεωτικού CaoxaSiL5</li> <li>5.2.6 Αποτίμηση του στερεωτικού CaoxaSiL6</li> <li>5.2.7 Αποτίμηση του στερεωτικού CaoxaSiL7</li> <li>5.2.8 Αποτίμηση του στερεωτικού CaoxaSiL8</li> <li>5.2.9 Αποτίμηση του στερεωτικού CaoxaSiL9</li> <li>5.2.10 Αποτίμηση του στερεωτικού CaoxaSiL10</li> </ul>	92 92 93 94 95 95 95 99 100 101 102
Γ' ΜΕΡΟΣ	104
5.3. Αποτίμηση της στερέωσης	104

5.3. Αποτίμηση της στερέωσης

5.3.1 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικού ασβεστόλιθου με CaoxaSiL6 με την τεχνική της       105         εμβάπτισης       105         5.3.2 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική της       106         εμβάπτισης με την βοήθεια υπερήχων       106         5.3.3 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική της       109         5.3.4 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική       109         5.3.5 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική       110         5.3.5 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική       110         5.3.5 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική       110         5.3.5 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική       111         5.3.6 Αποτίμηση του βάθους διείσδυσης του CaoxaSiL6 με την τεχνική εμπότισης με πιπέτα       112         5.3.7 Αποτίμηση στερέωσης αλούμινας με CaoxaSiL6 με την τεχνική εμπότισης με πιπέτα       113         5.3.7 Αποτίμηση στερέωσης κυπριακών ασβεστολιθικών ψαμμιτών με CaoxaSiL6 με την τεχνική εμπότισης με πιπέτα       114         Βιβλιογραφία 5 <sup>ω</sup> κεφαλαίου       116         6 <sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ       119	Βιβλιογραφία 6 <sup>ου</sup> κεφαλαίου	125
	6° ΚΕΦΑΛΑΙΟ	119
5.3.1 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικού ασβεστόλιθου με CaoxaSiL6 με την τεχνική της       105         εμβάπτισης       105         5.3.2 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική της       106         εμβάπτισης με την βοήθεια υπερήχων       106         5.3.3 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική της       106         5.3.4 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική       109         5.3.4 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική       110         5.3.5 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική       110         5.3.5 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική       111         5.3.5 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική       112         5.3.6 Αποτίμηση στερέωσης αλούμινας με CaoxaSiL6 με την τεχνική εμπότισης με πιπέτα       113         5.3.7 Αποτίμηση στερέωσης κυπριακών ασβεστολιθικών ψαμμιτών με CaoxaSiL6 με την τεχνική εμπότισης με πιπέτα       114	Βιβλιογραφία 5 <sup>ου</sup> κεφαλαίου	116
5.3.1 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικού ασβεστόλιθου με CaoxaSiL6 με την τεχνική της       105         εμβάπτισης       105         5.3.2 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική της       106         εμβάπτισης με την βοήθεια υπερήχων       106         5.3.3 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική       106         5.3.4 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική       109         5.3.4 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική       109         5.3.4 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική       110         5.3.5 Αποτίμηση του βάθους διείσδυσης του CaoxaSiL6 σε ασβεστιτικό ψαμμίτη με την τεχνική       110	εμπότισης με πιπέτα 5.3.6 Αποτίμηση στερέωσης αλούμινας με CaoxaSiL6 με την τεχνική εμπότισης με πιπέτα 5.3.7 Αποτίμηση στερέωσης κυπριακών ασβεστολιθικών ψαμμιτών με CaoxaSiL6 με την τεχνική εμπότισης με πιπέτα	112 113 114
	<ul> <li>5.3.1 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικού ασβεστόλιθου με CaoxaSiL6 με την τεχνική της εμβάπτισης</li> <li>5.3.2 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική της εμβάπτισης με την βοήθεια υπερήχων</li> <li>5.3.3 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική της εμβάπτισης με την βοήθεια υπερήχων</li> <li>5.3.4 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική εμπότισης με την τεχνική της εμβάπτισης με ψεκασμό</li> <li>5.3.4 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική εμπότισης με πιπέτα</li> <li>5.3.5 Αποτίμηση του βάθους διείσδυσης του CaoxaSiL6 σε ασβεστιτικό ψαμμίτη με την τεχν</li> </ul>	105 106 109 110 <sup>τική</sup>

# ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι ρυθμοί διάβρωσης μνημείων και συγχρόνων κτηρίων χρόνο με το χρόνο αυξάνονται. Στην εξάπλωση του φαινομένου αυτού συμβάλλει καθοριστικά η αύξηση της περιβαλλοντικής ρύπανσης. Αντιμέτωπη μπροστά σε αυτή την μη-αναστρέψιμη διαδικασία της φθοράς, η επιστημονική κοινότητα, έστρεψε τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον της στην σύνθεση τροποποιημένων σωματιδιακά στερεωτικών υλικών (PMCs) με δυνατότητες αποκατάστασης συνοχής, ενίσχυσης των αντοχών και της ανθεκτικότητας πορωδών δομικών υλικών. Τα υλικά αυτά αποτελούνται από πυριτική μήτρα στην οποία έχουν ενσωματωθεί κολλοειδείς διασπορές νανοσωματιδίων. Τα τροποποιημένα-σωματιδιακά στερεωτικά (PMC), φαίνεται να ξεπερνούν τα προβλήματα συρρίκνωσης και ρηγμάτωσης που μέγρι τώρα αντιμετώπιζαν τα συμβατικά στερεωτικά, κατά την ξήρανσή τους στο περιβάλλον. Στην παρούσα εργασία έγινε εργαστηριακή σύνθεση ενός νέου στερεωτικού με πυριτική μήτρα και διασπορά νανο-σωματιδίων από οξαλικό ασβέστιο. Το νέο σύνθετο νάνο-στερεωτικό ελέγχτηκε ως προς την φυσικοχημική και μηχανική του σταθερότητα. Η ενσωμάτωση του οξαλικού ασβεστίου στο νανοσύνθετο στερεωτικό βασίζεται στο ότι: επιστρώματα από οξαλικό ασβέστιο προσδιορίστηκαν σε καλοδιατηρημένες επιφάνειες μνημείων της Μεσογείου, συμπεριλαμβανομένου και του Παρθενώνα. Το οξαλικό ασβέστιο ανακαλύωθηκε με τη μορφή πατίνας (ή scialbatura), ενός λεπτού προστατευτικού στρώματος στην επιφάνεια της πέτρας. Το νέο νανοσύνθετο στερεωτικό με οξαλικό ασβέστιο αποσκοπεί στη στερέωση δομικών υλικών. Η αποτίμηση της στερέωσης των καινοτόμων υλικών έγινε με φυσικογημικές και μηγανικές μετρήσεις σύμφωνα με τις προδιαγραφές και τα κριτήρια αποδοχής των στερεωτικών προϊόντων.

# ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η παρούσα εργασία απαρτίζεται από έξι (6) βασικά μέρη, καθένα από τα οποία εξυπηρετεί διαφορετικό σκοπό και όλα μαζί συνθέτουν μια ολοκληρωμένη εικόνα της έρευνας αυτής.

- Ι. Το πρώτο κεφάλαιο περιλαμβάνει τη θεωρία πάνω στην οποία βασίστηκε η έρευνα αυτή. Γίνεται αναφορά του προβλήματος της συντήρησης/στερέωσης διαβρωμένων λίθων και ορισμένων εκ των παραγόντων διάβρωσης. Στην συνέχεια παρουσιάζονται υλικά συντήρησης ή/και στερέωσης από την αρχαιότητα μέχρι και σήμερα αναφέροντας τα βασικά μειονεκτήματά τους. Ακολουθεί λεπτομερής περιγραφή των αλκοξυσιλανίων καλύπτοντας πολλές πτυχές τους, όπως ιστορική αναδρομή, φυσικοχημική συμπεριφορά, μηχανισμός δράσης, μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα κ.α. Το πρώτο κεφάλαιο ολοκληρώνεται παραθέτοντας, στοιχεία γύρω από τον ρόλο που έπαιξε το οξαλικό ασβέστιο στην συντήρηση, τις τρεις ένυδρες μορφές του και τις φυσικοχημικές του ιδιότητες.
- II. Στο δεύτερο κεφάλαιο, περιγράφονται τρία είδη λιθοτύπων, ευρέως διαδεδομένων τόσο στην ελληνική παραδοσιακή και σύγχρονη αρχιτεκτονική, όσο και στην παγκόσμια, καθώς και ένα εργαστηριακά παρασκευασμένο υλικό από αλούμινα με ελεγχόμενο πορώδες. Η περιγραφή τους περιλαμβάνει κυρίως στοιχεία σχετικά με τις φυσικοχημικές και μηχανικές τους ιδιότητες. Το παρασκευασθέν υλικό στερέωσης εφαρμόστηκε στους παραπάνω λιθότυπους με σκοπό την αποτίμηση της στερέωσης και τον προσδιορισμό της καλύτερης μεθόδου εφαρμογής του.
- III. Το τρίτο κεφάλαιο περιγράφει όλες τις πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν κατά την εκπόνηση αυτής της εργασίας, χωρίζοντάς τις σε τρία μέρη. Το πρώτο μέρος περιλαμβάνει αρχικά τις τεχνικές σύνθεσης κρυστάλλων οξαλικού ασβεστίου χρησιμοποιώντας τουλάχιστον έξι διαφορετικά αντιδραστήρια. Στην συνέχεια βάσει της καλύτερης σύνθεσης γίνονται προσπάθειες παρασκευής νανο-κρυστάλλων οξαλικού ασβεστίου χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικούς οργανικούς διαλύτες και συνδυασμούς αυτών. Στο δεύτερο μέρος περιγράφονται δέκα διαδικασίες παρασκευής υλικών στερέωσης έχοντας σαν γνώμονα την αποφυγή ρωγμών κατά την εξάτμιση του διαλύτη. Όλα τα υλικά που συντέθηκαν αποτελούνταν από πυριτική μήτρα και νανο-διασπορά οξαλικού ασβεστίου. Το τελευταίο μέρος του τρίτου κεφαλαίου παρουσιάζει τις τεχνικές στερέωσης που εφαρμόστηκαν εργαστηριακά. Βάσει των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν και παρουσιάζονται στο δεύτερο μέρος του 5°υ κεφαλαίου, επιλέχθηκε το υλικό το οποίο στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις μεθόδους στερέωσης. Σκοπός, στο τελευταίο αυτό πειραματικό μέρος, ήταν η εύρεση της καλύτερης, μεθόδου στερέωσης, ως προς το βάθος διείσδυσης, σε συνδυασμό και με τις άλλες ιδιότητες που πρέπει να πληρούνται.
- IV. Το τέταρτο κεφάλαιο περιλαμβάνει όλες τις τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Σκοπός της εφαρμογής αυτών των τεχνικών ήταν, η ανάλυση των υλικών που παράχθηκαν, η συλλογή στοιχείων που αφορούν την φυσικοχημική τους συμπεριφορά και η συγκέντρωση πληροφοριών που αφορούν την αποτίμηση της στερέωσης. Κάποιες εκ των τεχνικών αυτών εφαρμόστηκαν και κατά τη διάρκεια των συνθέσεων είτε του οξαλικού ασβεστίου είτε των λυμάτων/πηκτωμάτων με σκοπό τον έλεγχο της πορείας παραγωγής του προϊόντος. Περιγράφονται οι αρχές λειτουργίας τους καθώς και η ετοιμασία των δειγμάτων πριν από κάθε ανάλυση.
- V. Το πέμπτο κεφάλαιο και το πιο εκτενές, παρατάσσει σε τρία μέρη όλα τα αποτελέσματα των αναλύσεων καθώς και συμπεράσματα που προκύπτουν από αυτά. Το <u>πρώτο μέρος</u> περιλαμβάνει αποτελέσματα και συμπεράσματα που αφορούν την σύνθεση αρχικά, κρυσταλλικού οξαλικού ασβεστίου, οποιασδήποτε κλίμακας

μεγέθους, και εν συνεγεία την σύνθεση νανο-κρυσταλλικού οξαλικού ασβεστίου. Στο μέρος αυτό χρησιμοποιήθηκαν η υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier, η θερμοσταθμική ανάλυση, η περιθλασιμετρία ακτίνων X και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Στο δεύτερο μέρος παρατίθενται τα αποτελέσματα των αναλύσεων στις οποίες υποβλήθηκαν όλα τα παρασκευασθέντα υλικά στερέωσης. Οι τεχνικές ανάλυσης που εφαρμόστηκαν ήταν η υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασγηματισμού Fourier, η θερμοσταθμική, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και η διαδικασία ρόφησης/εκρόφησης με N<sub>2</sub> (BET) για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας του όγκου των πόρων και της κατανομής του μεγέθους των πόρων του υλικού. Το <u>τελευταίο μέρος</u> του 5<sup>ου</sup> κεφαλαίου, παρουσιάζει τα αποτελέσματα των φυσικών, χημικών και μηγανικών τεχνικών ανάλυσης στις οποίες υπεβλήθησαν τα δοκίμια πριν και μετά την επεξεργασία τους με το υλικό στερέωσης. Στις φυσικές μεθόδους ανάλυσης ανήκουν ο προσδιορισμός του βαθμού κορεσμού και ο προσδιορισμός του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης, στις γημικές η ανάλυση με υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασγηματισμού Fourier για την εύρεση του βάθους διείσδυσης του υλικού στο εσωτερικό του λίθου και τέλος στις μηχανικές η βραζιλιανή δοκιμή για τον προσδιορισμό της αντοχής σε μονοαξονικό εφελκυσμό και η μέτρηση της ταχύτητας διάδοσης υπερήχων για τον υπολογισμό του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αποσαφηνιστούν δύο θέματα: πρώτον, σκοπός ήταν η εύρεση εκείνης της μεθόδου στερέωσης η οποία θα εξασφάλιζε το μεγαλύτερο βάθος διείσδυσης και δεύτερον να εξεταστεί η συμπεριφορά του υλικού ως προς τις ιδιότητες των λίθων δηλαδή εάν μεταβάλλει το πορώδες της, την ελαστικότητά της ή τις μηχανικές της αντοχές). Τέλος, κάθε ενότητα του κεφαλαίου αυτού συνοδεύεται από μιά παράγραφο στην οποία ανακεφαλαιώνονται τα αποτελέσματα, μαζί με σχόλια και συμπεράσματα.

VI. Στο έκτο και τελευταίο κεφάλαιο, συντάσσεται μία έκθεση στην οποία συνοψίζονται όλες οι διαδικασίες σύνθεσης τόσο του οξαλικού ασβεστίου όσο και των σωματιδιακά τροποποιημένων στερεωτικών καθώς και όλες οι τεχνικές στερέωσης. Γίνεται σχολιασμός των αποτελεσμάτων, εξαγωγή συμπερασμάτων, καθώς και προτάσεις για μελλοντικές εργασίες που σκοπό έχουν τη βελτίωση του υλικού, της διαδικασίας σύνθεσής του αλλά και της εφαρμογής του.



# 1° ΚΕΦΑΛΑΙΟ

#### 1. Εισαγωγή

«Η πολιτιστική μας κληρονομιά - έλεγε η αείμνηστη Μελίνα - είναι ταυτόχρονα η ευτυχία και η δυστυχία της χώρας μας». Ευτυχία γιατί μας προσφέρει την μοναδικότητα του ελληνικού πολιτισμού, τη βαριά βιομηχανία μας, τον καλύτερο πρεσβευτή της χώρας μας στο εξωτερικό. Δυστυχία γιατί, για να αποδείξουμε το σεβασμό μας σε αυτό τον πολιτισμό απαιτείται πολλή δουλειά και κυρίως τεράστια ποσά, πολλαπλάσια απ' όσα είναι δυνατό να διατεθούν από μια χώρα σαν την Ελλάδα.

Ενδεικτικά, από το 2000 έχουν διατεθεί παραπάνω από 31 εκατομμύρια ευρώ από τα B' και Γ' Κοινοτικά πλαίσια Στήριξης για την συντήρηση και αναστήλωση μόνο των μνημείων της Ακρόπολης [1]. Παράλληλα το Εθνικό Στρατηγικό Πλαίσιο Αναφοράς (ΕΣΠΑ) 2007 – 2013, χρηματοδοτεί με μόλις κάτι λιγότερο από 27 εκατομμύρια ευρώ την Περιφέρεια Πελοποννήσου με σκοπό την προστασία, αποκατάσταση, ανάπλαση και ανάδειξη των αρχαιολογικών της χώρων κλασσικών αρχαιοτήτων, βυζαντινών και μεταβυζαντινών μνημείων και με 6,5 εκατομμύρια ευρώ την Περιφέρεια Κρήτης για την προστασία και διατήρηση της πολιτιστικής της κληρονομίας [2]. Η συντήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς όχι μόνο σε εθνικό αλλά σε παγκόσμιο επίπεδο δεν είναι μια υπόθεση του σήμερα αλλά διαχρονική και αυτό γιατί τα μνημεία εκτίθενται στο χρόνο και ως εκ τούτου στις φθορές που επιφέρει το πέρασμά του.

Η αύξηση των ρύπων κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης επιτάχυνε σημαντικά τις διαδικασίες φθοράς των δομικών και διακοσμητικών υλικών (επιχρίσματα, σοβάδες, πλάκες επένδυσης από φυσικό ή τεχνητό λίθο, κ.α.) που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή και επένδυση των σύγχρονων αρχιτεκτονικών κατασκευών αλλά και στα μνημεία πολιτιστικής κληρονομιάς (φυσικοί λίθοι, κονιάματα). Η αύξηση των συγκεντρώσεων των αέριων ρύπων από την βιομηχανία, την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και των μέσων μεταφοράς καθώς και η διαβρωτική δράση των θαλάσσιων αερολυμάτων και των διαλυτών εντείνουν το πρόβλημα της φθοράς. Η κατάσταση αυτή δημιουργεί όλο και μεγαλύτερη ανάγκη για ανάπτυξη της ερευνητικής δραστηριότητας προς την κατεύθυνση της αύξησης της ανθεκτικότητας και της μείωσης του κόστους αποκατάστασης των δομικών υλικών αλλά και των επεμβάσεων συντήρησης και αποκατάστασης των αρχιτεκτονικών μνημείων και παραδοσιακών κτιρίων. Το εμπορικό και οικονομικό ενδιαφέρον σε αυτόν τον τομέα αντανακλάται στην αύξηση των συνεργασιών μεταξύ του επιστημονικού και βιομηχανικού τομέα, με στόχο την παραγωγή νέων υλικών που θα εξασφαλίζουν αειφορία στις κατασκευές [3].

Η στερέωση δομικών υλικών μνημείων και ιστορικών κατασκευών αποσκοπεί στην ενίσχυσητης δομής, αποκατάσταση της συνοχής, βελτίωση των μηγανικών ιδιοτήτων των διαβρωμένων λίθων και στην ενίσχυση της ανθεκτικότητας έναντι των παραγόντων φθοράς. Οι προσπάθειες των ερευνητών τις τελευταίες δεκαετίες για την βελτίωση και την εξέλιξη των στερεωτικών, έχουν παραγάγει πλούσιο ερευνητικό έργο. Πηκτώματα χωρίς εμφάνιση ρωγμών επιτυγχάνονται με: προσθήκη χημικών πρόσθετων που ελέγχουν την εξάτμιση [4], κατάλληλα χημικά πρόσθετα που αυξάνουν την πλαστικότητα του υλικού [5], ξήρανση του πηκτώματος σε υπερ-κρίσιμες συνθήκες [6], προσθήκη νανο-σωματιδίων ή κολλοειδών οξειδίων Τi, Si και Al σε πυριτικά λύματα [7, 8], χρήση τασιενεργούς ουσίας, η οποία απομακρύνεται με απλή ξήρανση στον αέρα [9, 10] και χρήση σύνθετων υλικών από πυριτικό αιθυλεστέρα, τριμεθοξυσιλάνια με Polyhedral-Oligomeric Silsesquioxane (POSS) [11]. Επίσης προτείνονται νανοσωματίδια υδροξειδίου του στροντίου [12], αλκοξείδια του ασβεστίου σε αλκοόλες [13], καθώς και νανοσύνθετα συστήματα με φθοροπολυμερή και νανοσωματίδια από οργανο-αργιλοπυριτικά συστατικά [14]. Πρόσφατα, επιτυχημένες εφαρμογές της νανοτεχνολογίας για την συντήρηση και αποκατάσταση της παγκόσμιας πολιτιστικής κληρονομιάς έχουν καταγραφεί με την χρήση νανο-μορίων του ασβεστίου, υδροξειδίου του μαγνησίου και ανθρακικού άλατος στην αναδόμηση και προστασία

τοιχογραφιών, παλαιών εγγράφων, καθώς και στην συντήρηση τμημάτων όξινου ξύλου από ναυάγιο ηλικίας 400 ετών [15-17].

### 1.1 Υλικά συντήρησης

Η ιστορία της συντήρησης τόσο σε επίπεδο στερέωσης όσο και σε επίπεδο προστασίας, ήταν μία υπόθεση που απασχολούσε τους ειδικούς από αρχαιοτάτων χρόνων. Ο κατάλογος των υλικών συντήρησης από την εποχή εκείνη μέχρι και το σήμερα είναι μακρύς και περιέχει μία μεγάλη ποικιλία οργανικών και ανόργανων προϊόντων. Ωστόσο η αποτελεσματικότητα πολλών εξ αυτών των υλικών αμφισβητείται, ενώ ακόμα και σε ορισμένες περιπτώσεις προκάλεσαν ανεπιθύμητα και μη αναστρέψιμα αποτελέσματα. Παρακάτω γίνεται αναφορά κάποιων ευρέως διαδεδομένων ανόργανων υλικών συντήρησης καλύπτοντας ένα μεγάλο χρονικό φάσμα.

α) ασπράδι αυγών: χρησιμοποιήθηκε κατά την αρχαιότητα για συγκόλληση. Πρόκειται για υλικό πλούσιο σε πρωτεΐνες (12%, ενώ οι ανόργανες ουσίες καταλαμβάνουν μόλις το 1%), των οποίων οι συγκολλητικές ιδιότητες μοιάζουν πολύ με αυτές των πολυμερών. Η δράση του ήταν μικρής διάρκειας εξαιτίας της παρουσίας μικροοργανισμών οι οποίοι το αποσυνέθεταν. Ωστόσο μεγαλύτερο ελάττωμα αποτελούσε το γεγονός ότι το ασπράδι προκαλούσε εκτεταμένο εποικισμό τόσο από φυτικούς όσο και από ζωικούς οργανισμούς, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο φαινόμενα βιολογικής φθοράς [18].

β) γάλα: χρησιμοποιήθηκε και αυτό ως συγκολλητικό. Η καζεΐνη που περιέχει δρα ως κόλλα. Ωστόσο η παρουσία του είχε ως αποτέλεσμα τον εποικισμό της επιφάνειας του μνημείου από φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς και, επομένως, την βιολογική φθορά της πέτρας

γ) κόλλες: πρόκειται για οργανικές ουσίες φυτικής ή ζωικής προέλευσης, που σκληραίνουν και πήζουν με το οξυγόνο του αέρα, ή αυτό-πολυμερίζονται. Παράγονται, με βρασμό των δερμάτων ή των οστών ζώων και ψαριών (ιχθυόκολλα). Η χρήση και αυτού του προϊόντος δεν συνιστάται διότι όπως συμβαίνει και με το γάλα, η παρουσία τους έχει ως αποτέλεσμα τον εποικισμό της επιφάνειας του μνημείου από φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς και, επομένως, την βιολογική φθορά της πέτρας.

Πιο πρόσφατα, από τα τέλη του  $19^{00}$  αιώνα, άρχισαν να χρησιμοποιούνται φθοριούχες και φθοριοπυριτικές ενώσεις (όπως για παράδειγμα υδροφθορικό οξύ και το φθοριοπυριτικό μαγνήσιο). Οι ενώσεις αυτές αντιδρούσαν με τον ασβεστίτη παράγοντας φθοριούχο ασβέστιο. Τέτοια υλικά χρησιμοποιήθηκαν για τη συντήρηση της Μητρόπολης του Bamberg, στη Γερμανία, με αποτέλεσμα να επιταχυνθεί δραστικά η φθορά και, κυρίως, να καταστραφούν τα αγάλματα [19]. Επιπλέον, το υδροφθορικό οξύ, επειδή μετατρέπει την επιφάνεια του μαρμάρου σε φθοριούχο ασβέστιο, καταστρέφει τα στρώματα γύψου, άρα και τις λεπτομέρειες της επιφάνειας, και τις φυσικές πατίνες. Το CaF<sub>2</sub> που σχηματίζεται είναι υπό μορφή σκόνης ή είναι μικροκρυσταλλικό χωρίς πρόσφυση στην επιφάνεια. Σε μάρμαρα ή πορώδεις πέτρες δημιουργεί κατάστικτες επιφάνειες με βελονισμούς. Επίσης αντιδρά με το Si των αργιλοπυριτικών ενώσεων και παράγει το δηλητηριώδες αέριο SiF<sub>4</sub>. Το οξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) που δημιουργείται από την αντίδραση φθοριοπυριτικού μαγνησίου με τον ασβεστίτη της πέτρας, έχει έντονες ροφητικές ικανότητες, με αποτέλεσμα να κατακάθονται πάνω του αιωρούμενα σωματίδια, ενώ ο συντελεστής θερμικής διαστολής αυτού και του MgF<sub>2</sub> είναι διαφορετικός με το συντελεστή θερμικής διαστολής της πέτρας.

Η υδρύαλος χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1873 από τον Γάλλο F. Kuh1mann στις Βερσαλλίες, στο Ανάκτορο του Fontaineb1eau, στο Δημαρχείο της Lyon, στον Καθεδρικό Ναό της Chartres, στο Λούβρο, στη Notre Dame στο Παρίσι κ.λπ [18,19]. Πρόκειται για διασπορά, (σε μη στοιχειομετρική αναλογία), οξειδίου του πυριτίου σε υδροξείδιο του νατρίου ή του καλίου. Τα αποτελέσματα της χρήσης της δεν ήταν ιδιαιτέρως ενθαρρυντικά, αφού η υδρύαλος αντιδρούσε με το  $CO_2$  της ατμόσφαιρας και παρουσία υγρασίας μετασχηματιζόταν σε οξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) και ανθρακικά άλατα νατρίου ή καλίου. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τα παραγόμενα άλατα να κατακάθονται στους πόρους και στην επιφάνεια του μνημείου άμορφο οξείδιο του πυριτίου και λευκά εξανθήματα Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Το 1961 έκαναν την εμφάνισή τους το οξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) και το υδροξείδιο του βαρίου (Ba(OH)<sub>2</sub>). Σκοπός του οξειδίου του πυριτίου ήταν να εισχωρήσει στο εσωτερικό της πέτρας (στους πόρους της) και να αυξήσει τις μηγανικές της αντογές. Η μέθοδος αυτή έδωσε καλά αποτελέσματα για πέτρες πλούσιες σε πυριτικά άλατα όπως είναι οι ψαμμίτες. Αντίθετα, σε μάρμαρα και γενικότερα σε λίθους με μεγάλη περιεκτικότητα σε CaCO<sub>3</sub> δεν θεωρήθηκε κατάλληλο, γιατί ο συντελεστής θερμικής διαστολής του οξειδίου του πυριτίου, είναι διαφορετικός από εκείνου του ασβεστίτη (CaCO<sub>3</sub>). Αυτό είνε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία εσωτερικών ρηγματώσεων, καθώς και ρηγματώσεων της επιφάνειας. Το Ba(OH)2 είγε προταθεί από τον τότε Χημικό των Μουσείων του Κράτους, να χρησιμοποιηθεί [18] για τη στερέωση της επιφάνειας της Ζωφόρου, αλλά δεν επιβεβαιώθηκε εάν εφαρμόστηκε. Το υδροξείδιο του βαρίου αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας με αποτέλεσμα το σχηματισμό ανθρακικού βαρίου. Το παραγόμενο ανθρακικό βάριο δεν χαρακτηρίζεται από ικανότητα σύνδεσης με τους κόκκους της πέτρας και αυτό αποτελεί το βασικότερο μειονέκτημα της χρήσης του. Στο παρελθόν χρησιμοποιήθηκε βαριούχο νερό (διάλυμα υδροξειδίου του βαρίου και υδροξειδίου του ασβεστίου), σαν υλικό στερέωσης για τις διαβρωμένες λίθινες δομές. Η επαφή του όμως με διοξείδιο του άνθρακα ή με ατμοσφαιρικούς ρυπαντές, οδηγεί στο σχηματισμό αδιάλυτων ανθρακικών ή θειικών αλάτων. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την καθίζηση των νέων κρυσταλλικών υλικών στα επιφανειακά στρώματα, προκαλώντας αποφλοιώσεις, υπό την επίδραση της ατμόσφαιρας. Αργότερα, ο Lewin [20] ανέπτυξε τη μέθοδο καθίζησης από ομοιογενές διάλυμα, παρουσία ουρίας.

Πέραν των ανόργανων υλικών στερέωσης, η επιστημονική κοινότητα έστρεψε το ενδιαφέρον της και προς τα οργανικά υλικά, κυρίως στις ρητίνες. Χρησιμοποιήθηκαν διαφόρων ειδών ρητίνες όπως για παράδειγμα, εποξειδικές, ακρυλικές, φθοριωμένες, πολυεστερικές, καθεμία εκ των οποίων προσέδιδε διαφορετικές ιδιότητες στην διαβρωμένη πέτρα. Οι εποξειδικές ρητίνες ανήκουν στην κατηγορία των πλαστικών θερμοσκληρυνόμενων υλικών. Είναι προϊόντα αντιδράσεων μεταξύ μονομερών ή προπολυμερισμένων με δύο τουλάχιστον εποξειδικές ομάδες τύπου:



και περιέχουν είτε αμινομάδες είτε όξινες ομάδες [19]. Στα πλεονεκτήματα των εποξειδικών ρητινών ανήκουν η μεγάλη αντίστασή τους στα οξέα, τις βάσεις, το νερό αλλά και τους οργανικούς διαλύτες. Επίσης εμφανίζουν ανθεκτικότητα στις υπεριώδεις ακτίνες, μόνο όταν δεν περιέχουν αρωματικές ομάδες. Στην αντίθετη περίπτωση, η μακροχρόνια έκθεσή τους στην υπεριώδη ακτινοβολία έχει ως αποτέλεσμα κιτρίνισμα, κρακελάρισμα και απολέπιση, γεγονός που αποτελεί μειονέκτημα των προϊόντων αυτής της κατηγορίας. Ωστόσο το πιο σημαντικό μειονέκτημά τους, είναι το μικρό βάθος διείσδυσης στο εσωτερικό των διαβρωμένων λίθων, εξαιτίας του υψηλού ιξώδους τους. Οι εποξειδικές ρητίνες έχουν μικρή ρευστότητα και επομένως διεισδύουν με δυσκολία στο εσωτερικό της πορώδους δομής. Γι' αυτό το λόγο η χρήση των ρητινών αυτών σήμερα, προσανατολίζεται στα κονιάματα σαν συνδετικά υλικά, καθώς και σαν δομικά συγκολλητικά για την επανασύνδεση αποκολλημένων μορίων.

Οι ακρυλικές ρητίνες ανήκουν και αυτές στην κατηγορία των θερμοπλαστικών υλικών και είναι προϊόντα πολυμερισμού κυρίως του ακρυλικού και του μεθακρυλικού οξέος. Εν αντιθέσει, με τις εποξειδικές ρητίνες, οι ακρυλικές αντέχουν στο φως, στο χρόνο αλλά και σε χημικά αντιδραστήρια. Έχουν μεγάλη ικανότητα συγκόλλησης, λόγω της πολικότητας των μορίων τους, αλλά μικρή ικανότητα διείσδυσης στο εσωτερικό της πέτρας.

Οι φθοριωμένες ρητίνες είναι παράγωγα πολυμερισμού φθοριωμένων μονομερών, κυρίως ολεφινών. Στα πλεονεκτήματα αυτής της κατηγορίας ρητινών υπάγονται η μεγάλη χημική σταθερότητα, σκληρότητα και πυκνότητα που προσδίδει η περιεκτικότητα του φθορίου στο πολυμερές. Είναι ανθεκτικές σε υπεριώδεις ακτινοβολίες και ατμοσφαιρικούς παράγοντες και έχουν καλές μηχανικές ιδιότητες [19]. Σημαντικό μειονέκτημά τους είναι ότι δεν εμποδίζουν την γυψοποίηση του μαρμάρου όπως και όλες οι άλλες ρητίνες.

Παρόμοιες ιδιότητες με αυτές των εποξειδικών ρητινών, παρουσιάζουν και οι πολυεστερικές. Παρουσιάζουν χαμηλή αντίσταση στην υπεριώδη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να κιτρινίζουν και να κρακελάρουν [19]. Παρ' όλο που έχουν καλές μηχανικές και συγκολλητικές ιδιότητες, το υψηλό ιξώδες τους, εμποδίζει την διείσδυσή τους σε ικανοποιητικό βάθος στο εσωτερικό του πορώδους υλικού.

Τα αλκοξυσιλάνια ή σιλάνια είναι αδιαμφισβήτητα τα πιο ευρέως εφαρμοσμένα στερεωτικά τα τελευταία είκοσι χρόνια. Δύο ενώσεις είναι οι πιο διαδεδομένες: το μεθυλοτριμεθοξυ-σιλανιο [methyltrimethoxysilane (MTMOS)] και το τετρα-αιθοξυ-σιλάνιο [tetraethoxysilane (TEOS)]. Τα σιλάνια υδρολύονται από το νερό με αποτέλεσμα τη δημιουργία σιλανολών. Στην συνέχεια οι υδροξυλιωμένες αυτές ομάδες πολυμερίζονται και με αποτέλεσμα τη παραγωγή ενός πολυμερούς με βάση το οξείδιο του πυριτίου. Πηγές προέλευσης του νερού μπορεί να είναι η υγρασία της ατμόσφαιρας ή της πέτρας, ή μπορεί να αποτελεί και συστατικό κατά την εκτέλεση της σύνθεσης του πολυμερούς.

Ο Wheeler και ο Fleming το1992 [21] σε άρθρο τους ανέφεραν την επιτυχή χρήση των σιλανίων με σκοπό τη συγκόλληση δύο υλικών με τελείως διαφορετική χημική σύσταση. Ο Butlin το 1995 [22], σε έκθεσή του σχετικά με την απόδοση των σιλανίων σε υπαίθρια μνημεία, δήλωσε ότι η στερέωση ασβεστολίθων αποδείχθηκε τόσο αποτελεσματική όσο και αυτή των ψαμμιτών, παρ' όλο που αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί εν μέρει στο μεγαλύτερο πορώδες (και ως εκ τούτου η μεγαλύτερη απορρόφηση στερεωτικού υλικού) των ασβεστόλιθων. Ο Kumar είχε μελετήσει την επιρροή που ασκούν τα διαλυτά άλατα στην υδρόλυση αλλά και τη συμπύκνωση του MTMOS [23]. Για παράδειγμα το άλας του θειικού νατρίου μειώνει εμφανώς τα ποσοστά της υδρόλυσης και συμπύκνωσης, ενώ το χλωριούχο νάτριο αυξάνει το ποσοστό συμπύκνωσης.

#### 1.2 Αλκοξυσιλάνια

#### 1.2.1 Τα αλκοξυσιλάνια ως στερεωτικά υλικά

Για πολλούς λόγους τα αλκοξυσιλάνια κεντρίζουν το ενδιαφέρον των ερευνητών σαν στερεωτικά της πέτρας. Ο κύριος λόγος είναι ότι πληρούν πολλά από τα κριτήρια που αναφέρονται στην παράγραφο 1.2.5, όπως για παράδειγμα αύξησης της αντοχής της πέτρας, μικρή μεταβολή πορώδους της και άλλα. Επίσης το σχετικά χαμηλό ιξώδες τους παρέχει μεγάλη διεισδυτική ικανότητα. Δηλαδή έχουν τη δυνατότητα να διεισδύουν σε βάθος 25-30 mm στους πόρους της πέτρας προχωρώντας πέρα την «επιφανειακή» συντήρηση. Όταν τα μονομερή των αλκοξυσιλανίων πολυμερίζονται, η δομή τους προσφέρει μια χημική σταθερότητα μέσω των ισχυρών δεσμών πυριτίου-οξυγόνου-πυριτίου που προκύπτουν και παράγουν υψηλό αποτέλεσμα στην ενίσχυση.

Οι αντιδράσεις υδρόλυσης των αλκοξυσιλανίων παράγουν αλκοόλες, ως υποπροϊόντα, τα οποία όμως δεν είναι επιβλαβή για την πέτρα και εξατμίζονται καθώς αφήνουν ένα στερεό πολυμερές υπόλειμμα στο εσωτερικό της πέτρας.

Πέρα από την ικανοποιητική συμπεριφορά που επιδεικνύουν σχετικά με τα κριτήρια στερέωσης, τα αλκοξυσιλάνια παρουσιάζουν και ορισμένα μειονεκτήματα. Έχουν αναφερθεί περιπτώσεις, όπου μετά την εφαρμογή των αλκοξυσιλανίων παρατηρούνται κάποιες μικρές αλλαγές στο χρώμα της πέτρας καθώς και το σχηματισμό λευκών κηλίδων στην πέτρα. Ένα άλλο μειονέκτημα των αλκοξυσιλανίων είναι η πιθανότητα εξάτμισή τους από την επιφάνεια πριν προλάβει να πραγματοποιηθεί η υδρόλυση. Επιπλέον, τα αλκοξυσιλάνια είναι ακριβά υλικά και το κόστος κατανάλωσης τους υψηλό για την επίτευξη ικανοποιητικού βάθους διείσδυσης. Συνεπώς, περιορίζουν τη χρήση τους σε μικρά αντικείμενα και περιορισμένες επιφάνειες. Όλα τα αλκοξυσιλάνια μπορούν να θεωρηθούν ως επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία. Μπορούν να προκαλέσουν νεφρική ανεπάρκεια και βλάβη στους οφθαλμούς που οδηγούν σε τύφλωση, εάν δεν λαμβάνονται οι κατάλληλες προφυλάξεις ασφαλείας.

#### 1.2.2 Ιστορική αναδρομή

Σαν στερεωτικά, τα αλκοξυσιλάνια, ειδικά το αιθυλικό πυριτικό άλας, έχει βρει ευρεία αποδοχή στην παρούσα πρακτική συντήρησης. Η τρέχουσα βιβλιογραφία σχετικά με τη στερέωση της διαβρωμένης πέτρας, περιέχει πολυάριθμα προγράμματα τα οποία χρησιμοποιούν τα αιθυλικά πυριτικά άλατα ως στερεωτικά με σημαντική επιτυχία. Ωστόσο η ιδέα του αιθυλικού πυριτικού άλατος για συντήρηση χρονολογείται από το 1861. Η σύνθεση του τετραχλωριδίου πυριτίου, η οποία αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον J. J. Berzelius το 1824, υποκίνησε τη σύνθεση οργανοπυριτικών ενώσεων, μεταξύ των οποίων το TEOS (tetraethoxysilane) και τριαιθοξυ-μεθυλ-σιλάνιο [triethoxymethylsilane (MTEOS)]. Το 1846 ο Von Ebelmen συνέθεσε εστέρες πυριτικού οξέος από τρετραχλωριούχο πυρίτιο και αλκοόλη [24]. Το 1874, συντέθηκε το MTEOS από τον Α. Ladenberg. Έως ότου αυτές οι ουσίες να διατεθούν στην βιομηχανία ως εμπορικά προϊόντα, παρέμειναν μια εργαστηριακή περιέργεια για τους συντηρητές.

Η πρώτη προσπάθεια εφαρμογής του πυριτικού αιθέρα ή το αιθυλικό πυριτικό άλας για τη στερέωση της πέτρας έγινε το 1861 σε μια συνεδρίαση του βασιλικού ιδρύματος βρετανικών αρχιτεκτόνων που διοργάνωσε ο Α. Hofmann με σκοπό την αναστήλωση και συντήρηση των Οίκων του Κοινοβουλίου στο Λονδίνο [25]. Ωστόσο δεν είναι σαφές εάν το υλικό αυτό χρησιμοποιήθηκε σε κτήρια μέχρι τη δεκαετία του '20. Το 1923, Α. Ρ. Laurie έλαβε το βρετανικό δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για τη χρήση του πυριτικού αιθέρα στη στερέωση της πέτρας. Μετά από αυτό το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας, του χορηγήθηκαν άλλα τρία παρόμοια διπλώματα ευρεσιτεχνίας στις Ηνωμένες Πολιτείες το 1925 και 1926 [26]. Το υγρό που πρότεινε ήταν πραγματικά μια μερικώς πολυμερισμένη μορφή αιθυλικού πυριτικού άλατος. Από τότε οι πυριτικοί εστέρες διατέθηκαν σαν εμπορικό προϊόν, κυρίως στην Αγγλία. Από το 1927 ως το 1939, τα υδρολυμένα παράγωγα του αιθυλικού πυριτικού άλατος, τα οποία μέχρι τότε είχαν μελετηθεί ευρέως άρχισαν να αποκτούν ενδιαφέρον για τους χημικούς ποικίλων βιομηχανιών, όπως για παράδειγμα βιομηχανιών χρώματος, πυροπροστατευτικών προϊόντων, προϊόντων για την συντήρηση και στερέωση της πέτρας, ξυλουργικής, κ.λπ [27].

Το 1932 ο P. J. Schaffer δημοσίευσε μια αναφορά σχετικά με τα αποτελέσματα της αποτίμησης της στερέωσης της φυσικής πέτρας με τους πυριτικούς εστέρες, το πυριτικό άλας νατρίου, limewash (γάλα ασβεστίου), το κερί παραφίνης και άλλα χημικά προϊόντα [28]. Κανένα όμως από τα παραπάνω συντηρητικά δεν θεωρήθηκε αποτελεσματικό για την προστασία της πέτρας.

Αντιθέτως, ο F. Rathgen και ο J. Koch, δύο χρόνια αργότερα, ανέφεραν τους εστέρες του πυριτικού οξέος ως αποτελεσματικούς παράγοντες στη στερέωση, από εκτενή πειράματα που πραγματοποίησαν σε διαφορετικούς τύπους πέτρας [29]. Άλλη μία βρετανική πατέντα, προήλθε από τον G. King το 1939, ο οποίος χρησιμοποίησε μυκητοκτόνα, εντομοκτόνα, μικροβιοκτόνα, αντισηπτικά ή άλλες χημικές ουσίες με πυριτικούς εστέρες κυρίως για την συντήρηση λιθοδομών [30].

Κατά τη διάρκεια του Δεύτερου Παγκόσμιου Πολέμου, η πρόοδος της βιομηχανίας των οργανοπυριτικών ήταν ραγδαία. Τα μερικώς πολυμερισμένα αιθυλικά πυριτικά άλατα, όπως το αιθυλικό πυριτικό άλας 40, άρχισαν να πωλούνται ευρέως. Περίπου το 1947, μερικά από τα διαθέσιμα εμπορικά προϊόντα στην Αγγλία μέσω του Silicon (Organic) Developments Ltd ήταν το Silester 1 O, το Silester 1 και Silester 2 [31]. Η κατεργασία της πέτρας με το αιθυλικό πυριτικό άλας έκανε την δική της αρχή στην Αγγλία, αλλά παράλληλα, διάφορα πειράματα με αιθύλια του πυριτίου κλπ, πραγματοποιήθηκαν σε αρκετά ιστορικά κτήρια στις Ηνωμένες Πολιτείες. Στις αρχές της δεκαετίας του '50, η επιρροή των καταλυτών στην υδρόλυση του αιθυλικού πυριτικού άλατος άρχισε να μελετάται λεπτομερώς.

Η πρώτη δημοσίευση η οποία άνοιξε το δρόμο σε μια νέα εποχή για την στερέωση της πέτρας, περιγράφεται από τον J. Blasej και την ομάδα του, το 1959 και αφορά τη χρήση μιγμάτων αιθυλ/μέθυλ(τριαλκοξυ)σιλανίων [32].

#### 1.2.3 Φυσικοχημεία των αλκοξυσιλανίων

Εξετάζοντας τα αλκοξυσιλάνια από τη μεριά της φυσικοχημείας, θα λέγαμε ότι το ενδιαφέρον όλων των αναφορών των τελευταίων ετών σχετικά με την εφαρμογή τους στην συντήρηση της πέτρας στρέφεται γύρω από δύο παράγοντες. Πρώτον, το χαμηλό ιξώδες και δεύτερον, την ικανότητά τους να δημιουργούν δεσμούς (Si-O-Si). Τα προϊόντα στερέωσης χρειάζονται να έχουν χαμηλό ιξώδες ούτως ώστε να μπορούν να διεισδύουν εύκολα στο πυκνό κοκκώδες δίκτυο των πετρών. Όσον αφορά τους δεσμούς (Si-O-Si) όσο ισχυρότεροι είναι, προσδίδουν μεγαλύτερη θερμική και οξειδωτική (pH) σταθερότητα καθώς επίσης και μεγαλύτερη αντίσταση ως προς την υπεριώδη ακτινοβολία. Η αντίσταση αυτή, προσδίδει και μια χρωματική σταθερότητα (εξαιτίας της σταθερότητας των δεσμών, δηλαδή οι δεσμοί δεν σπάνε) σε σχέση με τα οργανικά πολυμερή, πράγμα που τα καθιστά εφαρμόσιμα σε εξωτερικούς χώρους.

#### 1.2.4 Ονοματολογία αλκοξυσιλανίων

Η ονοματολογία των ενώσεων που έχουν σαν βάση το πυρίτιο είναι οι εξής: Καταρχάς η ρίζα του ονόματος είναι το **σιλ**-άνιο (silane) SiH<sub>4</sub> κατ' αναλογία με το **μεθ**-άνιο CH<sub>4</sub>. Από κει και πέρα όποιο στοιχείο πάρει τη θέση ενός από τα υδρογόνα, δίνει το όνομα του στο σιλάνιο. Για παράδειγμα, το ClSiH<sub>3</sub> (χλωρο-σιλάνιο) και Cl<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> (διχλωρο-σιλάνιο), στα οποία κάποια υδρογόνα έχουν αντικατασταθεί από άτομα Cl. Ωστόσο, το SiCl<sub>4</sub> δηλαδή το τετραχλωροσιλάνιο ονομάζεται και πυριτικό τετραχλωρίδιο (silicon tetrachloride). Τέλος η ένωση (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> Si ονομάζεται μεθυλοσιλάνιο.

Όταν ένα σιλάνιο αντιδρά με το νερό πραγματοποιείται αντίδραση υδρόλυσης [33]

$$Si-X + H_2O \implies Si-OH + HX$$
 (1)

Στη συνέχεια μέσω αντιδράσεως συμπύκνωσης των σιλανόλων (Si-OH) παράγονται τα σιλοξάνια [33]

$$Si-OH + HO-Si \implies Si-O-Si + H_2O$$
 (2)

Τα στοιχεία ή οι ενώσεις που μπορούν να λάβουν μέρος στις παραπάνω αντιδράσεις είναι τα Η, F, Cl, RO (όπου με R συμβολίζονται τα αλκύλια, συνεπώς λαμβάνουν μέρος και CH<sub>3</sub>O (μεθοξυ-), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O (αιθοξυ-) ομάδες).

Ονομασίες μερικών διαδεδομένων αλκοξυσιλανίων είναι:

- $Si(OCH_3)_4$  τετραμεθοξυσιλάνιο ή (TMOS)
- $Si(OCH_2CH_3)_4$  τετρααιθοξυσιλάνιο ή (TEOS)
- CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> μεθυλτριμεθοξυσιλάνιο ή (MTMOS)
- $CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$  μεθυλτριαιθοξυσιλάνιο ή (MTEOS)

#### 1.2.5 Διαδικασία πολυμερισμού των αλκοξυσιλανίων

Η εφαρμογή των αλκοξυσιλανίων με σκοπό τη στερέωση διαβρωμένων λίθων βασίζεται στη μετατροπή του αρχικού υλικού (σε υγρή μορφή) σε ένα στερεό στο εσωτερικό της πέτρας μέσω αλληλεπίδρασής του με νερό ή υδρατμούς [34]. Όταν το αλκοξυσιλάνιο εφαρμοστεί στην πέτρα ως μονομερές μόριο, μέσω υδρόλυσης, πολυμερίζεται. Η υδρόλυση πραγματοποιείται μεταξύ ενός αλκοξυσιλανίου με το νερό ή με ομάδες υδροξυλίου (-O-H) στην επιφάνεια ενός κόκκου. Πολλοί τύποι λίθων, τούβλων αλλά και αργίλων έχουν στην επιφάνειά τους ομάδες υδροξυλίου, οι οποίες είναι σε θέση να αντιδράσουν με τις αλκόξυ ομάδες (-O-R) των αλκοξυσιλανίων Η αντίδραση υδρόλυσης έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενός σιλανίου και μίας αλκοόλης ως υποπροϊόν η οποία εξατμίζεται πολύ γρήγορα. Κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, αυτό τα μερικώς υδρολυμένα μόρια μπορούν να υποβληθούν είτε σε περαιτέρω υδρόλυση είτε σε συμπύκνωση.

Δύο μόρια σιλανίου, προϊόντα των αντιδράσεων υδρόλυσης, μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους (συμπύκνωση), δημιουργώντας ένα διμερές μόριο. Το μόριο αυτό συνοδεύεται και από παραγωγή ύδατος. Με συνεχείς υδρολύσεις και συμπυκνώσεις, τα διμερή μόρια μετατρέπονται σε τριμερή, τετραμερή κ.ο.κ. με τελικό αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός πολυμερούς. Το πολυμερές που προέκυψε αποτελείται από ένα δίκτυο δεσμών -Si-O-Si, και το οποίο καλείται σιλοξάνιο. Οι δεσμοί πυριτίου-οξυγόνουπυριτίου είναι αυτοί που προσδίδουν σταθερότητα και ενισχύουν την δομή της πέτρας [35, 36].

Το αλκοξυσιλάνιο στην αρχική του μορφή είναι υγρό, μέσω όμως της υδρόλυσης και των αντιδράσεων στερέωσης, η υγρή του μορφή μετατρέπεται σε ένα υαλώδες στερεό. Το πολυμερές που σχηματίζεται είναι ένα *sol-gel (λύμα-πήκτωμα)*. Το *sol-gel* με την πάροδο του χρόνου συρρικνώνεται (εξαιτίας της εξάτμισης του διαλύτη) και γίνεται πιο σκληρό. Ενώ η συρρίκνωση συνεχίζεται, μετατρέπεται σε ένα εύθραυστο γυαλί, το οποίο θρυμματίζεται σε μικρά υαλώδη κομμάτια ή σε λεπτόκοκκη σκόνη [37-39].

Εάν μια αλκόξυ ομάδα αντιδράσει με ένα υδροξύλιο προερχόμενο από την επιφάνεια ενός κόκκου υλικού, τότε θα προκύψει μοριακός δεσμός μεταξύ αυτών των δύο ομάδων. Το ένα άκρο της αλυσίδας σιλανίων θα ενωθεί με την επιφάνεια ενός κόκκου, ενώ το άλλο άκρο της αλυσίδας θα ενωθεί με γειτονικό κόκκο. Εάν η υδρόλυση πραγματοποιηθεί μεταξύ σιλανίων και μορίων νερού, θα προκύψει ένα πολυμερές το οποίο θα εισχωρήσει στους πόρους της πέτρας, γεμίζοντάς τους.

#### 1.2.6 Προϋποθέσεις για το σχηματισμό πηκτώματος

Η αντίδραση μετατροπής ενός μονομερούς αλκοξυσιλανίου σε πολυμερές δεν γίνεται αυθόρμητα, αλλά απαιτούνται ορισμένες προϋποθέσεις.

<u>Η παρουσία του νερού</u>: ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που συμμετέχουν στην υδρόλυση των αλκοξυσιλανίων, αφού παρουσία νερού ξεκινά η διαδικασία του πολυμερισμού. Θα πρέπει να υπάρχει ικανοποιητική ποσότητα νερού στο αρχικό διάλυμα των σιλανίων για να μπορέσει να μετατραπεί σε πήκτωμα. Υδρόλυση δεν μπορεί να επιτευχθεί πλήρως παρουσία μόνο της ατμοσφαιρικής υγρασίας, αλλά ούτε να στηριχτεί στην υγροσκοπικότητα του υλικού [40, 41]. Ύστερα από μελέτες των S.Z.Lewin και G.E. Wheeler, η μοριακή αναλογία σιλανίων:νερού 1:2 θεωρείται ικανοποιητική για τον σχηματισμό πηκτώματος. Οι ίδιοι ανέφεραν επίσης, ότι αναμιγνύοντας μίγμα διαλυτών με τα σιλάνια παράγονται προϊόντα διαφορετικών αντιδράσεων. Για παράδειγμα, το τετραεθοζυσιλάνιο προστιθέμενο σε διάλυμα νερού-αλκοόλης δίνει πιο προβλέψιμα αποτελέσματα από την ανάμιξη αλκοολικού διαλύματος σιλανιών με νερό [42].

<u>Παρουσία διαλυτών:</u> η διαλυτότητα των αλκοξυσιλανίων στο νερό είναι πολύ μικρή, παρ' όλα αυτά η παρουσία του νερού είναι απαραίτητη για να ξεκινήσει η διαδικασία του πολυμερισμού. Ωστόσο, συχνά χρησιμοποιείται αιθυλική αλκοόλη ως διαλύτης, με σκοπό την καλύτερη ομογενοποίηση του μίγματος αλκοξυσιλανίου και νερού [43]. Η μεθανόλη και η 2αιθοξυ-αιθανόλη (cellosolve) αποτελούν δύο τυπικά παραδείγματα διαλυτών που χρησιμοποιούνται με μίγματα μέθυλ(τριαλκοξυ)σιλάνια (MTEOS,MTMOS):νερού [44]. Διαλύτες προστίθενται συχνά στα αλκοξυσιλάνια με σκοπό να μειώσουν το ιξώδες τους [45]. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται μεγαλύτερο βάθος διείσδυσης στην πέτρα.

<u>Παρουσία καταλυτών:</u> Οι καταλύτες χρησιμοποιούνται για να επιταχυνθεί η διαδικασία της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης, ούτως ώστε να παρακάμπτεται η εξάτμιση των μονομερών πριν τον πολυμερισμό. Απουσία καταλυτών, ο πολυμερισμός γίνεται πολύ αργά. Οξέα (κυρίως υδροχλωρικό και φωσφορικό οξύ), αλκάλια και μεταλλικά άλατα χρησιμοποιούνται σαν καταλύτες. Η επιλογή των διαλυτών και των καταλυτών είναι σημαντική. Σε χαμηλές τιμές pH (δηλαδή σε όξινες συνθήκες), η υδρόλυση γίνεται αργά και το διοξείδιο του

πυριτίου τείνει να σχηματίζει γραμμικά μόρια τα οποία είθισται να διασταυρώνονται μεταξύ τους όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1.

#### Υδρόλυση με όξινο καταλύτη:



#### Συμπύκνωση υπό όξινες συνθήκες:



Αυτές οι μοριακές αλυσίδες μπερδεύονται μεταξύ τους και σχηματίζουν επιπλέον διακλαδώσεις, οδηγώντας σε ζελατινοποίηση [46]. Κάτω από βασικές συνθήκες, η υδρόλυση γίνεται πιο γρήγορα. Παράλληλα σχηματίζονται περισσότερες διακλαδώσεις οι οποίες όμως δεν διεισδύουν η μία στην άλλη πριν την ξήρανση του gel. Γι' αυτό το λόγο συμπεριφέρονται σαν ξεχωριστά είδη. Η ζελατινοποίηση λαμβάνει χώρα κατά την διακλάδωση των συμπλεγμάτων αυτών (Σχήμα 1.2).

#### Υδρόλυση με βασικό καταλύτη:



#### Συμπύκνωση υπό βασικές συνθήκες:

HO 
$$\operatorname{Si}(OR)_3 + \operatorname{OH} \xrightarrow{\text{fast}} O \operatorname{Si}(OR)_3 + \operatorname{H}_2O$$
 (5)  
HO  $\operatorname{Si}(OR)_3 + \operatorname{O} \operatorname{Si}(OR)_3 \xrightarrow{\text{slow}} RO \operatorname{Si}(OR)_2 \xrightarrow{} O \operatorname{OH} (RO)_2Si \xrightarrow{} OR + OH$  (6)

Με το πέρασμα του χρόνου τα κολλοειδή σωματίδια και τα συμπυκνωμένα οξείδια του πυριτίου συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο δίκτυο. Κατά την ζελατινοποίηση το ιξώδες αυξάνεται ισχυρά, έχοντας σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός στερεού με το Σχήμα του δοχείου που το περιέχει. Μετά την sol-gel μετάβαση, ο διαλύτης απομακρύνεται από τους πόρους του υλικού. Υπάρχουν δύο τρόποι απομάκρυνσης του διαλύτη. Με τον συνήθη τρόπο, αυτόν της φυσικής εξάτμισης, δημιουργούνται τα xerogels. Εάν όμως ο διαλύτης αφαιρεθεί μέσω υπερκρίσιμης κένωσης, τότε έχουμε τη δημιουργία aerogels [46].



Σχήμα 1.1: Απεικόνηση ζελατινοποίησης κάτω από όξινες συνθήκες.



Σχήμα 1.2: Απεικόνιση ζελατινοποίησης κάτω από βασικές συνθήκες.

Επιλέγοντας ένα διαλύτη και ένα καταλύτη με σκοπό την αύξηση της ταχύτητας του πολυμερισμού, θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στο να μην αντιδρούν με το υπόστρωμα, αφήνοντας ευδιάλυτα παραπροϊόντα, τα οποία μπορούν να προκαλέσουν περαιτέρω διάβρωση.

# 1.2.7 Κριτήρια που καθιστούν ικανά τα αλκοξυσιλάνια για τη συντήρηση της πέτρας.

Για την αποτελεσματική συντήρηση της πέτρας με τη χρήση αλκοξυσιλανίων προϋποτίθεται προσεκτική επιλογή του κατάλληλου αλκοξυσιλανίου καθώς και σωστός τρόπος εφαρμογής του πάνω στην επιφάνεια.

Υπάρχουν κάποιες βασικές προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούνται από όλα τα υλικά ανεξάρτητα από τις τυχόν απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής. Για την θέσπιση των προϋποθέσεων αυτών απαιτήθηκαν χρόνια μελετών και πληθώρα εφαρμογών με σκοπό να καταστίσουν πιο εύκολη την επιλογή του κατάλληλου αλκοξυσιλανίου από τον συντηρητή. Τα ακόλουθα κριτήρια έχουν θεσπιστεί από ένα μεγάλο αριθμό ερευνητών και μελετητών για μια αποτελεσματική συντήρηση:

<u>Βαθμός διατήρησης / αποκατάστασης</u>: πρωταρχικός σκοπός είναι να αποκατασταθούν τόσο η φυσική ακεραιότητα όσο και οι μηχανικές ιδιότητες της πέτρας σε ένα αποδεκτό επίπεδο κυρίως με την αποκατάσταση των δεσμών μεταξύ γειτονικών κόκκων. Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται με την εναπόθεση του αλκοξυσιλανίου, το οποίο θα μεσολαβήσει για τη δημιουργία νέων, ισχυρών δεσμών στους πόρους της πέτρας [47].

<u>Αντοχή της επιφάνειας του υλικού μετά την συντήρηση:</u> η αντοχή της πέτρας μετά την συντήρηση θα πρέπει να είναι τουλάχιστον ίδια με αυτήν που είχε η πέτρα πριν από την εφαρμογή του υλικού. Το αλκοξυσιλάνιο που θα χρησιμοποιηθεί θα πρέπει να αποτελεί ένα προστατευτικό στρώμα απέναντι στους ατμοσφαιρικούς ρύπους, τη σκόνη και τους διάφορους βιολογικούς παράγοντες, τουλάχιστον για κάποιο χρονικό διάστημα.

<u>Βάθος διείσδυσης</u>: τα αλκοξυσιλάνια που θα χρησιμοποιηθούν πρέπει να έχουν τη δυνατότητα να διεισδύουν εύκολα και βαθιά μέσα στην πέτρα. Πολλοί ερευνητές έχουν προτείνει ότι το υλικό θα πρέπει να διεισδύσει σε τέτοιο βάθος ώστε όλα τα φθαρμένα στρώματα της πέτρας να είναι στερεοποιημένα και να συνάπτονται στον μη αποσαθρωμένο πυρήνα της.

Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν το βάθος διείσδυσης του στερεωτικού, οι οποίοι κατά κύριο λόγο σχετίζονται με την μορφολογία της πέτρας. Ο C. Price, έχει προτείνει το βάθος της διείσδυσης να είναι τουλάχιστον 25 mm [48, 49]. Ιδανικά, τα αλκοξυσιλάνια θα πρέπει να διεισδύουν ομοιόμορφα στους πόρους της πέτρας και να μην συσσωρεύονται στην επιφάνεια σχηματίζοντας ένα στρώμα πάνω σε αυτή, το οποίο θα επηρεάζει την επιφανειακή τάση, το ιξώδες, την τάση εξάτμισης αλλά και τη θερμοκρασία της πέτρας [50-52]. Το πορώδες και το ποσοστό υγρασίας ανήκουν στις πιο σημαντικές ιδιότητες της πέτρας που καθορίζουν τη διείσδυση του στερεωτικού. Σπουδαίας σημασίας ιδιότητες για την επίτευξη μεγαλύτερου βάθους, είναι το χαμηλό ιξώδες καθώς και η υψηλή επιφανειακή τάση του στερεωτικού.

<u>Ποροσιμότητα:</u> το αλκοξυσιλάνιο δεν πρέπει να επηρεάζει δυσμενώς την δομή των πόρων της πέτρας. Εάν για παράδειγμα προκαλέσει μείωση του μεγέθους των πόρων της μπορεί να την κάνει πιο ευαίσθητη στον παγετό και στα άλατα αφού θα αυξηθεί το ποσοστό των μικρών πόρων [53].

Διαπερατότητα υδρατμών: το αλκοξυσιλάνιο πρέπει να επιτρέπει τη μεταφορά υδρατμών στην πέτρα από και προς το περιβάλλον, ούτως ώστε να αποφεύγεται η συσσώρευση της υγρασίας και των αλάτων στο εσωτερικό της. Ως εκ τούτου, η πλήρης κάλυψη των πόρων με οργανικό υδρόφοβο στερεωτικό, δεν συνιστάται [54].

Συμβατότητα του αλκοξυσιλανίου με την πέτρα: συνιστάται η χρήση στερεωτικού με συντελεστή θερμικής διαστολής παρόμοιο με αυτόν της πέτρας [55,56]. Επίσης θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην πιθανότητα ανάπτυξης κρυστάλλων από κάποιο σιλοξάνιο το οποίο έχει εισχωρήσει στην πέτρα. Κάτι τέτοιο θα είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία εκφυλιστικών τάσεων οι οποίες θα μπορούσαν να ρηγματώσουν την πέτρα.

<u>Εμφάνιση:</u> επιθυμητό είναι μετά την εφαρμογή του αλκοξυσιλανίου να παρατηρείται ελάχιστη μεταβολή στην υφή, το χρώμα και την ανακλαστικότητα της πέτρας ως προς τις υπεριώδεις ακτινοβολίες κατά την έκθεσή της στο περιβάλλον.

Εύκολη εφαρμογή: η εφαρμογή του αλκοξυσιλανίου θα πρέπει να παρέχει ασφάλεια στον συντηρητή. Αν πρόκειται για υλικό τοξικό, πτητικό, εύφλεκτο, κ.λπ., θα πρέπει να ληφθούν κατάλληλες προφυλάξεις οι οποίες θα περιλαμβάνουν τη χρήση προστατευτικών ενδυμάτων, προστατευτικών γυαλιών και αναπνευστικές μάσκες.

Ωστόσο, προς το παρόν, δεν υπάρχει ένα προϊόν που να πληροί όλες τις προϋποθέσεις για την συντήρηση της πέτρας, εξαιτίας του γεγονότος ότι ορισμένες από αυτές είναι αντιφατικές.

# 1.3 Τροποποιημένα σωματιδιακά στερεωτικά (Particle modified consolidants)

Η αποτελεσματικότητα των αλκοξυσιλανίων ως στερεωτικά για τη συντήρηση διαβρωμένων δομικών υλικών εξαρτάται από τις ιδιότητες του κολλοειδούς διαλύματος και μεταγενέστερα του πηκτώματος. Η ροή (δηλαδή το ιξώδες) και η επιφανειακή τάση του πηκτώματος επηρεάζουν άμεσα το βάθος διείσδυσής του στο εσωτερικό της πέτρας, ενώ οι φυσικές του ιδιότητες καθορίζουν την αύξηση της αντοχής και την ποιότητα της συντήρησης με την πάροδο του χρόνου. Προσφάτως, η χρήση αιθυλο-πυριτικών στερεωτικών παρά τις εξαιρετικές φυσικές ιδιότητες που παρουσίασαν στην κολλοειδή φάση, στην φάση του πηκτώματος, οι ιδιότητές του συγκριτικά με αυτές της πέτρας παρουσίαζαν μεγάλη απόκλιση. Για παράδειγμα οι τιμές των συντελεστών θερμικής διαστολής και του πορώδους ήταν τελείως διαφορετικές. Επιπλέον, το πήκτωμα επηρεάζεται από τις ρωγμές οι οποίες δημιουργούνται κατά την εξάτμιση του διαλύτη λόγω διαφοράς της πίεσης σε πόρους του πηκτώματος με άλλη διατομή, με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η αύξηση της αντοχής [57-59]. Στοχεύοντας στην βελτιστοποίηση των φυσικών ιδιοτήτων των πηκτωμάτων, η έρευνα στράφηκε στη σύνθεση τροποποιημένων σωματιδιακά στερεωτικών (PMCs), τα οποία δεν είναι τίποτε άλλο από κολλοειδή διασπορά οξειδίων σε πυριτική μήτρα. Αυτά τα καινοτόμα τροποποιημένα στερεωτικά, έχουν την ικανότητα να μειώνουν την συρρίκνωση του πηκτώματος, κατά την διάρκεια της ξήρανσης [60, 61]. Ο παράγοντας-κλειδί πάνω στον οποίο βασίστηκε η βελτιστοποίηση των PMCs ήταν η μείωση της ταχύτητας εξάτμισης του διαλύτη και η δημιουργία ομοιόμορφων πόρων στο πήκτωμα [62]. Οι ιδιότητες των PMC μπορούν να προσαρμοστούν ανάλογα με τις απαιτήσεις, χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα μόρια ως υλικά πλήρωσης. Πιο συγκεκριμένα, ανάλογα με το είδος των ιδιοτήτων (για παράδειγμα ιδιότητες σχετικές με την ακαμψία, το πορώδες, τον συντελεστή θερμικής διαστολής ή το χρώμα) επιλέγονται και η κατάλληλη κολλοειδής διασπορά οξειδίων. Προσθήκη σωματιδίων αλούμινας (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), τιτανίας (TiO<sub>2</sub>) και πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) παρέχουν στο στερεωτικό ένα ευρύ φάσμα βελτιωμένων φυσικών ιδιοτήτων (όπως πυκνότητα, δείκτη διάθλασης, συντελεστή θερμικής διαστολής και μέτρο ελαστικότητας), το οποίο επηρεάζει θετικά την ποιότητα της στερέωσης.

#### 1.4 Οξαλικό ασβέστιο

Η εμφάνιση του οξαλικού ασβεστίου στην φύση είναι ευρέως διαδεδομένη. Απαντάται σε τρεις ένυδρες κρυσταλλικές μορφές: το τριένυδρο οξαλικό ασβέστιο (trihydrate calcium oxalate, COT), το διένυδρο οξαλικό ασβέστιο (dihydrate calcium oxalate, COD) και το μονοένυδρο οξαλικό ασβέστιο (monohydrate calcium oxalate, COM). Η πιο συνήθης εμφάνιση των δύο τελευταίων μορφών είναι στο ουροποιητικό σύστημα όταν αυτό έχει προσβληθεί από ουρολιθίαση. Οι πέτρες που δημιουργούνται στα νεφρά, γνωστές ως *Kidney's stones*, δεν είναι τίποτε άλλο από συσσωμάτωση κρυστάλλων τριένυδρου και διένυδρου οξαλικού ασβεστίου [63-65]. Επίσης, το μονοένυδρο οξαλικό ασβέστιο απαντάται σε διάφορους μικροοργανισμούς (κυρίως στις λειχήνες), στα ζώα, εξωκυτταρικά, στα μανιτάρια, τους βράχους [66,67], έδαφος αλλά και στα φυτά, ενδοκυτταρικά [68].

# 1.4.1 Χαρακτηριστικά και ιδιότητες των τριών ένυδρων μορφών του οξαλικού ασβεστίου

Όπως προαναφέρθηκε οι ένυδρες μορφές του οξαλικού ασβεστίου είναι τρεις. Το μονοένυδρο οξαλικό ασβέστιο που ονομάζεται βεβελίτης (whewellite), θεωρείται η πιο θερμοδυναμικά σταθερή μορφή και παρουσιάζει την μικρότερη διαλυτότητα, το διένυδρο οξαλικό ασβέστιο που ονομάζεται βεντελίτης (weddellite), το οποίο μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται «whewellitization» [66] μετασχηματίζεται σε βεβελίτη και τέλος το τριένυδρο οξαλικό ασβέστιο που ονομάζεται καοξίτης (caoxite), το οποίο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη διαλυτότητα και απαντάται μόνο σε περιοχές θερμοκρασιών πολύ χαμηλές.

#### 1.4.1.1 Μονοένυδρο οξαλικό ασβέστιο, (COM)

Το όνομά του προήλθε από τον άνθρωπο που το ανακάλυψε, τον άγγλο φυσιογνώστη και φιλόσοφο Honors William H. Whewell (1794–1866). Αποτελεί το κύριο συστατικό των ουρολίθων. Εκτός από την φυσικό του σχηματισμό πάνω σε ασβεστιτικές επιφάνειες, συναντάται σπανιότερα σε χαμηλές θερμοκρασίες στις φλέβες υδροθερμικών μεταλλευμάτων αλάτων θειικού ασβεστίου αλλά και σε ορισμένα κοιτάσματα ουρανίου.[69-71]. Επίσης; συντίθεται εύκολα και εργαστηριακά με την αντίδραση κάποιου οξαλικού άλατος με ένα άλας ασβεστίου [72]. Οι φυσικές του ιδιότητες παρατίθενται στον Πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 1.1), ενώ η επί τοις εκατό σύστασή του δίνεται στον Πίνακα 1.2.

Μοριακός τύπος	Συντακτικός τύπος	Μοριακό βάρος (σε g/mol)	Χρώμα	Πυκνότητα (σε g/cm <sup>3</sup> )	Σημείο τήξης (σε °C)	Διαλυτότητα στο H <sub>2</sub> O (σε g/100 ml στους (20°C)
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0=C-0 0=C-0 Ca H <sub>2</sub> 0	146,112	άχρωμο υποκίτρινο απαλό καφέ	2,2	200	0,00067

Πίνακας 1.1: Φυσικές ιδιότητες του μονοένυδρου οξαλικού ασβεστίου

Από τα στοιχεία του Πίνακα 1.1, επιβεβαιώνεται η σταθερότητά του από την χαμηλή τιμή της διαλυτότητάς του, καθώς και από το γεγονός ότι αποσυντίθεται σε θερμοκρασίες πολύ υψηλές (200 °C).

Πίνακας 1.2: Σύσταση του μονοένυδρου οξαλικού ασβεστίου (% w/w)

Ιόντα/Ενώσεις	% Σύσταση
ασβέστιο	27,39
οξαλικά	60,27
νερό	12,33

Το σχήμα και το μέγεθος των κρύσταλλων του καθορίζεται από τις εκάστοτε συνθήκες κάτω από τις οποίες αναπτύσσονται. Οι συνθήκες αυτές έχουν να κάνουν με το pH, την ιοντική ισχύ και τη θερμοκρασία [73,74]. Οι συνήθεις σχηματιζόμενοι κρύσταλλοι είναι είτε μονοκλινείς πρισματικοί, είτε εξαγωνικοί (Σχήμα 1.3). Το μέγεθός του κυμαίνεται από 3-8 μm [75-77], ενώ η ειδική τους επιφάνεια καλύπτει μία περιοχή από 2 έως 10 m<sup>2</sup>/g [75,76].



Σχήμα 1.3: Μορφολογία κρυστάλλων μονοένυδρου οξαλικού ασβεστίου

# 1.4.1.2 Διένυδρο οξαλικό ασβέστιο, (COD)

Το διένυδρο οξαλικό ασβέστιο (βεντελίτης, weddellite) πήρε το όνομά του από την περιοχή στην οποία πρωτοεμφανίστηκε, στην θάλασσα Weddell στην Ανταρκτική [78]. Εκτός από συστατικό των λίθων του ουροποιητικού, απαντάται και στο βυθό λιμνών πλούσιων σε συγκεντρώσεις ασβεστίου, σε ιζήματα τύρφης, αλλά μπορεί επίσης να σχηματιστεί από την αντίδραση ασβεστίτη με το οξαλικό ασβέστιο παραγόμενο από λειχήνες. Ο σχηματισμός του ευνοείται σε υψηλές τιμές pH. Ο χρόνος επαγωγής για τον μετασχηματισμό του σε μονοένυδρο οξαλικό ασβέστιο (σε διάλυμα NaCl 0,15 M στους 37 °C) είναι μεταξύ 5 και 10 ωρών [77]. Οι φυσικές του ιδιότητες παρατίθενται στον Πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 1.3), ενώ η επί τοις εκατό σύστασή του δίνεται στον Πίνακα 1.4.

Μοριακός τύπος	Στερεοχημικός τύπος	Μοριακό βάρος (σε g/mol)	Πυκνότητ α (σε g/cm <sup>3</sup> )	Χρώμα	Διαλυτότητα στο H <sub>2</sub> O σε M (στους 37 °C)
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$HC \longrightarrow Ca 2H_2O$ $HC \longrightarrow O$	164,1	2,02	άχρωμο κίτρινο λευκό καφέ	8,82·10 <sup>-5</sup>

Πίνακας 1.3: Φυσικές ιδιότητες του διένυδρου οξαλικού ασβεστίου

Πίνακας 1.4: Σύσταση του διένυδρου οξαλικού ασβεστίου (% w/w)

Ιόντα/Ενώσεις	% Σύσταση
οξείδιο του ασβεστίου	34,17
οξαλικά	43,88
νερό	21,95

Όσο αφορά το Σχήμα των κρυστάλλων του διένυδρου οξαλικού ασβεστίου (Σχήμα 1.4) πρόκειται για τετράγωνα (άχρωμα) των οποίων οι γωνίες συνδέονται με τη διατομή των γραμμών Το μέγεθος των κρυστάλλων ποικίλλει από αρκετά μεγάλο (περίπου 3 μm) έως πολύ μικρό (0,5 μm), ενώ η ειδική του επιφάνεια κυμαίνεται από 10 έως 20 m<sup>2</sup>/g.



Σχήμα 1.4: Μορφολογία κρυστάλλων διένυδρου οξαλικού ασβεστίου

#### 1.4.1.3 Τριένυδρο οξαλικό ασβέστιο, (COT)

Σχετικά πρόσφατα, την περίοδο 1962-1975, οι Walter-Levy και Laniepce συμφώνησαν με τον Gardner, για την ύπαρξη μίας ακόμη ένυδρης μορφής οξαλικού ασβεστίου στο τρικλινές σύστημα. Η μορφή αυτή χαρακτηρίζεται από τρία ή 2,5 < X < 3,0) κρυσταλλογραφικά μη-ισοδύναμα μόρια H<sub>2</sub>O. Εν αντιθέσει με τον βεβελίτη και τον βεντελίτη, το τριένυδρο οξαλικό ασβέστιο δεν αποτελεί ούτε σημαντικό συστατικό των ανθρώπινων ουρολιθιάσεων, ούτε συστατικό των ιζημάτων ή του μεταβολισμού των φυτών. Υπάρχουν στοιχεία που το τοποθετούν ως πρόδρομη ένωση του βεβελίτη και του βεντελίτη [79]. Οσο αφορά τις φυσικές του ιδιότητες τα στοιχεία είναι λίγα. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1.5, η διαλυτότητά του στο νερό (στους 37 °C) είναι 1,15·10<sup>-4</sup> M, δηλαδή παρουσιάζει την μεγαλύτερη διαλυτότητα από τις τρεις ένυδρες μορφές του οξαλικού ασβεστίου, καθώς και την μικρότερη πυκνότητα (1,85 g/cm<sup>3</sup>).

Πίνακας 1.5:	Φυσικές ιδιότη	πες του τριένυδρου	οξαλικού ασβεστίου
		1.22.22.20.20.000.000	

Μοριακός τύπος	Στερεοχημικός τύπος	Μοριακό βάρος (σε g/mol)	Πυκνότητα (σε g/cm³)	Χρώμα	Διαλυτότητα στο H2O σε M (στους 37 °C)
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0=C-0 0=C-0 Ca 3H <sub>2</sub> 0	182,14	1,85	άχρωμο	1,15.10-4

Σε αντίθεση με το μονοένυδρο οξαλικό ασβέστιο του οποίου η αναλογία οξειδίου του ασβεστίου:οξαλικών είναι σχεδόν 1:5, το τριένυδρο οξαλικό ασβέστιο περιέχει περίπου το ίδιο ποσοστό οξειδίου του ασβεστίου και οξαλικών.

Πίνακας 1.4: Σύσταση του διένυδρου οξαλικού ασβεστίου σε ποσοστό (% w/w)%

Ιόντα/Ενώσεις	% Σύσταση
οξείδιο του ασβεστίου	30,79
οξαλικά	39,54
νερό	29,67

Το COT κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα σε μεγάλα άμορφα συσσωματώματα μικρής ειδικής επιφάνειας 0,1 με 2 m<sup>2</sup>/g [77]. Σε αρκετές περιπτώσεις οι κρύσταλλοί του έχουν μέγεθος διπλάσιο ή και τριπλάσιο του μεγέθους ενός τυπικού κρυστάλλου μονοένυδρου οξαλικού ασβεστίου [77].



Σχήμα 1.5: Μορφολογία κρυστάλλων τριένυδρου οξαλικού ασβεστίου

#### 1.4 Πατίνα

Πέρα από την σημαντική παρουσία του οξαλικού ασβεστίου στο φυτικό και στο ζωικό βασίλειο, σπουδαίο ρόλο παίζει και ως προστατευτικό υλικό στις εξωτερικές επιφάνειες μνημείων, ναών, σε φυσικά σχηματισμένους βράχους αλλά και ως συστατικό στα κονιάματα.

Η διένυδρη και μονοένυδρη μορφή του σχηματίζουν ένα λεπτό προστατευτικό στρώμα στην επιφάνεια του υλικού, που καλείται «πατίνα». Ο σχηματισμός της πατίνας, είναι αποτέλεσμα κυρίως χρόνιων φυσικών διεργασιών αλλά και ανθρώπινων επεμβάσεων όπως διαπιστώθηκε μετά από μελέτες.

Η πατίνα γνωστή και ως 'scialbatura', όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως δεν βρίσκεται μόνο σε ασβεστιτικούς λίθους και σε κονιάματα αλλά και σαν φυσική εναπόθεση ασβεστολίθων και μαρμάρων. [80]. Η μελέτη της φυσικά διαμορφωμένης πατίνας έχει οδηγήσει στην έρευνα σχετικά με την ελεγχόμενη χρήση της ως προστατευτικό για τις αρχιτεκτονικές επιφάνειες.

Η πατίνα, αποτελείται κυρίως από οξαλικό ασβέστιο δύο μορφών: το μονοένυδρο οξαλικό ασβέστιο (whewellite) και το διένυδρο οξαλικό ασβέστιο (weddelite). Το καθαρό οξαλικό ασβέστιο είναι άχρωμο, η παρουσία όμως λειχήνων, ανόργανων τμημάτων χαλαζία, άστριων και άλλων μεταλλευμάτων, δίνουν στην πατίνα μια κίτρινη-καφέ απόχρωση. Ο φυσικός σχηματισμός του οξαλικού ασβεστίου, του παρέχει τη δυνατότητα να εισχωρεί βαθειά στο εσωτερικό της πέτρας και κατά μήκος μικρών ρωγμών. Το πάχος της πατίνας συνήθως είναι λιγότερο από 100 μm, αλλά διαφέρει από σημείο σε σημείο ακόμα και σε απόσταση μερικών μόνο χιλιοστών.

Αυτό που κάνει την πατίνα να δρα προστατευτικά σε μία επιφάνεια είναι η διαλυτότητά της. Η διαλυτότητα του ανθρακικού ασβεστίου σε pH=7 είναι σαφώς μεγαλύτερη από αυτή του οξαλικού ασβεστίου. Με τη μείωση του pH (κατά 2 μονάδες), η διαλυτότητα του ανθρακικού ασβεστίου αυξάνεται, ενώ με περαιτέρω μείωση του pH, η αποσύνθεσή του γίνεται πλέον μία διαδικασία μη αναστρέψιμη [81]. Σε μη ρυπασμένα περιβάλλοντα όπου το pH της βροχής είναι 5, ενώ του αραιού θειικού οξέος είναι <3, όπου το άλας του ανθρακικού ασβεστίου αναμένεται να διαλυθεί, το οξαλικό ασβέστιο παρουσιάζει ιδιαίτερη ανθεκτικότητα.

Η σύνθεση του οξαλικού ασβεστίου προκύπτει από την αντίδραση οξαλικού οξέως αντιδρά με ασβεστίτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό μίας λεπτής μεμβράνης οξαλικού ασβεστίου. Κύρια πηγή προέλευσης του οξαλικού οξέως αποτελούν κυρίως οι λειχήνες και σε μικρότερο βαθμό ορισμένοι μύκητες και βακτηρίδια. Οξαλικό οξύ μπορεί επίσης να παραχθεί μέσω του μετασχηματισμού των υδρογονανθράκων από τις βιομηχανικές περιοχές, κατά συνέπεια η δημιουργία πατίνας θα μπορούσε να αποτελεί προϊόν της ατμοσφαιρικής ρύπανσης [82]. Σχετικά με τη διαμόρφωση κρούστας οξαλικού ασβεστίου έχουν αναπτυχθεί διάφορες θεωρίες, μερικές από τις οποίες βασίζονται στη δραστηριότητα της λειχήνας και άλλων μικροοργανισμών, ενώ κάποιες άλλες στις ηλεκτρικές θύελλες ως πηγή οξαλικού ασβεστίου [82].

Η scialbatura (πατίνα) στη φυσική της μορφή αποτελεί το «δέρμα» μιας πέτρας με ανώμαλη επιφάνεια. Μπορεί να αφαιρεθεί με επεξεργασία, ενώ ο ανασχηματισμός της μπορεί να διαρκέσει ως και αιώνες. Από την αρχαιότητα κιόλας, γινόντουσαν σκόπιμα προσπάθειες σχηματισμού της πατίνας. Η Στήλη του Τραϊανού αποτελεί αντιπροσωπευτικό παράδειγμα σκόπιμου σχηματισμού πατίνας. Κατά μήκος ολόκληρης της επιφάνειάς της, ανιχνεύθηκε οξαλικό ασβέστιο, το οποίο μάλιστα ήταν ομοιόμορφα κατανεμημένο. Πατίνα βρέθηκε επίσης στις πέτρες, τα μάρμαρα και τις χάλκινες πόρτες της εκκλησίας του Sant Zeno στη Βερόνα. Η ύπαρξη πολυάριθμων στοιχείων που μαρτυρούν τη χρήση βουρτσών και άλλων εργαλείων με σκοπό τη δημιουργία ανομοιόμορφης επιφάνειας, καθώς και η απουσία λειχήνων και άλλων μικροοργανισμών, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για άλλη μια τεχνητή εφαρμογή πατίνας. Βασικός λόγος για την χρήση της πατίνας είναι η διατήρηση της επιφάνειας του μνημείου, σε εξαιρετική κατάσταση [83].

#### 1.5.1 Προέλευση πατίνας

Από το δεύτερο μισό του 20<sup>ου</sup> αιώνα, έχουν αναφερθεί ευρήματα πατίνας οξαλικού ασβεστίου κυρίως σε μαρμάρινα μνημεία και ασβεστόλιθους [83,84], άλλα σε άλλα υποστρώματα, όπως οι νωπογραφίες [85]. Ενδιαφέρον αποτελεί και η ανακάλυψη λεπτών στρωμάτων πατίνας σαν «επιδερμίδα», διαφορετικής σύστασης στον Παρθενώνα και στο Ερεχθείο της Ακρόπολης, το 2005 [86]. Παρ' όλο που η πατίνα είναι ευρέως διαδεδομένη και έχει αναλυθεί και περιγραφεί πολλές φορές, η προέλευσή της παραμένει το θέμα διαμάχης. Μέχρι στιγμής, τρεις είναι οι κύριες υποθέσεις που έχουν επικρατήσει.

Η πρώτη εξ' αυτών υποστηρίζει ότι η πατίνα σχηματίζει ένα ομοιογενές και εκτεταμένο λεπτό στρώμα, συχνά χρωματιστό (σε αποχρώσεις του κίτρινου, του καφέ, του ροζ ή του κόκκινου) πάνω σε ένα πλήθος υποστρωμάτων ανθρακικά και μη, μπρούτζινα, γυάλινα, σε χρωματογραφίες αλλά και σε ξύλινες επιφάνειες. Σύμφωνα με τη δεύτερη, η πατίνα προέρχεται από υπολείμματα προγενέστερων διαδικασιών συντήρησης ασβεστιτικών ή γυάλινων επιφανειών ή ενδεχομένως, αποτελεί αποτέλεσμα ενός χημικού μετασχηματισμού αυτών των υπολειμμάτων. Σε αυτήν την περίπτωση, η πατίνα θεωρείται ότι συνδέεται είτε άμεσα είτε έμμεσα με τη συντήρηση των μνημείων. Τέλος, η τρίτη υπόθεση που καλλιεργήθηκε τον τελευταίο αιώνα, υποστηρίζει την φυσική της πατίνας, δηλαδή ότι πρόκειται για αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μαρμάρινων επιφανειών ή ασβεστόλιθων με την ατμόσφαιρα, την υδρόσφαιρα και τη βιόσφαιρα.

Το πιο σύνηθες συστατικό της πατίνα, όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο είναι το οξαλικό ασβέστιο. Έχουν όμως βρεθεί και πατίνες που περιέχουν οξείδια του σιδήρου (ώχρες), γύψο (προκαλούμενο από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους), χαλαζία και άστριους (σωματίδια των οποίων έχουν μεταφερθεί μέσω του αέρα και έχουν επικαθίσει στις επιφάνειες) [87].

Και οι τρεις υποθέσεις υποστηρίχθηκαν από πολλούς μελετητές. Ο Hungerford Pollen το 1874 [88] εξέφρασε την υποστήριξή του ως προς την πρώτη υπόθεση. Την ίδια περίοδο, η δεύτερη έλαβε θετική κρίση από τους Franzini και Guidobaldi [89]. Λίγα χρόνια αργότερα, σε μια μελέτη που έγινε από τους Jenkins και Middleton [90], σε γλυπτά του Παρθενώνα αλλά το 1989 οι Κουζέλη κ.α. [91] διαπίστωσαν σε μελέτες από επιφανειακά στρώματα στον Παρθενώνα και σε άλλα αρχαία και ρωμαϊκά μνημεία της Αθήνας, την ύπαρξη οξαλικού ασβεστίου που οφείλεται σε προηγούμενες επεμβάσεις συντήρησης κατά την βυζαντινή επογή και επίσης κατά την περίοδο 1200-1380 μ.Χ.. Μελέτες πατίνων από τον Παρθενώνα χρώματος πορτοκαλο-καφέ (πάχους ~150 μm) [86], έδειξαν ότι περιέχεται ασβεστίτης, οξαλικά άλατα του ασβεστίου, μικρή ποσότητα θείου και σχεδόν σταθερές ποσότητες από Si, P και Fe. Ο φωσφόρος και σίδηρος ανήκουν στις ενώσεις υδροξυ-απατίτης και αιματίτης, αντίστοιχα. Στις πατίνες του Παρθενώνα, η κατανομή των Si, P και Fe από την μικροανάλυση υποδεικνύει μία προέλευση που αποδίδεται σε υπολείμματα ή μετασχηματισμό παλαιών επεμβάσεων που εμπεριείχαν αυτά τα στοιχεία. Οι πατίνες από το Ερεχθείο (πάχους ~100 μm), ομοιάζουν με επιγρίσματα και αποτελούνται από ασβεστίτη, χαλαζιακή άμμο, υδροξυ-απατίτη, οξαλικά άλατα του ασβεστίου και αιματίτη. Η EDXRF εξήρε την ύπαρξη μολύβδου, που σύμφωνα με την FTIR ανήκε στην ένωση κηρουσίτης, που είναι το βασικό συστατικό της Αττικής ώχρας από το Λαύριο. Οι πατίνες του Παρθενώνα και του Ερεχθείου, σε αντίθεση με τις μαύρες κρούστες, συνδέονται με πολύ καλά διατηρημένες επιφάνειες μαρμάρου και πρέπει να διατηρηθούν ανέπαφες κατά τις επεμβάσεις συντήρησης. Οι θεωρίες δημιουργίας της πατίνας από προηγούμενες επεμβάσεις συντήρησης ή και από επιδράσεις βιολογικών παραγόντων ακόμα αποτελούν αντικείμενο συζήτησης στην επιστημονική κοινότητα. Έχει μελετηθεί η χημική δράση των λειχήνων σε φυσικά υποστρώματα, καθώς και ο ρόλος του οξαλικού οξέος ως παράγοντα διάβρωσης [92]. Εκτός από το σχηματισμό των οξαλικών της πατίνας, μελετήθηκε και μία άλλη επίδραση των λειγήνων. Το οξαλικό οξύ που εκκρίνουν διαβρώνει τις επιφάνειες με αποτέλεσμα αυτές να παρουσιάζουν είτε μία κυψελοειδή μορφή είτε να εμφανίζουν κοιλώματα. Απαντώνται επιφάνειες με διάβρωση και επίδραση λειχήνων στις οποίες ανιχνεύονται οξαλικά, αλλά και επιφάνειες με οξαλικά χωρίς διάβρωση με απουσία λειχήνων. Σημαντικό ρόλο στην κατάσταση συντήρησης της επιφάνειας διαδραματίζει ο τρόπος σγηματισμού του οξαλικού ασβεστίου.

# 1.5.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της πατίνας

Στην παράγραφο αυτή θα παραθέτονται όλα τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της πατίνας. Όπως θα διαπιστωθεί παρακάτω, τα πλεονεκτήματα υπερτερούν έναντι των μειονεκτημάτων, προσδίδοντάς της έτσι σπουδαίο ρόλο. Η υδροφιλικότητα της πέτρας, παραμένει αμετάβλητη και μετά την επικάλυψη της επιφάνειά της με πατίνα. Αυτό αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα αφού δεν επηρεάζεται η συμπεριφορά της πέτρας. Δεν παρατηρούνται χρωματικές αλλαγές, κυρίως σε ασβεστόλιθους, αφού το χρώμα της πατίνας είναι παραπλήσιο με αυτό του λίθου. Με την επικάλυψη της επιφάνειας της πέτρας, με πατίνα, παρουσιάζονται μικρές αλλαγές στο πορώδες της πρώτης, οι οποίες όμως δεν επηρεάζουν καθόλου την κινητικότητα του νερού μέσα σε αυτή. Η πατίνα δρα ως ασπίδα προστασίας προς τα άλατα, εμποδίζοντάς τα να εισχωρήσουν στο εσωτερικό της πέτρας. Η παρουσία της πατίνας δεν δρα απαγορευτικά έναντι άλλων επεξεργασιών (αφαλάτωσης), αντιθέτως παρέχει αυτή τη δυνατότητα, δίνοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα. Όπως ειπώθηκε και παραπάνω η διαλυτότητα του οξαλικού ασβεστίου έναντι αυτής του

#### 1° Κεφάλαιο - Θεωρία

ανθρακικού ασβεστίου σε περιβάλλοντα ελαφρώς όξινα, είναι μικρή. Επομένως, η παρουσία πατίνας, μπορεί να δράσει προστατευτικά σε ακραίες συνθήκες (παραδείγματος χάριν σε περίπτωση όξινης βροχής). Επιπλέον, αξιοσημείωτη είναι η συνοχή της πατίνας με το μάρμαρο. Το οξαλικό ασβέστιο εισχωρεί βαθειά στο μάρμαρο ή τον ασβεστόλιθο είτε μέσω σταδιακής ανάμιξή τους με αυτά είτε μέσω μικρορωγμών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας μικτής ζώνης ασβεστίτη/ οξαλικών που δεν μπορεί να διαχωριστεί. Αυτή η ζώνη εισχωρεί στα στρώματα μαρμάρου, δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο ένα ενδιάμεσο στρώμα αποτελούμενο από κρυστάλλους οξαλικού ασβεστίου και μαρμάρου, γεγονός που εξηγεί τη μεγάλη συνεκτικότητα της πατίνας με το μάρμαρο ή τον ασβεστόλιθο.

#### **Βιβλιογραφία** 1<sup>ου</sup> κεφαλαίου

[1] <u>www.ysma.gr</u>

[2] <u>www.espa.gr</u>

[3] P. Maravelaki-Kalaitzaki, "Black crusts and patinas on Pentelic marble from the Parthenon and Erechtheum (Acropolis, Athens): characterization and origin, Analytica Chimica Acta, 532, 2005, pp. 187-198

[4] N. de la Rosa,-Fox, L. Esquivias, J. Zarzycki, J. Mater. Science Lett. 10, 1991, pp. 1237

**[5]** M. Boos, J. Grobe, G. Hilbert, J. Muller-Rochholz, Proceedings of the 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, 1996, pp. 1179

[6] J. Zarzycki, et al., J Mater Sci 17 (1982), pp. 3337

[7] M.R. Escalante, R. Flatt, G.W. Scherer, D. Tsiourva, and A. Moropoulou, "Particlemodified Consolidants", in Protection and Conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities, eds. E. Galán and F. Zezza (Balkema, Lisse, The Netherlands, 2002) pp. 425-429

[8] E. Aggelakopoulou, P. Charles, M.E. Acerra, A.I. Garcia, R.J. Flatt, and G.W. Scherer, "Rheology optimization of Particle Modified Consolidants", pp.15-20 in Materials Issues in Art & Archaeology VI, MRS Symposium Proc. Vol. 712, eds. P.B. Vandiver, M. Goodway, and J.L. Mass (Materials Res. Soc., Warrendale, PA, 2002

**[9]** Mosquera Diaz et al, Method of strengthening stone and other construction materials, US 2008/0209847 A1, Sept. 2, 2008

[10] New Nanomaterials for Consolidating Stone, Maria J. Mosquera, Desireé M. de los Santos, Antonio Montes, and Lucila Valdez-Castro, Langmuir, 2008, 24 (6), pp. 2772–2778

**[11]** Organic–Inorganic Hybrid Compounds Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane for Stone Conservation, Seunghwan Son, Jongok Won, Yong Soo Kang, Sa Dug Kim, Jin-young Do, Proc. Intern. Congress on Deterioration and Conservation of Stone, 2008, Torun, pp. 1055-1062

**[12]** E. Ciliberto, G.G. Condorelli, S. La Delfa and E. Viscuso, Nanoparticles of Sr(OH)<sub>2</sub>: synthesis in homogeneous phase at low temperature and application for cultural heritage artefacts, Applied Physics A: Materials Science & Processing, Volume 92, Number 1 / July, 2008, pp. 137-141

**[13]** M. Favaro, P. Tomasin, F. Ossola, P. A. Vigato, A novel approach to consolidation of historical limestone: the calcium alkoxides, Applied Organometallic Chemistry, Volume 22, Issue 12, Date: December 2008, pp. 698-704

**[14]** Lucia D'Arienzo, Paola Scarfato, Loredana Incarnato, New polymeric nanocomposites for improving the protective and consolidating efficiency of tuff stone, Journal of Cultural Heritage, Volume 9, Issue 3, July-September 2008, pp. 253-260

[15] Nanni, A., Dei, L., Ca(OH)2 Nanoparticles from W/O Microemulsions, Langmuir 19 (2003), pp. 933

[16] Ambrosi, M., Baglioni, P., Dei, L., Giorgi, R., Neto, C., Nanosized crystals of Ca(OH)<sub>2</sub>: properties and application, Langmuir 17 (2001), pp. 4251

**[17]** P.N. Manoudis, A. Tsakalof, I. Karapanagiotis, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou, "Fabrication of superhydrophobic surfaces for enhanced stone protection", Surface and Coatings Technology, Volume 203, Issues 10-11, 25 February 2009, pp. 1322-1328

[18] Θ. Ν. Σκουλικίδης, Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2000, σελ. 9-11, 16, 23-26, 183-188, 195, 215-217, 224-225, 227-265, 280-281

[19] Β.Ν. Λαμπρόπουλος, Διάβρωση και συντήρηση της πέτρας, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, σελ. 74-90

[20] S. Lewin, "The Conservation of Limestone Structures", U.S.Patent 3 (1971), 577, 244

**[21]** G. S. Wheeler, S. A. Fleming, and S. Ebersole, "Comparative strengthening effect of several consolidants on Wallace sandstone and Indiana limestone", 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone (1992), pp. 1033-1041

[22] R. N. Butlin, T. J. S. Yates, and W. Martin, "Comparison of traditional and modern treatments for conserving stone", Preprints of the International Colloquium on Methods of Evaluating Products for the Conservation of Porous Building Materials in Monuments, June 1995, pp. 79-27

**[23]** Kumar, R., and C. A. Price, "The influence of salts on the hydrolysis and condensation of methyltrimethoxysilane.", In La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo, ed. V. Fassina, H. Ott, and F. Zezza, (1994), pp.861-65.

[24] C. A. Grissom and N. R. Weiss, eds., "Alkoxysilanes in the Conservation of Art and Architecture: 1861-1981", Art and Archaeology Technical Abstracts 18, 1 (1981), pp. 150-151

[25] C. A. Grissom and N. R. Weiss, eds., "Alkoxysilanes in the Conservation of Art and Architecture: 1861-1981", Art and Archaeology Technical Abstracts 18, 1 (1981), pp. 155-156

[26] C. A. Grissom and N. R. Weiss, eds., "Alkoxysilanes in the Conservation of Art and Architecture: 1861-1981", Art and Archaeology Technical Abstracts 18, 1 (1981), pp. 156-157

[27] C. A. Grissom and N. R. Weiss, eds., "Alkoxysilanes in the Conservation of Art and Architecture: 1861-1981", Art and Archaeology Technical Abstracts 18, 1 (1981), pp. 157-162

**[28]** H. Weber, "Conservation and Restoration of Natural Stone in Europe", APT Bulletin XVn, 2 (1985), pp.15

[29] C. A. Grissom and N. R. Weiss, eds., "Alkoxysilanes in the Conservation of Art and Architecture: 1861-1981", pp. 162-163

[30] C. A. Grissom and N. R. Weiss, eds., "Alkoxysilanes in the Conservation of Art and Architecture: 1861-1981", pp. 166

[31] C. A. Grissom and N. R. Weiss, eds., "Alkoxysilanes in the Conservation of Art and Architecture: 1861-1981", pp. 165

[32] C. A. Grissom and N. R. Weiss, eds., "Alkoxysilanes in the Conservation of Art and Architecture: 1861-1981", pp. 171

**[33]** G. Wheeler, "Alkoxisilanes and the Consolidation of Stone", The Getty Conservation Institute, 2005, pp. 14

[34] S. Z. Lewin and G. E. Wheeler, "Alkoxysilane Chemistry and Stone Conservation", pp. 832

**[35]** G. E. Wheeler, "The Chemistry of Four Alkoxysilanes and Their Potential for Use as Stone Consolidants", Dissertation for Doctor of Philosophy Degree, New York University, 1987

[36] S. Z. Lewin, "The Current State of the Art in the Use of Synthetic Materials for Stone Conservation, Part 1. Inorganic and Metal-Organic Compounds", pp. 295

**[37]** A. E. Charola, G. E. Wheeler and G. G. Freund, "The Influence of Relative Humidity in the Polymerization of Methyl Trimethoxy Silane in Adhesives and Consolidants", Preprints of the Contributions to the Paris Congress, Sept. 2-8, 1984 (London: IIC, 1984), pp. 177

[38] S. Z. Lewin and G. E. Wheeler, "Alkoxysilane Chemistry and Stone Conservation", pp. 836

[**39**] G. E. Wheeler, "The Chemistry of Four Alkoxysilanes and Their Potential for Use as Stone Consolidants", pp. 21-26

**[40]** M. Roth, "Comparison of Silicone Resins, Siliconates, Silanes and Siloxanes as Water Repellent Treatment for Masonry", Technical Bulletin 983-1 (Kansas City, Kansas: ProSoCo, Inc.), pp.6

[41] S. Z. Lewin and G. E. Wheeler, "Alkoxysilane Chemistry and Stone Conservation", pp. 842

**[42]** S. Z. Lewin and G. E. Wheeler, "Alkoxysilane Chemistry and Stone Conservation", pp. 842

**[43]** C. A. Grissom and N. R. Weiss, eds., "Alkoxysilanes in the Conservation of Art and Architecture: 1861-1981", pp. 152

[44] C. A. Grissom and N. R. Weiss, eds., "Alkoxysilanes in the Conservation of Art and

Architecture: 1861-1981", pp. 153

[45] J. R. Clifton, Stone Consolidating Materials A Status Report, pp. 23

**[46]** A.M Buckley, M. Greenblatt, "The sol gel preparation of silica gels, Journal of Chemical Education, Volume 71, Issue 7, July 1994, pp. 598-601

**[47]** L. Schnabel, "Laboratory Assessment of the Barium Hydroxide-Urea Process for the Consolidation of Limestone and Marble", Thesis for Master of Science Degree, Graduate School of Architecture, Planning and Preservation, Columbia University, 1988, pp. 13

[48] J. R. Clifton, "Laboratory Evaluation of Stone Consolidants", in Adhesives and

Consolidants, Preprints of the Contributions to the Paris Congress, Sept.2-8, 1984 (London: IIC, 1984), pp. 153

**[49]** S. Z. Lewin and G. E. Wheeler, "Alkoxysilane Chemistry and Stone Conservation", in Vth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Volume 2, Lausanne, Sept. 25-27, 1985, pp. 835.

**[50]** S. Z. Lewin and G. E. Wheeler, "Alkoxysilane Chemistry and Stone Conservation", pp. 835-836

[51] J. R. Clifton, Stone Consolidating Materials-A Status Report, pp.8-10

**[52]** J.Ashley-Smith and H. Wilks, eds..Adhesives and Coatings, Conservation Science Teaching Series, Book 3 (London: Museums & Galleries Commission, 1987), pp. 123-127

[53] J. R. Clifton, Stone Consolidating Materials-A Status Report, pp. 10

[54] G. Torraca, "General Philosophy of Stone Conservation", pp. 249

[55] J. R. Clifton, Stone Consolidating Materials-A Status Report, pp. 12

[56] J. R. Clifton, "Laboratory Evaluation of Stone Consolidants", pp. 154

[57] J. Brus, P. Kotlik, Studies in Conservation 41 (1997), pp. 55-59.

**[58]** G. W. Scherer, G.S. Wheeler, in: A. Moropoulou, F. Zezza, E. Kollias, I. Papachristodoulou (Eds.), Proceedings of 4th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean (Rhodes), vol. 3 (1997), pp. 355

[59] M. J. Mosquera, J. Pozo, L. Esquivias, Journal of SolGel Science and Technology 26 (2003), pp. 1227-1231

**[60]** M. Yang, G.W. Scherer, G.S. Wheeler, in: G. Biscontin, A. Moropoulou, M. Erdik, J. Delgado Rodrigues (Eds.), Compatible Materials for the Protection of European Cultural Heritage, PACT, vol. 56, Technical Chamber of Greece, Athens (1998), pp. 201-208

**[61]** M. R. Escalante, J. Valenza, G. W. Scherer, in: V. Fassina (Ed.), Proceedings of 9th International Congress Deterioration and Conservation of Stone, vol. 2, Elsevier, Amsterdam (2000), pp. 459-465

**[62]** E. Aggelakopoulou, P. Charles, M.E. Acerra, A.I. Garcia, R.J. Flatt, G.W. Scherer, Material Research Society Symposium Proceedings 712 (2000), pp. 15-20

**[63]** A. Hesse, W. Berg, H. J. Schneider, E.Hienzsch, "In vitro experiments concerning the theory of the formation of whewellite and weddellite urinary calculi", Urol Res 4 (1976), pp.157

[64] N. Bouropoulos, S. Weiner, and L. Addadi, Chem. Eur. J.7 (2001), pp. 1881

[65] S. Guo, M. D. Ward, and J. A. Wesson, Langmuir 18, (2002), pp. 4284

[66] W. M. Hamlet and C. B. Plowright, Chem. News, 36 (1877), pp. 93

[67] H. Braconnot, Ann. Chim. Phys., 28 (1825) pp. 318

[68] M. J. Lochhead, L. Touryan, and V. Vogel, J. Phys. Chem. B 103 (1999), pp. 3411

[69] C. Palache, H. Berman, and C. Frondel, Dana's system of mineralogy, (7th edition), v. II (1951), pp. 1099–1101

[70] Leavens, P.B., New data on whewellite, Amer. Mineral.53, (1968), pp. 455-463

[71] S. Deganello, and O.E. Piro, The crystal structure of calcium oxalate monohydrate (whewellite), Neues Jahrb. Mineral, Monatsh., (1981), pp. 81–88

[72] M.E. Sheehan, "The kinetics of crystal growth of calcium oxalate", PhD Thesis, State University of New York at Buffalo (1981)

[73] A.M Cody, H.T. Horner, and R.D. Cody, "SEM study of the fine surface features of synthetic calcium oxalate monohydrate crystals", Scanning Electron Microscopy, I, (1982), pp. 185-197

**[74]** A.Millan, "Crystal growth shape of whewellite polymorphs: Influence of structure distortions on crystal shape", Crystal Growth & Design, I, (2001), pp. 245-254

**[75]** J. S. Elliot, I. N. Rabinowitz, Elliot, "Calcium oxalate crystalluria: Crystal size in urine", Journal of Urology, 123, (1980), pp. 324–327

[76] B. Tomazic, G. H.Nancollas, "Crystal growth of calcium oxalate hydrates: a comparative kinetics study", Journal of Colloid and Interface Science, 75 (1980), pp. 149-159

[77] B. Tomazic, G. H Nancollas, "The kinetics of dissolution of calcium oxalate hydrates. II. The dihydrate", Investigative Urology, 18 (1980), pp. 97-101

[78] V. Tazzoli, C. Domeneghetti, "The crystal structures of whewellite and weddellite: reexamination and comparison", Amer. Mineral., 65 (1980), pp. 327–344

**[79]** K. Morishige, M.Yoshida, H. Murakami, N. Senoh, K.Kamei, Y. Nishikawa, "Characterization of calcium oxalate hydrate precipitations by the infrared spectrum and Xray powder diffracton method and its urinary calculi analysis", Journal of the Faculty of Science and Technology, Kinki University, 35, (1999), pp. 53-59

[80] L. Lazzarini, O. Salvadori, "A reassessment of the formation of the patina called Scialbatura", Studies in Conservation 34 (1989), pp. 20-26

**[81]** M. Matteini, S.Giovannoni, "The Protective effect of ammonium oxalate treatment on the surface of wall paintings." In: Painted Facades. Proceedings of the Eurocare Project, Vienna 1996, (1996), pp. 95 - 101

**[82]** B. Ford, I. Macleod, P. Haydock, "Rock art pigments from the Kimberly Region of Western Australia: Identification of the minerals and conversion mechanisms." Studies in Conservation 39 (1994), pp. 80

**[83]** M. Del Monte, C. Sabbioni, "A study of the patina called Scialbaturta on Imperial Roman marbles." Studies in Conservation 32, (1987), pp. 114-121

**[84]** R Alaimo, S. Deganello, G. Montana) "I marmi del Chiostro del Duomo di Monreale e della Canedrale di Palerm", Miner. Petrogr. Acta, 30, (1986-1987), pp. 271-286

**[85]** M. Matteini, A. Moles, "Le patine di ossalato di calcio sui manufatti in marmot", OPD Restauro Opus Libri, Firenze (1986), pp. 65-73

**[86]** P. Maravelaki-Kalaitzaki, "Black crusts and patinas on Pentelic marble from the Parthenon and Erechtheum (Acropolis, Athens): characterization and origin", Analytica Chimica Acta 532 (2005), pp. 187–198

**[87]** C. Sabbioni, G. Zappia, "Oxalate patinas on ancient monuments: the biological hypothesis", Aerobiologia 7 (1991), pp. 31-37

[88] P. J. HUNGERFORD, "A description of the Trajan Column", G.E. Eyre and W. Spottiswoode, London, 1874

**[89]** F. Guidobaldi, M.L. Tabasso, "Monumenti in marmo di epoca imperiale a Roma: indagine sui residui di trattamenti superficiali", Bollettino d'Arte, (1985), pp. 121-134

[90] I.D Jenkins, A.P., Middleton Paint on the Parthenon Sculptures. The Annual of the British School of Archaeology at Athens, 83 (1988), pp. 183-207

**[91]** K. Kouzeli, N. Beloyannis, C. Tolias, Y. Doganis, "Monochromatic layers with and without oxalates on the Parthenon. In: The oxalate Films: Origin and Significance in the Conservation of Works of Art"; Proc. Intern. Symp., Milan, Centro CNR Gino Bozza (1989) **[92]** M.J. Wilson, D. Jones, "Lichen weathering of minerals and implications for pedogenesis. Residual deposits:surface related weathering processes and materials", Ed.Wilson R.C.L. Special pubblication of the Geological Society, London. Blackwell (1983), pp. 5-12

# ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση ενός στερεωτικού υλικού με πυριτική μήτρα και διασπορά νανο-σωματιδίων από οξαλικό ασβέστιο, το οποίο δεν θα εμφανίζει μικρορωγμές κατά την ξήρανση των πυριτικών εστέρων, αλλά παράλληλα θα εξασφαλίζει μεγαλύτερη χημική σταθερότητα και συμβατότητα μεταξύ στερεωτικού και υποστρώματος. Το νέο σύνθετο νανοστερεωτικό θα ελεγχθεί ως προς την φυσικοχημική, μηχανική, και θερμική του σταθερότητα. Η ενσωμάτωση του οξαλικού ασβεστίου στο νανοσύνθετο στερεωτικό βασίζεται στο ότι επιστρώματα από οξαλικό ασβέστιο προσδιορίστηκαν σε καλοδιατηρημένες επιφάνειες μνημείων της Μεσογείου, συμπεριλαμβανομένου και του Παρθενώνα. Εκτιμάται ότι το νέο νανοσύνθετο στερεωτικό με οξαλικό ασβέστιο θα επιτελεί ταυτόχρονα προστασία και στερέωση των δομικών υλικών.



# 2° ΚΕΦΑΛΑΙΟ

# 2. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο γίνεται αναφορά των δομικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διαδικασία ελέγχου της στερέωσης. Πρόκειται για τρεις ασβεστιτικούς λιθότυπους ευρέως διαδεδομένων τόσο στη χώρα μας όσο και στον υπόλοιπο κόσμο, καθώς και ενός πορώδους υλικού από αλούμινα. Η επιλογή αυτών των υλικών βασίστηκε στο διαφορετικό πορώδες τους. Σκοπός ήταν να προσδιοριστεί η συμπεριφορά τους μετά την στερέωσή τους αλλά και το βάθος διείσδυσης του στερεωτικού σε υλικά διαφορετικού πορώδους.

#### 2.1 Ασβεστιτικοί ψαμμίτες

#### 2.1.1 Εισαγωγή

Οι ψαμμίτες ανήκουν στη γενική κατηγορία των ιζηματογενών πετρωμάτων (sedimentary rocks) και στην υποκατηγορία των κλαστικών (clastic) ιζημάτων. Τα κλαστικά ιζήματα σχηματίστηκαν από την απόθεση των υλικών της αποσάθρωσης πρωτογενών πετρωμάτων με τη βοήθεια του ύδατος, του ανέμου και του πάγου, τα οποία μεταπίπτουν σε συμπαγή μέσω της διαδικασίας της διαγένεσης.

Εκτός από τους ψαμμίτες στη κατηγορία των κλαστικών ιζημάτων υπάγονται τα κροκαλοπαγή, τα λατυποπαγή και τα ψηφιδοπαγή [1].

Ωστόσο οι ψαμμίτες αποτελούν και αυτοί μία κατηγορία πετρωμάτων και όχι απλά ένα τύπο ιζηματογενούς πετρώματος. Στην κατηγορία αυτή λοιπόν ανήκουν, οι χαλαζιακοί, οι ασβεστιτικοί και οι αργιλώδεις ή ιλυώδεις ψαμμίτες, τα ονόματα των οποίων βασίζονται είτε στο επικρατέστερο ορυκτό τους είτε στην συγκολλητική τους κόλλα είτε στο υλικό πλήρωσής τους. Τα ιζήματα αυτά σχηματίστηκαν από τη διαγένεση στρωμάτων άμμου, δηλαδή από τη στερεοποίηση της άμμου (πυριτικής ή ασβεστολιθικής), οι κόκκοι της οποίας έχουν συγκολληθεί μεταξύ τους με φυσική ορυκτή κόλλα. Στους ψαμμίτες η κοκκομετρία της άμμου μπορεί να ποικίλλει από 0,063 έως 2 mm, ενώ η φυσική συγκολλητική ύλη μπορεί να είναι πυριτική (στις περισσότερες περιπτώσεις), ανθρακικό ασβέστιο ή άργιλος. Τα σημαντικότερα μέλη των ψαμμιτών είναι τα εξής:

(α) Ο γραουβάκης, ο οποίος κατατάσσεται μεταξύ ψαμμιτών και ψηφιτών. Συνήθως, έχει χρώμα καστανό προς γκρίζο και περιέχει κόκκους χαλαζία, αστρίων, φυλλάρια μαρμαρυγιών, κόκκους πυροξένων, αμφιβόλων, κ.λ.π. Χαρακτηριστική είναι η παρουσία μικρών θραυσμάτων σχιστολίθων [1].

Ορυκτό	Ποσοστιαία σύσταση
Χαλαζίας	34-46%
Άστριοι	16-30%
Θραύσματα πετρωμάτων	6-7%
Ανθρακικά ορυκτά	1-5%
Χλωρίτης-σερικίτης	23-25%

Πίνακας 2.1: Αντιπροσωπευτική ορυκτολογική σύσταση του γραουβάκη

(β) Αρκόζη, ψαμμίτης πλούσιος σε άστριους και χαλαζία. Περιέχει συνήθως και μαρμαρυγίες. Σχηματίζεται από την αποσάθρωση πετρωμάτων, που είναι πλούσια σε άστριους, όπως π.χ. ο γρανίτης και ο γνεύσιος [1].
Ορυκτό	Ποσοστιαία σύσταση
Άστριοι	35-64%
Χαλαζίας	57-28%
Λοιπά	8%

Πίνακας 2.2: Αντιπροσωπευτική ορυκτολογική σύσταση της αρκόζης

(γ) Ο χαλαζιακός ψαμμίτης, του οποίου οι κόκκοι χαλαζία κυριαρχούν, ενώ το συνδετικό του υλικό είναι συνήθως ασβεστίτης [1].

(δ) Ο ασβεστολιθικός ψαμμίτης: του οποίου οι κόκκοι αποτελούνται, σχεδόν στο σύνολό τους, από ασβεστίτη ή ασβεστόλιθο (ασβεστολιθική ή και δολομιτική άμμος που διένυσε μικρή απόσταση κατά την μεταφορά) [1].

Σε γενικές γραμμές το πορώδες των ψαμμιτών κυμαίνεται από 1,9 έως 27,3% ενώ ο βαθμός κορεσμού τους από 2 έως και 12%.

### 2.1.2 Ασβεστολιθικός ψαμμίτης

Οι ασβεστολιθικοί ψαμμίτες, των οποίων η σύνδεση μεταξύ των κόκκων τους χαρακτηρίζεται στερεή και το συνδετικό υλικό τους είναι πυριτικό ή ασβεστιτικό παρουσιάζουν πολύ μεγάλη αντοχή σε θλίψη (1700-2600 Kg/cm<sup>2</sup>). Ωστόσο, ψαμμίτες είτε με ασβεστιτικό συνδετικό υλικό που έχουν υποστεί διαγένεση σε χαμηλό βαθμό, είτε με αργιλικό συνδετικό υλικό παρουσιάζουν αντοχή σε θλίψη κάτω από 500 Kg/cm<sup>2</sup> [2].

### 2.2 Βιοκλαστικοί ασβεστόλιθοι

Οι βιοκλαστικοί ασβεστόλιθοι είναι λίθοι με ευρύ φάσμα δομικών και διακοσμητικών εφαρμογών. Χρησιμοποιήθηκαν π.χ. κατά τον 19° αιώνα για την αναστήλωση και συντήρηση πολλών καθεδρικών ναών του Παρισιού. Στον Πίνακα που ακολουθεί δίνονται ορισμένα φυσικά και μηχανικά χαρακτηριστικά των λίθων αυτών.

Φαινόμενη πυκνότητα (σε Kg/m <sup>3</sup> )	1587-1756
Ταχύτητα υπερήχων (σε m/s)	2084-2701
Αντοχή σε εφελκυσμό (σε MPa)	15-25

Πίνακας 2.3: Φυσικά και μηχανικά χαρακτηριστικά των βιοκλαστικών ασβεστόλιθων

#### 2.3 Κυπριακοί ασβεστόλιθοι

Οι υφαλογενείς ασβεστόλιθοι προέρχονται από τα μέλη Τέρρα και Κορωνιά του Γεωλογικού Σχηματισμού Πάχνας. Ο συγκεκριμένος τύπος ασβεστόλιθου εξορύσσεται από τις λατομικές ζώνες Μιτσερού, Ξυλοφάγου και Ανδρολύκου, όπου λειτουργούν λατομεία για την παραγωγή αδρανών υλικών. Ως δομικός λίθος χρησιμοποιούνται κυρίως ακατέργαστα ή ημικατεργασμένα τεμάχια διαφόρων μεγεθών κατάλληλα για την κατασκευή διπλομέτωπων τοίχων.

Από τις λατομικές ζώνες Μιτσερού και Ξυλοφάγου γίνεται επιλογή ογκολίθων για βιομηχανική επεξεργασία. Η βιομηχανική επεξεργασία περιλαμβάνει καθορισμό (ορθογώνισμα) των ογκολίθων, στην συνέχεια κοπή του ογκολίθου σε πλάκες και ακολούθως σε πλακίδια. Τα πλακίδια χρησιμοποιούνται για την επένδυση εσωτερικών και εξωτερικών τοίχων και δαπέδων [3].

### 2.3.1 Καλκαρενίτης

Ο καλκαρενίτης (κυπριακός ασβεστολιθικός ψαμμίτης) είναι το κύριο είδος φυσικού λίθου που χρησιμοποιείται σήμερα σε παγκύπρια κλίμακα, τόσο ως δομικός όσο και ως διακοσμητικός λίθος. Συνίσταται κυρίως από βιοκλαστικό ή μαργαϊκό ασβεστόλιθο, άμμο λεπτόκοκκη συγκολλημένη καθώς και αμμώδη ή ιλυώδη μάργα. Εξορύσσεται κυρίως σε ογκόλιθους διαφόρων διαστάσεων οι οποίοι στη συνέχεια μεταποιούνται σε βιομηχανικές μονάδες παράγοντας διάφορους τύπους προϊόντων. Ο ασβεστολιθικός ψαμμίτης προέρχεται από τον Γεωλογικό Σχηματισμό Πάχνας και είναι γνωστός κυρίως με τα εμπορικά ονόματα "πέτρα των Κυβίδων" όταν προέρχεται από την περιοχή Κυβίδων, Πάχνας και Ανώγυρας και "πέτρα της Τόχνης" όταν προέρχεται από την περιοχή Τόχνης – Αγίου Θεοδώρου Λάρνακος. Ο ασβεστολιθικός ψαμμίτης είναι δυνατό τοπικά να είναι γνωστός και με άλλα εμπορικά ονόματα γεωγραφικού πάντοτε χαρακτήρα [3].



**Εικόνα 2.1:** Επεξεργασμένος καλκαρενίτης με τραχεία επιφάνεια για την επένδυση εξωτερικών τοίχων.

Στον Πίνακα 2.4 παρατίθενται στοιχεία σχετικά με τα φυσικά χαρακτηριστικά διαφόρων ειδών πορωδών κυπριακών ασβεστολιθικών ψαμμιτών. Πιο συγκεκριμένα, προσδιορίζεται το πορώδες και η υδαταπορροφητικότητα λίθων από τέσσερις περιοχές της Κύπρου (Ανώγυρα, Άγιος Θεόδωρος, Κυβίδες και Γερόλακκος ) [4].

	Πορώδες (%)	Υδαταπορροφητικότητα (σε mm/min <sup>1/2</sup> )
Ανώγυρα	24,87	0,28
Άγιος Θεόδωρος	26,58	0,16
Κυβίδες	26,07	0,33
Γερόλακκος	42,38	3,05

Πίνακας 2.4: Φυσικά χαρακτηριστικά κυπριακών ασβεστολιθικών ψαμμιτών από τις περιοχές Ανώγυρα, Άγιος Θεόδωρος, Κυβίδες και Γερόλακκος

Το δοκίμιο καλκαρενίτη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, αποτελείται από απολιθώματα, χαλαζία και άστριους, ενώ το συνδετικό του υλικό είναι ασβεστιτικής σύστασης. Στον Πίνακα 2.5 παρατίθενται στοιχεία σχετικά με τις φυσικο/μηχανικές ιδιότητες του συγκεκριμένου δομικού λίθου.

#### 2° Κεφάλαιο – Περιγραφή λιθότυπων

Βαθμός κορεσμού (%)	13,9
Πορώδες (%)	32,2
Φαινόμενο ειδικό βάρος (σε gr/cm <sup>3</sup> )	1,8
Μέσο μέγεθος πόρων (σε μm)	109
Θλίψη (σε MPa)	4,84
Κάμψη (σε MPa)	2,13

**Πίνακας 2.5:** Περιέχει ορισμένες φυσικές ιδιότητες (βαθμός κορεσμού (%),πορώδες (%), φαινόμενο ειδικό βάρος (σε gr/cm<sup>3</sup>), μέγεθος των πόρων (σε μm)) καθώς και μηχανικές (θλίψη (σε MPa) και κάμψη (σε MPa)) του καλκαρενίτη που χρησιμοποιείται στην παράγραφο 3.4.7 για στερέωση.

### 2.4 Τεχνητή αλουμίνα-σίλικα ελεγχόμενου πορώδους

Το υλικό που περιγράφεται στην παράγραφο αυτή δεν είναι φυσικής προέλευσης αλλά πρόκειται για ένα προϊόν εργαστηριακά παρασκευασμένο. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε για δύο λόγους: 1°°) για το μεγάλο πορώδες του και 2°°) διότι δεν περιέχει ασβέστιο και άρα ασβεστίτη. Όλοι οι παραπάνω λίθοι που περιγράφηκαν το κεφάλαιο αυτό (βιοκλαστικός ασβεστόλιθος, ασβεστιτικός ψαμμίτης και καλκαρενίτης) περιέχουν κατά κύριο λόγο ασβεστίτη. Η παρουσία του ασβεστίτη και πιο συγκεκριμένα των ιόντων Ca πιθανόν να μην δίνουν ξεκάθαρη εικόνα της ποσότητας οξαλικού οξέος που εισχωρεί στα δοκίμια μετά την στερέωσή τους με το CaoxaSiL6. Συνεπώς, κατά την ανάλυση του δοκιμίου αλούμινας-σίλικα μετά την στερέωσή του, οποιαδήποτε αύξηση της ποσότητας Ca, θα οφείλεται στην παρουσία οξαλικών του στερεωτικού.

Δείγμα από το δοκίμιο αυτό που αναλύθηκε με EDXRF έδειξε ότι περιέχει κατά κύριο λόγο οξείδια του αργιλίου και του πυριτίου. Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2.6) δίνονται οι επί τοις εκατό συστάσεις του υλικού, έτσι όπως ανιχνευτήκαν με την EDXRF.

οξείδια	% σύσταση
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56,6
SiO <sub>2</sub>	33,6
TiO <sub>2</sub>	1,9
K <sub>2</sub> O	1,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9

Πίνακας 2.6: Επί τοις εκατό σύσταση των κυριότερων οξειδίων της τεχνητής αλούμινας-σίλικα

### **Βιβλιογραφία 2<sup>ου</sup> κεφαλαίου**

 Σ.Σ. Θεωδορίκας, Ορυκτολογία-Πετρολογία, 2<sup>η</sup> έκδοση, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη (2002)

2] http://www.scribd.com/doc/36057111/5a-IZHMATOGENESH

[3] Χ. Χατζηγεωργίου, «Τα είδη δομικού λίθου που παράγονται και χρησιμοποιούνται σήμερα στην Κύπρο»,

http://www.moa.gov.cy/moa/gsd/gsd.nsf/All/C6963B35A9E7D8D1C22572FA003B4662/\$fil e/LITHOS\_Chr\_Hadjig.pdf?OpenElement

[4] Α. Ανδρέου, Ι. Ιωάννου, Κ. Χατζηπαναγιώτου, Β. Τσικούρας, «Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός και μελέτη της διαβρεκτικότητας του ασβεστιτικού ψαμμίτη της Κύπρου», 1° Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, ΤΕΕ, Αθήνα, 21-23 Μαΐου 2008

#### 3° Κεφάλαιο – Περιγραφή πειραματικών διαδικασιών



## 3° ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### 3. Εισαγωγή

Στο 3° κεφάλαιο της εργασίας παρουσιάζονται όλες οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν, από την αρχή μέχρι το τέλος, συμπεριλαμβανομένων και αυτών που δεν επιλέχθηκαν για την τελική σύνθεση του στερεωτικού υλικού. Συμπεριλαμβάνονται όλα τα στοιχεία σχετικά με την προέλευση και φύση των αντιδρώντων (εταιρεία παραγωγής, μοριακά βάρη, φυσική κατάσταση (στερεή, υγρή ή αέρια), τις συνθήκες που επικρατούσαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων (θερμοκρασία, συνθήκες ανάδευσης κ.α) καθώς και τον χαρακτηρισμό κάποιων ενδιάμεσων προϊόντων.

Το πειραματικό μέρος απαρτίζεται από τρεις θεματικές ενότητες.

- Η πρώτη ενότητα περιλαμβάνει, αρχικά την σύνθεση του οξαλικού ασβεστίου με παραπάνω από ένα τρόπους καταλήγοντας στην πιο εύκολη, γρήγορη, οικονομική, οικολογική, με μεγαλύτερη απόδοση ως προς το οξαλικό ασβέστιο και την μικρότερη ως προς τα παραπροϊόντα και εν συνεχεία τη σύνθεση νανο-κρυσταλλικού οξαλικού ασβεστίου.
- Στην δεύτερη θεματική ενότητα περιγράφονται όλες διαδικασίες σύνθεσης τροποποιημένου υλικού στερέωσης, με πυριτική βάση και διασπορά νάνοσωματιδίων οξαλικού ασβεστίου. Όλες οι συνθέσεις βασίστηκαν στα εξής τέσσερα σημεία:

1°) στην παραγωγή ενός προϊόντος που δεν θα παρουσίαζε ρωγμές, 2°) η διαδικασία σύνθεσης να είναι εύκολη και γρήγορη τόσο σε εργαστηριακό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο, 3°) τα υλικά αλλά και η τεχνική της σύνθεσης να είναι οικονομικά και τέλος 4°) τα προϊόντα που θα προέκυπταν αλλά και τα αντιδραστήρια που θα χρησιμοποιούνταν να είναι οικολογικά, μη τοξικά και όσο το δυνατόν πιο φιλικά προς το περιβάλλον.

Η τρίτη και τελευταία θεματική ενότητα περιλαμβάνει την στερέωση διαφορετικών λιθοτύπων με τη χρήση ενός από τα υλικά που συντέθηκαν στη δεύτερη ενότητα. Το υλικό που επιλέχθηκε για τη στερέωση πληρούσε τις απαραίτητες προϋποθέσεις, όπως αυτές περιγράφηκαν προηγουμένως, καθώς επίσης οι φυσικοχημικές του ιδιότητες υπερτερούσαν έναντι των υπολοίπων υλικών στερέωσης. Το υλικό εφαρμόστηκε στα δοκίμια με τρεις διαφορετικούς τρόπους με σκοπό την εύρεση της καλύτερης μεθόδου στερέωσης, εκείνης δηλαδή όπου το βάθος διείσδυσης θα ήταν μεγαλύτερο.

### Α΄ ΜΕΡΟΣ

#### 3.1 Σύνθεση οξαλικού ασβεστίου

Η σύνθεση του νάνο-κρυσταλλικού οξαλικού ασβεστίου υπήρξε μια χρονοβόρα διαδικασία, αφού έπρεπε να επιτευχθούν παράλληλα πολλοί στόχοι: δημιουργία κρυστάλλων οξαλικού ασβεστίου σε κλίμακα μερικών νάνο-μέτρων, εύκολη, γρήγορη, οικονομική και οικολογική σύνθεση, χωρίς ή με όσο το δυνατόν λιγότερα παραπροϊόντα καθώς και εύρεση του καταλληλότερου διαλύτη-διασπορέα. Ακολουθήθηκαν έξι διαφορετικές διαδικασίες σύνθεσης, χρησιμοποιώντας τουλάχιστον έξι διαφορετικά αντιδραστήρια και πέντε διαλύτες. Πρέπει να τονισθεί ότι και οι έξι συνθέσεις χαρακτηρίζονται από μικρό βαθμό δυσκολίας αφενός διότι δεν απαιτήθηκε εξειδικευμένος εργαστηριακός εξοπλισμός και αφετέρου διότι ο χρόνος εκτέλεσής τους δεν ξεπέρασε τις 24 ώρες.

# 3.1.1 Παρασκευή CaOx1 από CaCO<sub>3</sub> και (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> για τη ρύθμιση του pH

Οι Q. Liu και B-J Zhang το 2007 [1] συνέθεσαν in situ, ένα λεπτό προστατευτικό φιλμ μονόϋδρου οξαλικού ασβεστίου στην επιφάνεια ενός μαρμάρου (καθαρού ανθρακικού ασβεστίου), χρησιμοποιώντας μόνο οξαλικό αμμώνιο και διάλυμα θειικού οξέος για την ρύθμιση του pH. Βάσει αυτής της δημοσίευσης έγινε η πρώτη προσπάθεια σύνθεσης οξαλικού ασβεστίου (*CaOx1*).

Πιο συγκεκριμένα, σε κωνική φιάλη των 250 ml που περιείχε 150 ml μίγματος <sup>1</sup>2propanol : <sup>2</sup>acetone σε αναλογία όγκων 4:1 εισήχθησαν 0.100 g <sup>3</sup>CaCO<sub>3</sub>. Το διάλυμα τοποθετήθηκε για 15 min σε λουτρό υπερήχων. Η ανάδευση συνεχίστηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα (με ρυθμό ανάδευσης 170 rpm/min) και διήρκησε 24 h. Μετά το πέρας των 24 ωρών ζυγίστηκαν και προστέθηκαν στο διάλυμα 0,142 g <sup>4</sup>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Το pH του μίγματος ρυθμίστηκε στο 3,5 περίπου με την χρήση διαλύματος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M και στη συνέχεια αφέθηκε για 1 h στο λουτρό υπερήχων και 24 h στον μαγνητικό αναδευτήρα. Οι συνθήκες σύνθεσης αλλά και ανάδευσης έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C). Μετά το πέρας των 24 h, το διάλυμα διηθήθηκε και το διήθημα ξηράνθηκε σε φούρνο στους 80 °C. Στο Σχήμα 3.1 παριστάνεται σχηματικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Η 2-propanol (προπανόλη) που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας *Fluka*, καθαρότητας >99,8%, και μοριακού βάρους 60,10 g/mol .

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Η acetone (ακετόνη) που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Mallinckrodt και μοριακού βάρους 58,08 g/mol.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Το CaCO<sub>3</sub> (ανθρακικό ασβέστιο) που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας *Fluka*, καθαρότητας >96,0% και μοριακού βάρους 100,09 g/mol.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> To  $(NH_4)_2C_2O_4$ ·H<sub>2</sub>O (οξαλικό αμμώνιο) που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας *Reidel de Haën* και μοριακού βάρους 142,11 g/mol.



Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του CaOx1

Η παρουσία του  $H_2SO_4$  στο διάλυμα πιθανόν να προκαλεί την δημιουργία παραπροϊόντων, όπως για παράδειγμα γύψου (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) και (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Για το λόγο αυτό επαρκή ποσότητα του προϊόντος ξηράνθηκε, ούτως ώστε να χρησιμοποιηθεί για ανάλυση μέσω της φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier (FTIR). Μέσω της ανάλυσης αυτής, έγινε ταυτοποίηση των ενώσεων που περιέχονται στο προϊόν. Η παρασκευή της ταμπλέτας έγινε όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.2.1.2 του 4<sup>ου</sup> κεφαλαίο. Από το φάσμα που προέκυψε (Σχήμα 3.2), ταυτοποιήθηκαν τα εξής προϊόντα: γύψος (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) (κορυφές: 1116 cm<sup>-1</sup> και 618 cm<sup>-1</sup>) [2], ανθρακικό ασβέστιο (CaCO<sub>3</sub>) που δεν αντέδρασε (κορυφές: 1799 cm<sup>-1</sup>, 875 cm<sup>-1</sup> και 712 cm<sup>-1</sup>) [3], οξαλικό αμμώνιο (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) που επίσης δεν αντέδρασε (κορυφές: 1600 cm<sup>-1</sup>, 1430 cm<sup>-1</sup>, 1401 cm<sup>-1</sup> και 806 cm<sup>-1</sup>) [4], ελάχιστο οξαλικό ασβέστιο (CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (κορυφές: 1317 cm<sup>-1</sup>, 779 cm<sup>-1</sup>) [5,6,7] και τέλος κάποια ενσωματωμένα νερά (H<sub>2</sub>O) (κορυφή: 3115 cm<sup>-1</sup>).



2χημα 5.2. Φασμα του CaOxi που προεκυψε από την αναλυση του στο υπερυθρφασματοφωτόμετρο.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου, προκύπτει ότι στο προϊόν (CaOx1) κυριαρχούν το οξαλικό αμμώνιο, το οποίο δεν αντέδρασε και η γύψος, ενώ σε

μικρότερες ποσότητες υπάρχει οξαλικό ασβέστιο καθώς και ανθρακικό ασβέστιο το οποίο επίσης δεν αντέδρασε.

Για τον διαχωρισμό του οξαλικού ασβεστίου από τα υπόλοιπα άλατα, χρειάστηκε η ξήρανση του προϊόντος και στη συνέχεια πλύσεις με νερό. Το *CaOx1* τοποθετήθηκε σε διηθητικό χαρτί και εκπλύθηκε 2 φορές με απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι να στεγνώσει.

Η ταυτοποίηση του τελικού προϊόντος έγινε και πάλι με τη χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου (Σχήμα 5.1, παράγραφος 5.1.1).

# 3.1.2 Παρασκευή CaOx2 από CaCO<sub>3</sub> και (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O με HCl για τη ρύθμιση του pH

Έχοντας σα στόχο τη μείωση των παραπροϊόντων που παράχθηκαν από τη σύνθεση της παραγράφου 3.1.1 αλλά και την αποφυγή πολύπλοκων διαδικασιών διαχωρισμού του οξαλικού ασβεστίου από αυτά, πραγματοποιήθηκε η δεύτερη παρασκευή οξαλικού ασβεστίου. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν ακριβώς ίδια με αυτή της παραγράφου 3.1.1, με τη μόνη διαφορά, ότι η ρύθμιση του pH έγινε με την χρήση πυκνού HCl.

Μετά την ολοκλήρωση της σύνθεσης και της ρύθμισης του pH, ακολούθησε ο διαχωρισμός του στερεού (CaOx2) από το υπερκείμενο με μια απλή διήθηση και στη συνέχεια ξηράνθηκε σε φούρνο στους 80 °C. Στο Σχήμα 3.3 παριστάνεται σχηματικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.



Σχήμα 3.3: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του CaOx2

Έχοντας υπόψη τη μεγάλη ποσότητα οξαλικού αμμωνίου που δεν αντέδρασε στην σύνθεση της παραγράφου 3.1.1, απομονώθηκε μικρή ποσότητα του προϊόντος και ταυτοποιήθηκε μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου.

Από το φάσμα που προέκυψε (Σχήμα 3.4), ταυτοποιήθηκαν τα εξής προϊόντα :

οξαλικό ασβέστιο (CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (κορυφή: 1618 cm<sup>-1</sup>, 1319 cm<sup>-1</sup>, 782 cm<sup>-1</sup>, 663 cm<sup>-1</sup> και 518 cm<sup>-1</sup>), οξαλικό αμμώνιο (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) που δεν αντέδρασε (κορυφή: 1650 cm<sup>-1</sup>) καθώς και ανθρακικό ασβέστιο (CaCO<sub>3</sub>) που επίσης δεν αντέδρασε (κορυφές: 1419 cm<sup>-1</sup>, 875 cm<sup>-1</sup> και 711 cm<sup>-1</sup>).



Σχήμα 3.4:. Φάσμα του CaOx2 που προέκυψε από την ανάλυσή του στο υπέρη φασματοφωτόμετρο.

Επειδή η ποσότητα του οξαλικού αμμωνίου ήταν αρκετά μεγάλη, το CaOx2 υποβλήθηκε σε επαναλαμβανόμενες πλύσεις με απιονισμένο νερό, ούτως ώστε να απαλλαχθεί από αυτό. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τις πλύσεις αλλά και την ξήρανση του προϊόντος ήταν ίδια με αυτή της παραγράφου 3.1.1.

Η ταυτοποίηση του προϊόντος έγινε με τη χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου (Σχήμα 5.2, παράγραφος 5.1.2).

#### 3.1.3 Παρασκευή CaOx από CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O και Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Το 1962 οι Walter-Lévy και Jacqueline Laniepce [8], σε δημοσίευσή τους σχετικά με την θερμόλυση των νερών του μονοένυδρου και διένυδρου οξαλικού ασβεστίου με την χρήση της θερμικής ανάλυσης συνέθεσαν οξαλικό ασβέστιο αντιδρώντας οξαλικό νάτριο  $(Na_2C_2O_4)$ με χλωριούχο ασβέστιο  $(CaCl_2 \cdot 2H_2O)$ . Αλλά και πιο πρόσφατα οι J.M. Ouyang και B.Tieke το 2003 [9] συνέθεσαν οξαλικό ασβέστιο με τα ίδια αντιδραστήρια παρουσία αλάτων νατρίου.

Ακολουθώντας τα βήματά τους, επιχειρήθηκε η τρίτη παρασκευή οξαλικού ασβεστίου, η σύνθεση του οποίου έλαβε χώρα σε δύο διαφορετικά περιβάλλοντα (σε υδατικό και σε οργανικό).

### 3.1.3.1 Παρασκευή CaOx3a από CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O και Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> σε υδατικό περιβάλλον

Σε κωνική φιάλη η οποία περιείχε 250 ml υδατικού διαλύματος <sup>5</sup>CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 0,4 M, προστέθηκαν στάγδην, 40 ml υδατικού διαλύματος <sup>6</sup>Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,25 M. Η προσθήκη του δεύτερου αντιδραστηρίου έγινε σε συνθήκες μαγνητικής ανάδευσης (με ρυθμό ανάδευσης 170 rpm/min) και διήρκησε 30 min. Το διάλυμα **CaOx3a** συνέχισε να αναδεύεται για 24 h. Μετά το πέρας των 24 h το διάλυμα αποσύρθηκε από τον μαγνητικό αναδευτήρα και μικρή ποσότητα αυτού ξηράνθηκε σε φούρνο στους 80 °C με σκοπό την ταυτοποίησή του. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του CaOx3a παριστάνεται στο Σχήμα 3.5.

 $<sup>^{5}</sup>$  To CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (χλωριούχου ασβέστιο) που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας *Merck*, καθαρότητας 99,5%, και μοριακού βάρους 147,02 g/mol.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Το Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (οξαλικό νάτριο) που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Carlo Erba, καθαρότητας ≥99,5%, και μοριακού βάρους 134,01 g/mol.

3° Κεφάλαιο – Περιγραφή πειραματικών διαδικασιών



Σχήμα 3.5: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του CaOx3a

Όπως και στις παραπάνω συνθέσεις, η ταυτοποίηση του προϊόντος έγινε με την βοήθεια της φασματοσκοπίας υπερύθρου (Σχήμα 5.3, Παράγραφος 5.1.3).

### 3.1.3.2 Παρασκευή CaOx3b από CaCl2·2H2O και Na2C2O4 σε οργανικό περιβάλλον

Σε κωνική φιάλη η οποία περιείχε 7,35 g  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  διαλυμένα σε 250 ml διαλύματος 2-propanol:acetone σε αναλογία όγκων 4:1, προστέθηκαν στάγδην, 40 ml διαλύματος  $Na_2C_2O_4$  0,25 M. Το  $Na_2C_2O_4$  πριν από την προσθήκη του στο διάλυμα αναδεύτηκε για 30 min σε λουτρό υπερήχων με σκοπό την πλήρη διάλυσή του. Η προσθήκη έγινε σε συνθήκες μαγνητικής ανάδευσης (με ρυθμό ανάδευσης 170 rpm/min) και διήρκησε 30 min. Το προϊόν που προέκυψε (CaOx3b) συνέχισε να αναδεύεται για 24 h. Μετά το πέρας των 24 h το διάλυμα αποσύρθηκε από τον μαγνητικό αναδευτήρα και μία ποσότητα αυτού ξηράνθηκε σε φούρνο στους 80 °C με σκοπό την ταυτοποίηση του προϊόντος. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του CaOx3b παριστάνεται στο Σχήμα 3.6.



Σχήμα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του CaOx3b

Ο ποιοτικός χαρακτηρισμός του προϊόντος πραγματοποιήθηκε μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου (Σχήμα 5.4, παράγραφος 5.1.4).

### 3.1.4 Парабке<br/>υή CaOx4 аπό CaCl\_2·2H2O ка<br/>ι $\rm H_2C_2O_4·2H_2O$

Στοχεύοντας στην αποφυγή παραγωγής ανεπιθύμητων ευδιάλυτων αλάτων κατά τη παρασκευή του οξαλικού ασβεστίου, αλλά και τη δημιουργία ενός διαλύματος οξαλικού ασβεστίου με pH φιλικό προς την πέτρα αλλά και τον εφαρμογέα (δηλαδή από 4 έως 7), σχεδιάστηκε η παρακάτω σύνθεση.

Η αντίδραση  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  και  $^7H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή οξαλικού ασβεστίου (ως κύριου προϊόντος) και HCl το οποίο έχει το ρόλο του ρυθμιστή του pH.

Σε ποτήρι ζέσεως των 50 ml που περιείχε 5 ml αλκοολικού διαλύματος  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0,2 M, προστίθενται 5 ml αλκοολικού διαλύματος  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  0,1 M. Το διάλυμα που προκύπτει (**CaOx4**) αναδεύεται για 12 h με την βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Μετά το πέρας των 12 h το διάλυμα αποσύρθηκε από την ανάδευση και μία μικρή ποσότητα αυτού ξηράνθηκε στους 80 °C με σκοπό να ταυτοποιηθεί μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου (Σχήμα 5.5, παράγραφος 5.5). Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του CaOx4 παριστάνεται στο Σχήμα 3.7.



Σχήμα 3.7: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του CaOx4

### 3.1.5 Παρασκευή CaOx5 από Ca(OH)2 και H2C2O4·2H2O

Στην προσπάθεια σύνθεσης οξαλικού ασβεστίου με βιομιμητικό τρόπο, πραγματοποιήθηκε εργαστηριακά η αντίδραση του  $^{8}Ca(OH)_{2}$  με το  $H_{2}C_{2}O_{4}\cdot 2H_{2}O$ . Η αντίδραση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή του επιθυμητού άλατος καθώς και μικρής ποσότητας νερού.

Σε κωνική φιάλη των 250 ml η οποία περιείχε 100 ml αλκοολικού διαλύματος  $Ca(OH)_2$  συγκέντρωσης 0,32% w/v εισήχθησαν 50 ml αλκοολικού διαλύματος  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  συγκέντρωσης 1,1% w/v. Το διάλυμα (**CaOx5**) τοποθετήθηκε για 2 h σε λουτρό υπερήχων. Η ανάδευση συνεχίστηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα και διήρκησε 24 h υπό συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου (25 °C). Μετά το πέρας των 24 h, ποσότητα του CaOx5 διηθήθηκε και στη συνέχεια ξηράνθηκε στους 80 °C για να αναλυθεί ποιοτικά με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας υπερύθρου (Σχήμα 5.6, παράγραφος 5.1.6) και της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (Σχήμα 5.7, παράγραφος 5.1.6). Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του CaOx5 παριστάνεται στο Σχήμα 3.8.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Το  $H_2C_2O_4$ ·2 $H_2O$  (διένυδρο οξαλικό οξύ) που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας *Panreac*, καθαρότητας 99%, και μοριακού βάρους 126,07 g/mol.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Το Ca(OH)<sub>2</sub> (υδροξείδιο του ασβεστίου) που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας *Fluka*, καθαρότητας >96%, και μοριακού βάρους 74,10 g/mol.



Σχήμα 3.8: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του CaOx5

### 3.2 Σύνθεση νανο-κρυσταλλικού οξαλικού ασβεστίου

Έχοντας δοκιμάσει πέντε διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης οξαλικού ασβεστίου, καταλήγοντας σε αυτή με τη μεγαλύτερη απόδοση στο κύριο προϊόν, αλλά παράλληλα πιο εύκολη και πιο γρήγορη από τις λοιπές, επόμενο βήμα ήταν η σύνθεση του οξαλικού ασβεστίου μεγέθους μερικών νανομέτρων. Σε αυτή τη φάση, βασικό ρόλο έπαιξαν ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε και η χρήση του λουτρού υπερήχων.

Μελετώντας τη βιβλιογραφία, επελέχθησαν πέντε διαφορετικοί διαλύτες, εκ των οποίων μόνο ο ένας δεν ήταν οργανικός. Οι συνθήκες σύνθεσης δεν παρουσίαζαν ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ τους, με εξαίρεση την περίπτωση της παραγράφου 3.2.2.3, όπου χρησιμοποιήθηκε θέρμανση για την διάλυση της λεκιθίνης στην αιθανόλη.

### 3.2.1 Παρασκευή διαλύματος CaOx6 σε υδατικό περιβάλλον

Σε κωνική φιάλη των 100 ml η οποία περιείχε κορεσμένο υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου  $Ca(OH)_2$  με pH=8, προστέθηκε κορεσμένο υδατικό διάλυμα ένυδρου οξαλικού οξέος  $(H_2C_2O_4:2H_2O)$  με pH=1-2. Η σύνθεση του διαλύματος πραγματοποιήθηκε σε λουτρό υπερήχων, η χρήση των οποίων στόχευε στη σύνθεση κρυστάλλων όσο το δυνατόν μικρότερου μεγέθους καθώς και στην καλύτερη ανάδευση του διαλύματος. Η θερμοκρασία στην οποία έλαβε χώρα η αντίδραση κυμαινόταν στους 22 με 25 °C. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του CaOx6 παριστάνεται στο Σχήμα 3.9.

3° Κεφάλαιο – Περιγραφή πειραματικών διαδικασιών



Σχήμα 3.9: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του CaOx6

### 3.2.2 Παρασκευή διαλύματος CaOx7 σε οργανικό περιβάλλον

Βάσει της μεθόδου Stöber [10] σύμφωνα με την οποία η χρήση αλκοολούχων διαλυτών μειώνει το μέγεθος των κόκκων και αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης καθώς και άλλων δημοσιεύσεων στις οποίες το οργανικό περιβάλλον θεωρείται απαραίτητη προϋπόθεση για την σύνθεση νανο-σωματιδίων [11], πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω τέσσερις συνθέσεις.

# 3.2.2.1 Παρασκευή διαλύματος CaOx7.1 συγκέντρωσης 0,7% w/v, με χρήση μίγματος προπανόλης:ακετόνης

Σε κωνική φιάλη των 250 ml που περιείχε 100 ml μίγματος προπανόλης:ακετόνης (2propanol:acetone) σε αναλογία όγκων 4:1 εισήχθησαν 0,35 g υδροξειδίου του ασβεστίου (Ca(OH)<sub>2</sub>). Η κωνική φιάλη καλύφθηκε με *parafilm* και τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 3 h σε θερμοκρασία δωματίου. Η κάλυψη του στομίου της κωνικής έχει σκοπό την αποφυγή σχηματισμού CaCO<sub>3</sub> μέσω της αντίδρασης του Ca(OH)<sub>2</sub> με το CO<sub>2</sub> του ατμοσφαιρικού αέρα. Μετά το πέρας των 3 h, προστέθηκαν στο διάλυμα 0,6 g διένυδρου οξαλικού οξέος (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) και η ανάδευση στους υπέρηχους συνεχίστηκε για άλλες 5 h. Στο Σχήμα 3.10 παριστάνεται σχηματικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.



Σχήμα 3.10: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του CaOx7.1

### 3.2.2.2 Παρασκευή διαλύματος CaOx7.2 συγκέντρωσης 0,7% w/v, με χρήση μίγματος προπανόλης:αιθανόλης

Σε γυάλινη κωνική φιάλη των 250 ml βυθισμένη σε λουτρό εργαστηριακών υπερήγων και η οποία περιείχε 20 mL διαλύματος προπανόλης:αιθανόλης (2propanol: <sup>9</sup>ethanol) σε αναλογία 1:1, προστέθηκαν 0,35 g Ca(OH)<sub>2</sub> To διάλυμα παρέμεινε στους υπέρηχους για περίπου 3 h, σκεπασμένο, μέχρι να διαλυθεί το Ca(OH)2. Η κάλυψη του στομίου της κωνικής έχει σκοπό την αποφυγή σχηματισμού CaCO3 μέσω της αντίδρασης του Ca(OH)<sub>2</sub> με το CO<sub>2</sub> του ατμοσφαιρικού αέρα. Μετά το πέρας των 3 h, στο διάλυμα του υδροξειδίου του ασβεστίου εισήγθησαν 0,60 g (HCOO)22H2O και στην συνέχεια το μίγμα αραιώθηκε με διάλυμα 2-propanol:ethanol (1:1) μέχρι τα 100 mL. Το διάλυμα παρέμεινε για άλλες 5 h στο λουτρό υπερήχων, καλυμμένο με parafilm. Στο Σχήμα 3.11 παριστάνεται σχηματικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του CaOx7.2.



Σχήμα 3.11: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του CaOx7.2

### 3.2.2.3 Παρασκευή διαλύματος CaOx7.3 συγκέντρωσης 0,7% w/v, με χρήση διαλύματος αιθανόλης παρουσία λεκιθίνης

Σύμφωνα με τους J.M. Ouyang, L. Duan, B. Tieke [9], η συνύπαρξη λιπιδικής μεμβράνης και υδατικού διαλύματος μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της πυρηνοποίησης, με αποτέλεσμα την σύνθεση κρυστάλλων οξαλικού ασβεστίου, μεγέθους 80-100 nm.

Βάσει της παραπάνω δημοσίευσης, χρησιμοποιήθηκε οργανικό διάλυμα λεκιθίνης, ενώ από την αντίδραση του υδροξειδίου του ασβεστίου με το οξαλικό οξύ παράχθηκε το νερό που απαιτείται.

Σε ποτήρι ζέσεως των 150 mL το οποίο περιείχε 100 mL απόλυτης αιθανόλη εισήγθησαν 500 mg  $^{10}$ λεκιθίνης (Lecithin soya). Το διάλυμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία 50

Η ethanol absolut (απόλυτη αιθανόλη) που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Aldrich και μοριακού βάρους 46,07 g/mol. <sup>10</sup> Η lecithin (Lecithin Soya 1360 mg) που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Solgar.

με 60 °C για 30 min, μέχρις ότου να διαλυθεί πλήρως η λεκιθίνη. Λόγω ύπαρξης αιωρημάτων το διάλυμα χρειάστηκε να εκχυλιστεί.

Στη συνέχεια, σε κωνική φιάλη των 250 mL που περιείχε 20 mL διαλύματος αιθανόλης-λεκιθίνης προστέθηκαν 0,50 g Ca(OH)<sub>2</sub>. Το διάλυμα τοποθετήθηκε στο λουτρό υπερήχων για περίπου 2 h, σκεπασμένο, μέχρι να διαλυθεί το Ca(OH)<sub>2</sub>. Η κάλυψη του στομίου της κωνικής στοχεύει στην αποφυγή σχηματισμού CaCO<sub>3</sub> μέσω της αντίδρασης του Ca(OH)<sub>2</sub> με το CO<sub>2</sub> του ατμοσφαιρικού αέρα. Μετά το πέρας των 2 h, στο διάλυμα του υδροξειδίου του ασβεστίου προστέθηκαν 0,86 g (HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Το τελικό διάλυμα αραιώθηκε με διάλυμα αιθανόλης-λεκιθίνης μέχρι τα 100 mL ενώ παρέμεινε για άλλες 3 h στο λουτρό υπερήχων, καλυμμένο με parafilm. Στο Σχήμα 3.12 παριστάνεται σχηματικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του CaOx7.3.



Σχήμα 3.12: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του CaOx7.3

# 3.2.2.4 Παρασκευή διαλύματος CaOx7.4 συγκέντρωσης 0,7% w/v, με χρήση διαλύματος αιθανόλης

Σε κωνική φιάλη των 250 ml εισήχθησαν 100 ml απόλυτης αιθανόλης. Η κωνική φιάλη τοποθετήθηκε στο λουτρό υπερήχων και ταυτόχρονα προστέθηκαν 0,35 g Ca(OH)<sub>2</sub>. Το διάλυμα παρέμεινε γα 15 min στους υπέρηχους έως ότου διαλυθεί όλο το Ca(OH)<sub>2</sub>. Ακολούθησε η προσθήκη 0,60 g (HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Το διάλυμα παρέμεινε στους υπέρηχους σκεπασμένο, συνολικά 11 ώρες. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του CaOx7.4 παριστάνεται στο Σχήμα 3.13.

3° Κεφάλαιο – Περιγραφή πειραματικών διαδικασιών



Σχήμα 3.13: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του CaOx7.4

#### Β' ΜΕΡΟΣ

# 3.3 Σύνθεση στερεωτικών υλικών με πυριτική μήτρα και νανο-σωματίδια οξαλικού ασβεστίου

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή του κεφαλαίου, το δεύτερο μέρος περιλαμβάνει διαφορετικές μεθόδους και υλικά με σκοπό τη σύνθεση ενός στερεωτικού υλικού με βελτιωμένες φυσικοχημικές ιδιότητες από τις αντίστοιχες των εμπορικά διαθέσιμων. Όλες οι συνθέσεις έγιναν με γνώμονα την δημιουργία ενός πηκτώματος (gel) απαλλαγμένο από ρηγματώσεις (cracking). Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε διάλυμα οξαλικού ασβεστίου καθώς επίσης, όλα τα παρασκευασθέντα υλικά στερέωσης είχαν πυριτική βάση (KEIM ή TEOS).

### 3.3.1 Σύνθεση στερεωτικού με βάση την ΚΕΙΜ και νανο-σωματίδια οξαλικού ασβεστίου

### 3.3.1.1 Σύνθεση του στερεωτικού CaoxaSiL1 με βάση την KEIM και νανο-σωματίδια οξαλικού ασβεστίου

Ακολουθώντας την ερευνητική δράση του Brinker το 1984 [12], του Yang το 1998 [13] αλλά και πιο πρόσφατα του Scherer (2002), της Μοροπούλου (2009) [14,15], παρασκευάστηκε το πρώτο PMC (particle modified consolidant) από νάνο-σωματίδια οξαλικού ασβεστίου και μήτρα πυριτικής γέλης. Η παρασκευή αυτή περιελάμβανε δύο στάδια, όπου στο πρώτο λάμβανε χώρα η όξινη υδρόλυση του αλκοξυσιλανίου, ενώ στο δεύτερο η βασική του υδρόλυση. Πιο συγκεκριμένα, στο πρώτο στάδιο, αναμείχθηκαν 22,26 ml<sup>11</sup>KEIM, 1,8 ml H<sub>2</sub>O, 21.72 ml absolute ethanol και 7,3 ml HCl (0.0001 M). Οι ποσότητες αυτές υπολογίστηκαν βάσει της μοριακής αναλογίας ( $^{12}$ TEOS:H<sub>2</sub>O:EtOH:HCl=1:1:3,8:7,3·10<sup>-</sup> <sup>4</sup>) που προτείνεται από την παραπάνω βιβλιογραφία, για την σύνθεση στερεωτικού χρησιμοποιώντας KEIM αντί για TEOS. Η επιλογή της KEIM στηρίχτηκε στο γεγονός σαν κύριο συστατικό της έχει το TEOS (25%), διαλύτη βουτανόλη και περιέχει σε μικρή ποσότητα DBTDL (Dibutyltin Dilaurate, <3%) που δρα καταλυτικά στην υδρόλυση του TEOS [16-18]. Επίσης η ΚΕΙΜ είγε μελετηθεί και ως προϊόν στερέωσης σε παλαιότερες εργασίες με λιθότυπους της περιοχής [19/Α]. Στο δεύτερο στάδιο της παρασκευής προστέθηκε 1 μέρος διαλύματος υδροξειδίου της αμμωνίας (NH<sub>4</sub>OH) 0,05 M, σε 10 μέρη μητρικού διαλύματος. Το NH4OH καταλύει βασικά το πήκτωμα με αποτέλεσμα τη γρήγορη υδρόλυσή του αρά και τη γρήγορη εξάτμιση του διαλύτη. Με την προσθήκη αυτή, η διαδικασία της ζελατινοποίησης του στερεωτικού ολοκληρώθηκε εντός 24 h.

Η σύνθεση του πρώτου τροποποιημένου σωματιδιακού στερεωτικού (*PMC*) έγινε με την προσθήκη διαλύματος οξαλικού ασβεστίου 7‰, σε αναλογίες όγκων 4:1 και 1:1 ως προς το μητρικό διάλυμα. Το οξαλικό ασβέστιο που χρησιμοποιήθηκε, συντέθηκε σύμφωνα με την παράγραφο 3.1 χωρίς τη χρήση οξέος, για την αποφυγή σχηματισμού γύψου και άλλων ευδιάλυτων αλάτων. Και τα δύο τροποποιημένα σωματιδιακά στερεωτικά, αναδεύτηκαν για 10 min σε μαγνητικό αναδευτήρα ενώ στη συνέχεια παρέμειναν σε κατάσταση ηρεμίας και σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι την πλήρη εξάτμιση του διαλύτη. Ακολούθησε η μελέτη τους ως προς τη δημιουργία ρωγμών καθώς τα περιεχόμενα συστατικά τους.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Η KEIM (KEIM Silex®-OH) που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας KEIM Farben και πυκνότητας 0,94 g/cm<sup>2</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> To TEOS (tetraethyl orthosilicate) που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Aldrich, καθαρότητας ≥99.0%, και μοριακού βάρους 208,33 g/mol.

### 3.3.1.2 Σύνθεση στερεωτικού CaoxaSiL2 με βάση την KEIM και νανο-σωματίδια οξαλικού ασβεστίου

Στοχεύοντας στην αποσαφήνιση του συμπεράσματος της προηγούμενης παραγράφου 3.3.1.1, καθώς και στην απλοποίηση της σύνθεσης του στερεωτικού χρησιμοποιώντας λιγότερα αντιδραστήρια, έλαβε χώρα η δεύτερη σύνθεση. Στην σύνθεση αυτή, δεν χρησιμοποιείται επιπλέον HCl πέραν αυτού που παράγεται από την αντίδραση του CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O με το H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Η τροποποίηση αυτή θεωρείται σημαντική γιατί με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται η χρήση επιβλαβών και επικίνδυνων, για τον άνθρωπο, αντιδραστηρίων.

Πιο αναλυτικά, σε ποτήρι ζέσεως των 50 ml που περιείχε 10 ml κορεσμένου διαλύματος οξαλικού ασβεστίου CaOx4 προστέθηκε ίση ποσότητα KEIM. Το μίγμα τέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση (με ρυθμό ανάδευσης 170 rpm/min) και σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου. Μετά το πέρας 3 h, το μίγμα αφέθηκε σε κατάσταση ηρεμίας μέχρι τη πλήρη εξάτμιση του διαλύτη και ξήρανση του προϊόντος. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του στερεωτικού CaoxaSiL2 παριστάνεται στο Σχήμα 3.15.



Σχήμα 3.15: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του CaoxaSiL2

Ακολούθησε η μελέτη του προϊόντος σχετικά με το χρώμα, την δημιουργία κλακελαρισμάτων αλλά κυρίως την χημική του σύσταση. Ο ποιοτικός του χαρακτηρισμός έγινε με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας υπερύθρου, αφού πρώτα ελάχιστη ποσότητα αυτού (περίπου 30-40 mg) ξηράνθηκε σε φούρνο στους 80 °C με σκοπό την απομάκρυνση υγρασίας αλλά και τυχόν υπολειμμάτων αιθανόλης.

### 3.3.2 Σύνθεση στερεωτικού με βάση την ΤΕΟS και νάνο-σωματίδια οξαλικού ασβεστίου

# 3.3.2.1 Σύνθεση στερεωτικού CaoxaSiL3 με βάση το TEOS και 0,15% w/w διαλύματος νανο-σωματιδίων οξαλικού ασβεστίου (ως προς το TEOS)

Σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως των 100 ml εισήχθησαν με την σειρά, 7 ml TEOS, 21 ml absolute ethanol και 3 ml H<sub>2</sub>O σε αναλογία mole 1:11:5 [20]. Αφού το μίγμα αναδεύτηκε καλά, προστέθηκαν 1,65 ml διαλύματος CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,2 M) και 1,65 ml διαλύματος H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,1 M). Η συγκέντρωση του οξαλικού ασβεστίου που παράχθηκε ήταν 0,15% w/w (ως προς το TEOS). Το HCl που παράχθηκε από την αντίδραση του CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O με το H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O επαρκεί για την όξινη υδρόλυση της πυριτικής μήτρας. Τέλος στο μίγμα προστέθηκαν 1,2 ml <sup>13</sup> γλυκερόλης (glycerol), η οποία θα παίξει το ρόλο του τασιενεργού, ρυθμίζοντας την εξάτμιση του διαλύτη [21]. Το μίγμα αναδεύεται με την βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα για 2 h και στην συνέχεια αφήνεται σε ηρεμία έως ότου εξατμιστεί ο διαλύτης. Στο Σχήμα 3.16 παριστάνεται σχηματικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του στερεωτικού CaoxaSiL3.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> Η glycerol που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρεία *BP/USP Pharmaceu*.



Σχήμα 3.16: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του CaoxaSiL3

# 3.3.2.2 Σύνθεση στερεωτικού υλικού CaoxaSiL4 με βάση το TEOS και 0,70% w/w διαλύματος νανο-σωματιδίων οξαλικού ασβεστίου

Εξαιτίας της ελάχιστης ποσότητας οξαλικού ασβεστίου που χρησιμοποιήθηκε στην προηγούμενη σύνθεση (παράγραφος 3.3.3.1), μόλις 0,15% w/w, στην σύνθεση που ακολουθεί η ποσότητα αυτή θα πολλαπλασιαστεί.

Αναλυτικότερα, σε ποτήρι ζέσεως των 150 ml, που περιείχε TEOS, απόλυτης αιθανόλης και H<sub>2</sub>O, στις ίδιες αναλογίες όγκου με αυτές της παραγράφου 3.3.3.1 και το οποίο αναδευόταν σε μαγνητικό αναδευτήρα (με ρυθμό ανάδευσης 170 rpm/min), προστέθηκαν 0,6 g H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O και 0,8 g CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Το μίγμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 30 min. Λόγω της παχύρευστης μορφής του (σαν γιαούρτι), αραιώθηκε με 11 ml absolute ethanol. Ακολούθησε η προσθήκη 1,2 ml γλυκερίνης. Η ανάδευση στους υπέρηχους συνεχίστηκε για άλλη 1 h.

Το προϊόν (CaoxaSiL4) αφέθηκε σε ηρεμία και σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου, μέχρι την ολοκλήρωση της διαδικασίας ζελατινοποίησής του. Η διαδικασία αυτή ολοκληρώθηκε σε 7 ημέρες

Στο Σχήμα 3.17 παριστάνεται σχηματικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του στερεωτικού CaoxaSiL4.



Σχήμα 3.17: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του CaoxaSiL4

## 3.3.2.3 Σύνθεση στερεωτικού υλικού CaoxaSiL5 με βάση το TEOS και 0,30% w/w διαλύματος νανο-σωματιδίων οξαλικού ασβεστίου

Η σύνθεση του CaoxaSiL5 στοχεύει στην μείωση του pH και του ιξώδους του προϊόντος. Γι' αυτό το λόγο η ποσότητα οξαλικού ασβεστίου μειώθηκε κατά το ήμισυ σε σχέση με αυτή του CaoxaSiL4.

Πιο συγκεκριμένα, σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως των 100 ml εισήχθησαν με την σειρά, 7 ml TEOS, 17,7 ml απόλυτης αιθανόλης και 3 ml H<sub>2</sub>O. Αφού το μίγμα αναδεύτηκε καλά, προστέθηκαν 3,3 ml διαλύματος CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,2 M) και 3,3 ml διαλύματος H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,1 M). Η συγκέντρωση του οξαλικού ασβεστίου που παράχθηκε ήταν 0,30% w/w (ως προς το TEOS). Το HCl που παράχθηκε από την αντίδραση του CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O με το H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O επαρκεί για την όξινη υδρόλυση της πυριτικής μήτρας. Τέλος στο μίγμα προστέθηκαν 1,2 ml γλυκερόλης (glycerol) και το τελικό προϊόν καλύπτεται με parafilm και αναδεύεται μαγνητικά για 2 ημέρες. Στην συνέχεια αφαιρείται το parafilm και αφήνεται σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι να ολοκληρωθεί η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του στερεωτικού CaoxaSiL5.



Σχήμα 3.18: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του CaoxaSiL5

# 3.3.2.4 Σύνθεση τροποποιημένου στερεωτικού CaoxaSiL6 με βάση το TEOS, διάλυμα 0,7% w/v οξαλικού ασβεστίου καθώς και n-oκτυλαμίνη (n-octylamine)

Σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως των 100 ml, εισήχθησαν 10 ml διαλύματος οξαλικού ασβεστίου 0,7% w/v. Το οξαλικό ασβέστιο παρασκευάστηκε από την προσθήκη 0,035 g  $Ca(OH)_2$  και 0,060 g  $H_2C_2O_4$ · $2H_2O$  σε 10 ml διαλύματος αιθανόλης. Αφού το διάλυμα αναδεύτηκε σε λουτρό υπερήχων για 2 h, στην συνέχεια προστέθηκαν σε αυτό 2 ml TEOS και 0,1 ml <sup>14</sup>n-οκτυλαμίνη και η ανάδευση συνεχίστηκε για άλλες 3 h.

Μετά το τέλος της ανάδευσης το CaoxaSiL6, σκεπάστηκε με parafilm, ούτως ώστε η εξάτμιση του διαλύτη να γίνεται όσο το δυνατόν πιο αργά και αφέθηκε σε κατάσταση ηρεμίας και σε θερμοκρασία δωματίου, μέχρι την ολοκλήρωση της ζελατινοποίησης.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> Η CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>NH<sub>2</sub> (οκτυλαμίνη) που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Merck, καθαρότητας ≥98%, και μοριακού βάρους 129,25 g/mol.

3° Κεφάλαιο – Περιγραφή πειραματικών διαδικασιών



Σχήμα 3.19: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του CaoxaSiL6

Ακολούθησε η μελέτη του προϊόντος μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου (Σχήμα 5.20, Παράγραφος 5.2.6). Η προετοιμασία του προς ανάλυση δείγματος έχει περιγραφεί σε προηγούμενες παραγράφους.

# 3.3.2.5 Σύνθεση τροποποιημένου στερεωτικού CaoxaSiL7 με βάση το TEOS, διάλυμα 0,7% w/v οξαλικού ασβεστίου καθώς και αμυλαμίνη (amylamine)

Σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως των 100 ml, εισήχθησαν 10 ml διαλύματος οξαλικού ασβεστίου 0,7% w/v. Το οξαλικό ασβέστιο παρασκευάστηκε από την προσθήκη 0,035 g Ca(OH)<sub>2</sub> και 0,060 g H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O σε 10 ml διαλύματος αιθανόλης. Αφού το διάλυμα αναδεύτηκε σε λουτρό υπερήχων για 2 h, στην συνέχεια προστέθηκαν σε αυτό 2 ml TEOS και 0,1 ml <sup>15</sup>αμύλαμινη και η ανάδευση συνεχίστηκε για άλλες 3 h.

Μετά το τέλος της ανάδευσης το CaoxaSiL7, σκεπάστηκε με parafilm, ούτως ώστε η εξάτμιση του διαλύτη να γίνεται όσο το δυνατόν πιο αργά και αφέθηκε σε κατάσταση ηρεμίας και σε θερμοκρασία δωματίου, μέχρι την ολοκλήρωση της ζελατινοποίησης.



Σχήμα 3.20: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του CaoxaSiL7

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> Η CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> (αμυλαμίνη) που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Aldrich, καθαρότητας 99%, και μοριακού βάρους 87,16 g/mol.

# 3.3.2.6 Σύνθεση τροποποιημένου στερεωτικού CaoxaSiL8 με βάση το TEOS, διάλυμα 5,4% w/v οξαλικού ασβεστίου καθώς και n-oκτυλαμίνη (n-octylamine)

Σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως των 100 ml, εισήχθησαν 10 ml διαλύματος οξαλικού ασβεστίου 5,4 % w/v. Το οξαλικό ασβέστιο παρασκευάστηκε από την προσθήκη 0,035 g  $Ca(OH)_2$  και 0,060 g  $H_2C_2O_4$ · $2H_2O$  σε 10 ml διαλύματος αιθανόλης. Αφού το διάλυμα αναδεύτηκε σε λουτρό υπερήχων για 2 h, στην συνέχεια προστέθηκαν σε αυτό 2 ml TEOS και 0,1 ml n-οκτυλαμίνη και η ανάδευση συνεχίστηκε για άλλες 3 h.

Μετά το τέλος της ανάδευσης το CaoxaSiL8, σκεπάστηκε με parafilm, ούτως ώστε η εξάτμιση του διαλύτη να γίνεται όσο το δυνατόν πιο αργά και αφέθηκε σε κατάσταση ηρεμίας και σε θερμοκρασία δωματίου, μέχρι την ολοκλήρωση της ζελατινοποίησης.



Σχήμα 3.21: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του CaoxaSiL8

# 3.3.2.7 Σύνθεση τροποποιημένου στερεωτικού CaoxaSiL9 με βάση το TEOS, διάλυμα 5,4% w/v οξαλικού ασβεστίου καθώς και αμυλαμίνη (amylamine)

Σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως των 100 ml, εισήχθησαν 10 ml διαλύματος οξαλικού ασβεστίου 5,4% w/v. Το οξαλικό ασβέστιο παρασκευάστηκε από την προσθήκη 0,035 g  $Ca(OH)_2$  και 0,060 g  $H_2C_2O_4$ · $2H_2O$  σε 10 ml διαλύματος αιθανόλης. Αφού το διάλυμα αναδεύτηκε σε λουτρό υπερήχων για 2 h, στην συνέχεια προστέθηκαν σε αυτό 2 ml TEOS και 0,1 ml αμυλαμίνη και η ανάδευση συνεχίστηκε για άλλες 3 h.

Μετά το τέλος της ανάδευσης το CaoxaSiL9, σκεπάστηκε με parafilm, ούτως ώστε η εξάτμιση του διαλύτη να γίνεται όσο το δυνατόν πιο αργά και αφέθηκε σε κατάσταση ηρεμίας και σε θερμοκρασία δωματίου, μέχρι την ολοκλήρωση της ζελατινοποίησης.



Σχήμα 3.22: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του CaoxaSiL9

## 3.3.2.8 Σύνθεση τροποποιημένου στερεωτικού CaoxaSiL10, με βάση το TEOS, διάλυμα 0,7% w/v οξαλικού ασβεστίου καθώς και GPTMS

Σύμφωνα με τους S. Son, J. Won [22] η προσθήκη 3-γλυκιδοξυ-προπυλ-τριμεθοξυσιλανιο [(3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane (GPTMS)] στην πυριτική μήτρα, συμβάλλει στον σχηματισμό εύκαμπτων στερεωτικών και στην αποφυγή σχηματισμού ρωγμών. Βάσει αυτής της δημοσίευσης, έγινε η παρακάτω σύνθεση.

Πιο συγκεκριμένα, σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως των 50 ml που περιείχε 1 ml TEOS, προστέθηκαν 2 ml <sup>16</sup>GPTMS [22]. Το διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε για λίγο και στη συνέχεια προστέθηκαν σε αυτό 15 ml αλκοολούχου διαλύματος οξαλικού ασβεστίου συγκέντρωσης 0,7% w/v. Κατά την προσθήκη του διαλύματος οξαλικού ασβεστίου στην ενισχυμένη με GPTMS, πυριτική μήτρα παρατηρήθηκε η εμφάνιση μεγάλων συσσωματωμάτων. Μετά από μαγνητική ανάδευση που διήρκησε 12 h, το τελικό προϊόν, CaoxaSiL10, καλύφθηκε με *parafilm* με σκοπό να περιοριστεί η εξάτμιση του διαλύτη (αιθανόλης) και αφέθηκε σε κατάσταση ηρεμίας μέχρι να ολοκληρωθεί η διαδικασία σχηματισμού του sol-gel.



Σχήμα 3.23: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του CaoxaSiL10

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> ToC<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>Si (GPTMS) που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας *Aldrich*, καθαρότητας ≥98%, και μοριακού βάρους 236,34 g/mol.

### Γ΄ ΜΕΡΟΣ

### 3.4 Στερέωση λίθων με CaoxaSiL6

Το τρίτο και τελευταίο μέρος των πειραματικών διαδικασιών, περιλαμβάνει την στερέωση διαφόρων τύπων δοκιμίων με το παρασκευασθέν και επιλεχθέν CaoxaSiL6. Η επιλογή του στερεωτικού έγινε βάσει της καλής συμπεριφοράς που παρουσίασε το υλικό κατά την διάρκεια της ζελατινοποίησής του, καθώς των αποτελεσμάτων από τις αναλύσεις στις οποίες υποβλήθηκε (παράγραφος 5.2.6). Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν στο στάδιο αυτό ήταν ασβεστιτικοί ψαμμίτες, κυπριακοί ασβεστολιθικοί ψαμμίτες, βιοκλαστικοί ασβεστόλιθοι, και δοκίμια από αλούμινα με μεγάλο πορώδες. Η επιλογή των δοκιμίων αυτών έγινε βάσει του πορώδους τους αλλά και της σύστασής τους. Ωστόσο και η κατεργασία των λίθων με το στερεωτικό έγινε με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους, με σκοπό τη μελέτη του βάθους διείσδυσης.

### 3.4.1 Εμβάπτιση βιοκλαστικών ασβεστόλιθων σε διάλυμα CaoxaSiL6

Ένα κυλινδρικό δοκίμιο βιοκλαστικού ασβεστόλιθου (A215β), διαμέτρου 5 cm και ύψους 2,9 cm, τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 100 °C για 2 ημέρες, με σκοπό την πλήρη απομάκρυνση της υγρασίας και στη συνέχεια ζυγίστηκε. Το δοκίμιο εισήχθησε σε ποτήρι ζέσεως των 500 ml, το οποίο περιείχε περίπου 300 ml διαλύματος CaoxaSiL6, και παρέμεινε εκεί για 24 h (Εικόνα 3.1). Κατά την παραμονή του δοκιμίου στο ποτήρι ζέσεως, το διάλυμα αναδευόταν με την βοήθεια ενός μαγνητικού αναδευτήρα για να διατηρείται ομοιογενές καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος. Μετά το πέρας των 24 h, το δοκίμιο αφαιρέθηκε από το ποτήρι ζέσεως, ζυγίστηκε και στην συνέχεια αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για τουλάχιστον 5 μέρες, μέχρι να απομακρυνθεί πλήρως ο διαλύτης, καταγράφοντας καθημερινά το βάρος του. Η καταγραφή του βάρους αποσκοπεί στο να εξακριβωθούν η πλήρης εξάτμιση της αιθανόλης αλλά και η ποσότητα του υλικού που απορροφήθηκε. Όταν το βάρος του δοκιμίου παραμείνει σταθερό για τουλάχιστον 3 μέρες, σημαίνει το υλικό στέγνωσε.



Εικόνα 3.1: Φωτογραφική απεικόνιση της διαδικασίας εμβάπτισης των βιοκλαστικών ασβεστολιθικών δοκιμίων με διάλυμα CaoxaSiL6

Ακολούθησε αποτίμηση της στερέωσης του δοκιμίου υπολογίζοντας το βαθμό κορεσμού, το συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης, το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας και τέλος την αντοχή του σε μονοαξονικό εφελκυσμό.

# 3.4.2 Εμβάπτιση βιοκλαστικών ασβεστόλιθων σε διάλυμα CaoxaSiL6 με την βοήθεια υπερήχων

Δύο κυλινδρικά δοκίμια βιοκλαστικών ασβεστόλιθων (A20 και A21), διαμέτρου 5 cm και ύψους 2,9 cm, αφού παρέμειναν για 2 μέρες σε φούρνο στους 100 °C ούτως ώστε να ξηρανθούν και να απαλλαχθούν από τυχόν υπολείμματα υγρασίας, ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε ποτήρια ζέσεως των 500 ml, το καθένα από τα οποία περιείχε περίπου 300 ml διαλύματος CaoxaSiL6. Στη συνέχεια, μεταφέρθηκαν σε εργαστηριακό λουτρό υπερήχων όπου και παρέμειναν εκεί για 1 h (Εικόνα 3.2). Με την ολοκλήρωση του χρόνου παραμονής τους στους υπέρηχους, τα δοκίμια αφαιρέθηκαν από τα ποτήρια ζέσεως, ζυγίστηκαν και στην συνέχεια αφέθησαν σε θερμοκρασία δωματίου για τουλάχιστον 5 μέρες, μέχρι να απομακρυνθεί πλήρως ο διαλύτης, καταγράφοντας καθημερινά το βάρος τους. Η καταγραφή του βάρους τους έγινε για τον λόγο που περιγράφηκε στην παράγραφο 3.4.1.



Εικόνα 3.2: Φωτογραφική απεικόνιση της διαδικασίας εμβάπτισης των βιοκλαστικών ασβεστολιθικών δοκιμίων με διάλυμα CaoxaSiL6 σε λουτρό υπερήχων

Ακολούθησε αποτίμηση της στερέωσης των δοκιμίων υπολογίζοντας το βαθμό κορεσμού, το συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης, το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας, την αντοχή τους σε μονοαξονικό εφελκυσμό και τέλος το βάθος διείσδυσης.

### 3.4.3 Εμπότιση βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με διάλυμα CaoxaSiL6 με ψεκασμό

Δύο κυλινδρικά δοκίμια βιοκλαστικών ασβεστόλιθων (A13 και A23) διαστάσεων 5 cm διάμετρο και 2,9 cm ύψος, αφού τοποθετήθηκαν στο φούρνο στους 100 °C και παρέμειναν εκεί για 2 μέρες μέχρις ότου απαλλαγούν από υπολείμματα υγρασίας και ξηρανθούν, ζυγίστηκαν. Γνωρίζοντας πλέον το ξηρό τους βάρος, με τη χρήση συσκευής ψεκασμού, ψεκάστηκαν με διάλυμα CaoxaSiL6, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.3. Ο ψεκασμός επαναλήφθηκε τόσες φορές, όσες απαιτούνται για να επέλθει κορεσμός στα δοκίμια. Στη συνέχεια αφέθησαν σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι την πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη από το εσωτερικό της πέτρας και το σχηματισμό του πηκτώματος στους πόρους της, καταγράφοντας καθημερινά το βάρος τους. Όταν το βάρος του δοκιμίου παραμείνει σταθερό για τουλάχιστον 3 μέρες, σημαίνει το υλικό στέγνωσε.

Η αποτίμηση της στερέωσης των δοκιμίων έγινε υπολογίζοντας το βαθμό κορεσμού, το συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης, το μέτρο δυναμικό ελαστικότητας και τέλος την αντοχή σε εφελκυσμό.

3° Κεφάλαιο – Περιγραφή πειραματικών διαδικασιών



Εικόνα 3.3: Φωτογραφική απεικόνιση της διαδικασίας ψεκασμού των βιοκλαστικών ασβεστολιθικών δοκιμίων με διάλυμα CaoxaSiL6

### 3.4.4 Εμπότιση βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με την χρήση πιπέτας

Δύο κυλινδρικά δοκίμια διαμέτρου 5 cm και ύψους 2,9 cm, (A3 και A4) που ανήκουν στην κατηγορία των βιοκλαστικών ασβεστόλιθων, αρχικά τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 100 °C για 2 ημέρες, με σκοπό την πλήρη ξήρανσή τους και στη συνέχεια ζυγίστηκαν. Με την χρήση πιπέτας, τα δύο δοκίμια εμποτίστηκαν μέχρι κορεσμού με διάλυμα CaoxaSiL6 (Εικόνα 3.4). Στη συνέχεια αφέθησαν σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι την πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη, καταγράφοντας καθημερινά το βάρος τους. Η καταγραφή του βάρους αποσκοπεί στο να εξακριβωθούν η πλήρης εξάτμιση της αιθανόλης αλλά και η ποσότητα του υλικού που απορροφήθηκε. Όταν το βάρος του δοκιμίου παραμείνει σταθερό για τουλάχιστον 3 μέρες, σημαίνει το υλικό στέγνωσε.

Η αποτίμηση της στερέωσης των δοκιμίων έγινε υπολογίζοντας το βαθμό κορεσμού, το συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης, το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας και τέλος την αντοχή τους σε μονοαξονικό εφελκυσμό.



Εικόνα 3.4: Φωτογραφική απεικόνιση της διαδικασίας εμποτισμού με τη χρήση πιπέτας των βιοκλαστικών ασβεστολιθικών δοκιμίων με διάλυμα CaoxaSiL6

### 3.4.5 Εμπότιση ασβεστιτικού ψαμμίτη με διάλυμα CaoxaSiL6 με τη χρήση πιπέτας

Δοκίμιο ασβεστιτικού ψαμμίτη ακανόνιστου σχήματος, τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 100 °C για 2 ημέρες, με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας και στη συνέχεια ζυγίστηκε. Ο ψαμμίτης εμποτίστηκε μέχρι κορεσμού με διάλυμα CaoxaSiL6 (Εικόνα 3.5). Στη συνέχεια αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι την πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη, η οποία διήρκησε 4 μέρες. Η εξάτμιση του διαλύτη έγινε αντιληπτή όταν το βάρος του δοκιμίου σταθεροποιήθηκε. Η στερέωση του δοκιμίου χαρακτηρίστηκε μόνο ως προς το βάθος διείσδυσης.



Εικόνα 3.5: Φωτογραφική απεικόνιση της διαδικασίας εμποτισμού με τη χρήση πιπέτας του ασβεστιτικού ψαμμίτη με διάλυμα CaoxaSiL6

### 3.4.6 Εμπότιση αλούμινας με διάλυμα CaoxaSiL6 με τη χρήση πιπέτας

Κυβικό δοκίμιο αλούμινας, διαστάσεων 5 cm ύψος, 3,2 cm μήκος και 3,5 cm πλάτος, τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 100 °C για 2 ημέρες, με σκοπό την πλήρη απομάκρυνση της υγρασίας και τον υπολογισμό του ξηρού βάρους. Το δοκίμιο εμποτίστηκε μέχρι κορεσμού με διάλυμα CaoxaSiL6 (Εικόνα 3.6). Στη συνέχεια αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι την πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη, η οποία διήρκησε 2 μέρες. Η εξάτμιση του διαλύτη έγινε αντιληπτή όταν το βάρος του δοκιμίου σταθεροποιήθηκε. Η στερέωση του δοκιμίου χαρακτηρίστηκε μόνο ως προς το βάθος διείσδυσης.



Εικόνα 3.6: Φωτογραφική απεικόνιση της διαδικασίας εμποτισμού με τη χρήση πιπέτας του δοκιμίου αλούμινας με διάλυμα *CaoxaSiL6* 

### 3.4.7 Εμπότιση κυπριακού ασβεστολιθικού ψαμμίτη με διάλυμα CaoxaSiL6 με τη χρήση πιπέτας

Δοκίμιο καλκαρενίτη (κυπριακού ασβεστολιθικού ψαμμίτη) ακανόνιστου σχήματος, τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 100 °C για 2 ημέρες, με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας και στη συνέχεια ζυγίστηκε. Ο ψαμμίτης εμποτίστηκε μέχρι κορεσμού με διάλυμα CaoxaSiL6 (Εικόνα 3.7). Στη συνέχεια αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι την πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη, η οποία διήρκησε 4 μέρες. Η εξάτμιση του διαλύτη έγινε αντιληπτή όταν το βάρος του δοκιμίου σταθεροποιήθηκε. Η στερέωση του δοκιμίου χαρακτηρίστηκε μόνο ως προς το βάθος διείσδυσης.



Εικόνα 3.7: Φωτογραφική απεικόνιση της διαδικασίας εμποτισμού με τη χρήση πιπέτας του καλκαρενίτη (κυπριακού ασβεστιτικού ψαμμίτη) με διάλυμα *CaoxaSiL6* 

### **Βιβλιογραφία 3<sup>ου</sup> κεφαλαίου**

[1] Q. Liu, B-J Zhang, "Syntheses of a novel nanomaterial for conservation of historic stones inspired by nature", Materials Letters, 61 (2007), pp. 4976-4979

[2] B. Salvadori; V. Errico; M. Mauro; E. Melnik; L.Dei, "Evaluation of Gypsum and Calcium Oxalates in Deteriorated Mural Paintings by Quantitative FTIR Spectroscopy", SPECTROSCOPY LETTERS, Vol. 36, Nos. 5 & 6,(2003) pp. 501–513

[3] N. Huang, J. Wang, "A TGA-FTIR study on the effect of CaCO<sub>3</sub> on the thermal degradation of EBA copolymer", J. Anal. Appl. Pyrolysis 84 (2009), pp.124–130

[4] R. L. Frost, Y.Jing, Z. Ding, "Raman and FTIR spectroscopy of natural oxalates: Implications for the evidence of life on Mars", *Chinese Science Bulletin*, Vol. 48 No.17 (2003), pp. 1844 1852

[5] I. Petrov, B. Soptrajanov, "Infrared spectrum of Whewellite", Spectrochemica Acta, Volume 81A, Pergamon Press (1975), pp. 309-316

[6] J.M. Ouyang, S.P. Deng, "Controlled and uncontrolled crystallization of calcium oxalate monohydrate in the presence of citric acid", *Dalton Tran..*, Issue 14 (2003), pp. 2846-2851

[7] C. Laurence, D. Dubreil, P. Lustenberger, "Analyse de calculs urinaires par spectroscopie infrarouge", Ann. Cbim. (1976), pp. 55-63

[8] L. Walter-Lévy, J. Laniepce, "Sur la formation des hydrates de l'oxalate de calcium", Academie des Sciences, 254 (1962), pp. 296-298

[9] J.-M. Ouyang, N. Zhou, L. Duan, B. Tieke, "Ability of multifunctional sodium carboxylates to favor crystal growth of calcium oxalate dihydrate and trihydrate in lecithin-water liposome systems" Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 245 (2004), pp. 153–162

[10] W. Stöber, A. Fink, "Controlled Growth of monodisperse silica spheres in the micron size range", Journal of Colloid and Interface Science, 26, (1968), pp. 62-69

[11] W.

**[12]** C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, R.A. Assink, B.D. Kay, C.S. Ashley, Part II: Basic investigations on hydrolysis, condensation and densification II, "Sol-Gel transition in simple silicates II", Journal of Non-Crystalline Solids 63 (1984), pp.45-59

**[13]** M. Yang, G.W. Scherer, G.S. Wheeler, "Compatible Materials for the Protection of European Cultural Heritage", eds. G Biscontin, A. Moropoulou, M. Erdik, J. Delgado Roddrigues, PACT56, Tech. Chamber, Greece, Athens (1998), pp. 201-208

[14] G. Scherer, E.Aggelakopoulou, P. Charles, R.J. Flatt, "Rheology Optimization of Particle Modified Consolidants", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Volume 713 (2002), pp. 15-20

[15] Α. Ξυνοπούλου, Θ. Τσιούρβα Α. Μοροπούλου, G.W. Scherer, Α. Μπακόλας, «Συμβατά επιτελεστικά σωματιδιακά σύνθετα στην στερεώση των μνημείων», 7° Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, 3-5 Ιουνίου 2009

[16] G. Wheeler, "Alkoxisilanes and the Consolidation of Stone", The Getty Conservation Institute, 2005, pp. 58

[17] C.A. Grissom, Art and Archaeology Technical Abstracts 18(1), (1981), pp.150

[18] G.G. Amoroso, V. Fascina, Stone Decay and Conservation, (1983), Elsevier, NewYork

[19] P. Maravelaki-Kalaitzaki, N. Kallithrakas-Kontos, Z. Agioutantis, S. Maurigiannakis, D. Korakaki, "A comparative study of porous limestones treated with silicon-based strengthening agents", Progress in Organic Coatings 62 (2008), pp. 49–60

[20] M. J. Mosquera, D. M. de los Santos, L. Valdez-Castro, L. Esquivias, "New route for producing crack-free xerogels: Obtaining uniform pore size", Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 354, Issues 2-9, (2008), pp. 645-650

[21] N. De la Rosa-Fox, L. Esquivias, J. Zarzycki, "Silica sonogels with drying control chemical additives", Journal of Materials Science Letters 10 (1991), pp. 1237-1242

[22] E.K. Kim, J. Won, J. Do, S.D. Kim, Y.S. Kang, "Effects of the silica nanoparticles and GPTMS addition on TEOS-based stone consolidants", Journal of Cultural Heritage 10 (2009), pp.214-221

#### 4° Κεφάλαιο – Περιγραφή τεχνικών χαρακτηρισμού



### 4° ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### 4. Τεχνικές χαρακτηρισμού

Στο κεφάλαιο αυτό θα περιγραφούν όλες οι τεχνικές χαρακτηρισμού στις οποίες υποβλήθηκαν, τα υλικά κατά τη διάρκεια της σύνθεσής τους αλλά και μετά καθώς και τα δοκίμια ποιν και μετά την επεξεονασία τους με το υλικό στερέωσης. Οι τεγνικές αυτές γωρίζονται σε φυσικές και γημικές αναλυτικές σε ορυκτολογικές-πετρογραφικές αναλυτικές μεθόδους και τέλος σε τεχνικές αναλύσεως μηχανικών ιδιοτήτων. Στις φυσικές αναλυτικές τεχνικές ανήκουν: (α) η τεχνική προσδιορισμού του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης, (β) η τεχνική προσδιορισμού της απορρόφησης υγρασίας με εμβάπτιση του υλικού σε νερό και (γ) μέτρηση ειδικών επιφανειών και όγκου πόρων με ρόφηση/εκρόφηση Ν<sub>2</sub> (BET). Στις χημικές μεθόδους ανάλυσης υπάγονται: (α) η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) και (β) η θερμοσταθμική ανάλυση (TG-TGA, DTA, DSC), ενώ η περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) συγκαταλέγονται στις ορυκτολογικές-πετρογραφικές τεχνικές. Τέλος, στις τεχνικές προσδιορισμού μηγανικών ιδιοτήτων περιλαμβάνονται η μέθοδος προσδιορισμού του μέτρου ελαστικότητας μέσου της ταχύτητας υπερήχων και η μέτρηση της αντοχής ενός υλικού σε επίπεδο μονοαξονικού εφελκυσμού μέσω της δοκιμής αντιδιαμετρικής θλίψης (Βραζιλιανή δοκιμή). Στη συνέχεια ακολουθεί η περιγραφή των τεχνικών χαρακτηρισμού βάσει του παραπάνω διαγωρισμού καθώς οι αργές λειτουργίας τους.

### 4.1 Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης

### 4.1.1 Μέθοδος προσδιορισμού της απορρόφησης ύδατος με τριχοειδή αναρρίχηση

Η μέθοδος προσδιορισμού της απορρόφησης νερού μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης βασίζεται στις δυνάμεις συνάφειας που αναπτύσσονται μέσα στους πόρους ενός υλικού μεταξύ του νερού και των τοιχωμάτων του [1]. Οι δυνάμεις αυτές είναι μεγαλύτερες από τις δυνάμεις συνάφειας μεταξύ των μορίων του νερού, οπότε το νερό τείνει να εξαπλωθεί σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερη επιφάνεια μέσα στο υλικό και διεισδύει στα τοιχώματά του, υπερνικώντας ακόμα και τη βαρύτητα.

Από την μέθοδο αυτή είναι δυνατή η σχεδίαση της καμπύλης τριχοειδούς αναρρίχησης. Η κλίση της καμπύλης αυτής εκφράζει το συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης. Ο συντελεστής αυτός παίρνει τιμές μεταξύ της μονάδας και του μηδέν. Μεγάλη τιμή του συντελεστή σημαίνει ότι το ενεργό πορώδες του υλικού αποτελείται κυρίως από μικρούς πόρους ενώ τιμή κοντά στο μηδέν υποδηλώνει ότι το ποσοστό των μεγάλων πόρων είναι μεγαλύτερο σε σχέση με αυτό των μικρών.

Η μέθοδος προσδιορισμού της απορρόφησης νερού μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης που ακολουθήθηκε έγινε βάσει του ιταλικού προτύπου NORMAL 11/82.

Τα δοκίμια τοποθετούνται σε φούρνο για 2 ημέρες σε θερμοκρασία 90°C (Εικόνα 4.1) με σκοπό την εξάτμιση της περιεχόμενης υγρασίας. Μετά το πέρας των 2 ημερών μεταφέρονται σε ξηραντήρα μέχρι απόκτησης θερμοκρασίας περιβάλλοντος (25°C) και στην συνέχεια ζυγίζονται. Παράλληλα, στη βάση ενός ειδικά διαμορφωμένου δοχείου τοποθετούνται στρώματα είτε υφάσματος, είτε απορροφητικού χαρτιού εμποτισμένα με απιονισμένο νερό. Το συνολικό πάχος των στρωμάτων αυτών πρέπει να είναι περίπου 1,5 εκατοστό.

4° Κεφάλαιο – Περιγραφή τεχνικών χαρακτηρισμού



Εικόνα 4.1: Τοποθέτηση των προς ανάλυση δοκιμίων σε φούρνο για 2 ημέρες σε θερμοκρασία 90 °C για την εξάτμιση της περιεχόμενης υγρασίας.

Στην συνέχεια ακολουθεί η τοποθέτηση των δοκιμίων πάνω στα εμποτισμένα με νερό στρώματα (Εικόνα 4.2). Ανά συγκεκριμένα τακτά χρονικά, τα δοκίμια αφαιρούνται από το δοχείο και με ένα δερμάτινο ύφασμα σκουπίζεται ελαφρά η βάση τους. Ακολουθεί η ζύγισή τους σε ζυγαριά με ακρίβεια δύο δεκαδικών ψηφίων και η επανατοποθέτησή τους στο δοχείο μέχρι την επόμενη μέτρηση. Το δοχείο καλύπτεται μερικώς κατά την διάρκεια της διαδικασίας ούτως ώστε να εμποδίζεται η ταχεία εξάτμιση του νερού, αλλά να αποφεύγεται και η συμπύκνωση των υδρατμών. Ο χρόνος εκτέλεσης της μεθόδους αυτής είναι 48 ώρες.



Εικόνα 4.2: Τοποθέτηση των δοκιμίων στο ειδικά διαμορφωμένο δοχείο με τα εμποτισμένα με απιονισμένο νερό στρώματα και επικάλυψη αυτού με ένα καπάκι για την αποφυγή εξατμίσεως του νερού.

### 4.1.2 Μέθοδος προσδιορισμού της υδατοαπορροφητικότητας με εμβάπτιση του υλικού σε νερό

Η μέθοδος προσδιορισμού της υδατοαπορροφηρικότητας με εμβάπτιση του υλικού σε νερό, βασίζεται στην ικανότητα του υλικού να απορροφά νερό (ή οποιοδήποτε άλλο υγρό). Όταν ένα δοκίμιο βυθιστεί μέσα στο νερό δεν γίνεται πλήρωση όλων των κενών του με νερό γιατί πολλά από αυτά είναι απομονωμένα, αλλά και κάποια ποσότητα αέρα παραμένει εγκλωβισμένη από το νερό και δε διαφεύγει [2]. Επίσης η παρουσία άργιλου εξίσου εμποδίζει την παραπέρα διείσδυση του νερού. Από αυτά προκύπτει ότι οι λίθοι ακόμα και αν έχουν το ίδιο πορώδες δεν παρουσιάζουν την ίδια ικανότητα απορρόφησης νερού. Η ικανότητα που έχει κάθε λίθος να απορροφά νερό ονομάζεται υδατοαπορροφητικότητα και εκφράζεται ως ο λόγος μεταξύ του βάρους του απορροφούμενου νερού προς το βάρος του λίθου σε ξηρή κατάσταση. Μέσω της σχέσης 4.1 μπορεί να υπολογιστεί η υδατοαπορροφητικότητα ενός δοκιμίου:

$$s = \frac{W_s - W_d}{W_d} \cdot 100\%$$
(4.1)

όπου  $W_s =$  το βάρος του κορεσμένου δείγματος και

W<sub>d</sub>= το βάρος του ξηρού δείγματος

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε (Έλεγχος φυσικών λίθων και αδρανών υλικών, προσδιορισμός της υδαταπορρόφησης και του συντελεστή κορεσμού), έγινε βάσει της Ελληνικής μεθόδου Τυποποίησης ΕΛ.Ο.Τ. 747. Τα δοκίμια τοποθετούνται σε φούρνο για 2 ημέρες σε θερμοκρασία 90°C (Εικόνα 4.1) με σκοπό την εξάτμιση της περιεχόμενης υγρασίας. Μετά το πέρας των 2 ημερών μεταφέρονται σε ξηραντήρα μέχρι απόκτησης θερμοκρασίας περιβάλλοντος (25°C) και στην συνέχεια ζυγίζονται. Στην συνέχεια τα δοκίμια εμβαπτίζονται σε δοχείο που περιέχει απιονισμένο νερό και παραμένουν εκεί για 24 ώρες (Εικόνα 4.3). Η επιφάνεια του νερού θα πρέπει να απέχει τουλάχιστον 1,5 με 2 εκατοστά από την επιφάνεια των δοκιμίων. Ακολουθεί ελαφρύ σκούπισμα με δερμάτινο ύφασμα από όλες τις πλευρές και η ζύγισή τους σε ζυγαριά με ακρίβεια δύο δεκαδικών ψηφίων.



Εικόνα 4.3: Τοποθέτηση των δοκιμίων σε δοχείο με απιονισμένο νερό. Το ύψος του νερού θα πρέπει να υπερβαίνει την επιφάνεια των δοκιμίων τουλάχιστον κατά 1,5 με 2 εκατοστά.

### 4.1.3 Μέτρηση ειδικών επιφανειών και όγκου πόρων με ρόφηση/εκρόφηση $N_2$ (BET)

Η μέθοδος μέτρησης της ειδικής επιφάνειας (Specific Surface Area, SSA), του όγκου πόρων (Pore Volume, Vp) και της κατανομής του μεγέθους πόρων (Pore Size Distribution) των υλικών βασίζεται στη φυσική προσρόφηση ενός αδρανούς αερίου, συνήθως αζώτου, πάνω στην επιφάνειά τους σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (-196°C).

Η ειδική επιφάνεια εξαρτάται από το σχήμα των σωματιδίων που αποτελούν το στερεό και η μέτρησή της θεωρείται σημαντικό στοιχείο από το οποίο μπορούν να αντληθούν πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία των επιφανειών και τη μικροδομή των υλικών. Η ιδιότητα στην οποία στηρίζεται η ειδική επιφάνεια ενός στερεού υλικού, είναι αυτή της ρόφησης όλων σχεδόν των αερίων από στερεά. Κατά τη ρόφηση των μορίων του αερίου, σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα το οποίο καλύπτει όλη την επιφάνεια των πόρων του στερεού. Υπολογίζοντας τον αριθμό των μορίων που απαιτούνται για την δημιουργία αυτής της μονομοριακής κάλυψης της επιφάνειας και γνωρίζοντας το εμβαδό της διατομής του στερεού υλικού, είναι δυνατό να υπολογιστεί η ειδική επιφάνεια.

Οι Brunauer, Emmett και Teller [3,4] ανέπτυξαν μία θεωρία, βασισμένη σε τέσσερις απλές παραδοχές:

 α) η προσρόφηση γίνεται στα ενεργά κέντρα μιας ομοιογενούς επιφάνειας, τα οποία θεωρούνται ενεργειακά ισοδύναμα

β) τα προσροφημένα μόρια αλληλεπιδρούν μόνο με τα ενεργά κέντρα της επιφάνειας και όχι μεταξύ τους

 γ) τα μόρια σε όλες τις στιβάδες προσροφήσεως μετά τη πρώτη θεωρούνται ισοδύναμα, διότι και η θερμότητα προσροφήσεως είναι ίση με την θερμότητα συμπυκνώσεως αλλά και οι συντελεστές εξατμίσεως-συμπυκνώσεως ταυτίζονται (η παραδοχή αυτή ισχύει για τις στιβάδες πάνω από την πρώτη)

 δ) καθώς η τάση ατμών πλησιάζει τη τιμή που έχει στην κατάσταση του κορεσμού, ο αριθμός των προσροφημένων μοριακών στιβάδων τείνει στο άπειρο.

Η εξίσωση που προκύπτει από τη θεωρία BET [5] περιγράφει τη σχέση μεταξύ του όγκου ενός αδρανούς αερίου (N<sub>2</sub>) που προσροφάται κάτω από ορισμένες συνθήκες και του όγκου που απαιτείται για μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας του αδρανούς:

$$\frac{P}{(P_o - P)V} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_o}$$
(4.2)

όπου: V = όγκος ροφημένου αερίου σε πίεση P

 $V_{\rm m}$  = όγκος ροφημένου αερίου για τη δημιουργία μονοστοιβάδας

 $P_0$  = τάση ατμών αερίου στη θερμοκρασία πειράματος

C = σταθερά, συνάρτηση θερμότητας ρόφησης και λανθάνουσας θερμότητας υγροποίησης αερίου

$$C = \exp\left(\frac{q_1 - q_2}{RT}\right)$$
(4.3)

όπου:  $q_1 = \theta$ ερμότητα ρόφησης μονοστοιβάδας

 $q_2 = \lambda \alpha v \theta \dot{\alpha} v o v \sigma \alpha \theta \varepsilon \rho \mu \dot{o} \tau \eta \tau \alpha v \rho o \pi o \dot{\eta} \sigma \eta \varsigma \alpha \varepsilon \rho \dot{o} v.$ 

Μέσω της μεθόδου της ρόφησης/εκρόφησης N<sub>2</sub> προσδιορίζεται η κατανομή του μεγέθους των πόρων ενός υλικού (αδρανούς) και του όγκου τους ως συνάρτηση της διαμέτρου τους. Για τιμές σχετικής πίεσης αζώτου κοντά στη μονάδα οι πόροι του υλικού γεμίζουν με υγροποιημένο άζωτο. Αρχικά γεμίζουν οι μικρότεροι πόροι και καθώς αυξάνει η σχετική πίεση γεμίζουν πόροι όλο και μεγαλύτερης ακτίνας. Με αυτή τη διαδικασία μπορεί να μετρηθεί ο όγκος του αζώτου που γεμίζει τους πόρους του υλικού σε κάθε σχετική πίεση. Ο όγκος του προσροφημένου αζώτου  $(V_{ads})$  μπορεί να μετατραπεί στον όγκο του υγρού αζώτου  $(V_{iig})$  που περιέχεται στους πόρους, με την παρακάτω εξίσωση:

$$V_{liq} = \frac{PV_{ads} - V_m}{RT}$$
(4.4)

όπου: Ρ = η πίεση περιβάλλοντος

Τ = η θερμοκρασία περιβάλλοντος και

 $V_m$  = ο γραμμομοριακός όγκος του υγρού αζώτου (34,7 cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>).

Μέσω της εξίσωσης Kelvin (θεωρώντας ότι όλοι οι πόροι έχουν κυκλική διατομή) μπορεί να προσδιοριστεί η ακτίνα των πόρων, r, που γεμίζουν σε κάθε τιμή σχετικής πίεσης:

$$\frac{P_a}{P_o} = \exp\left[-\frac{\gamma V_m}{RT(r-t)}\right]$$
(4.5)

όπου:  $P_{\alpha} = \eta$  πίεση του αζώτου κατά τη ρόφηση,

 $\gamma =$ η επιφανειακή τάση του υγρού αζώτου στους -196°C που είναι ίση με 8,72 J·cm<sup>-1</sup>

t = το πάχος του προσροφημένου στρώματος

Όταν η σχετική πίεση πλησιάσει τη μονάδα, αρχίζει να μειώνεται η πίεση του αζώτου, και το άζωτο που είχε υγροποιηθεί στους μεγαλύτερους πόρους θα αρχίσει να εξατμίζεται. Η παρακάτω εξίσωση περιγράφει τη σχέση μεταξύ της ακτίνας των πόρων που αδειάζουν σε κάθε τιμή σχετικής πίεσης, καθώς η τελευταία μειώνεται:

$$\frac{P_{\mu}}{P_{o}} = \exp\left[-\frac{2\gamma V_{m}}{RT(r-t)}\right]$$
(4.6)

όπου: Ρ<sub>μ</sub> συμβολίζεται η πίεση του αζώτου κατά την εκρόφηση

Αν διαιρεθούν κατά μέλη οι εξισώσεις 4.5 και 4.6 προκύπτει:

$$\frac{P_{\mu}}{P_o} = \left(\frac{P_a}{P_o}\right)^2 \tag{4.7}$$

Συνεπώς, καθώς αυξάνεται η πίεση για να γεμίσει ένας πόρος του υλικού, ακτίνας r, με υγρό άζωτο, απαιτείται υψηλότερη πίεση από εκείνη στην οποία το άζωτο του ίδιου πόρου θα εξατμιστεί, όταν μειώνεται σταδιακά η πίεσή του. Γι' αυτό το λόγο οι ισόθερμες ρόφησης/εκρόφησης N<sub>2</sub> εμφανίζουν συνήθως βρόγχο υστέρησης. Το σχήμα των βρόγχων υστέρησης είναι διαφορετικό από υλικό σε υλικό και είναι ενδεικτικό του τύπου των πόρων του υλικού. Η φυσική εξήγηση για την εμφάνιση βρόγχου υστέρησης στηρίζεται στο διαφορετικό πλήρωσης και εκκένωσης των πόρων. Κατά τη ρόφηση, το αέριο προσροφάται πρώτα στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων και το πάχος του προσροφημένου στρώματος μεγαλώνει γεμίζοντας τους πόρους. Καθώς μειώνεται η πίεση, οι γεμάτοι πόροι αδειάζουν με εξάτμιση του συμπυκνωμένου αερίου που αρχίζει από τα στόμιά τους και προχωρεί κατά μήκος του άξονά τους προς το εσωτερικό τους.

### 4.1.3.1 Προετοιμασία δείγματος

Για την ανάλυση του δείγματος μέσω της διαδικασίας ρόφησης/εκρόφησης  $N_2$ προαπαιτείται μια επεξεργασία του, κατά την οποία το δείγμα απαερώνεται με τη βοήθεια του συστήματος κενού, για 2 h σε θερμοκρασία 200°C, ώστε να καθαριστεί η επιφάνεια από τυχόν προσροφημένα αέρια.

Στην παρούσα εργασία η συσκευή BET που χρησιμοποιήθηκε ήταν NOVA-2200 Version 1.20

### 4.2 Χημικές μέθοδοι ανάλυσης

#### 4.2.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία (Infrared Spectroscopy, IR) θεωρείται σημαντική φασματοσκοπική τεχνική στην Οργανική Χημεία, λόγω της ευκολίας λήψης φασμάτων και της σύγκρισής τους με φάσματα γνωστών οργανικών ενώσεων. Χρησιμοποιείται ευρύτατα κατά τη σύνθεση χημικών ενώσεων και για την πιστοποίηση της καθαρότητάς τους.

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην απορρόφηση μέρους υπέρυθρης ακτινοβολίας με μεταβαλλόμενη συχνότητα από το υλικό στο οποίο αυτή προσπίπτει [6]. Πιο συγκεκριμένα, η εφαρμογή υπέρυθρης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μία ουσία, προκαλεί δονήσεις ή κάμψεις στους δεσμούς των μορίων των ενώσεων της ουσίας με μόνιμη διπολική ροπή, με αποτέλεσμα την απορρόφηση ενός ποσοστού των φωτονίων της υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια της ουσίας. Εκτός από τις δονήσεις και τις κάμψεις υπάρχουν και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων, όπως όταν αυτό σείεται (wagging), κλυδωνίζεται (rocking), στρεβλώνεται (twisting), ή έχει ψαλιδωτή κίνηση (scissoring), κ.λπ (Εικόνα 4.4).


Εικόνα 4.4: Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών με τις αντίστοιχες περιοχές απορροφήσεών τους στο υπέρυθρο φάσμα

Η περιοχή του υπερύθρου διακρίνεται σε δύο επιμέρους περιοχές: την περιοχή με τις συχνότητες των ομάδων (4.000 έως 1.400 cm<sup>-1</sup>) και την περιοχή αποτυπώσεως (1.400 έως 400 cm<sup>-1</sup>). Η διαφορά μεταξύ των δύο αυτών περιοχών του υπερύθρου έγκειται στο ότι στη πρώτη, οι κύριες ζώνες απορροφήσεως οφείλονται στη δόνηση ομάδων που αποτελούνται από δύο άτομα, ενώ στη δεύτερη, οι κύριες ζώνες σχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου, εφ' όσον κάθε άτομο επιδρά και με όλα τα άλλα. Σύμφωνα με τα παραπάνω, μέσω της τεχνικής αυτής είναι δυνατή λήψη πληροφοριών σχετικά με βασικά χαρακτηριστικά ενός μορίου, όπως για παράδειγμα τη διάταξη των ατόμων του στο χώρο, το είδος των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ τους, αλλά και τη φύση τους [7-9].

Η ποιότητα του φάσματος εξαρτάται κατά μεγάλο βαθμό από την ποιότητα της ουσίας που εξετάζουμε (απουσία υγρασίας, καθαρότητας κλπ) και από τον τρόπο παρασκευής του δείγματος.

#### 4.2.1.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Η περιοχή εφαρμογών της φασματοσκοπίας υπερύθρου έχει επεκταθεί σημαντικότατα τις τελευταίες δεκαετίες λόγω της ανάπτυξης της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier.

Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier είναι η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικά λαμβανομένης καμπύλης με τη μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος [6-9].

Πηγή εκπέμπει υπέρυθρη ακτινοβολία η οποία προσκρούει στον διαιρέτη δέσμης και χωρίζεται σε δύο ίσες δέσμες (Εικόνα 4.5). Η μία από τις δύο δέσμες διαπερνά τον διαιρέτη δέσμης και κτυπά στο σταθερό κάτοπτρο ενώ η άλλη ανακλάται στον διαιρέτη δέσμης και προσπίπτει στο κινητό κάτοπτρο. Μετά την ανάκλαση στους δύο καθρέπτες, οι δύο δέσμες συναντώνται εκ νέου στον διαιρέτη δέσμης, συμβάλλουν, έπειτα κατευθύνονται στο δείγμα με το οποίο αλληλεπιδρούν και καταλήγουν τέλος στον ανιχνευτή. Αυτή είναι πολύ συνοπτικά η πορεία που ακολουθεί μια δέσμη υπέρυθρης ακτινοβολίας σε ένα φασματοφωτόμετρο FTIR. Η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται κυρίως στην περιοχή 4000-400 cm<sup>-1</sup>.



**Εικόνα 4.5:** Απεικόνιση της πορείας της υπέρυθρης ακτινοβολίας, ξεκινώντας από την πηγή και καταλήγοντας στον ανιχνευτή

#### 4.2.1.2 Προετοιμασία δείγματος

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία έχει τη δυνατότητα να αναλύει δείγματα όλων των φάσεων (αέριας, υγρής και στερεής).

Στην παρούσα εργασία τα δείγματα που αναλύθηκαν ήταν μόνο στερεά, γι' αυτό και παρακάτω περιγράφεται μόνο η διαδικασία που ακολουθήθηκε.

Ζυγίζονται 100 mg φασματοσκοπικώς καθαρού KBr και 1 mg από το προς ανάλυση δείγμα. Το μίγμα μεταφέρεται σε ένα γουδί από αχάτη και ακολουθεί η ανάμιξή των συστατικών του καθώς και η λειοτρίβισή του με το γουδοχέρι. Στη συνέχεια, το λειοτριβιμένο μίγμα τοποθετείται σε μια πρέσα, όπου του ασκείται πίεση 10-14 tonnes. Η ταμπλέτα που προκύπτει έχει διάμετρο περίπου 1,2 cm και πάχος 0,3 cm. Για να αποκλειστεί η περίπτωση πιθανής υγρασίας, η ταμπλέτα τοποθετείται για 10 h στο φούρνο στους 80°C. Ακολουθεί η μεταφορά της σε ξηραντήρα μέχρι ότου αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου.

Στην παρούσα εργασία η συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό που χρησιμοποιήθηκε ήταν Perkin-Elmer system 1000.

## 4.2.2 Θερμοσταθμική ανάλυση (TG-TGA, DTA, DSC)

Μέσω αυτής της τεχνικής μελετάται η μεταβολή του βάρους του προς εξέταση δείγματος σε σχέση με τη θερμοκρασία. Η μελέτη γίνεται με σταθερή ταχύτητα θερμάνσεως ή ψύξεως του δείγματος και η μεταβολή του βάρους του καταγράφεται συνεχώς συναρτήσει της θερμοκρασίας ή/και του χρόνου [10,11]. Η θερμοσταθμική ανάλυση γίνεται μέσω του θερμοζυγού που δεν είναι τίποτε άλλο από ένας ευαίσθητο τροποποιημένο αναλυτικό ζυγό μέσα σε ένα φούρνο. Ο ζυγός αυτός περιλαμβάνει δύο θερμοζέυγη καθένα από τα οποία εφάπτεται είτε απευθείας με το δείγμα είτε με το δοχείο του. Εκτός από το ζυγό υπάρχει και ένα σύστημα καθαρισμού του δείγματος με διαβίβαση αερίου. Τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής αναλύσεως συλλέγονται και καταγράφονται μέσω ενός μικροεπεξεργαστή με τη μορφή καμπυλών που ονομάζονται θερμοσταθμικές καμπύλες (TG, DTG, DTA) εκφράζουν την μεταβολή του βάρους του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Οι καμπύλες TG και DTG δίνουν πληροφορίες για την περιοχή θερμοκρασιών που συμβαίνουν τα παραπάνω φαινόμενα και το ποσό της μεταβολής του βάρους, ενώ μπορεί να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για την κινητική αυτών. Είναι δυνατόν να μελετηθούν η πορεία και η κινητική της αφυδάτωσης, ή διάσπαση των υλικών, η μελέτη της θερμικής σταθερότητας αυτών, η αξιολόγηση των καταλυτικών και αντιοξειδωτικών σωμάτων, η πορεία παρασκευής κεραμικών και άλλων συνθετικών υλικών κ.λ.π.

Η καμπύλη DTA προκύπτει μέσω της τεχνικής DTA, η οποία καταγράφει τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του υπό μελέτη υλικού και ενός αδρανούς υλικού (υλικό αναφοράς), όταν αυτά θερμαίνονται ή ψύχονται. Η καμπύλη DTA δίνει πληροφορίες για την περιοχή θερμοκρασιών που συμβαίνουν τα φαινόμενα και το ποσό της μεταβολής της ενθαλπίας, ενώ παράλληλα εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα για την κινητική αυτών.

Η τεχνική DSC καταγράφει τη διαφορά του ενεργειακού περιεχομένου μεταξύ του υπό μελέτη υλικού και ενός αδρανούς υλικού (υλικό αναφοράς), όταν αυτά θερμαίνονται ή ψύχονται. Η τεχνική διαφορικής θερμιδομετρικής διερεύνησης έχει τη δυνατότητα να καταγράφει το ποσό της ενέργειας (θερμότητας) που απαιτείται ή αποδίδεται στο περιβάλλον σε κάθε μετατροπή που συμβαίνει στο υπό εξέταση υλικό. Δίνει παρόμοιες πληροφορίες με την τεγνική DTA, όμως με μεγαλύτερη ακοίβεια. Με την τεγνική αυτή είναι δυνατόν να μετρηθεί ακόμη η θερμοχωρητικότητα και η καθαρότητα των υλικών, βρίσκει δε ευρείες εφαρμογές σε πολλές περιοχές της επιστήμης, όπως βιοτεχνολογία και βιομηχανίες τροφίμων (π.χ. μελέτη της μετουσίωσης των πρωτεϊνών, μέτρηση του ελεύθερου και δεσμευμένου νερού στα τρόφιμα, μέτρηση των λιπαρών ενώσεων στα στερεά τρόφιμα), στα υψηλού μοριακού βάρους πολυμερή (π.χ. μέτρηση της υαλώδους μετατροπής, μελέτη της κρυστάλλωσής τους, ανάλυση των ιδιοτήτων των συμπολυμερών, μελέτη της επίδρασης των προσθέτων υλών), στα ανόργανα και μεταλλικά υλικά (π.γ. προσδιορισμός του σημείου Curie, μέτρηση του λόγου των συστατικών στα κράματα, προσδιορισμός του σημείου τήξεως) και στα φαρμακευτικά υλικά (π.χ. μέτρηση της καθαρότητας, ανάλυση των κρυσταλλικών πολυμορφικών συστατικών, προσδιορισμός του προσροφημένου και του ένυδρου νερού).

Στην παρούσα εργασία η συσκευή θερμοσταθμικής ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν LabSys Evo 1600°C της εταιρείας Setaram.

## 4.3 Πετρογραφικές μέθοδοι ανάλυσης

#### 4.3.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ είναι μια αξιόπιστη τεχνική που χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό και ημιποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτολογικών συστατικών των δειγμάτων (συνήθως πετρωμάτων). Οι αρχές της μεθόδου και ο απαιτούμενος εξοπλισμός περιγράφεται εκτενώς σε πολλά εγχειρίδια όπως αυτό των Klug και Alexander (1974), του Wilson (1987) κ.ά.

Το XRD βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Roentgen, γνωστού μήκους κύματος λ, πάνω στα επίπεδα (hkl) του κρυσταλλικού πλέγματος του υπό εξέταση δοκιμίου. Η περίθλαση είναι ο συνδυασμός των φαινόμενων της διάθλασης και της ανάκλασης [9].

Ένα κρυσταλλικό σώμα χάρη στην περιοδικότητα των ατόμων του, επανεκπέμπει μια προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων X σε συγκεκριμένα σημεία του χώρου, δηλαδή περιθλά τις ακτίνες X. Αντίθετα ένα άμορφο σώμα απλώς διαχέει τις ακτίνες X, δηλαδή τις διασκορπίζει ομοιόμορφα στο χώρο. Ανάμεσα στις δύο αυτές ακραίες καταστάσεις (περίθλασης ή απλής διάχυσης) υπάρχουν όλες οι δυνατές διαβαθμίσεις. Ανάλογα με την τελειότητα της δομής τους, τα στερεά σώματα μπορούν να ανακατανείμουν τις ακτίνες X, δίνοντας από το τέλειο φάσμα της περίθλασης ως το απλό ασαφές προφίλ της διάχυσης. Το όργανο που χρησιμοποιούμε είναι φασματόμετρο ακτίνων X ή αλλιώς περιθλασίμετρο, το οποίο μετράει και καταγράφει την ένταση των ακτίνων X που περιθλώνται.

Οι ακτίνες Χ παράγονται από λυχνία χαλκού. Η κάθοδος της λυχνίας αποτελείται από νήμα βολφραμίου και η άνοδος από χαλκό. Η διάταξη βρίσκεται σε κενό. Κατά την εφαρμογή τάσης στο νήμα βολφραμίου τα ηλεκτρόνια θερμαίνονται, διεγείρονται και υπό κενό οδηγούνται στην άνοδο χαλκού. Έτσι τα ηλεκτρόνια του Cu διεγείρονται, μεταπηδούν σε εξωτερικές στοιβάδες και κατά την επαναφορά τους στη θεμελιώδη στοιβάδα παράγουν 4° Κεφάλαιο – Περιγραφή τεχνικών χαρακτηρισμού

φωτόνια μήκους κύματος ακτίνων Χ. Η άνοδος του Cu παράγει ακτίνες μήκους κύματος λ=1,5406 Arm. Η κάθοδος W διαρέεται από ρεύμα έντασης I=40 mA και τάσης V=40 kV.

Το περιθλασίμετρο έχει γωνιόμετρο που περιστρέφει το δείγμα κατά γωνία θ (που ορίζει ο χειριστής) και ο ανιχνευτής περιστρέφεται κατά γωνία 2θ για να λαμβάνει όλη την ακτινοβολία. Η σχέση μεταξύ γωνίας θ, του μήκους κύματος λ και των ακτινών X και της διαπλεγματικής απόστασης d, δίνεται από την γνωστή εξίσωση Bragg.

Στην παρούσα εργασία ο τύπος περιθλασίμετρου ακτίνων X που χρησιμοποιήθηκε ήταν Siemens D 500 diffractometter (Cu – Ka).

## 4.3.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με ανάλυση έως και 10-20 nm και μεγάλο βάθος πεδίου, όπου μία ηλεκτρονοδέσμη εξερευνά το προς ανάλυση δείγμα για να ανιχνευθεί η παραγόμενη δευτερογενής εκπομπή ηλεκτρονίων. Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται σε μία λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων, ενέργειας από 0 έως 50 keV, η οποία αφού περάσει από μία ακολουθία δύο ή τριών φακών εστίασης, οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι με κατάλληλα διαφράγματα, σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος προκαλώντας την εκπομπή σήματος από αυτό. Ένα πηνίο οδήγησης κατευθύνει την λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων με τρόπο τέτοιο, ούτως ώστε η σάρωση να γίνεται με περιοδικό τρόπο [12].



Εικόνα 4.6: Σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και της διάταξης των εξαρτημάτων του

Το σήμα που εκπέμπεται δεν είναι τίποτε άλλο από δευτερογενή (Secondary Electrons) και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons). Οι ενέργειες των πρώτων κυμαίνονται από 2 έως 5 eV, ενώ οι ενέργειες των δεύτερων κυμαίνονται από την ενέργεια των ηλεκτρονίων της δέσμης έως περίπου 50 eV. Επιπλέον εκπέμπονται ηλεκτρόνια που έχουν υποστεί ελαστική σκέδαση ή χαμηλή απώλεια ενέργειας, καθώς και ακτίνες X αλλά και φωταύγεια. Το εκπεμπόμενο σήμα δεν είναι σταθερής έντασης αλλά κυμαινόμενης, εξαρτώμενο την περιοχή σάρωσης. Πάνω σε μια φθορίζουσα οθόνη καθοδικής λυχνίας, εμφανίζεται η μεγεθυσμένη απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος η οποία σαρώνεται σε συγχρονισμό με τη σάρωση του δείγματος.

4° Κεφάλαιο – Περιγραφή τεχνικών χαρακτηρισμού



Εικόνα 4.7: Σχηματική αναπαράσταση της πορείας της δέσμης ηλεκτρονίων, το διαχωρισμό της σε ηλεκτρόνια διαφορετικών ενεργειών και τέλος τη σάρωση του προς ανάλυση

Υπάρχουν δύο μέθοδοι ανάλυσης βασιζόμενες στην ανίχνευση των ακτίνων Χ:

α) WDS (Wavelength Dispersive X- Ray Spectrometry)

Η ακτινοβολία X που εκπέμπεται από το δείγμα, περιθλάται από ένα κρύσταλλο, του οποίου το είδος ποικίλει, κατά γωνία που εξαρτάται από το μήκος κύματός της σύμφωνα με το νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$
 (4.8)

όπου *n* ακέραιος αριθμός, λ το μήκος κύματος των ακτίνων X, d η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων και θ η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης.

Ο κρύσταλλος μπορεί να είναι LiF, PET, TAP, STE, κ.λπ. Βάσει του είδους του, οι ανιχνευτές κατορθώνουν να καλύψουν μήκη κύματος της περιοχής από 0,87 έως και 93Å, πετυχαίνοντας την ανίχνευση των στοιχείων με ατομικό αριθμό 5 (B) έως 93 (Np).

## β) EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry)

Η ακτινοβολία X που εκπέμπεται από το δείγμα προσπίπτει σε κρύσταλλο πυριτίου και προκαλεί την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων ενεργειακής στάθμης χαρακτηριστικής του στοιχείου από το οποίο προέρχεται η ακτινοβολία. Με κατάλληλη ενίσχυση των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων, οι ανιχνευτές δύναται να ανιχνεύσουν τα στοιχεία με ατομικό αριθμό 11 (Na) έως 92 (U).

Η μέθοδος ανάλυσης EDS πλεονεκτεί έναντι της WDS, κυρίως ως προς την ταχύτητα και την ικανότητα ταυτόχρονης ανίχνευσης όλων των στοιχείων. Ωστόσο μειονεκτεί ως προς το βαθμό ευαισθησίας και ακρίβειας, αφού η διακριτική του ικανότητα περιορίζεται στα 150eV, έναντι του WDS του οποίου φτάνει μέχρι και 20eV. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η ανίχνευση ιχνοστοιχείων.

Παρ' όλα αυτά και οι δύο μέθοδοι μικροανάλυσης ηλεκτρονιακής δέσμης επιτυγχάνουν την ποιοτική και ποσοτική (με ακρίβεια 2-5%) μικροανάλυση του δείγματος (ο αναλυόμενος όγκος είναι σφαίρα των 2μm) επιτρέποντας (ιδίως το EDS) τη χαρτογράφηση της συγκέντρωσης ενός ή περισσοτέρων στοιχείων στο δείγμα.

Στην παρούσα εργασία ο τύπος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν FEI - Quanta Inspect D8334.

# 4.3.2.1 Προετοιμασία του δείγματος

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έχει το πλεονέκτημα ότι χρειάζεται ελάχιστη προετοιμασία δείγματος. Όμως, η προσεκτική προετοιμασία και η σωστή χρήση του μικροσκοπίου θα έχουν ως αποτέλεσμα εικόνες υψηλής ποιότητας και αξιόπιστες φασματομετρικές πληροφορίες. Για να πάρουμε καλές εικόνες είναι απαραίτητο οι επιφάνειες να μην έχουν μολυνθεί, να υπάρχει αντίσταση του δείγματος στο υψηλό κενό και στην ηλεκτρονική ακτίνα, απουσία ηλεκτρικής φόρτισης και αρκετά υψηλή παροχή ηλεκτρονίων. Δείγματα από ηλεκτρικά αγώγιμα υλικά, πρέπει μόνο να τεμαχιστούν στο κατάλληλο μέγεθος και να τοποθετηθούν με ασφάλεια στο μικροσκόπιο. Η κάθε περιοχή της επιφάνειας προετοιμάζεται με τον ίδιο τρόπο όπως και στο οπτικό μικροσκόπιο, όμως πρέπει να προσέξουμε τον καθαρισμό, καθώς και τα υπολείμματα των υλικών καθαρισμού.

Εάν κατά τη διάρκεια της μέτρησης έχουμε φόρτιση της επιφάνειας, παρατηρείται ανάκλαση της εκπεμπόμενης ακτίνας, πράγμα που φαίνεται στην εικόνα και έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της εκπομπής δευτερευόντων ηλεκτρονίων. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί ή με τη χρήση ανιχνευτή για μη αγώγιμα υλικά σε περιβάλλον χαμηλού κενού, ή με την χρήση αγώγιμων επικαλυπτικών στρωμάτων. Το στρώμα πρέπει να είναι αρκετά παχύ ούτως ώστε να δημιουργεί ένα αγώγιμο μονοπάτι, αλλά και όσο γίνεται πιο λεπτό, για να αποφευχθεί η κάλυψη των λεπτομερειών. Συνήθως χρησιμοποιείται στρώμα από χρυσό, γραφίτη ή λευκόχρυσο.

Παρακάτω αναφέρονται μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα μεθόδων προετοιμασίας παρασκευασμάτων.

 Μέταλλα: δεν απαιτείται καμιά απολύτως προετοιμασία, μπορούν να παρατηρηθούν απ' ευθείας αφού πρώτα επικολληθούν στις ειδικές βάσεις (stubs) με ειδική αγώγιμη κόλλα όπως είναι ο κολλοειδής άργυρος (silver dug) ή ο κολλοειδής άνθρακας.

**2.** Ορυκτά: και επικάλυψη με λεπτό στρώμα μετάλλου (χρυσού), που συνήθως γίνεται με εκκένωση αίγλης σε ατμόσφαιρα αργού, για να γίνουν αγώγιμα.

3. Βιολογικά παρασκευάσματα ξερά, π.χ. γυρεόκοκκοι, φυτικά σπέρματα, ξύλο, δόντια κλπ. Γίνεται επικόλληση σε stubs και ακολουθείται η ίδια διαδικασία με αυτή των ορυκτών.

4. Βιολογικά παρασκευάσματα νωπά. Ο κλασσικός τρόπος προετοιμασίας περιλαμβάνει αρχικά τη χημική μονιμοποίηση του παρασκευάσματος, συνήθως με γλουταραλδεΰδη, εν συνεχεία την αφυδάτωσή του με αλκοόλη ή ακετόνη και τη ξήρανσή του σε συσκευή κρίσιμου σημείου (critical point dryer). Η διεργασία που ακολουθείται στην συνέχεια είναι ίδια με αυτή των ορυκτών και των ξερών βιολογικών παρασκευασμάτων.

#### 4.4 Μέθοδοι προσδιορισμού μηχανικών ιδιοτήτων

#### 4.4.1 Μέτρηση της ταχύτητας διάδοσης υπερήχων σε υλικά

Η τεχνική των υπερήχων καλύπτει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, παραδείγματος χάριν στην ιατρική για την μέτρηση της οστικής πυκνότητας, στη μηχανική υλικών για την πρόβλεψη της θλιπτικής αντοχής σκυροδέματος κυρίως όταν αυτό είναι σε νεαρή ηλικία, αλλά και τον προσδιορισμό του μέτρου ελαστικότητας ενός υλικού. Στην παράγραφο αυτή θα αναλυθεί η τεχνική μόνο ως προς τον προσδιορισμό του μέτρου ελαστικότητας.

Η αρχή που διέπει η ταχύτητα υπερήχων είναι ότι η ταχύτητα του ήχου, V, που διαδίδεται μέσω στερεού σώματος συνδέεται με το μέτρο ελαστικότητας, Ε, και την πυκνότητα, ρ, του σώματος βάσει της σχέσης:

$$V = \left(\frac{gE}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(4.9)

όπου g είναι η επιτάχυνση της βαρύτητας [13]. Η σχέση 4.9 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του μέτρου ελαστικότητας ενός υλικού γνωστής πυκνότητας (δυναμικό μέτρο ελαστικότητας,  $E_{cd}$ ), το οποίο συσχετίζεται με την αντοχή.

Ο εξοπλισμός της δοκιμής περιλαμβάνει ένα πομπό και ένα δέκτη όπου ο καθένας τους έρχεται σε επαφή με το υλικό αλλά σε ορισμένη απόσταση μεταξύ τους (Σχήμα 4.5). Ο πομπός παράγει υπερήχους (ηχητικά κύματα ταχύτητας πάνω από 20.000m/sec) από έναν ηλεκτροακουστικό κρύσταλλο βάσει του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου, ενώ ο δέκτης (που είναι επίσης ηλεκτροακουστικός) συλλαμβάνει τους υπερήχους και τους μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα, που μέσω ενισχυτή καταγράφεται σε παλμογράφο. Ο χρόνος που απαιτείται για τη διάδοση της ταλάντωσης από τον πομπό στο δέκτη μετράται ηλεκτρονικά με ακρίβεια, και με γνωστή την απόσταση πομπού-δέκτη (ισούται με το ύψος του υλικού μετρημένο σε mm), υπολογίζεται η ταχύτητα των υπερήχων. Η ευαισθησία των οργάνων, άρα και η ακρίβεια της μεθόδου, μεγιστοποιείται όταν η μετάδοση γίνεται απευθείας (Εικόνα 4.8α), οπότε μετρώνται μόνο διαμήκη κύματα, ενώ σε περιπτώσεις ημι-απευθείας μετάδοσης (Εικόνα 4.8β) ή επιφανειακής μετάδοσης (Εικόνα 4.8γ) το σήμα επηρεάζεται και από εγκάρσια ή επιφανειακά κύματα.



**Εικόνα 4.8:** Μέθοδος μέτρησης ταχύτητας υπερήχων με (α) απευθείας μετάδοση, (β) ημι-απευθείας μετάδοση και (γ) επιφανειακή μετάδοση.

Μέσω της μεθόδου αυτής προσδιορίζεται το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο ελαστικότητας του Young, E<sub>dyn</sub>. Το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας εκφράζει την παραμόρφωση ενός μονοδιάστατου σώματος, πρακτικά ενός σώματος με μεγάλο μήκος και μικρή διατομή, όπως μία μακριά ράβδος. Η σχέση που συνδέει το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας, E<sub>dyn</sub> με την ταχύτητα διέλευσης, V του υπέρηχου είναι:

$$E_{dvn} = \rho R \cdot V^2 \tag{4.10}$$

όπου  $\rho R$  είναι η φαινόμενη πυκνότητα του υλικού και  $V^2$  το τετράγωνο της ταχύτητας διέλευσης του υπέρηχου διαμέσου του δοκιμίου του υλικού.

Στην παρούσα εργασία η συσκευή ταχύτητας υπερήχων που χρησιμοποιήθηκε, ήταν Tico, με ενεργούς μετατροπείς 54 kHz.

## 4.4.2 Δοκιμή Αντιδιαμετρικής Θλίψης (Βραζιλιανή δοκιμή)

Με την δοκιμή αντιδιαμετρικής θλίψης μετράται έμμεσα η αντοχή του πετρώματος σε επίπεδο μονοαξονικού εφελκυσμού. Η θεωρία της δοκιμής αυτής βασίζεται στο γεγονός ότι οι περισσότεροι λίθοι όταν βρεθούν σε διαξονικό (ο ένας άξονας αντιπροσωπεύει την εφελκυστική τάση και ο άλλος την θλιπτική) εντατικό πεδίο παρουσιάζουν αστοχία ως προς τον εφελκυσμό. Αυτό ισχύει εφόσον το μέγεθος της κύριας θλιπτικής τάσης δεν υπερβαίνει το τριπλάσιο της κύριας εφελκυστικής τάσης [14].

Στη δοκιμή αυτή, το δοκίμιο, το οποίο είναι κυλινδρικό, υποβάλλεται σε αντιδιαμετρική θλίψη μέχρι θραύσης. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου αυτής βασίζεται στην αστοχία του δοκιμίου κατά την διάμετρο φόρτισης σε εφελκυσμό. Συγκεκριμένα, καθώς το δοκίμιο υποβάλλεται σε συνθήκες φόρτισης, αστοχεί ως προς τη διάμετρο φόρτισης σε εφελκυσμό και η εφελκυστική τάση, που προκαλεί την αστοχία αυτή, θεωρείται ότι είναι ίση με την αντοχή του δοκιμίου σε μονοαξονικό εφελκυσμό.

Σύμφωνα με τις οδηγίες της ISRM (1978), η δοκιμή πραγματοποιείται σε δοκίμια πετρώματος μορφής δίσκου (Εικόνα 4.9). Βάσει αυτής, τα δοκίμια πρέπει να αποκόπτονται και να προετοιμάζονται με χρήση καθαρού νερού. Οι κυλινδρικές επιφάνειες θα πρέπει να είναι ελεύθερες από εμφανή σημεία των εργαλείων και οι όποιες ανωμαλίες τους δεν πρέπει να υπερβαίνουν τα 0,025 mm. Ο προσανατολισμός του δοκιμίου θα πρέπει να είναι γνωστός, ενώ η διάμετρος του δεν πρέπει να είναι μικρότερη από NX (54,7 mm), και το πάχος του ίσο με την ακτίνα του. Η φόρτιση του δοκιμίου πρέπει να είναι συνεχής και να πραγματοποιείται με σταθερό ρυθμό. Προτεινόμενος ρυθμός φόρτισης είναι 200 N/s (20 kgf/s).



**Εικόνα 4.9:** Φωτογραφική απεικόνιση της συσκευής αντιδιαμετρικής θλίψης δοκιμίων και απεικόνιση της διάταξης των μερών της

Το δοκίμιο φορτίζεται μέχρι τη στιγμή της αστοχίας του. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στην μέτρηση του φορτίου αστοχίας, καθόσον υπάρχουν περιπτώσεις όπου το δοκίμιο εξακολουθεί να αναλαμβάνει αυξημένα φορτία ακόμη και ύστερα από την αστοχία του. Σημειώνεται ότι κατά την αρχική αστοχία του δοκιμίου παρατηρείται μια μικρής διάρκειας παύση στην κίνηση του σχετικού δείκτη. Παρά ταύτα, η διαφορά μεταξύ του φορτίου αρχικής θραύσεως και του τελικού φορτίου, που δύναται να αναλάβει το δοκίμιο είναι το πολύ 5 %.

Ο αριθμός των απαιτούμενων δοκιμίων ανά δείγμα καθορίζεται από τη διαθέσιμη ποσότητα δείγματος. Η ISRM προτείνει 10 δοκιμές ανά δείγμα.

Η τιμή της εφελκυστικής αντοχής πετρώματος, που υπολογίζεται από τη δοκιμή Brazilian επηρεάζεται από τη γωνία 2θ, στο τόξο της οποίας εφαρμόζεται το θλιπτικό φορτίο, το λόγο πάχους προς διάμετρο του δοκιμίου (t/D), το πάχος του δοκιμίου και το ρυθμός φορτίσεως.

Η γωνία 2θ λαμβάνεται μεταξύ 10-14<sup>0</sup>, ο λόγος t/D=0.5 και t=25-30 mm. Αύξηση του λόγου t/D οδηγεί σε μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό του δοκιμίου, ενώ αύξηση του ρυθμού φορτίσεως δίνει γενικά αύξηση της αντοχής.

Στην παρούσα εργασία ο τύπος της συσκευής για την βραζιλιανή δοκιμή που χρησιμοποιήθηκε ήταν MTS 1600.

# **Βιβλιογραφία** 4<sup>ου</sup> κεφαλαίου

[1] Β. Λαμπρόπουλος, Διάβρωση και Συντήρηση της Πέτρας, Αθήνα 1992

[2] www.civ.uth.gr/lessons/52%5Ckephalaio 5.pdf

[3] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Catalysis Today 41 (1998), pp.207

[4] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Am. Chem. Soc. 60 (1938), pp. 309

[5] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London, New York (1967)

[6] Χ. Καλαμαράς, «Φασματοσκοπικές Τεχνικές FTIR και EELS: Βασικές αρχές και εφαρμογές στην ετερογενή κατάλυση», Πανεπιστήμιο Κύπρου, Τμήμα Χημείας, Μάιος 2007 [7] Α.Π. Βαλαβανίδης, «Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων», Πανεπιστήμιο Αθηνών,

[7] Α.Π. Βαλαρανισης, «Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων», Πανεπιστημίο Αθηνών, Τμήμα Χημείας, 2006

[8] M.I. Hair, "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry", Marcel Dekker Inc, New York (1967)

[9] R.L. Pecsok, L.D. Shields, T. Cairns, I.G. Mc William, «Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση», Απόδοση στα Ελληνικά Σ. Βολιώτης, Β΄ Έκδοση, Γ.Α. Πνευματικός (εκδ.), Αθήνα (1980)

[10] C.J. Keattch, "An Introduction to Thermogravimetry", Heyden-Sadtler, London (1969)

[11] T. Hatakeyama, Z. Liu, Handbook of Thermal Analysis, John Wiley & Sons (1998) [12] www.physics.ntua.gr/.../TECH.PEIR.FYS.2004.KEF.07.pdf

[13] Θ.Χ. Τριανταφύλλου, "Δομικά Υλικά", 4<sup>η</sup> Έκδοση, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 2001

[14] Α.Ι. Σοφιανός, Π.Π. Νομικός, Προχωρημένη Μηχανική Πετρωμάτων, 2° κεφάλαιο, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Οκτώβρης 2008

#### 5° Κεφάλαιο – Αποτελέσματα πειραματικών διαδικασιών



# 5° ΚΕΦΑΛΑΙΟ

# 5. Εισαγωγή

Το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει τα αποτελέσματα όλων των πειραματικών διαδικασιών που διεξήχθησαν στο 3° κεφάλαιο καθώς και τον σχολιασμό τους. Παρατίθενται σε ενότητες τα αποτελέσματα από το χαρακτηρισμό του οξαλικού ασβεστίου, την αποτίμηση του στερεωτικού και της στερέωσης, με φάσματα, γραφικές παραστάσεις διαγράμματα, πίνακες, σχήματα και σχόλια. Στο Α' μέρος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που αφορούν την σύνθεση κατ' αργάς του οξαλικού ασβεστίου και εν συνεγεία του νάνο-κρυσταλλικού οξαλικού ασβεστίου. Όλες οι συνθέσεις αξιολογήθηκαν με τη βοήθεια της υπέρυθρης φασματοσκοπίας, ενώ όπου έχρηζε περισσότερων πληροφοριών, χρησιμοποιήθηκε περιθλασιμετρία ακτίνων Χ. Για την εύρεση του μεγέθους των κόκκων του οξαλικού ασβεστίου χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Το Β' μέρος περιλαμβάνει τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις (FTIR, BET, SEM, TG-DTA) των συνθέσεων διαφόρων στερεωτικών, φωτογραφίες καθώς και σχόλια σχετικά με το χρώμα, το pH τους και τη συμπεριφορά τους (λεπτόρρευστο, παγύρευστο). Στο τρίτο και τελευταίο μέρος περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα από την αποτίμηση της στερέωσης διαφόρων λιθότυπων (βιοκλαστικοί ασβεστόλιθοι, ασβεστιτικοί ψαμμίτες, κυπριακοί ασβεστολιθικοί ψαμμίτες κ.α.). Η στερέωση αξιολογήθηκε ως προς το βάθος διείσδυσης του υλικού στη πέτρα, το μέτρο ελαστικότητάς της, την αντοχή της σε μονοαξονικό εφελκυσμό, καθώς την συμπεριφορά της ως προς, την υδατοαπορροφητικότητά της και την τριγοειδή αναρρίγηση. Τέλος περιλαμβάνονται φωτογραφίες με τα δοκίμια πριν και μετά την επεξεργασία, όπου φαίνονται ξεκάθαρα οι όποιες χρωματικές αλλαγές.

## Α' ΜΕΡΟΣ

#### 5.1 Χαρακτηρισμός των συνθέσεων του οξαλικού ασβεστίου

Όπως ειπώθηκε και στην εισαγωγή του κεφαλαίου, σε αυτή την ενότητα συγκεντρώνονται όλα τα στοιχεία σχετικά με το χαρακτηρισμό των παρασκευασθέντων αλάτων του οξαλικού ασβεστίου, καθώς επίσης μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα όλων των μεθόδων σύνθεσης.

Οι χαρακτηρισμοί αφορούν τις συνθέσεις οξαλικού ασβεστίου που περιγράφονται στο κεφάλαιο 3 και πιο συγκεκριμένα στις παραγράφους 3.1.1 έως και την 3.2.2.4. Να σημειωθεί ότι οι χαρακτηρισμοί των παραγράφων 5.1.8 έως 5.1.11 αφορούν τις συνθέσεις νανοκρυσταλλικού οξαλικού ασβεστίου.

#### 5.1.1 Ποιοτικός χαρακτηρισμός του παρασκευασμένου CaOx1

Το παρασκευασθέν CaOx1, έχει λευκό χρώμα και το μέγεθος των κόκκων του (όταν αυτό είναι υπό μορφή διαλύματος) είναι διακριτό με γυμνό μάτι (επομένως αποκλείεται από την κατηγορία των νάνο-σωματιδίων).

Από την ανάλυση με υπέρυθρη φασματοσκοπία, προέκυψε το υπέρυθρο φάσμα του Σχήματος 5.1, το οποίο απεικονίζει όλες τις ενώσεις που περιέχονται στο προϊόν. Υπενθυμίζεται ότι το CaOx1 παρασκευάσθηκε από την αντίδραση CaCO<sub>3</sub> με  $(NH_4)_2C_2O_4\cdot 2H_2O$ , χρησιμοποιώντας  $H_2SO_4$  για τη ρύθμιση του pH. Λόγω της παρουσίας μεγάλων ποσοτήτων ευδιάλυτων αλάτων, όπως γύψος το προϊόν υποβλήθηκε σε πλύσεις με νερό για την απομάκρυνση των παραπάνω αλάτων. Σύμφωνα λοιπόν με το φάσμα, στο CaOx1 ανιχνεύθηκε οξαλικό ασβέστιο σε μεγάλη ποσότητα (κορυφές: 3062 cm<sup>-1</sup>, 1619 cm<sup>-1</sup>, 1320 cm<sup>-1</sup>, 781 cm<sup>-1</sup> και 516 cm<sup>-1</sup>) [1,2,3] ενώ σε μικρότερη, ανθρακικό ασβέστιο (κορυφές: 876 cm<sup>-1</sup> και 712 cm<sup>-1</sup>) [4].



Σχήμα 5.1: Ανάλυση στο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο του τελικού CaOx1.

Η παρουσία ανθρακικού ασβεστίου στο τελικό προϊόν δεν αποτελεί πρόβλημα, αφού προορίζεται για την στερέωση λίθων, των οποίων η σύσταση περιλαμβάνει ανθρακικό ασβέστιο (είτε σε μεγάλες ποσότητες, για παράδειγμα ασβεστόλιθοι, είτε σε μικρότερες ποσότητες για παράδειγμα πυρόξενοι). Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής, περιλαμβάνονται η χρήση εμπορικά διαθέσιμων και οικονομικών υλικών όπως το ανθρακικό ασβέστιο, η απλή εργαστηριακή υποδομή (λουτρό υπερήχων, μαγνητικός αναδευτήρας κα). Ωστόσο τα μειονεκτήματά της υπερτερούν έναντι των πλεονεκτημάτων. Η προσθήκη του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στο διάλυμα με σκοπό τη ρύθμιση του pH, έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή γύψου και μάλιστα σε μεγάλη ποσότητα (Σχήμα 2.1) Η παρουσία του γύψου στο προϊόν είναι ανεπιθύμητη λόγω της υψηλής υγροσκόπικότητάς του, της μειωμένης σκληρότητας σε σχέση με τον ασβεστίτη, της ευθραυστότητάς του, της ευαισθησίας του σε τριβές και τέλος της υψηλής διαλυτότητάς του στο νερό [5]. Για την απομάκρυνσή του πραγματοποιήθηκαν χρονοβόρες πλύσεις με νερό αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο το χρόνο παρασκευής του τελικού προϊόντος. Η χρήση της ακετόνης και της προπανόλης ως διαλυτικά μέσα, αποτελούν κίνδυνο για την υγεία κυρίως του εφαρμογέα, ο οποίος και έρχεται σε επαφή με το υλικό κατά την διάρκεια της εφαρμογής του. Κατά την εξάτμισή τους, οι διαλύτες αυτοί προκαλούν ερεθισμούς, ηπατοτοξικά επεισόδια (αφορά μόνο την ακετόνη), ναυτία, υπνηλία και αναισθησία [6,7], γι' αυτό και η εφαρμογή τους περιορίζεται μόνο σε χώρους εξωτερικούς ή καλά αεριζόμενους. Η παρουσία ποσοτήτων οξαλικού αμμωνίου αλλά και ανθρακικού ασβεστίου στο προϊόν (Σχήμα 3.2) δείχνουν η απόδοση της αντίδρασης ήταν μικρή.

Συμπερασματικά, η μικρή απόδοση της αντίδρασης, ο μεγάλος χρόνος που απαιτείται για την παρασκευή του, η χρήση επικίνδυνων οξέων ( $H_2SO_4$ ) κατά την σύνθεση του CaOx1 καθώς και επιβλαβών διαλυτών (2-propanol και acetone), καθιστούν την διαδικασία αυτή ακατάλληλη.

#### 5.1.2 Ποιοτικός χαρακτηρισμός του παρασκευασμένου CaOx2

Η σύνθεση του CaOx2 έγινε προκειμένου να περιοριστεί η παραγωγή ανεπιθύμητων αλάτων, όπως αυτή του γύψου, άρα και να μειωθεί ο χρόνος παρασκευής του τελικού προϊόντος. Γι' αυτό το λόγο αντικαταστάθηκε το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> από HCl. Παρόλο που η απουσία ανεπιθύμητων αλάτων όπως αυτή του γύψου είναι εμφανής (Σχήμα 3.4), η παρουσία υπολειμμάτων ανθρακικού ασβεστίου οδήγησε στην διαδικασία διαχωρισμού του τελικού προϊόντος από αυτά, επαναλαμβάνοντας πλύσεις με απιονισμένο νερό. Το χρώμα του προϊόντος ήταν λευκό ενώ το μέγεθος των κόκκων ευδιάκριτο με γυμνό μάτι (στην υγρή του μορφή). Η ποιοτική ανάλυση του CaOx2 μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) έδειξε, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.2, ότι κύριο προϊόν της αντίδρασης ήταν το οξαλικό ασβέστιο (κορυφές: 3436 cm<sup>-1</sup>, 3339 cm<sup>-1</sup>, 3259 cm<sup>-1</sup>, 3063 cm<sup>-1</sup>, 1620 cm<sup>-1</sup>, 1318 cm<sup>-1</sup>, 780 cm<sup>-1</sup>, 664 cm<sup>-1</sup>, 598 cm<sup>-1</sup> και 517 cm<sup>-1</sup>). Η ύπαρξη κορυφών όπως αυτές στα 1421 cm<sup>-1</sup> και 875 cm<sup>-1</sup> υποδηλώνει την παρουσία ανθρακικού ασβεστίου το οποίο λόγω της μικρής διαλυτότητάς του στο νερό δεν κατάφερε να απομακρυνθεί.



Σχήμα 5.2: Ανάλυση στο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο του τελικού CaOx2

Η χρήση απλών μεθόδων όπως μαγνητική ανάδευση, ανάδευση σε λουτρό υπερήχων, διήθηση με διηθητικό χαρτί κ.α ανήκει στα πλεονεκτήματα της μεθόδου, ενώ η χρήση διαλυμάτων ακετόνης και προπανόλης, οι χρονοβόρες διαδικασίες των πλύσεων καθώς και μέτρια απόδοση της αντίδρασης αποτελούν σημαντικά μειονεκτήματα, οδηγώντας έτσι στην αναζήτηση μία πιο αποδοτικής και γρήγορης μεθοδολογίας.

#### 5.1.3 Ποιοτικός χαρακτηρισμός του παρασκευασμένου CaOx3a

Από την σύνθεση που περιγράφηκε στη παράγραφο 3.1.3.1, προέκυψε το CaOx3a. Το προϊόν αυτό, όπως και τα προγενέστερά του έχει λευκό χρώμα και μεγάλο μέγεθος κόκκων. Τα συστατικά του ταυτοποιήθηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) και οι κορυφές αποτυπώνονται στο φάσμα του Σχήματος 5.3.



Σχήμα 5.3: Ανάλυση στο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο του CaOx3a

Στο προϊόν ανιχνεύθηκε μόνο οξαλικό ασβέστιο (κορυφές: 3489 cm<sup>-1</sup>, 3432 cm<sup>-1</sup>, 3339 cm<sup>-1</sup>, 3260 cm<sup>-1</sup>, 3061 cm<sup>-1</sup>, 1623 cm<sup>-1</sup>, 1321 cm<sup>-1</sup>, 884 cm<sup>-1</sup>, 781 cm<sup>-1</sup>, 665 cm<sup>-1</sup> και 515 cm<sup>-1</sup>). Από τη μία, η μεγάλη απόδοση της αντίδρασης και η χρήση του νερού ως διαλυτικό μέσο (αβλαβές) αποτελούν σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου, από την άλλη ο μεγάλος χρόνος διεξαγωγής της πειραματικής διαδικασίας (λόγω της στάγδην προσθήκης του Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> στο CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) καθιστά και αυτή τη μέθοδο ακατάλληλη.

## 5.1.4 Ποιοτικός χαρακτηρισμός του παρασκευασμένου CaOx3b

Το προϊόν που προέκυψε από την σύνθεση της παραγράφου 3.1.3.2, διαφέρει από το CaOx3a, μόνο ως προς το διαλύτη. Επειδή το μέγεθος των σωματιδίων του οξαλικού ασβεστίου του CaOx3a, ήταν ορατό με γυμνό μάτι, πράγμα που τα απέκλειε από την κλίμακα των νάνο-μέτρων, προτάθηκε η χρήση οργανικού διαλύτη, ο οποίος συμβάλλει στο σχηματισμό σωματιδίων μεγέθους μερικών νάνο-μέτρων [8].Το χρώμα του προϊόντος ήταν λευκό ενώ το διάλυμα είχε τη μορφή κολλοειδούς διαλύματος. Το φάσμα που προέκυψε από την ανάλυση του CaOx3b με φασματοσκοπία υπερύθρου, απεικονίζεται στο Σχήμα 5.4.



Σχήμα 5.4: Ανάλυση στο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο του CaOx3b

Τα φάσματα των CaOx3a και CaOx3b διαφέρουν μεταξύ τους. Εκτός από την παρουσία οξαλικού ασβεστίου που υποδηλώνεται από τις κορυφές 1622 cm<sup>-1</sup>, 1322 cm<sup>-1</sup>, 781 cm<sup>-1</sup> και 518 cm<sup>-1</sup>, στο CaOx3b ανιχνεύθηκε και μεγάλη ποσότητα χλωριούχου ασβεστίου (κορυφή 3471 cm<sup>-1</sup>). Η παρουσία του χλωριούχου ασβεστίου οφείλεται στην όχι και τόσο μεγάλη (συγκριτικά με το νερό) διαλυτότητά του σε οργανικά περιβάλλοντα που έχει ως αποτέλεσμα ποσότητα αυτού να μην αντιδράσει. Συνεπώς τα υπολείμματα χλωριούχου ασβεστίου, η όχι και τόσο καλή απόδοση της αντίδρασης καθώς και ο μεγάλος χρόνος διεξαγωγής της πειραματικής διαδικασίας, κατατάσσουν τη μέθοδο στις μη αποδεκτές.

#### 5.1.5 Ποιοτικός χαρακτηρισμός του παρασκευασμένου CaOx4

Σε μια προσπάθεια βελτίωσης της παραπάνω σύνθεσης, αντικαταστάθηκε το  $Na_2C_2O_4$  από  $H_2C_2O_4.2H_2O$ . Το οξαλικό οξύ διαλύεται πολύ εύκολα σε αλκοολικό περιβάλλον και κατά την αντίδρασή του με χλωριούχο ασβέστιο, παράγεται οξαλικό ασβέστιο και υδροχλώριο. Το χρώμα του παρασκευασθέντος CaOx4 ήταν λευκό. Η ανάλυση του δείγματος CaOx4, υπέδειξε ως κύριο προϊόν το οξαλικό ασβέστιο (κορυφές: 1617 cm<sup>-1</sup>, 1382 cm<sup>-1</sup>, 1321 cm<sup>-1</sup> και 786 cm<sup>-1</sup>). Επιπλέον ταυτοποιήθηκε χλωριούχο ασβέστιο, που δεν αντέδρασε (κορυφή: 3421 cm<sup>-1</sup>), καθώς και ελάχιστη ποσότητα οξαλικού οξέος που επίσης δεν αντέδρασε (Σχήμα 5.5).



Σχήμα 5.5: Ανάλυση στο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο του CaOx4

Η μέθοδος αυτή σύνθεσης οξαλικού ασβεστίου, πλεονεκτεί έναντι των προηγούμενων μόνο ως προς την ποιότητα του διαλύτη και τη μορφή του διαλύματος που ήταν κολλοειδής. Η αιθανόλη είναι ευρέως διαδεδομένη, με λιγότερες (συγκριτικά με την ακετόνη και την προπανόλη) επιπτώσεις στην υγεία του εφαρμογέα, με ευχάριστη οσμή, χαμηλό κόστος και παρέχει το κατάλληλο περιβάλλον για την δημιουργία νάνο-σωματιδίων. Η παρουσία αξιοσημείωτης ποσότητας γλωριούχου ασβεστίου στο τελικό προϊόν αποτελεί σημαντικό πρόβλημα, πρώτον γιατί αυτό σημαίνει ότι δεν αντέδρασε όλη η ποσότητα, άρα η απόδοση σε οξαλικό ασβέστιο είναι μικρότερη από τη θεωρητική και δεύτερον γιατί θεωρείται άλας με πολύ υψηλή υγροσκοπικότητα. Επομένως, η συνύπαρξη του χλωριούχου ασβεστίου με το οξαλικό ασβέστιο θα προκαλούσε αστάθεια στο τελικό προϊόν, εξαιτίας της συνεχούς απορρόφησης/απελευθέρωσης υδρατμών από/προς την ατμόσφαιρα. Άρα κρίνεται απαραίτητη η απομάκρυνσή του από το CaOx4. Μια τέτοια διαδικασία όμως θα ήταν γρονοβόρα. Επιπλέον σημαντικό μειονέκτημα αποτελεί και η παραγωγή HCl. Το pH του διαλύματος μετά την αντίδραση μετρήθηκε 1 με 2. Σε αυτό συμβάλλει και η ακραία τιμή pH που είχε το οξαλικό οξύ πριν από την ανάμειξή του με το χλωριούχο ασβέστιο (μετρήθηκε 1). Μια τέτοια τιμή, θα ήταν καταστροφική για την πέτρα, αφού το pH της είναι ουδέτερο. Το πρόβλημα αυτό θα μπορούσε εύκολα να λυθεί, με μια απλή ρύθμιση του pH προσθέτοντας μια βάση (για παράδειγμα αραιή αμμωνία). Με αυτή την πράξη από τη μία θα επιτυγχανόταν ουδέτερο περιβάλλον, από την άλλη θα παραγόντουσαν ανεπιθύμητα άλατα, όπως για παράδειγμα γλωριούγο αμμώνιο και οξαλικό αμμώνιο.

### 5.1.6 Ποιοτικός χαρακτηρισμός του παρασκευασμένου CaOx5

Διατηρώντας τη χρήση της αιθανόλης σαν διασπορέα και του οξαλικού οξέος σαν ένα από τα βασικά αντιδραστήρια για τη παρασκευή του οξαλικού ασβεστίου, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του CaOx5. Σε αυτή την σύνθεση αντικαταστάθηκε το χλωριούχο ασβέστιο από υδροξείδιο του ασβεστίου. Η αντίδραση των παραπάνω αντιδραστηρίων έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή οξαλικού ασβεστίου και ελάχιστης ποσότητας νερού. Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζεται το φάσμα που προέκυψε από την ανάλυση του τελικού προϊόντος με φασματοσκοπία υπερύθρου.



Σχήμα 5.6: Ανάλυση στο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο του CaOx5

Από την επεξεργασία του φάσματος ταυτοποιήθηκαν τα εξής: οξαλικό ασβέστιο (κορυφές: 3432 cm<sup>-1</sup>, 3337 cm<sup>-1</sup>, 3061 cm<sup>-1</sup>, 1619 cm<sup>-1</sup>, 1381 cm<sup>-1</sup>, 1318 cm<sup>-1</sup>, 782 cm<sup>-1</sup> και 662 cm<sup>-1</sup>) και πορτλανδίτης, δηλαδή Ca(OH)<sub>2</sub> (κορυφές: 3641 cm<sup>-1</sup> και 3465 cm<sup>-1</sup>) [9,10]. Η μικρή ένταση της κορυφής του πορτλανδίτη υποδηλώνει ότι βρίσκεται σε μικρή συγκέντρωση και οφείλεται στο γεγονός ότι δεν αντέδρασε όλη η ποσότητα του Ca(OH)<sub>2</sub> με το (HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Τα αποτελέσματα από την ανάλυση του προϊόντος με την υπέρυθρη φασματοσκοπία επαληθεύονται και από την ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (Σχήμα 5.7). Στο φάσμα που λήφθηκε από το XRD εμφανίζεται ως κύρια κορυφή αυτή του βεβελίτη, ενώ ακολουθούν μικρότερες κορυφές του πορτλανδίτη, του αραγωνίτη και του βεντελίτη. Η εμφάνιση του αραγωνίτη οφείλεται στις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκε η σύνθεση. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση των υπερήχων, το οργανικό περιβάλλον και το ουδέτερο pH, συνέβαλαν καθοριστικά στην σύνθεση αραγωνίτη [11].



Σχήμα 5.7: Ανάλυση του δείγματος CaOx5 με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της μεθόδου (ποιοτικά και ποσοτικά) με αυτά των προγενέστερων, είναι προφανές ότι υπερέχει έναντι όλων των άλλων.

Πιο συγκεκριμένα, πρώτον το  $Ca(OH)_2$  που είναι ένα από τα δύο αντιδραστήρια της σύνθεσης, είναι ένα ευρέως διαθέσιμο προϊόν, πολύ οικονομικό και διαλύεται πολύ εύκολα τόσο σε υδατικό όσο και σε οργανικό περιβάλλον. Δεύτερον, η χρήση της αιθανόλης βοηθά στο σχηματισμό σωματιδίων νάνο-κλίμακας (όπως αποδεικνύεται παρακάτω), είναι επίσης 5° Κεφάλαιο – Αποτελέσματα πειραματικών διαδικασιών

ευρέως διαδεδομένη στο εμπόριο, οικονομική σε σχέση με τους υπόλοιπους οργανικούς διαλύτες και οικολογική (δεν προκαλεί προβλήματα στην υγεία). Τρίτον, το υδροξείδιο του ασβεστίου που δεν αντέδρασε δεν αποτελεί πρόβλημα, αντιθέτως ανήκει στα υλικά που χρησιμοποιούνται για φυσική στερέωση. Όταν το υδροξείδιο του ασβεστίου εισχωρήσει στο εσωτερικό της πέτρας, παρουσία του διοξειδίου του άνθρακα (CO)<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας μετατρέπεται σε ανθρακικό ασβέστιο, φυσικό συστατικό της πέτρας [12]. Τέταρτον, η ευκολία και η ταχύτητα της αντίδρασης. Δεν χρησιμοποιείται εξειδικευμένος εργαστηριακός εξοπλισμός για την παρασκευή του οξαλικού ασβεστίου, ενώ η διάρκεια της αντίδρασης είναι μόλις λίγες ώρες. Έκτον, δεν απαιτείται η χρήση βασικών ή όξινων διαλυμάτων για τη ρύθμιση του pH.

Ωστόσο, πρέπει να αναφερθεί η επικινδυνότητα του οξαλικού οξέος. Είναι πολύ τοξικό, διαβρωτικό (το pH του είναι μόλις 1), ενώ αν εισπνευστεί, προκαλεί κάψιμο στη μύτη, το λαιμό και την αναπνευστική οδό [13]. Βέβαια τυχόν περίσσεια του οξαλικού οξέος χρησιμοποιείται στην επόμενη φάση της διαδικασίας παρασκευής που περιλαμβάνει την ενσωμάτωση του οξαλικού ασβεστίου στο πυριτικό πήκτωμα από TEOS. Το οξαλικό οξύ εκτός από την συμβολή του στην όξινη υδρόλυση του αλκοξειδίου παίζει σημαντικό ρόλο και ως ρυθμιστής ελεγχόμενης εξάτμισης του διαλύτη στην διαδικασία sol-gel [14].

## 5.1.7 Ποιοτικός χαρακτηρισμός του παρασκευασμένου CaOx6

Το υδατικό διάλυμα του CaOx6, πέρα από τη μέτρηση του pH, δεν αναλύθηκε περαιτέρω, εξαιτίας της ομοιότητάς του με το CaOx5. Το pH του μετρήθηκε 3,5 που σημαίνει ότι ανήκει στα ελαφρώς όξινα, ενώ το μέγεθος των σωματιδίων του οξαλικού ασβεστίου μέσα στο διάλυμα ήταν διακριτό με γυμνό μάτι γεγονός που το αποκλείει από την κλίμακα των νάνο-μέτρων. Η χαμηλή τιμή του pH οφείλεται στο γεγονός ότι στο τελικό προϊόν υπάρχουν υπολείμματα  $H_2C_2O_4$ ·2 $H_2O$ .

## 5.1.8 Ποιοτικός χαρακτηρισμός του παρασκευασμένου CaOx7.1

Ο χαρακτηρισμός του παρασκευασθέντος οξαλικού ασβεστίου έγινε σε δύο φάσεις. Η πρώτη περιελάμβανε καταγραφή των φυσικών ιδιοτήτων του διαλύματος και η δεύτερη τον ποιοτικό και ορυκτολογικό έλεγχο του στερεού προϊόντος.

Αρχικά μετρήθηκε το pH του διαλύματος γύρω στο 4,5-5. Η τιμή αυτή θεωρείται ιδανική διότι κυμαίνεται στα επιτρεπτά όρια του pH της πέτρας. Το χρώμα του ήταν λευκό και η μορφή του διαλύματος κολλοειδής.

Εν συνεχεία, ποσότητα από το παραγόμενο CaOx7.1 ταυτοποιήθηκε με την χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) και περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), τα φάσματα των οποίων δίνονται στα Σχήματα 5.8 και 5.9 αντίστοιχα. Παράλληλα μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) έγινε διακρίβωση της μικροδομής του (Εικόνες 5.1 και 5.2).



Σχήμα 5.8: Ανάλυση στο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο του CaOx7.1

Στο φάσμα από την ανάλυση του δείγματος με FTIR (Σχήμα 5.9), οι κορυφές 1613 cm<sup>-1</sup>, 1318 cm<sup>-1</sup>, 782 cm<sup>-1</sup>, 656 cm<sup>-1</sup>, αντιστοιχούν στο μονόϋδρο COM. Επίσης παρατηρείται ελάχιστη ποσότητα ασβεστίτη (κορυφές: 2921 cm<sup>-1</sup>, 2851 cm<sup>-1</sup>, 1422 cm<sup>-1</sup> και 874 cm<sup>-1</sup>) η οποία πιθανόν, προέκυψε από την αντίδραση του Ca(OH)<sub>2</sub> με το CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας. Επίσης ανιχνεύτηκε αρκετή ποσότητα Ca(OH)<sub>2</sub> (κορυφή: 3641 cm<sup>-1</sup>). Τα παραπάνω αποτελέσματα επαληθεύτηκαν και με το XRD (Σχήμα 5.9).



Σχήμα 5.9: Ανάλυση του δείγματος CaOx7.1 με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ

Πιο συγκεκριμένα, ανιχνεύθηκε σαν κύριο προϊόν το COM, ενώ εμφανίστηκαν και μικρές κορυφές χαρακτηριστικές του πορτλανδίτη.

Το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων του οξαλικού ασβεστίου παρουσιάζονται στις φωτογραφίες (Εικόνες 5.1 και 5.2) που τραβήγτηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με μεγέθυνση 30.000 και 50.000 αντίστοιχα. Σε γενικές γραμμές, παρατηρείται καλή κρυστάλλωση των κόκκων, δημιουργία μεγάλου μεγέθους συσσωματωμάτων, ανομοιομορφία σχήματος και μεγέθους των κόκκων και εμφάνιση υποστρώματος. Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 5.1, οι κόκκοι του οξαλικού ασβεστίου έχουν δημιουργήσει συσσωματώματα. Το μήκος τους κυμαίνεται σε μια περιοχή από 1 έως και 7 περίπου μm. Αξίζει να αναφερθεί η παρουσία ενός «υποστρώματος» πάνω στο οποίο έγουν επικαθίσει τα συσσωματώματα. Πιθανόν το υπόστρωμα αυτό να αποτελέσει εμπόδιο στην μετέπειτα χρήση του οξαλικού ασβεστίου για τη σύνθεσή του με το αλκοξυσιλάνιο. Η κρυστάλλωση των κόκκων που παρατηρείται πάνω στο υπόστρωμα μπορεί να δρα ως

πυρήνας κρυστάλλωσης με αποτέλεσμα την δημιουργία μεγαλύτερων κρυστάλλων (Εικόνα 5.2).



Εικόνες 5.1 και 5.2: Ανάλυση του τελικού προϊόντος Caoxa7.1 στο SEM. Η φωτογραφία 5.1 έχει μεγέθυνση 30.000, ενώ η 5.2 μεγεθύνθηκε 50.000.

Όσο αφορά το σχήμα και το μέγεθος των κόκκων, ποικίλει και στις δύο περιπτώσεις. Παρατηρούνται σχεδόν όλα τα χαρακτηριστικά σχήματα του μονοένυδρου οξαλικού ασβεστίου [15,16], ενώ το μέγεθός τους κυμαίνεται από 150 nm έως 250 περίπου nm. Με τη βοήθεια της θερμικής ανάλυσης επαληθεύτηκαν τα αποτελέσματα του ποιοτικού ελέγχου και υπολογίστηκε η απόδοση της αντίδρασης (Σχήμα 5.10). Οι αντιδράσεις που έλαβαν μέρος κατά την θερμική διάσπαση του CaOx7.1, παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 5.1).

Περιοχή θερμοκρασιών σε (°C)	Είδος αντίδρασης	Αντίδραση
80	ενδόθερμη	$CaC_2O_4$ ·H <sub>2</sub> O (I) $\rightarrow$ CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O (II)
201	ενδόθερμη	$CaC_2O_4$ ·H <sub>2</sub> O (II) $\rightarrow \alpha$ -CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O
330	εξώθερμη	$\alpha$ -CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> $\rightarrow \beta$ -CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
417	εξώθερμη	$\beta$ -CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> $\rightarrow$ $\gamma$ -CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
460	εξώθερμη	$\gamma$ -CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> $\rightarrow$ CaCO <sub>3</sub> + CO
485	ενδόθερμη	$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$
818	ενδόθερμη	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

**Πίνακας 5.1:** Περιέχει τις αντιδράσεις που έλαβαν χώρα κατά τη διάρκεια της θερμικής ανάλυσης του CaOx7.1, το είδος τους και την περιοχή των θερμοκρασιών στις οποίες πραγματοποιήθηκαν

To μονοένυδρο οξαλικό ασβέστιο τύπου I μετατράπηκε σε μονοένυδρο οξαλικό ασβέστιο τύπου II, γύρω στους 80 °C [17-19]. Ακολούθησε η απομάκρυνση του μορίου του H<sub>2</sub>O, στους 201 °C και ο μετασχηματισμός του οξαλικό ασβεστίου σε α-CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [17-19]. Το α-CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> μετασχηματίστηκε σε β-CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> στους 330 °C [17-19] και από β-CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> σε γ-CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> στους 417 °C [17-19]. Όταν πλέον η θερμοκρασία έφτασε στους 460 °C, το γ-CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> διασπάστηκε σε CaCO<sub>3</sub> με παράλληλη έκλυση CO [17-19]. Κάθε μία από τις παραπάνω αντιδράσεις συνοδευόταν από μια εξώθερμη αντίδραση. Όταν η θερμοκρασία έφτασε τους 485 °C, πραγματοποιήθηκε μία ενδόθερμη αντίδραση, η οποία αντιστοιχεί στην μετατροπή του υδροξειδίου του ασβεστίου σε ανθρακικό ασβέστιο [20]. Στους 818 °C, το CaCO<sub>3</sub> μετατράπηκε σε CaO και CO<sub>2</sub>, συνοδευόμενο από μία ενδόθερμη αντίδρασης (Σχήμα 5.10), υπολογίστηκε 95,62%.



Σχήμα 5.10: Θερμική ανάλυση του δείγματος CaOx7.1, από τους 27 °C έως τους 1000 °C

### 5.1.9 Ποιοτικός χαρακτηρισμός του παρασκευασμένου CaOx7.2

Για την παρασκευή του CaOx7.2 χρησιμοποιήθηκε μίγμα προπανόλης:αιθανόλης σε αναλογία 1:1. Η επιλογή των αλκοολών έγινε με βάση το ιξώδες τους και το σημείο εξάτμισής τους τα οποία κυμαίνονται περίπου στα ίδια επίπεδα. Η χρήση διαλυτών με μικρό ιξώδες (1,20 cP και 1,94 cP στους 20 °C της προπανόλης και της αιθανόλης αντίστοιχα) στοχεύει στην καλύτερη διάχυση του στερεωτικού στο εσωτερικό της πέτρας (δηλαδή καλύτερη διείσδυση), ενώ το υψηλό σημείο εξάτμισης (97 °C για την προπανόλη και 78,4 °C για την αιθανόλη), συνεπώς χαμηλή ταχύτητα εξάτμισης, συμβάλλει στη μείωση του cracking.

Το pH του διαλύματος μετρήθηκε 5. Το χρώμα του ήταν λευκό, ενώ η μορφή του ήταν κολλοειδής, όπως ακριβώς και στην περίπτωση του CaOx7.1.

Με την χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) έγινε η ταυτοποίηση των ενώσεων που περιέχονται στο τελικό προϊόν, μέσω της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), έγινε η ορυκτολογική του ανάλυση, ενώ η απόδοση της αντίδρασης υπολογίστηκε από την θερμική ανάλυση (TG-DTA).



Σχήμα 5.11: Ανάλυση στο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο του CaOx7.2

Από το υπέρυθρο φάσμα του Σχήματος 5.10, ταυτοποιήθηκαν τα εξής στοιχεία: οξαλικό ασβέστιο (κορυφές: 3337 cm<sup>-1</sup>, 3061 cm<sup>-1</sup>, 1619 cm<sup>-1</sup>, 1381 cm<sup>-1</sup>, 1319 cm<sup>-1</sup>, 782 cm<sup>-1</sup>, 662 cm<sup>-1</sup>, 662 cm<sup>-1</sup> και 518 cm<sup>-1</sup>) και μικρή ποσότητα πορτλανδίτη (κορυφή: 3642 cm<sup>-1</sup>).

Η ανάλυση με XRD επαλήθευσε τα αποτελέσματα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Πιο συγκεκριμένα, στο προϊόν ανιχνεύτηκε βεβελίτης σαν κύριο προϊόν, ενώ ακολουθούν με μικρότερες κορυφές ο πορτλανδίτης, ο βεντελίτης και ο αραγωνίτης. Ο αραγωνίτης αποτελεί πρόδρομη μορφή του ασβεστίτη. Η παρουσία του οφείλεται, όπως ειπώθηκε και στην παράγραφο 5.1.6, στις συνθήκες σύνθεσης του οξαλικού ασβεστίου [11].



Σχήμα 5.12: Ανάλυση του δείγματος CaOx7.2 με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ.

Με την βοήθεια της θερμικής ανάλυσης, υπολογίστηκε η απόδοση του οξαλικού ασβεστίου (Σχήμα 5.13). Στον πίνακα που ακολουθεί είναι καταγεγραμμένες όλες οι αντιδράσεις (ενδόθερμες και εξώθερμες) που έλαβαν μέρος κατά την θερμική ανάλυση του δείγματος.

Περιοχή θερμοκρασιών σε (°C)	Είδος αντίδρασης	Αντίδραση	
80	ενδόθερμη	$CaC_2O_4$ ·H <sub>2</sub> O (I) $\rightarrow$ $CaC_2O_4$ ·H <sub>2</sub> O (II)	
204	ενδόθερμη	$CaC_2O_4$ ·H <sub>2</sub> O (II) $\rightarrow \alpha$ -CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	
336	εξώθερμη	$\alpha\text{-}CaC_2O_4 \rightarrow \beta\text{-}CaC_2O_4$ $\beta\text{-}CaC_2O_4 \rightarrow \gamma\text{-}CaC_2O_4$	
426	εξώθερμη		
468	εξώθερμη	$\gamma\text{-}CaC_2O_4 \rightarrow CaCO_3 + CO$	
810	ενδόθερμη	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	

Πίνακας 5.2: Περιέχει τις αντιδράσεις που έλαβαν χώρα κατά τη διάρκεια της θερμικής ανάλυσης του CaOx7.2, το είδος τους και την περιοχή των θερμοκρασιών στις οποίες πραγματοποιήθηκαν

To monoéndôro očalikó asbéstio túpou I metatráphke se monoéndôro očalikó asbéstio túpou II, gúra stouc 80 °C. Akoloúθηse η apóspast tou moríou tou H<sub>2</sub>O, stouc 204 °C kai o metaschmatismós tou očalikoú asbestíou se a-CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> En sunexeía, to a-CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> metaschmatistike se  $\beta$ -CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> stouc 335 °C kai apó  $\beta$ -CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se g-CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> stouc 426 °C. Otan plepinkratístike se  $\beta$ -CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> stouc 335 °C kai apó  $\beta$ -CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se g-CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> stouc 426 °C. Otan plepinkratístike se caCO<sub>3</sub> metaschmatistike se CaO kai CO<sub>2</sub>, sundéendéer matématistike se CaO kai CO<sub>2</sub>, sundéendéer matématistike se caO kai CO<sub>2</sub>, sundéendéer matématistike se caCO kai CO<sub>2</sub>, sundéendéer matématistike se sourcéendéer se sourcéendéer sourcéendéer se sourcéendéer sourcéend



Σχήμα 5.13: Θερμική ανάλυση του δείγματος CaOx7.2, από τους 27 °C έως τους 1000 °C

Συνοψίζοντας, στο τελικό προϊόν το οποίο προέκυψε από την αντίδραση  $Ca(OH)_2$  με  $(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  σε οργανικό περιβάλλον (2-propanol:ethanol), ανιχνεύτηκε βεβελίτης (σαν κύριο συστατικό), ενώ σε μικρότερες ποσότητες πορτλανδίτης, βεντελίτης και αραγωνίτης. Η χρήση της βλαβερής, για το περιβάλλον και τον άνθρωπο, προπανόλης θεωρείται μειονέκτημα.

# 5.1.10 Ποιοτικός χαρακτηρισμός του παρασκευασμένου CaOx7.3

Το παρασκευασθέν διάλυμα CaOx7.3 παρουσιάζει διαφορές από τα προγενέστερά του και ως προς τα γενικά του χαρακτηριστικά και ως προς τον ποιοτικό του χαρακτηρισμό. Το χρώμα του διαλύματος λόγω της παρουσίας της λεκιθίνης ήταν υποκίτρινο ενώ το pH του μετρήθηκε 5 με 5,5.

Ο ποιοτικός χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε μέσω των αναλύσεων φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) και περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), τα φάσματα των οποίων δίνονται στα Σχήματα 5.13 και 5.14 αντίστοιχα. Παράλληλα ποσότητα από το διάλυμα CaOx7.3 εξετάστηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) (Εικόνες 5.3 και 5.4).



Σχήμα 5.14: Ανάλυση στο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο του CaOx7.3

Το φάσμα που ελήφθη από το XRD επαληθεύει τα παραπάνω αποτελέσματα. Το τελικό προϊόν περιέχει κατά κύριο λόγο ένυδρο φωσφορικό ασβέστιο, ενώ σε μικρότερες ποσότητες ακολουθούν ο πορτλανδίτης, ο βεβελίτης, ο βεντελίτης και τέλος ο αραγωνίτης. Στην περίπτωση του CaOx7.3, η κορυφή που αντιστοιχεί στο ένυδρο φωσφορικό ασβέστιο δεν αποτελεί θόρυβο του υποστρώματος, όπως ίσχυε στις προηγούμενες περιπτώσεις. Η λεκιθίνη (φωσφατιδυλοχολίνη) που διαλύθηκε στην αιθανόλη με σκοπό την δημιουργία ενός περιβάλλοντος ιδανικού για την ανάπτυξη νάνο-κρυστάλλων, αντέδρασε με τα ιόντα ασβεστίου (από το Ca(OH)<sub>2</sub>) με αποτέλεσμα την παραγωγή ένυδρου φωσφορικού ασβεστίου. Επειδή η προσθήκη του Ca(OH)<sub>2</sub> προηγήθηκε της προσθήκης του (HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, η μεγαλύτερη ποσότητα των ιόντων Ca αντέδρασε με την φωσφορική ομάδα της λεκιθίνης με αποτέλεσμα το ένυδρο οξαλικό οξύ που προστέθηκε στη συνέχεια, να αντιδράσει με όσα ιόντα Ca απέμειναν, παράγοντας έτσι μικρές ποσότητες βεβελίτη και βεντελίτη.



Σχήμα 5.15: Ανάλυση του δείγματος CaOx7.3 με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ.

Οι εικόνες 5.3 και 5.4 που ελήφθησαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ήταν αρκετά αποκαλυπτικές Η λεκιθίνη φαίνεται να επικαλύπτει τους κρυστάλλους του οξαλικού ασβεστίου. Η επικάλυψη αυτή μπορεί να λειτουργεί σαν «προστατευτικό» δίκτυ για τους κρυστάλλους εμποδίζοντάς τους να έρθουν σε επαφή με άλλα μόρια και να αντιδράσουν με αυτά. Εξαιτίας της επικάλυψης των κρυστάλλων, η μέτρηση του μεγέθους τους έγινε προσεγγιστικά. Και σε αυτή την περίπτωση συναντάμε συσσωματώματα μεγάλου μεγέθους, ενώ το μέγεθος των κόκκων φαίνεται να κυμαίνεται από 250 έως 850 nm (Εικόνα 5.4).



Εικόνα 5.3 και 5.4: Ανάλυση του τελικού προϊόντος Caox7.3 στο SEM. Η φωτογραφία 5.3 έχει μεγέθυνση 20.000, ενώ η 5.4 μεγεθύνθηκε 10.000.

Ανακεφαλαιώνοντας, από την σύνθεση του CaOx7.3, προέκυψε ένα προϊόν υποκίτρινου χρώματος, με pH κατάλληλο για την πέτρα, με μεγάλου μεγέθους κρυστάλλους και μικρής απόδοσης. Τα παραπάνω σε συνδυασμό με την πολυπλοκότητα της σύνθεσης, καθιστούν ακατάλληλη τη μεθοδολογία αυτή.

## 5.1.11 Ποσοτικός και μορφολογικός χαρακτηρισμός του παρασκευασμένου CaOx7.4

Στην παράγραφο 5.1.6 συζητήθηκε η ποιοτική ανάλυση οξαλικού ασβεστίου που προέκυψε από την αντίδραση κορεσμένων διαλυμάτων υδροξειδίου του ασβεστίου και οξαλικού οξέος. Στην παράγραφο αυτή δεν θα σχολιαστεί τόσο η ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο προϊόν (αφού η πειραματική διαδικασία είναι ίδια), αλλά κυρίως η απόδοση της αντίδρασης και ο μορφολογικός χαρακτηρισμός του CaOx7.4. Το χρώμα του διαλύματος ήταν λευκό ενώ το pH του μετρήθηκε 5 με 5,5.

Με βάση το διάγραμμα της θερμικής καμπύλης DTA μετρήθηκε η απώλεια βάρους η οποία οφείλεται στην θερμική διάσπαση του οξαλικού ασβεστίου προς οξείδιο του ασβεστίου και διοξείδιο του άνθρακα. Η πορεία που ακολουθεί το οξαλικό ασβέστιο κατά την θέρμανσή του μέχρι τους 800 °C είναι η εξής: αρχικά μετατρέπεται σε μονοένυδρο οξαλικό ασβέστιο τύπου ΙΙ στους 80 °C και στην συνέχεια στους 200 °C αποβάλλεται το νερό του και μετατρέπεται σε α-CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Μέσω τριών εξώθερμων αντιδράσεων που ακολουθούν στους 337 °C, 416 °C και 458 °C μετασχηματίζεται τελικώς σε CaCO<sub>3</sub> και εν συνεχεία το παραγόμενο CaCO<sub>3</sub> διασπάται σε CaO με παράλληλη έκλυση CO<sub>2</sub> στους 814 °C (Πίνακας 5.3).

Περιοχή θερμοκρασιών σε (°C)	Είδος αντίδρασης	Αντίδραση	
80	ενδόθερμη	$CaC_2O_4$ ·H <sub>2</sub> O (I) $\rightarrow CaC_2O_4$ ·H <sub>2</sub> O (II)	
200	ενδόθερμη	$CaC_2O_4$ ·H <sub>2</sub> O (II) $\rightarrow \alpha$ -CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	
337	εξώθερμη	$\alpha\text{-}CaC_2O_4 \rightarrow \beta\text{-}CaC_2O_4$	
416	εξώθερμη	$\beta\text{-}CaC_2O_4 \rightarrow \gamma\text{-}CaC_2O_4$	
458	εξώθερμη	$\gamma$ -CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> $\rightarrow$ CaCO <sub>3</sub> +CO	
487	ενδόθερμη	$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$	
814	ενδόθερμη	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	

Πίνακας 5.3: Περιέχει τις αντιδράσεις που έλαβαν χώρα κατά τη διάρκεια της θερμικής ανάλυσης του CaOx7.4, το είδος τους και την περιοχή των θερμοκρασιών στις οποίες πραγματοποιήθηκαν

Το CaOx7.4 υποβλήθηκε και σε ποσοτική ανάλυση με σκοπό τον υπολογισμό της απόδοσης της αντίδρασης ως προς το οξαλικό ασβέστιο. Από τη θερμική ανάλυση του δείγματος (Σχήμα 5.16), υπολογίστηκε ότι το ποσοστό ανέρχεται στα 95,92%.



Σχήμα 5.16: Θερμική ανάλυση του δείγματος CaOx7.4

Κατά την ανάλυση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) παρατηρήθηκαν τα εξής: τα σωματίδια του CaOx7.4 παρουσιάζονται με την μορφή συσσωματωμάτων (Εικόνα 5.5). Το γεγονός αυτό κάνει δύσκολη την διάκριση των κόκκων και των υπολογισμό του μεγέθους τους. Το μέγεθος των συσσωματωμάτων ποικίλει και κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες nm έως και 3 μm.

Όσο αφορά το σχήμα των κόκκων παρατηρείται ομοιομορφία (Εικόνα 5.6).Πρόκειται για ραβδοειδείς κρυστάλλους με αιχμηρά άκρα. Η μορφή αυτή είναι χαρακτηριστική των κρυστάλλων του COM [15,16]. Το μέγεθός τους περιορίζεται στην περιοχή από 30 έως 170 nm (Εικόνα 5.7).



**Εικόνες 5.5, 5.6 και 5.7:** Ανάλυση του τελικού προϊόντος Caoxa7.4 στο SEM. Η φωτογραφία 5.5 έχει μεγέθυνση 20.000, η 5.6 μεγεθύνθηκε 200.000 ενώ η 5.7 100.000

Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις που προηγήθηκαν με σκοπό τον χαρακτηρισμό των έντεκα παρασκευασθέντων αλάτων οξαλικού ασβεστίου, συμπεραίνεται, ότι η καταλληλότερη μεθοδολογία για τη σύνθεση νάνο-κρυσταλλικού ασβεστίου ήταν αυτή που περιγράφηκε στην παράγραφο 3.2.2.4 τα αποτελέσματα των αναλύσεων της οποίας αναφέρονται στην προηγούμενη παράγραφο 5.1.11 δηλ του CaOx7.4.

Η σύνθεση αυτή περιλαμβάνει την παραγωγή νανο-κρυσταλλικού οξαλικού ασβεστίου από την αντίδραση στοιχειομετρικά ίσων ποσοτήτων υδροξειδίου του ασβεστίου και οξαλικού οξέος παρουσία διαλύματος αιθανόλης

## Β' ΜΕΡΟΣ

#### 5.2. Αποτίμηση των ιδιοτήτων των παρασκευασθέντων στερεωτικών.

Στην ενότητα αυτή περιλαμβάνει σχόλια σχετικά με την φυσικοχημική συμπεριφορά των παρασκευασθέντων στερεωτικών καθώς και αποτελέσματα από την ποιοτική ανάλυση κάποιων εξ αυτών. Η μελέτη τους βασίστηκε κατά κύριο λόγο στην συμπεριφορά τους κατά την διάρκεια της εξάτμισης του διαλύτη (δημιουργία ρωγμών). Όσο αφορά τον ποιοτικό τους χαρακτηρισμό, αυτός πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR). Σε περαιτέρω ανάλυση υποβλήθηκε μόνο το **CaoxaSiL6**, το οποίο υπερείχε έναντι των υπολοίπων. Η αξιολόγηση αυτού του στερεωτικού περιελάμβανε, εκτός της ανάλυσής του με υπέρυθρη φασματοσκοπία, ανάλυση με θερμοβαρική, ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (για τον μορφολογικό του χαρακτηρισμό) και τέλος ανάλυση με BET (για τον προσδιορισμό του μεγέθους των πόρων του και την μέτρηση της ειδικής του επιφάνειας). Επιπλέον, η αποτίμηση ορισμένων υλικών, έχει εμπλουτιστεί με φωτογραφικό υλικό.

#### 5.2.1 Αποτίμηση του στερεωτικού CaoxaSiL1

Η σύνθεση του CaoxaSiL1, βασίστηκε στην προσθήκη διαλύματος νάνο-σωματιδίων οξαλικού ασβεστίου, μόλις 7‰, σε πυριτική μήτρα (KEIM), η οποία προηγουμένως είχε υποστεί όξινη και βασική υδρόλυση με την προσθήκη διαλύματος HCl και NH<sub>4</sub>(OH) αντίστοιχα. Παρασκευάστηκαν δύο *gel* CaoxaSiL1, τα οποία διέφεραν μεταξύ τους προς την αναλογία όγκων των αντιδραστηρίων. Το πρώτο *gel* προέκυψε από την ανάμιξη 4 μερών μητρικού διαλύματος με 1 μέρος διαλύματος οξαλικού ασβεστίου και το δεύτερο *gel* προέκυψε από την ανάμιξη ίσων μερών μητρικού διαλύματος και οξαλικού ασβεστίου. Και τα δύο *gel* παρουσίασαν ρωγμές κατά την διαδικασία ζελατινοποίησής τους. Με την ολοκλήρωση της εξατμίσεως του διαλύτη και τα δύο στερεωτικά εξετάστηκαν μέσω της υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Τα φάσματά τους παρουσιάζονται στα σχήματα 5.17 και 5.18. Και στα δύο φάσματα παρουσιάζουν την ίδια Εικόνα. Οι βασικές κορυφές των φασμάτων αντιστοιχούν σε αυτές της KEIM (κορυφές: 1165 cm<sup>-1</sup>, 1077 cm<sup>-1</sup>, 962 cm<sup>-1</sup>, 793 cm<sup>-1</sup> και 460 cm<sup>-1</sup>, 792 cm<sup>-1</sup> και 460 cm<sup>-1</sup>). Μικρότερες κορυφές γύρω στα 1400 cm<sup>-1</sup>, υποδηλώνουν την ύπαρξη ποσότητας οξαλικού αμμωνίου [21].



Σχήμα 5.17: Ανάλυση στο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο του CaoxaSiL1



Σχήμα 5.18: Ανάλυση στο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο του CaoxaSiL1

Η απουσία κορυφών οξαλικού ασβεστίου και στις δύο περιπτώσεις προκαλεί ερωτήματα. Πιθανόν να οφείλεται στην προσθήκη πολύ μικρής ποσότητας οξαλικού ασβεστίου, μόλις 7‰, ίσως όμως να οφείλεται σε άλλους παράγοντες. Η απάντηση στο ερώτημα αυτό δίδεται στις επόμενες παραγράφους. Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα από τον χαρακτηρισμό του CaoxaSiL1, συμπεραίνεται ότι πρόκειται για ένα υλικό που παρουσιάζει έντονες ρωγμές κατά την ζελατινοποίησή του και το οποίο δεν πέραν της μητρικής του βάσης, περιέχει άλας οξαλικού αμμωνίου και όχι νάνο-σωματίδια οξαλικού ασβεστίου.

#### 5.2.2 Αποτίμηση του στερεωτικού CaoxaSiL2

Η σύνθεση αυτή στόχευε σε τρία πράγματα: την απλοποίηση της διαδικασίας, την αποφυγή χρήσης επικίνδυνων αντιδραστηρίων (όπως είναι το HCl) και τέλος την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας διαλύματος οξαλικού ασβεστίου. Το προϊόν που προέκυψε είχε pH=5 ενώ έντονες ρωγμές παρουσιάστηκαν κατά την εξάτμιση της αλκοόλης. Η τιμή αυτή του pH οφείλεται στην μεγάλη ποσότητα HCl που παράχθηκε κατά την αντίδραση κορεσμένων διαλυμάτων  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  και  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ . Μετά την ολοκλήρωση της ζελατινοποίησης του, το υλικό εξετάστηκε ως προς τα περιεχόμενα συστατικά του με τη χρήση υπέρυθρης φασματοσκοπίας (Σχήμα 5.19). Παρατηρώντας το φάσμα του Σχήματος 5.18, η KEIM φαίνεται να είναι και σε αυτή τη περίπτωση το βασικό συστατικό (με κορυφές στα: 3421 cm<sup>-1</sup>, 1166 cm<sup>-1</sup>, 1075 cm<sup>-1</sup>, 960 cm<sup>-1</sup>, 786 cm<sup>-1</sup> και 462 cm<sup>-1</sup>), ενώ το οξαλικό ασβέστιο εμφανίζεται με δύο μικρές κορυφές στα 1628 cm<sup>-1</sup> και 1323 cm<sup>-1</sup>, παρόλο που προστέθηκε σημαντική ποσότητα αυτού. Αυτό το αποτέλεσμα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η παρουσία της ΚΕΙΜ επηρεάζει το οξαλικό ασβέστιο. Δια της εις άτοπον απαγωγής μόνο το DBTDL (Dibutyltin Dilaurate), το οποίο περιέχεται σε ποσοστό <3% στην KEIM, είναι αυτό που μπορεί να διασπάσει το οξαλικό ασβέστιο. Τα υπόλοιπα συστατικά (tetraethylsilicate <25%, butanol <20% και acetone) δεν έχουν τέτοια ικανότητα.



Σχήμα 5.19: Ανάλυση στο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο του CaoxaSiL2

Το σχετικά χαμηλό pH του προϊόντος, η δημιουργία έντονων ρωγμών, αλλά και η σημαντική μείωση της ποσότητας του οξαλικού ασβεστίου καθιστούν το CaoxaSiL2 ακατάλληλο για στερέωση.

## 5.2.3 Αποτίμηση του στερεωτικού CaoxaSiL3

Αποκλείοντας τη χρήση της ΚΕΙΜ για τον λόγο που αναφέρθηκε στην παράγραφο 5.2.2, αλλά και γιατί πρόκειται για εύφλεκτο υλικό και επικίνδυνο για την υγεία, ακολούθησε η τρίτη σύνθεση στερεωτικού. Το CaoxaSiL3 προέκυψε από την ανάμιξη TEOS, απόλυτη αλκοόλη και Η<sub>2</sub>Ο με αλκοολικό διάλυμα οξαλικού ασβεστίου. Στο μίγμα που προέκυψε προστέθηκε μικρή ποσότητα glycerol, η οποία έπαιξε το ρόλο του DCCA (Drying Control Chemical Additive. Τα DCCA προστίθενται στα sol-gel με σκοπό να διευκολύνουν την ξήρανση του gel, αποφεύγοντας τη δημιουργία ρωγμών [22-25]. Το προϊόν ήταν άχρωμο ενώ το pH του μετρήθηκε γύρω στο 4 με 5. Το CaoxaSiL3 μετά την σύνθεσή του χωρίστηκε σε ίσες ποσότητες οι οποίες μεταφέρθηκαν σε ένα γυάλινο και ένα πλαστικό ποτήρι ζέσεως ίδιας γωρητικότητας και διαμέτρου. Από τη δεύτερη κιόλας μέρα στο γυάλινο ποτήρι ζέσεως παρουσιάστηκε μία ρωγμή κοντά στα τοιχώματα του ποτηριού (Εικόνα 5.8α), ενώ μετά από εννέα ημέρες εμφανίστηκαν και άλλες ρωγμές (Εικόνα 5.8β). Η εικόνα είναι παρόμοια και για το υλικό που μεταφέρθηκε στο πλαστικό ποτήρι ζέσεως. Μετά από 7 ημέρες η παρουσία των ρωγμών ήταν πολύ έντονη (Εικόνα 5.8γ). Εξαιτίας της παρουσίας της γλυκερόλης, η υφή του στερεωτικού ήταν λιπαρή. Τα δεδομένα αυτά επαρκούσαν για να χαρακτηρίσουν το υλικό αυτό ακατάλληλο για στερέωση.



**Εικόνα 5.8:** (a) Το υλικό (CaoxaSiL3) μετά από 2 μέρες σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως, (β) μετά από 9 μέρες σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως και (γ) μετά από 7 μέρες σε πλαστικό ποτήρι ζέσεως

## 5.2.4 Αποτίμηση του στερεωτικού CaoxaSiL4

Η μόνη διαφορά του CaoxaSiL4 από το CaoxaSiL3, είναι η ποσότητα του οξαλικού ασβεστίου που προστίθεται στην πυριτική μήτρα. Πιο συγκεκριμένα, προστέθηκε 0,70% οξαλικό ασβέστιο ως προς το TEOS. Η αύξηση αυτή προκάλεσε σημαντική μείωση στο τελικό pH του προϊόντος το οποίο μετρήθηκε 1 με 2. Αυτό οφείλεται στις μεγάλες ποσότητες  $H_2C_2O_4$ ·2 $H_2O$  και CaCl<sub>2</sub>·2 $H_2O$  που χρησιμοποιήθηκαν, οι οποίες αντιδρώντας μεταξύ τους, παρήγαγαν εκτός από οξαλικό ασβέστιο, σημαντική ποσότητα HCl, ικανή να μειώσει τόσο πολύ την τιμή του pH. Η ακραία αυτή τιμή καθιστά απαγορευτική τη χρήση του CaoxaSiL4, αφού ένα τέτοιο προϊόν θα δρούσε διαβρωτικά και όχι στερεωτικά σε μία πέτρα.

## 5.2.5 Αποτίμηση του στερεωτικού CaoxaSiL5

Αναζητώντας μέση λύση, έγινε μια προσπάθεια σύνθεσης ενός στερεωτικού, το οποίο θα περιείχε οξαλικό ασβέστιο 0,30% ως προς την πυριτική του βάση. Το CaoxaSiL5 είχε διάφανο χρώμα ενώ το pH του μετρήθηκε γύρω στο 4,5 με 5. Παρ' όλα τα θετικά αυτά χαρακτηριστικά του προϊόντος, η δημιουργία ρωγμών (Εικόνα 5.9) από την δεύτερη κιόλας μέρα, το κατέστησαν ακατάλληλο.



Εικόνα 5.9: Το υλικό (CaoxaSiL5) μετά από 2 μέρες

#### 5.2.6 Αποτίμηση του στερεωτικού CaoxaSiL6

Το CaoxaSiL6 θεωρήθηκε το βέλτιστο στερεωτικό, από όλες τις πλευρές (σύνθεσης, αντιδραστηρίων, pH, αλλά κυρίως από μηχανικής πλευράς, αφού δεν παρουσίασε ρωγμές). Γι' αυτό το λόγο εξετάστηκε λεπτομερώς. Το pH μετρήθηκε 5,5 με 6. Υποβλήθηκε σε ανάλυση με υπέρυθρή φασματοσκοπία για τον προσδιορισμό των ενώσεων που περιέχει, σε θερμική ανάλυση, σε BET ανάλυση για τον προσδιορισμό του μεγέθους των πόρων του αλλά και της ειδικής του επιφάνειας και τέλος σε ανάλυση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, για τον προσδιορισμό του μεγέθους των κρυστάλλων του.

Από την ανάλυσή του με FTIR, προέκυψε το φάσμα του Σχήματος 5.20. Στο φάσμα αυτό περιέχονται κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στο οξαλικό ασβέστιο (κορυφές: 3437 cm<sup>-1</sup>, 1619 cm<sup>-1</sup>, 1318 cm<sup>-1</sup> και 783 cm<sup>-1</sup>) ενώ οι κορυφές 1094 cm<sup>-1</sup>, 960 cm<sup>-1</sup> και 467 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχούν στον πολυμερισμό του TEOS. Πιο αναλυτικά, η πλατιά κορυφή 1094 cm<sup>-1</sup> (που αποτελεί ενσωμάτωση τριών κορυφών: 1229 cm<sup>-1</sup>, 1166 cm<sup>-1</sup> και 1094 cm<sup>-1</sup>) υποδηλώνει την υδρόλυση του TEOS και πιθανόν την ενσωμάτωση του οξαλικού ασβεστίου σε αυτό. Η υδρόλυση του TEOS εκφράζεται με το σχηματισμό δεσμών Si-O-Si σε γραμμικές δομές στα 1147 cm<sup>-1</sup> και των Si-OH ομάδων ή Si-O-Si δεσμών σε κυκλικές δομές στα 1200 cm<sup>-1</sup> και 1086 cm<sup>-1</sup>. Επειδή στη δική μας περίπτωση έχουμε μετακίνηση όλων αυτών των κορυφών προς τα αριστερά, θα μπορούσαμε να πούμε ότι οφείλεται είτε στο περιβάλλον που πραγματοποιείται η υδρόλυση του TEOS (που είναι οργανικό), είτε στην ενσωμάτωση του οξαλικού ασβεστίου σε αυτό. Η κορυφή που ανιχνεύτηκε στα 960 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχεί και αυτή,

την ύπαρξη ομάδων Si-OH. Η μεγάλη σε ένταση κορυφή στα 467 cm<sup>-1</sup> δηλώνει την παρουσία δεσμών O-Si-O.



Σχήμα 5.20: Ανάλυση στο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο του CaoxaSiL6

Πίνακας 5.5: Περιέ	έχει τις αντιδ	ράσεις που έλ	.αβαν χώρα κ	ατά τη διάρκε	ια της θερμικής	ανάλυσης
του CaoxaSiL6, το είδ	δος τους και ΄	την περιοχή τα	ων θερμοκρασ	πών στις οποίε	; πραγματοποιήθ	ληκαν
						-

περιοχή θερμοκρασιών σε (°C)	είδος αντίδρασης	αντίδραση	
98	ενδόθερμη	$CaC_2O_4$ ·H <sub>2</sub> O (I) $\rightarrow$ $CaC_2O_4$ ·H <sub>2</sub> O (II)	
155	155 ενδόθερμη CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O (II		
365	εξώθερμη	Καύση οργανικών μερών	
450	0 εξώθερμη Καύση οργανικών μερώ		
712	ενδόθερμη Άμορφοκρυσταλλικό		

Εν συνεχεία, από τη θερμική ανάλυση πρόκυψε το διάγραμμα του Σχήματος 5.21. Οι κορυφές που εμφανίζονται σε θερμοκρασίες 98 και 155 °C και αντιπροσωπεύουν δυο ενδόθερμες αντιδράσεις, αντιστοιχούν στην μετατροπή του  $CaC_2O_4$ ·H<sub>2</sub>O (I) σε  $CaC_2O_4$ ·H<sub>2</sub>O (II) και στην μετατροπή του  $CaC_2O_4$ ·H<sub>2</sub>O (II) σε α- $CaC_2O_4$  με ταυτόχρονη παραγωγή H<sub>2</sub>O. Η μείωση του βάρους μεταξύ των 200 και 600 °C, οφείλεται σε υπολείμματα σιλανίων που μετατρέπονται σε σιλοξάνια [26]. Οι δύο εξώθερμες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στους 365 και 450 °C, οφείλονται στην καύση οργανικών τμημάτων που έχουν συνδεθεί χημικά με το πυριτικό υπόστρωμα [27].Η ενδόθερμη αντίδραση στους 712 °C εκφράζει την μετατροπή του ΤΕΟS [28].



Σχήμα 5.21: Θερμική ανάλυση του δείγματος CaoxaSiL6

TEOS

(μέσω όξινης

υδρόλυσης)

Ακολούθησε η ανάλυση του υλικού για τον προσδιορισμό του μεγέθους των πόρων του και της ειδικής του επιφάνειας. Στον Πίνακα 5.5, παρατίθενται τα αποτελέσματα από την ανάλυση BET. Το μέγεθος της ειδική επιφάνειας του προϊόντος μετρήθηκε 101,658 m<sup>2</sup>/g, δηλαδή κυμαίνεται στα επίπεδα του TEOS, όταν αυτό υδρολύεται βασικά [29]. Άξια αναφοράς είναι η μεγάλη διαφορά μεταξύ του μεγέθους των πόρων του CaoxaSiL6 με αυτό του ΤΕΟS όταν αυτό υδρολύεται κάτω από όξινες συνθήκες. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα, η διάμετρος των πόρων του xerogel σχεδόν τριπλασιάζεται με την προσθήκη νανοσωματιδίων οξαλικού ασβεστίου. Η ισόθερμη καμπύλη του υλικού (Σχήμα 5.22), ανήκει στις τύπου ΙΙ ισόθερμες καμπύλες [30,31], επιβεβαιώνοντας το μέγεθος των πόρων. Οι καμπύλες τύπου ΙΙ χαρακτηρίζουν υλικά μεσαίου πορώδους, δηλαδή υλικά που η διάμετρος των πόρων τους κυμαίνεται από 2 έως 50 nm [30-31]. Αυτό το γαρακτηριστικό παίζει σπουδαίο ρόλο στη δημιουργία κρακελαρισμάτων κατά την συμπύκνωσή του gel. Αυτό οφείλεται στην σχέση της τριχοειδούς πίεσης που αναπτύσσεται στο εσωτερικό ενός gel κατά την εξάτμιση του διαλύτη με το μέγεθος των πόρων του που είναι αντιστρόφως ανάλογη. Συνεπώς, θα μπορούσαμε να πούμε ότι το μέγεθος αυτό των πόρων μπορεί να εξασφαλίσει την δημιουργία ενός στερεωτικού χωρίς ρωγμές.

σε cc/g και τέλος τη διάμετρό τους (average pore diameter) σε nm.					
	Specific surfa	ce area (σε m²/g)	Total pore volume (σε cc/g)	Average pore diameter (σε nm)	
CaoxaSiL6	10	1,658	0,152	5,98	
	400-600	35-125		2	

(μέσω βασικής

υδρόλυσης)

Πίνακας 5.5: Περιέχει τα αποτελέσματα από την ανάλυση του CaoxaSiL6 με BET, σχετικά με την ειδική επιφάνεια του υλικού (specific surface area) σε  $m^2/g$ , τον όγκο των πόρων (total pore volume)

(μέσω όξινης

υδρόλυσης)



**Σχήμα 5.22:** ισόθερμη καμπύλη κατά την ρόφηση N<sub>2</sub> στο CaoxaSiL6. Η καμπύλη ανήκει στις τύπου ΙΙ καμπύλες

Από την ανάλυση του CaoxaSiL6 με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, προσδιορίστηκε το μέγεθος των κρυστάλλων του, και γενικότερα η μορφολογία του υλικού (Εικόνες 5.11α και 5.11β). Όσο αφορά το μορφολογικό χαρακτηρισμό του, τα πράγματα έχουν πολύ ενδιαφέρον. Παρατηρείται ομοιογένεια ως προς το σχήμα (τα σωματίδια είναι όλα σφαιρικά), ενώ το μέγεθος των κόκκων ποικίλλει αλλά δεν ξεπερνά τα 70 nm (Εικόνα 5.11β). Η προσθήκη του TEOS (Εικόνα 5.10) στο διάλυμα του οξαλικού ασβεστίου, άλλαξε πλήρως την Εικόνα του. Φαίνεται, τα σωματίδια του TEOS να έχουν επικαλύψει τους κρυστάλλους του οξαλικού ασβεστίου (Εικόνα 11α).



Εικόνα 5.10: Ανάλυση του εμπορικού ΤΕΟS στο SEM. Η μεγέθυνση της φωτογραφίας είναι 10.000



**Εικόνα 5.11: (α)** Ανάλυση του τελικού προϊόντος (CaoxaSiL6) στο SEM. Η μεγέθυνση της φωτογραφίας είναι 100.000 (β) προσδιορισμός του μεγέθους των κρυστάλλων του υλικού (μεγέθυνση 200.000)



Εικόνα 5.12: Το υλικό (CaoxaSiL6) μετά από 44 μέρες

## 5.2.7 Αποτίμηση του στερεωτικού CaoxaSiL7

Το CaoxaSiL7 είχε την ίδια διαδικασία σύνθεσης με το CaoxaSiL6 με μόνη διαφορά την προσθήκη αμυλαμίνη αντί για *n-οκτυλαμίνη*. Ο ρόλος της αμυλαμίνη δεν διαφέρει σε τίποτα από αυτόν της *n-οκτυλαμίνη* (χρησιμοποιήθηκε σαν DCCA, για τη ρύθμιση της εξάτμισης του διαλύτη και την αποφυγή δημιουργίας ρωγμών στο πήκτωμα). Το χρώμα του υλικού ήταν λευκό και το pH του μετρήθηκε 5,5 με 6. Και τα δύο αυτά χαρακτηριστικά μπορούν να θεωρηθούν θετικά, αφού το χρώμα αυτό συνάδει με το χρώμα πολλών λιθοτύπων και το pH του ταυτίζεται με αυτό της πέτρας.

Από την ανάλυσή του με υπέρυθρη φασματοσκοπία (Σχήμα 5.22) ανιχνεύθηκαν οι ίδιες ενώσεις με αυτές του CaoxaSiL6. Αυτό συνέβη διότι και τα δύο DCCA εξατμίζονται κατά τη διάρκεια της ζελατινοποίησης, μη αφήνοντας ίχνη. Όπως και στην περίπτωση του CaoxaSiL6, στο υπέρυθρο φάσμα ανιχνεύτηκαν τα εξής: οξαλικό ασβέστιο (κορυφές: 1617 cm<sup>-1</sup>, 1316 cm<sup>-1</sup> και 781 cm<sup>-1</sup>) και πολυμερισμένο TEOS (κορυφές 3448 cm<sup>-1</sup>, 1094 cm<sup>-1</sup>, 961 cm<sup>-1</sup> και 467 cm<sup>-1</sup>).



Σχήμα 5.22: Ανάλυση στο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο του CaoxaSiL7

Όσο αφορά τον μορφολογικό χαρακτηρισμό, ο οποίος έγινε με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), επίσης δεν διαφέρει ιδιαιτέρως από αυτόν του CaoxaSil6. Παρατηρείται η δημιουργία συσσωματωμάτων (Εικόνα 5.13α), ενώ το μέγεθος των κόκκων περιορίζεται σε μια περιοχή από 30 nm περίπου έως 90 nm (Εικόνα 5.13β). Και στην περίπτωση της μορφολογίας του υλικού, φαίνεται το DCCA (n-οκτυλαμίνη ή αμυλαμίνη) να μην επηρεάζει τη δομή του στερεωτικού, τουλάχιστον στις ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν.



**Εικόνα 5.13:** (a) ανάλυση του τελικού προϊόντος (CaoxaSiL7) στο SEM. Η μεγέθυνση της φωτογραφίας είναι 50.000 (β) προσδιορισμός του μεγέθους των κρυστάλλων του υλικού (μεγέθυνση 100.000)

Μετά από 8 ημέρες φυσικής ξήρανσης (σε θερμοκρασία δωματίου), το υλικό παρουσίασε μεγάλες ρωγμές κατά μήκος όλης της επιφάνειάς του. Οι ρωγμές αυτές με τη πάροδο του χρόνου πολλαπλασιάστηκαν, με αποτέλεσμα μετά από 44 ημέρες να παρουσιάζει την Εικόνα 5.14.



Εικόνα 5.14: Το υλικό (CaoxaSiL7) μετά από 44 μέρες

## 5.2.8 Αποτίμηση του στερεωτικού CaoxaSiL8

Η σύνθεση του CaoxaSiL8 διαφέρει από αυτή του CaoxaSiL6 ως προς την ποσότητα οξαλικού ασβεστίου. Σε μία προσπάθεια βελτίωσης του CaoxaSiL6, αυξήθηκε η ποσότητα διαλύματος του οξαλικού ασβεστίου από 0,7% σε 5,4%. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την δημιουργία ενός γαλακτώματος (λευκού χρώματος) και pH=6. Όπως ήταν αναμενόμενο το υπέρυθρο φάσμα του διέφερε από αυτό του CaoxaSiL6 μόνο ως προς την ένταση των κορυφών του οξαλικού ασβεστίου. Εξαιτίας της προσθήκης μεγαλύτερης ποσότητας νανοσωματιδίων οξαλικού ασβεστίου, οι κορυφές που αντιστοιχούν σε αυτό, αυξήθηκαν σε ένταση.


Σχήμα 5.23: Ανάλυση στο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο του CaoxaSiL8

Το υλικό λόγω της γαλακτώδους μορφής του (δηλαδή μεγάλο ιξώδες), δεν αναλύθηκε περαιτέρω, αφού ένα τέτοιο υλικό δύσκολα θα εισχωρούσε σε λίθους μικρού πορώδους, δίνοντας έτσι μικρό βάθος διείσδυσης ή και καθόλου, κάτι που είναι ανεπιθύμητο.

Η εικόνα που παρουσίασε το υλικό μετά από 22 μέρες φυσικής ξήρανσης δίνεται φαίνεται στην φωτογραφία που ακολουθεί (Εικόνα 5.15).



Εικόνα 5.15: Το υλικό (CaoxaSiL8) μετά από 22 μέρες

#### 5.2.9 Αποτίμηση του στερεωτικού CaoxaSiL9

Για τους ίδιους λόγους με αυτούς που αναφέρθηκαν στην παράγραφο 5.2.8, συντέθηκε το στερεωτικό CaoxaSiL9. Το προϊόν που προέκυψε είχε γαλακτώδη μορφή, λευκό χρώμα και το pH του μετρήθηκε 6. Αναλύθηκε ποιοτικά μόνο με υπέρυθρη φασματοσκοπία, της οποίας το φάσμα παρουσίαζε διαφορές μόνο ως προς την ένταση των κορυφών του οξαλικού ασβεστίου συγκρινόμενο με αυτό του υπέρυθρου φάσματος του στερεωτικού CaoxaSiL7. Εξαιτίας της προσθήκης μεγαλύτερης ποσότητας οξαλικού ασβεστίου στην πυριτική μήτρα, η ένταση των κορυφών του αυξήθηκε (Σχήμα 5.24).



Σχήμα 5.24: Ανάλυση στο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο του CaoxaSiL9

Το υλικό εξαιτίας της γαλακτώδους του μορφής (δηλαδή μεγάλο ιξώδες), δεν αναλύθηκε περαιτέρω, αφού ένα τέτοιο υλικό δύσκολα θα εισχωρούσε στο εσωτερικό λίθων με μικρό πορώδες.

Η εικόνα που παρουσίασε το υλικό μετά από 8 μέρες φυσικής ξήρανσης δίνεται φαίνεται στην φωτογραφία που ακολουθεί (Εικόνα 5.16).



Εικόνα 5.16: Το υλικό (CaoxaSiL9) μετά από 8 μέρες

#### 5.2.10 Αποτίμηση του στερεωτικού CaoxaSiL10

Η επιλογή μίας οργανικής ευθύγραμμης αλυσίδας όπως είναι αυτή του GPTMS, βασίστηκε στο γεγονός ότι τέτοιου είδους τμήματα ενισχύουν την ελαστικότητα των sol-gel [32]. Στοχεύοντας λοιπόν στην αύξηση της ελαστικότητας του υλικού, συντέθηκε το CaoxaSiL10. Όπως, αναφέρθηκε και στην περιγραφή της σύνθεσης του υλικού (παράγραφος 3.3.3.8), κατά την προσθήκη του GPTMS, δημιουργήθηκαν μεγάλα συσσωματώματα, τα οποία παρά τη συνεχή ανάδευση του διαλύματος για 12 h, δεν υποχώρησαν με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός ανομοιογενούς διαλύματος, που κάθε άλλο παρά τη μορφή κολλοειδούς είχε. Μετά το πέρας 6 μηνών, το στερεωτικό δεν είχε στεγνώσει ακόμα (Εικόνα 5.17), ενώ διατηρούσε ακόμα την ανομοιομορφία του. Εξαιτίας της πολύ αργής εξάτμισης του διαλύτη, αλλά και της δυσμορφίας του δεν υποβλήθηκε σε περαιτέρω εξέταση. 5° Κεφάλαιο – Αποτελέσματα πειραματικών διαδικασιών



Εικόνα 5.17: Το υλικό (CaoxaSiL10) μετά από 6 μήνες

### Γ' ΜΕΡΟΣ

### 5.3. Αποτίμηση της στερέωσης

Οι παράγραφοι που ακολουθούν περιγράφουν τέσσερις διαφορετικές τεχνικές στερέωσης. Οι δύο από αυτές γίνονται με εμβάπτιση του δοκιμίου στο στερεωτικό υλικό και αφορά σε πρακτικό επίπεδο την στερέωση μικρών μόνο αντικειμένων, ενώ οι επόμενες δύο γίνονται μέσω ψεκασμού ή εμπότισης με πιπέτα. Σκοπός, είναι η εύρεση της μεθόδου εκείνης που παρέχει στερέωση σε ικανοποιητικό βάθος, καθώς και η απόκτηση μιας γενικής εικόνας σχετικά με την συμπεριφορά των δοκιμίων μετά την στερέωσή τους. Η στερέωση έγινε σε δοκίμια βιοκλαστικών ασβεστόλιθων, τα οποία σε σχέση με τα υπόλοιπα που μελετήθηκαν εμφάνιζαν το μικρότερο πορώδες, άρα θα παρουσίαζαν και το μεγαλύτερο πρόβλημα όσο αφορά το βάθος διείσδυσης του υλικού. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την στερέωση ήταν το CaoxaSiL6, το οποίο έδειξε τα καλύτερα αποτελέσματα.

**Πίνακας 5.6:** Περιέχει κάθε τεχνική στερέωσης που εφαρμόστηκε στα δοκίμια των βιοκλαστικών ασβεστόλιθων, καθώς και όλες τις ποσοστιαίες μεταβολές που παρουσίασαν αυτά πριν και μετά την κατεργασία τους και αφορούν το βάρος, το βαθμό κορεσμού, το συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης, το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας και τέλος την αντοχή σε μονοαξονικό εφελκυσμό.

Εφαρμογή τεχνικής	Ονομασία δοκιμίου	% Ποσοστό αύξησης βάρους μετά τη στερέωση	% Ποσοστό μεταβολής του βαθμού κορεσμού	% Ποσοστό μεταβολής του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης	% Ποσοστό μεταβολής του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας	% Ποσοστό μεταβολής της αντοχής σε μονοαζονικό εφελκυσμό
Εμβάπτιση του δοκιμίου σε δοχείο με CaoxaSiL6	Α2Ι5β	0,66	0,01	+14,65	-15,6	-54,50
Εμβάπτιση του δοκιμίου σε δοχείο με CaoxaSiL6 τοποθετημένο σε λουτρό υπερήχων	A20	0,85	-1,01	-3,67	+26,4	+24,80
Εμβάπτιση του δοκιμίου σε δοχείο με CaoxaSiL6 τοποθετημένο σε λουτρό υπερήχων	A21	0,65	-0,95	-14,7	+10,9	-8,39
Εμπότιση του δοκιμίου με ψεκασμό	A13	0,53	-0,87	0,00	+32,01	-19,15
Εμπότιση του δοκιμίου με ψεκασμό	A23	0,42	-0,66	+6,79	+1,50	-10.83
Εμπότιση του δοκιμίου με πιπέτα	A3	0,52	-0,96	-21,3	+1,59	-11,88
Εμπότιση του δοκιμίου με πιπέτα	A4	0,25	-0,48	-9,3	+114,6	-32,16

Τέλος επεξεργάστηκαν με το ίδιο υλικό, 3 ακόμα δοκίμια διαφορετικού πορώδους με την τεχνική της εμπότισης με πιπέτα. Σκοπός ήταν η εύρεση του βάθους διείσδυσης σε διαφορετικά πορώδη υλικά.

# 5.3.1 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικού ασβεστόλιθου με CaoxaSiL6 με την τεχνική της εμβάπτισης

Δοκίμιο βιοκλαστικού ασβεστόλιθου (A2I5β) αφού μετρήθηκε το ξηρό του βάρος, εμβαπτίστηκε σε διάλυμα CaoxaSiL6. Η εμβάπτιση διήρκησε 24 h, ενώ η διαδικασία της στερέωσης τουλάχιστον 3 μέρες. Μετά την ολοκλήρωση της στερέωσης, το A2I5β υποβληθεί σε διάφορες δοκιμασίες προκειμένου να αξιολογηθεί η στερέωση του.

Αρχικά υπολογίστηκαν το ποσοστό αύξησης του βάρους του μετά τη στερέωση, ο βαθμός κορεσμού και ο συντελεστής τριχοειδούς αναρρίχησης, τα αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται στον Πίνακα 5.7.

**Πίνακας 5.7:** Περιέχει το ποσοστό % αύξησης του βάρους του δοκιμίου μετά την στερέωσή του με το CaoxaSiL6, το βαθμό κορεσμού (%) του πριν και μετά τη στερέωση, την % μεταβολή του βαθμού κορεσμού, τον συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης πριν και μετά και τέλος την % μεταβολή του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης.

A/A	% Ποσοστό αύξησης βάρους μετά τη στερέωση	Βαθμός κορεσμού		% Ποσοστό μεταβολής του βαθμού	συντελεστής τριχοειδούς αναρρίχησης		% Ποσοστό μεταβολής του συντελεστή τουχοειδούς
		untreated	treated	κορεσμού	untreated	treated	αναρρίχησης
Α2Ι5β	0,66	16,79%	16,80%	0,01%	0,0311	0,0355	+14,65

Το διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 5.25) αφορά την καμπύλη τριχοειδούς αναρρίχησης του δοκιμίου Α2Ι5β πριν και μετά την στερέωσή του.



Σχήμα 5.25: Γραφική παράσταση των καμπυλών της τριχοειδούς αναρριχήσεως του δοκιμίου Α2Ι5β πριν (untreated) και μετά (treated) την κατεργασία του με το στερεωτικό CaoxaSiL6.

Από τα δεδομένα του Πίνακα 5.6 συμπεραίνεται ότι το πορώδες του δοκιμίου μετά την κατεργασία με το CaoxaSiL6 δεν μεταβλήθηκε ουσιαστικά, αφού ο κορεσμός δεν μεταβλήθηκε καθόλου και το ποσοστό μεταβολής του συντελεστή τριχοειδούς αναρριχήσεως δεν είναι σημαντικό. Αυτό σημαίνει ότι το στερεωτικό δεν «έκλεισε» τους πόρους της πέτρας. Η διαφορά των κλίσεων μεταξύ των δύο καμπυλών του Σχήματος 5.25 και πιο συγκεκριμένα, η αύξηση της κλίσης της καμπύλης τριχοειδούς αναρρίχησης του δοκιμίου μετά την επεξεργασία του υποδηλώνει ότι το υλικό έχει επικαθίσει στο εσωτερικό κάποιων μεγάλων πόρων με αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους τους. Έτσι η μόνη μεταβολή που επιφέρει το υλικό στο πορώδες του δοκιμίου είναι η μείωση του μεγέθους κάποιων μεγάλων πόρων, αλλά όχι σε σημαντικό βαθμό. Σε μία πέτρα με μικρο-πορώδες, το νερό (όπως και κάθε άλλο υγρό) αναρριχάται πιο γρήγορα, αφού ο χρόνος πλήρωσης των κενών αυτών είναι πιο μικρός από τον αντίστοιχο χρόνο σε μια πέτρα με μεγάλο πορώδες. Αυτό μεταφράζεται σε μεγάλη κλίση της καμπύλης τριχοειδούς ανορόδες.

Πίνακας 5.8: Περιέχει το μέτρο ελαστικότητας του δοκιμίου Α215β πριν και μετά τη στερέωση, την % μεταβολή του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας και τέλος την αντοχή τους σε μονοαξονικό εφελκυσμό.

A/A	Δυναμικό μέτρο ελαστικότητας (σε GPa)		% Ποσοστό μεταβολής του μέτρου	Αντοχή σε μονοαξονικό εφελκυσμό (σε MPa)		
	untreated	treated	ελαστικότητας	untreated	treated	
Α2Ι5β	5,1	4,3	-15,6	2,86 (±0,54)	1,30	

Από τα δεδομένα του Πίνακα 5.8, τα αποτελέσματα δείχνουν να μην είναι και τόσο ενθαρρυντικά. Και το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας αλλά και η αντοχή σε μονοαξονικό εφελκυσμό έχουν μειωθεί σημαντικά.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την στερέωση του δοκιμίου A2I5β δεν μπορούν να ληφθούν σοβαρά υπόψη λόγω της απουσίας επαναληψιμότητας.

# 5.3.2 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική της εμβάπτισης με την βοήθεια υπερήχων

Τα δοκίμια A20 και A21 αφού εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα CaoxaSiL6, αφέθησαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 5 ημέρες μέγρις ότου ολοκληρωθεί η διαδικασία της στερέωσης και εξατμιστεί πλήρως ο διαλύτης. Στην συνέχεια ακολούθησε ο υπολογισμός του ποσοστού αύξησης του βάρους των δοκιμίων μετά τη στερέωση, του βαθμού κορεσμού τους και του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης των οποίων τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 5.9. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα, η μεταβολή του βάρους και των δύο δοκιμίων κυμάνθηκε μεταξύ 0,6% και 0,9%. Η μεταβολή αυτή στο βάρος των δοκιμίων αποτελεί μία πρώτη ένδειξη ότι το υλικό εισήγθη στο εσωτερικό της πέτρας. Ο βαθμός κορεσμού τους μειώθηκε, όπως ήταν φυσικό, αφού ορισμένοι μικροί πόροι έκλεισαν λόγω στερέωσης. Ωστόσο το μικρό ποσοστό μεταβολής του βαθμού κορεσμού (μόλις 1%) σε συνδυασμό με τη μικρή μεταβολή του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης (περίπου στο 4%, για το δοκίμιο A21 δεν λαμβάνεται υπόψη η % μεταβολή του συντελεστή τριγοειδούς αναρριχήσεως, λόγω πειραματικού σφάλματος που έγινε κατά την εκτέλεση της διαδικασίας), μεταβάλλουν ελάχιστα το πορώδες της πέτρας, κάτι που είναι επιθυμητό. Η μεταβολή του πορώδους μετά τη στερέωση, σκοπό έχει να διατηρήσει τη μεταφορά υγρού ή ατμού στα ίδια επίπεδα καθώς επίσης να μειώσει την επιδεκτικότητα σε φθορά από την κρυστάλλωση των αλάτων.

Πίνακας 5.9: Περιέχει το ποσοστό % αύξησης του βάρους των δοκιμίων A20 και A21 μετά την στερέωσή τους με το CaoxaSiL6, τους βαθμούς κορεσμού (%) τους πριν και μετά τη στερέωση, την % μεταβολή του βαθμού κορεσμού, τον συντελεστή τριχοειδούς τους αναρρίχησης πριν και μετά και τέλος την % μεταβολή του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης.

A/A	% Ποσοστό αύξησης βάρους μετά τη	Βαθμός κ	τορεσμού	% Ποσοστό μεταβολής του βαθμού	% Ποσοστό συντελεστής τριχοειδού μεταβολής αναρρίχησης του βαθμού		% Ποσοστό μεταβολής του συντελεστή - τριχοειδούς	
	στερέωση	untreated	treated	κορεσμού	untreated	treated	αναρρίχησης	
A20	0,85	10,88%	9,87%	-1,01	0,0053	0,0049	-3,67	
A21	0,65	11,31%	10,36%	-0,95	0,0059	0,0052	-14,7	

Τα διαγράμματα που ακολουθούν (Σχήματα 5.26 και 5.27) αφορούν την καμπύλη τριχοειδούς αναρρίχησης των δύο δοκιμίων πριν και μετά την στερέωσή τους. Οι κλήσεις των καμπυλών αυτών του δοκιμίου A20 όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.26 δεν διαφέρουν καθόλου με πράγμα που επαληθεύει το παραπάνω συμπέρασμα, ότι το πορώδες της πέτρας δεν άλλαξε μετά την επεξεργασία της.



Σχήμα 5.26: Σύγκριση καμπυλών τριχοειδούς αναρρίχησης του δοκιμίου A20, πριν (untreated) και μετά τη στερέωση (treated)



Σχήμα 5.27: Σύγκριση καμπυλών τριχοειδούς αναρρίχησης του δοκιμίου A21, πριν (untreated) και μετά τη στερέωση (treated)

Στον Πίνακα 5.10, παρατίθενται οι τιμές του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας πριν και μετά την στερέωση, την % μεταβολή του καθώς και οι τιμές της αντοχής σε μονοαξονικό εφελκυσμό των δοκιμίων επίσης πριν και μετά. Με την τεχνική της εμβάπτισης των δοκιμίων

με τη βοήθεια υπερήχων, το μέτρο ελαστικότητας αυξήθηκε κατά ένα σημαντικό ποσοστό (τουλάχιστον 10%). Η αύξηση αυτή είναι σαφώς επιθυμητή, αφού αυξάνεται η ελαστικότητα της πέτρας, δηλαδή γίνεται πιο ανθεκτική στις μηχανικές καταπονήσεις. Οι τιμές της αντοχής των δοκιμίων μετά την επεξεργασία τους υποδηλώνουν βελτίωση των μηχανικών τους αντοχών.

Επειδή ο αριθμός των δοκιμίων που επεξεργάστηκαν και αναλύθηκαν είναι μικρός, τα αποτελέσματά τους θεωρούνται μερικώς αντιπροσωπευτικά. Σκοπός της διαδικασίας αυτής ήταν να δοθεί μια γενική Εικόνα της συμπεριφοράς των δοκιμίων μετά την επεξεργασία τους με το υλικό στερέωσης.

**Πίνακας 5.10:** Περιέχει το μέτρο ελαστικότητας των δοκιμίων A20 και A21 πριν και μετά τη στερέωση, την % μεταβολή του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας και τέλος την αντοχή τους σε μονοαξονικό εφελκυσμό.

A/A	Δυναμικό μέτρο ελαστικότητας Α/Α (σε GPa)		% Ποσοστό μεταβολής του μέτρου	Αντοχή σε μονοαζονικό εφελκυσμό (σε MPa)		
	untreated	treated	ελαστικότητας	untreated	treated	
A20	2,31	2,92	+26,4	2,86 (±0,54)	3,57	
A21	4,22	4,68	+10,9	2,86 (±0,54)	2,62	

Επειδή η στερέωση με την τεχνική της εμβάπτισης με την βοήθεια υπερήχων, έδειξε καλά αποτελέσματα ως προς την αύξηση του βάρους τους μετά την κατεργασία τους με το υλικό, (δηλαδή εισχώρησε μεγαλύτερη ποσότητα στερεωτικού στους πόρους των δοκιμίων), επιχειρήθηκε ο προσδιορισμός τους βάθους διείσδυσης. Συλλέχθηκαν δείγματα από βάθος 0,5, 0,9, 1,5, 2, 3 και 4 εκατοστών, τα οποία αφού κονιοποιήθηκαν, εξετάστηκαν στην υπέρυθρη φασματοσκοπία. Η εύρεση κορυφών που αντιστοιχούν σε οξαλικά δηλώνει την παρουσία του υλικού στερέωσης στο βάθος αυτό.



Σχήμα 5.28: (α) υπέρθρο φάσμα του ανεπεξέργαστου βιοκλαστικού ασβεστόλιθου και (β) υπέρθρο φάσμα δείγματος που συλλέχθηκε σε βάθος 0,9 εκατοστών επεξεργασμένου με CaoxaSiL6 βιοκλαστικού ασβεστόλιθου.

Το Σχήμα 5.28 περιέχει δύο φάσματα βιοκλαστικού ασβεστόλιθου. Το φάσμα (α) αφορά ανεπεξέργαστο βιοκλαστικό ασβεστόλιθο, ενώ το φάσμα (β) αφορά δείγμα που έχει συλλεχθεί από βάθος 0,9 εκατοστών από επεξεργασμένο με CaoxaSiL6 βιοκλαστικό ασβεστόλιθο. Οι κορυφές των οξαλικών στο φάσμα (β) υποδηλώνουν την παρουσία του υλικού στερέωσης σε βάθος 0,9 εκατοστών. Οι αναλύσεις που ακολούθησαν για την εύρεση υλικού σε μεγαλύτερο βάθος δεν έδειξαν παρουσία οξαλικών.

### 5.3.3 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική εμπότισης με ψεκασμό

Τα δοκίμια A13 και A23 που ανήκουν και αυτά στην κατηγορία των βιοκλαστικών ασβεστόλιθων, επεξεργάστηκαν με την τεχνική του ψεκασμού. Το βάρος τους μετά την στερέωση αυξήθηκε περίπου 0,5%, ενώ ο βαθμός κορεσμού κυμάνθηκε σχεδόν στα ίδια επίπεδα με μία μικρή μείωση της τάξεως του 0,66% με 0,87% (Πίνακας 5.11). Όπως και στην περίπτωση των δοκιμίων της παραγράφου 5.3.2, η αύξηση του βάρους υποδηλώνει απορρόφηση του υλικού στο εσωτερικό της πέτρας, ενώ η μείωση στο βαθμό κορεσμού θεωρείται αναμενόμενη λόγω πλήρωσης ορισμένων πόρων από το υλικό στερέωσης. Παρ' όλα αυτά, η μείωση αυτή δεν αλλοιώνει το σύστημα διαπνοής ή μεταφοράς υγρών της πέτρας. Η ελάχιστη έως ανύπαρκτη επί τοις εκατό μεταβολή του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης έρχεται να επιβεβαιώσει το παραπάνω συμπέρασμα της διατήρησης του πορώδους της πέτρας.

Πίνακας 5.11: Περιέχει το ποσοστό % αύξησης του βάρους των δοκιμίων A13 και A23 μετά την στερέωσή τους με το CaoxaSiL6, τους βαθμούς κορεσμού (%) τους πριν και μετά τη στερέωση, την % μεταβολή του βαθμού κορεσμού, τον συντελεστή τριχοειδούς τους αναρρίχησης πριν και μετά και τέλος την % μεταβολή του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης.

A/A	% Ποσοστό αύξησης βάρους μετά	Βαθμός κ	ορεσμού	% Ποσοστό μεταβολής του βαθμού	οστό συντελεστής ολής τριχοειδούς θμού αναρρίχησης		% Ποσοστό μεταβολής του συντελεστή τριχοειδούς
	τη στερέωση	untreated	treated	κορεσμού	untreated	treated	αναρρίχησης
A13	0,53	11,15%	10,28%	-0,87	0,0058	0,0058	0,00
A23	0,42	10,44%	9,78%	-0,66	0,0051	0,0054	+6,79



Σχήμα 5.29: Σύγκριση καμπυλών τριχοειδούς αναρρίχησης του δοκιμίου A13, πριν (untreated) και μετά τη στερέωση (treated)



Σχήμα 5.30: Σύγκριση καμπυλών τριχοειδούς αναρρίχησης του δοκιμίου A23, πριν (untreated) και μετά τη στερέωση (treated)

Στον Πίνακα 5.12 περιέχονται τα αποτελέσματα των test στα οποία υπεβλήθησαν τα δοκίμια πριν και μετά την στερέωσή τους, για την εύρεση του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας και της αντοχή τους σε μονοαξονικό εφελκυσμό. Τα αποτελέσματα που αφορούν το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις. Η απόκλιση αυτή πιθανόν να οφείλεται σε σφάλματα κατά την μέτρηση της ταχύτητας υπερήχων. Εξαιτίας του περιορισμένου αριθμού των δοκιμίων, αυτό το αποτέλεσμα δεν μπορεί να ληφθεί υπόψη, λόγω απουσίας επαναληψιμότητας. Βέβαιο είναι ότι η ελαστικότητα των δοκιμίων αυξάνεται μετά την κατεργασία τους με το υλικό στερέωσης αλλά στη φάση αυτή δεν μπορεί να προσδιοριστεί το ποσοστό της αύξησης. Από την άλλη, η αντοχή σε μονοαξονικό εφελκυσμό φαίνεται να κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με πριν.

Πίνακας 5.12: Περιέχει το μέτρο ελαστικότητας των δοκιμίων A13 και A23 πριν και μετά τη στερέωση, την % μεταβολή του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας και τέλος την αντοχή τους σε μονοαζονικό εφελκυσμό.

Δυναμικό μέ ελαστικότη Α/Α (σε GPa)		ιέτρο % Ποσοστό ητας μεταβολής a) του μέτρου		Αντοχή σε μονοαζονικό εφελκυσμό (σε MPa)	
	untreated	treated	ελαστικότητας	untreated	treated
A13	5,06	6,68	+32,01	2,86 (±0,54)	2,32
A23	2,67	2,71	+1,50	2,86 (±0,54)	2,55

# 5.3.4 Αποτίμηση στερέωσης βιοκλαστικών ασβεστόλιθων με CaoxaSiL6 με την τεχνική εμπότισης με πιπέτα

Η σημασία της τεχνικής αυτής είναι μεγάλη, διότι αποτελεί έναν από τους συνηθέστερους και ευκολότερους τρόπους στερέωσης υλικών σε επίπεδο πραγματικής στερέωσης. Το βάρος των δοκιμίων A3 και A4 μετά την επεξεργασία τους με το υλικό στερέωσης, αυξήθηκε με το ποσοστό αύξησής του να κυμαίνεται από 0,25% έως 0,52%. Τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό του βαθμού κορεσμού, επαληθεύουν τα αντίστοιχα με αυτά των παραγράφων 5.3.1, 5.3.2 και 5.3.3. Παρατηρείται ελάχιστη μείωση του βαθμού κορεσμού μετά τη στερέωση (περίπου 1%). Η μείωση αυτή στον κορεσμό συνδέεται άμεσα με την αύξηση του βάρους των δοκιμίων. Αυτό εξηγείται ως εξής: όσο μεγαλύτερη ποσότητα υλικού διοχετεύεται στους πόρους του δοκιμίων, τόσο λιγότερο νερό μπορεί να απορροφηθεί από αυτούς, είτε λόγω πλήρωσης ορισμένων πόρων (κυρίως μικροπόρων), είτε μείωσης του μεγέθους τους (μεσοπόροι και μακροπόροι). Το ποσοστό μεταβολής του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης, έρχεται να επαληθεύσει τα παραπάνω. Η μετατόπιση των καμπυλών προς τα δεξιά (Σχήματα 5.31 και 5.32) υποδηλώνει το σφράγισμα ορισμένων μικρών πόρων, με αποτέλεσμα το νερό να απορροφάται κυρίως από μεγάλους πόρους, γεγονός που καθυστερεί την αναρρίχησή του.

**Πίνακας 5.13:** Περιέχει το ποσοστό % αύξησης του βάρους των δοκιμίων A3 και A4 μετά την στερέωσή τους με το CaoxaSiL6, τους βαθμούς κορεσμού (%) τους πριν και μετά τη στερέωση, την % μεταβολή του βαθμού κορεσμού, τον συντελεστή τριχοειδούς τους αναρρίχησης πριν και μετά και τέλος την % μεταβολή του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης.

A/A	% Ποσοστό αύξησης βάρους μετά	Βαθμός κ	ορεσμού	οεσμού % Ποσοστό μεταβολής του βαθμού		εστής ιδούς χησης	% Ποσοστό μεταβολής του συντελεστή τριχοειδούς
	τη στερεωση	untreated	treated	κορεσμού	untreated	treated	αναρρίχησης
A3	0,52	13,00%	12,04%	-0,96	0,0074	0,0058	-21,3
A4	0,25	11,51%	11,03%	-0,48	0,0074	0,0067	-9,3



**Σχήμα 5.31:** Σύγκριση καμπυλών τριχοειδούς αναρρίχησης του δοκιμίου A3, πριν (untreated) και μετά τη στερέωση (treated)



Σχήμα 5.32: Σύγκριση καμπυλών τριχοειδούς αναρρίχησης του δοκιμίου A4, πριν (untreated) και μετά τη στερέωση (treated)

Στον Πίνακα 5.14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την μέτρηση του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας και της αντοχής σε μονοαξονικό εφελκυσμό των δοκιμίων A3 και A4 πριν και μετά την στερέωσή τους, για την εύρεση του μέτρου ελαστικότητας και της αντοχή τους σε

5° Κεφάλαιο – Αποτελέσματα πειραματικών διαδικασιών

θλίψη. Κάποια από τα αποτελέσματα παρουσιάζουν πολύ μεγάλες αποκλίσεις. Η επί τοις εκατό μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας του δοκιμίου A3 (1,59%) διαφέρει πάρα πολύ από την αντίστοιχη μεταβολή του δοκιμίου A4 (114,6%). Πιθανόν να οφείλεται σε εσφαλμένη μέτρηση της ταχύτητας υπερήχων. Εξαιτίας του περιορισμένου αριθμού των δοκιμίων, αυτό το αποτέλεσμα δεν μπορεί να ληφθεί υπόψη, λόγω απουσίας επαναληψιμότητας. Όπως σχολιάστηκε και στην παράγραφο 5.3.3, η αύξηση του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας των δοκιμίων μετά την κατεργασία τους με το υλικό στερέωσης, είναι δεδομένη.

**Πίνακας 5.14:** Περιέχει το μέτρο ελαστικότητας των δοκιμίων A3 και A4 πριν και μετά τη στερέωση, την % μεταβολή του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας και τέλος την αντοχή τους σε μονοαξονικό εφελκυσμό.

Δυναμικό μέτρο ελαστικότητας Α/Α (σε GPa)		% Ποσοστό μεταβολής του μέτρου	Αντοχή σε μονοαξονικό εφελκυσμό (σε MPa)		
	untreated	treated	ελαστικότητας	untreated	treated
A3	3,13	3,18	+1,59	2.86 (±0,54)	2,52
A4	2,67	5,73	+114,6	2.86 (±0,54)	1,94

Όσο αφορά την αντοχή των δοκιμίων σε μονοαξονικό εφελκυσμό, μετά την επεξεργασία τους κυμαίνεται σχεδόν στα ίδια επίπεδα με πριν.

### 5.3.5 Αποτίμηση του βάθους διείσδυσης του CaoxaSiL6 σε ασβεστιτικό ψαμμίτη με την τεχνική εμπότισης με πιπέτα

Σκοπός της διαδικασίας αυτής ήταν ο προσδιορισμός του βάθους διείσδυσης του CaoxaSiL6 σε πορώδη υλικά όπως ο ασβεστιτικός ψαμμίτης. Η επιλογή του ψαμμίτη έγινε λόγω της ευρείας εφαρμογής του σε παράκτια μνημεία και σύγχρονα κτίρια στην περιοχή μας. Το βάθος διείσδυσης αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους στερέωσης και αυτό, διότι το υλικό στερέωσης θα πρέπει να διεισδύσει εύκολα και σε βάθος ούτως ώστε όλα τα διαβρωμένα στρώματα της πέτρας να είναι στερεοποιημένα και να συνάπτονται στον μη αποσαθρωμένο πυρήνα της.

Έγινε έλεγχος σε βάθος 1 εκατοστού από την επιφάνεια, 1, 5, 2, 2, 5, 3 και 4 εκατοστών.



Εικόνα 5.18: Τομή επεξεργασμένου με CaoxaSiL6, ασβεστιτικού ψαμμίτη για την εύρεση του βάθους διείσδυσης του υλικού. Η διαδικασία στερέωσης του ψαμμίτη με το υλικό έγινε με τη χρήση πιπέτας.

Το φάσμα (β), του Σχήματος 5.33, προέρχεται από ανάλυση δείγματος που συλλέχθηκε από βάθος 2,0 cm και αναλύθηκε σε υπέρυθρό φασματογράφο. Το φάσμα (α) αντιπροσωπεύει τον ασβεστιτικό ψαμμίτη πριν από την επεξεργασία του με το υλικό στερέωσης (CaoxaSiL6). Οι

επιπλέον κορυφές που εμφανίζονται στα 1618 cm<sup>-1</sup> και 1318 cm<sup>-1</sup> υποδηλώνουν την παρουσία οξαλικού ασβεστίου, κύριο συστατικό του στερεωτικού. Οι αναλύσεις που ακολούθησαν για την εύρεση υλικού σε μεγαλύτερο βάθος δεν έδειξαν παρουσία οξαλικών.



Σχήμα 5.33: (α) υπέρθρο φάσμα του ανεπεξέργαστου ασβεστιτικού ψαμμίτη και (β) υπέρθρο φάσμα δείγματος που συλλέχθηκε σε βάθος 2,0 εκατοστών επεξεργασμένου με CaoxaSiL6 ασβεστιτικού ψαμμίτη

### 5.3.6 Αποτίμηση στερέωσης αλούμινας με CaoxaSiL6 με την τεχνική εμπότισης με πιπέτα

Για την εύρεση του βάθους διείσδυσης του CaoxaSiL6 στο δοκίμιο της αλούμινας συλλέχθηκαν δείγματα από βάθος 1, 2, 3 και 4 εκατοστών προς το εσωτερικό της.



Εικόνα 5.19: Τομή επεξεργασμένης με CaoxaSiL6, αλούμινας για την εύρεση του βάθους διείσδυσης του υλικού. Η διαδικασία στερέωσης της αλούμινας με το υλικό έγινε με τη χρήση πιπέτας.

Τα φάσματα (α) και (β), του Σχήματος 5.34, προέρχονται από ανάλυση δειγμάτων που συλλέχθηκαν από το δοκίμιο της αλούμινας πριν και μετά την διαδικασία στερέωσης αντίστοιχα. Το φάσμα (β) αφορά δείγμα που συλλέχθηκε σε βάθος 4,0 cm και αναλύθηκε με υπέρυθρό φασματογράφο. Το φάσμα (α) αντιπροσωπεύει την αλούμινα πριν από την επεξεργασία της με το υλικό στερέωσης (CaoxaSiL6). Οι επιπλέον κορυφές που εμφανίζονται

στα 1650 cm<sup>-1</sup> και 1326 cm<sup>-1</sup> υποδηλώνουν την παρουσία οξαλικού ασβεστίου, ενώ η κορυφή στα 1101 cm<sup>-1</sup> που αντιστοιχεί σε δεσμούς Si-O-Si, φανερώνει την παρουσία του υδρολυμένου TEOS. Συμπέρασμα για το τελικό βάθος διείσδυσης του στερεωτικού σε υλικά τέτοιου πορώδους, δεν μπορεί να δοθεί. Οι περιορισμένες διαστάσεις του δοκιμίου που χρησιμοποιήθηκε, επέτρεψαν την ανάλυση της στερέωσης σε βάθος έως και 4,0 cm. Συνεπώς, θα μπορούσαμε να πούμε ότι το υλικό αυτό δύναται να εισχωρήσει και σε βάθη πέρα των 4,0 cm.



Σχήμα 5.34: (α) υπέρθρο φάσμα του ανεπεξέργαστης αλούμινας και (β) υπέρθρο φάσμα δείγματος που συλλέχθηκε σε βάθος 4,0 εκατοστών επεξεργασμένης με CaoxaSiL6 αλούμινας.

### 5.3.7 Αποτίμηση στερέωσης κυπριακών ασβεστολιθικών ψαμμιτών με CaoxaSiL6 με την τεχνική εμπότισης με πιπέτα

Ο καλκαρενίτης χρησιμοποιήθηκε κατά κόρον σε όλους τους ιστορικούς χρόνους, από όλους σχεδόν τους δομικούς πολιτισμούς, για τη δόμηση διαφόρων δομικών στοιχείων. Παρόλο που η χρήση του σήμερα σε καινούργιες κατασκευές είναι σχετικά περιορισμένη, ο κυπριακός ασβεστόλιθος εξακολουθεί να χρησιμοποιείται υποχρεωτικά σε όλες τις περιπτώσεις επισκευής και συντήρησης λίθινων ιστορικών κατασκευών και μνημείων. Για το λόγο αυτό, επιχειρήθηκε η στερέωσή του με το CaoxaSiL6. Μετά την επεξεργασία του με το υλικό στερέωσης συλλέχθηκαν δείγματα από βάθος 0,5, 1, 1,5 1,7 και 2 εκατοστών. Στο Σχήμα 5.35 παρουσιάζονται δύο φάσματα που εκφράζουν την σύσταση του κυπριακού ασβεστόλιθου πριν και μετά την στερέωσή του.



Σχήμα 5.35: (α) υπέρθρο φάσμα του ανεπεξέργαστου κυπριακού ασβεστόλιθου και (β) υπέρθρο φάσμα δείγματος που συλλέχθηκε σε βάθος 1,7 εκατοστών επεξεργασμένου με CaoxaSiL6 κυπριακού ασβεστόλιθου.

Το φάσμα (β), του Σχήματος 5.35, προέρχεται από ανάλυση δείγματος που συλλέχθηκε από βάθος 1,7 cm κυπριακού ασβεστόλιθου και αναλύθηκε σε υπέρυθρό φασματογράφο. Το φάσμα (α) αντιπροσωπεύει τον κυπριακό ασβεστόλιθο πριν από την επεξεργασία του με το υλικό στερέωσης (CaoxaSiL6). Οι επιπλέον κορυφές που εμφανίζονται στα 1618 cm<sup>-1</sup> και 1318 cm<sup>-1</sup> υποδηλώνουν την παρουσία οξαλικού ασβεστίου, κύριο συστατικό του στερεωτικού. Οι αναλύσεις που ακολούθησαν για την εύρεση υλικού σε μεγαλύτερο βάθος δεν έδειξαν παρουσία οξαλικών.

### **Βιβλιογραφία 5<sup>ου</sup> κεφαλαίου**

[1] I. Petrov, B. Soptrajanov, "Infrared spectrum of Whewellite", Spectrochemica Acta, Volume 81A, Pergamon Press (1975), pp. 309-316

[2] J.M. Ouyang, S.P. Deng, "Controlled and uncontrolled crystallization of calcium oxalate monohydrate in the presence of citric acid", (2003) www.rsc.org/ejpdfcontents/DT/2003/DT003014.pdf

[3] C. Laurence, D. Dubreil, P. Lustenberger, "Analyse de calculs urinaires par spectroscopie infrarouge", Ann. Cbim. (1976), pp. 55-63

[4] N. Huang, J. Wang, "A TGA-FTIR study on the effect of CaCO<sub>3</sub> on the thermal degradation of EBA copolymer", J. Anal. Appl. Pyrolysis 84 (2009), pp.124–130

[5] T. J. Lindquist, C. M. Stanford, E. Knox, "Influence of surface hardener on gypsum abrasion resistance and water sorption", The Journal of prosthetic Dentistry, Vol. 90, No 5 (2003), pp 441-446

[6] <u>http://des.nh.gov/organization/commissioner/pip/factsheets/ard/documents/ard-ehp-7.pdf</u>
[7] <u>http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/p6401.htm</u>

[8] διαλυτης

[9] A. Slosarczyk, C. Paluszkiewicz, M. Gawlicki, Z. Paszkiewicz, Ceram. Inter. 23 (1987), pp. 297-304

[10] M. Chollet, M. Horgnies, "Analyses of the surfaces of concrete by Raman and FT-IR spectroscopies: comparative study of hardened samples after demoulding and after organic post-treatment", Surf. Interface Anal. (2010) <u>www.interscience.wiley.com</u>) DOI 10.1002/sia.3548

**[11]** C.D. Mateescu, M. Mocioi, C.Sarbu, F. Branzoi, "Synthesis of Super Fine Aragonite-Type Calcium Carbonate by Precipitation in Ultrasonic Field", Book of Abstracts European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6) Copenhagen, 16-20 September 2007

[12] <u>G. Collett, N. J. Crammond, R. N. Swamy J. H. Sharp</u>, "The role of carbon dioxide in the formation of thaumasite", Cement and Concrete Research, Vol. 34, <u>Issue 9</u> (2004), pp. 1599-1612

[13] <u>http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/o6044.htm</u>

[14] L. L. Hench, G.F. Orcel, "Drying control chemical additives for rapid production of large sol-gel derived silicon, boron and sodium containing monoliths", United States Patent, Patent number 4.851.150, (1989)

[15] W.0.S. Dohertyo, L. Creese, E. Senogles, "The Preparation of Calcium Oxalate Dihydrate Crystals", Cryst. Res. Technol.Vol 29 (1994), pp.517-524

[16] E. Akyol, M. Öner, "Inhibition of calcium oxalate monohydrate crystal growth using polyelectrolytes", Journal of Crystal Growth 307 (2007), pp. 137–144

[17] H. Chang, P. J. Huang, "Thermal Decomposition of CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O Studied by Thermo-Raman Spectroscopy with TGA/DTA", Anal. Chem. Vol 69 (1997), pp. 1485-1491

[18] L. Walter-Levy and J. Laniepce, "Sur la thermolyse des hydrates de l' oxalate de calcium", C.R.Acad. Sc. Paris, t .259, Groupe 8 (1964), pp. 4685-4688

[19] R.L. Frostand, M.L. Weier, "Thermal treatment of whewellite-a thermal analysis and Raman spectroscopic study", Thermochimica Acta, 409(1) (2004), pp. 79-85

**[20]** T. Sato, J.J. Beaudoin, V.S. Ramachandran, L.D. Mitchell, P.J. Tumidajski, "Thermal Decomposition of Nanoparticulate Ca(OH)<sub>2</sub>-Anomolous Effects", Advances in Cement Research, Vol. 19, No. 1, (2007), pp. 1-7

[21] R. L. Frost, Y.Jing, Z. Ding, "Raman and FTIR spectroscopy of natural oxalates: Implications for the evidence of life on Mars", Chinese Science Bulletin Vol. 48 No.17 (2003), pp. 1844 1852

[22] M. J. Mosquera, Desireé M. de los Santos, L. Valdez-Castro, L Valdez-Castro, "New route for producingcrack-free xerogels: Obtaining uniform pore size", Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008), pp. 645-650

[23] N. De La Rosa-Fox, L. Esquivias, J. Zarzycki, "Silica sonogels with drying control chemical additives", Journal of Materials Science Letters 10 (1991), pp.1237-1242

**[24]** L. L. Hench, G.F. Orcel, "Drying control chemical additives for rapid production of large sol-gel derived silicon, boron and sodium containing monoliths", United States Patent, Patent number 4.851.150, (1989)

[25] M. J. Mosquera, Desireé M. de los Santos, A. M. Herrera, "Method of strengthening stone and other construction materials", United States Pantent, Application Publication number US 2008/0209847 A1 (2008)

[26] J.M. Kim, S.M. Chang, S.M. Kong, K.S. Kim, J. Kim, W.S. Kim, "Control of hydroxyl group content in silica particle synthesized by the sol-precipitation process", Ceramics International 35 (2009), pp. 1015–1019

[27] O. Stefănescu, M. Stoia, M. Stefănescu, T.Vlase, "Study on the influence of teos-diol molar ratio on their chemical interaction during the gelation process", J Therm Anal Calorim 97 (2009), pp. 251–256

[28] I. K. Battisha, "Structural and Optical Studies of Nano-structure Monolithic Silica-Gel Derived Glasses Containing Nd<sup>3+</sup>", Egypt. J. Sol., Vol. 24, No. 1 (2001), pp. 51-65

[29] D. R. Vollet, W. C. de Castro, D. A. Donatti, A. Ibañez Ruiz, "Small-angle X-ray scattering and nitrogen adsorption study of the nanoporosity elimination in TEOS sonohydrolysis-derived xerogels", Phys. Stat. Sol. (a) 202, No. 3, (2005), pp. 411–418

[30] Εγχειρίδιο Quantachrome Corporation, Aytosorb-1 (2002)

**[31]** S. Lowel, J.E. Shields, "Powder Surface Area and Porosity", 2<sup>nd</sup> edition, Chapman and Hall, London, (1984)

[32] E. K. Kim, J. Won, J. Do, S. D. Kim, Y. S. Kang, "Effects of silica nanoparticle and

GPTMS addition on TEOS-based stone consolidants", Journal of Cultural Heritage 10 (2009), pp. 214–221



#### 6° ΚΕΦΑΛΑΙΟ

Στο κεφάλαιο αυτό συντάσσεται μία έκθεση στην οποία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και συμπεράσματα που αποκομίσθηκαν κατά την διάρκεια της έρευνας αυτής. Περιέχει σχόλια σχετικά με τις μεθόδους σύνθεσης τόσο του οξαλικού ασβεστίου όσο και των υλικών στερέωσης, αλλά και παρατηρήσεις που αφορούν τις μεθόδους στερέωσης. Επιπλέον αναφέρονται τεχνικές ανάλυσης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την διεξαγωγή περισσότερων αποτελεσμάτων μέσω των οποίων θα δοθεί μία πιο ολοκληρωμένη Εικόνα τόσο του υλικού στερέωσης όσο και της ίδιας της στερέωσης. Το κεφάλαιο αυτό κλείνει με προτάσεις για βελτίωση του προϊόντος αλλά και ιδέες για εναλλακτικές μορφές και χρήσεις του.

Η ιδέα για την έναρξη της έρευνας αυτής προήλθε από το γεγονός ότι στις επιφάνειες δεκάδων καλοδιατηρημένων μνημείων, βρέθηκε ένα λεπτό στρώμα οξαλικού ασβεστίου. Είναι σαφές πλέον, ότι η παρουσία του σε αυτές τις διασωσμένες επιφάνειες έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην συντήρησή τους. Πιο συγκεκριμένα, η χαμηλή διαλυτότητά του στο νερό (μόλις 0,00067g/100 ml για το μονοένυδρο οξαλικό ασβέστιο και 8,82·10<sup>-5</sup> g/100 ml για το διένυδρο οξαλικό ασβέστιο και 8,82·10<sup>-5</sup> g/100 ml για το διένυδρο οξαλικό ασβέστιο) καθώς και η χημική σταθερότητά του σε σχέση με τις αντίστοιχες ιδιότητες του ανθρακικού ασβεστίου (η διαλυτότητα του οποίου είναι 0,0015g/100ml), είναι τα στοιχεία εκείνα που του προσδίδουν ανθεκτικά χαρακτηριστικά. Η σπουδαιότητα και σημαντικότητα της παρουσίας του γίνεται πιο έντονη σε περιβάλλοντα ρυπασμένα όπου το pH του νερού της βροχής είναι χαμηλότερο από 5. Σε αυτές τις περιπτώσεις όπου η διαλυτότητα του ανθρακικού ασβεστίου αυξάνεται με αποτέλεσμα την αποσύνθεσή του, μια διαδικασία μη αναστρέψιμη, το οξαλικό ασβέστιο παρουσιάζει ιδιαίτερη ανθεκτικότητα.

Παράλληλα, η ικανοποιητική συμπεριφορά –σε σχέση με άλλα στερεωτικά- που έχουν δείξει τα αλκοξυσιλάνια, ώθησαν την έρευνα αυτή στην σύνθεση ενός στερεωτικού σωματιδιακά τροποποιημένου, απαλλαγμένο από τα συνήθη μειονεκτήματα που χαρακτηρίζουν τα αλκοξυσιλάνια. Τα τελευταία χρόνια, η έρευνα έχει στρέψει το ενδιαφέρον της σε υλικά στερέωσης που έχουν υποστεί κάποια τροποποίηση. Η τροποποίηση αυτή δεν είναι τίποτε άλλο από προσθήκη κολλοειδών διασπορών οξειδίων σε πυριτική μήτρα. Αυτά τα τροποποιημένα υλικά παρουσιάζουν έντονο ενδιαφέρον λόγω των βελτιωμένων ιδιοτήτων τους. Πιο συγκεκριμένα, έχουν την ικανότητα να μειώνουν την συρρίκνωση του πηκτώματος, κατά την διάρκεια της ξήρανσης, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο τις πιθανότητες δημιουργίας ρωγμών. Η δημιουργία ρωγμών στα συμβατικά πηκτώματα, κατά την διάρκεια εξάτμισης του διαλύτη αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματά τους, αφού εμποδίζει την αύξηση των αντοχών της πέτρας, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να προκαλέσει και μείωσή τους. Επιπλέον παρέχεται η δυνατότητα σύνθεσης ενός τροποποιημένου σωματιδιακά στερεωτικού, ανάλογα με το είδος των ιδιοτήτων που θέλουμε να του προσδώσουμε. Για παράδειγμα, η προσθήκη σωματιδίων αλούμινας (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ή τιτανίας (TiO<sub>2</sub>) παρέχουν στο στερεωτικό ένα ευρύ φάσμα βελτιωμένων φυσικών ιδιοτήτων όπως πυκνότητα, δείκτη διάθλασης, συντελεστή θερμικής διαστολής και μέτρο ελαστικότητας, το οποίο επηρεάζει θετικά την ποιότητα της στερέωσης

Σε πρώτη φάση, έγινε προσπάθεια σύνθεσης κρυστάλλων οξαλικού ασβεστίου. Αρχικά ακολουθήθηκαν σχεδόν όλες οι διαδικασίες σύνθεσης που προτείνονται στην βιβλιογραφία, με σκοπό να ελεγχθεί κυρίως η απόδοση της αντίδρασης. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων των διαδικασιών αυτών δεν ήταν και τόσο ενθαρρυντικά, αφού σε ορισμένες περιπτώσεις η απόδοση των αντιδράσεων ήταν πολύ χαμηλή, σε άλλες περιπτώσεις η παρουσία παραπροϊόντων ήταν ανεπιθύμητη, ενώ σε κάποιες άλλες, η διαδικασία σύνθεσης ήταν πολύπλοκη και χρονοβόρα. Πιο συγκεκριμένα, οι Q. Liu και B-J Zhang το 2007 [1] δημοσίευσαν την σύνθεση κρυστάλλων οξαλικού ασβεστίου, αντιδρώντας ανθρακικό ασβέστιο με οξαλικό αμμώνιο και ρυθμίζοντας το pH με διάλυμα θειικού οξέος. Επαναλαμβάνοντας την διαδικασία αυτή στο εργαστήριο, εκτός από οξαλικό ασβέστιο, παράχθηκε και ποσότητα γύψου από την αντίδραση του θειικού οξέος με το ανθρακικό ασβέστιο. Επίσης στο προϊόν ανιχνεύτηκε αρκετή ποσότητα οξαλικού αμμωνίου η οποία δεν αντέδρασε με το ανθρακικό ασβέστιο. Κάνοντας πλύσεις με νερό για την απομάκρυνση των ευδιάλυτων αλάτων, η Εικόνα του προϊόντος βελτιώνεται. Σαν κύριο προϊόν παρουσιάζεται το οξαλικό ασβέστιο, ενώ υπάρχουν ακόμα υπολείμματα ανθρακικού ασβεστίου, τα οποία όμως δεν αποτελούν πρόβλημα. Η μικρή απόδοση της αντίδρασης σε οξαλικό ασβέστιο καθώς και η παρουσία ευδιάλυτων αλάτων (πριν τις πλύσεις), κατέστησαν την διαδικασία αυτή ακατάλληλη. Επαναλαμβάνοντας την ίδια διαδικασία σύνθεσης με μόνη διαφορά την γρήση διαλύματος υδρογλωρίου για τη ρύθμιση του pH. ούτως ώστε να αποφευγθεί η δημιουργία γύψου, τα αποτελέσματα βελτιώθηκαν στο ελάχιστο, αφού ναι μεν ο γύψος απουσίαζε, αλλά η έντονη παρουσία του οξαλικού αμμωνίου, καταδείκνυε την γαμηλή απόδοση της αντίδρασης ως προς το οξαλικό ασβέστιο. Στην συνέχεια, ακολουθώντας τις πειραματικές διαδικασίες των Walter-Lévy και Jacqueline Laniepce (1964) [2] αλλά και πιο πρόσφατα των J.M. Ouyang και B.Tieke το 2003 [3], προσαρμόζοντάς τις σύμφωνα με τα δικά μας δεδομένα, συντέθηκε οξαλικό ασβέστιο μέσω της αντίδρασης του οξαλικού αμμωνίου με χλωριούχο ασβέστιο σε δύο διαφορετικά περιβάλλοντα, υδατικό και οργανικό. Τα αποτελέσματα ήταν αρκετά ενθαρρυντικά όσο αφορά την διενέργεια της αντίδρασης σε υδατικό περιβάλλον, αφού η απόδοσή της ήταν αρκετά μεγάλη χωρίς την παρουσία παραπροϊόντων. Διαφορετική εικόνα έδειξαν τα αντίστοιχα αποτελέσματα υπό οργανικές συνθήκες. Αρκετή ποσότητα χλωριούχου ασβεστίου δεν αντέδρασε λόγω της μικρής διαλυτότητάς του σε οργανικούς διαλύτες, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται στο προϊόν. Η παρουσία του είναι ανεπιθύμητη, εξαιτίας της υψηλής υγροσκοπικότητάς του. Η ιδιότητά του αυτή προσδίδει αστάθεια στο προϊόν, εξαιτίας της συνεχούς απορρόφησης/απελευθέρωσης υδρατμών από/προς την ατμόσφαιρα. Τροποποιώντας την παραπάνω διαδικασία σύνθεσης, αντικαθιστώντας το οξαλικό νάτριο με οξαλικό οξύ, το προϊόν που λαμβάνεται δεν ικανοποιεί τις δικές μας προσδοκίες. Εκτός από την παραγωγή οξαλικού ασβεστίου, έχουμε και την παραγωγή υδροχλωρίου, το οποίο από την μία είναι επιθυμητό διότι θα βοηθήσει μετέπειτα στην όξινη υδρόλυση του αλκοξυσιλανίου, από την άλλη όμως προσδίδει όξινο γαρακτήρα στο διάλυμα (pH=1 με 2), γεγονός που το καθιστά ακατάλληλο για εφαρμογή σε πέτρα.

Εμπνευσμένοι από τον φυσικό σχηματισμό του οξαλικού ασβεστίου, προχωρήσαμε στη σύνθεσή του, χρησιμοποιώντας υδροξείδιο του ασβεστίου και οξαλικό οξύ σε οργανικό περιβάλλον. Στη φύση, το οξαλικό οξύ που παράγουν με εκκρίσεις τους μικροοργανισμοί (κυρίως λειχήνες), αντιδρά με το ανθρακικό ασβέστιο της πέτρας δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο ένα λεπτό προστατευτικό στρώμα οξαλικού ασβεστίου. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων ήταν πολύ ικανοποιητικά. Κύριο προϊόν της αντίδρασης ήταν η μονοένυδρη μορφή του οξαλικού ασβεστίου (COM). Σύμφωνα με το φάσμα του XRD, το προϊόν περιέχει σε μικρότερες ποσότητες την διένυδρη μορφή του οξαλικού ασβεστίου, τον βεντελίτη (COD) καθώς και υπολείμματα υδροξειδίου του ασβεστίου τα οποία όμως κάθε άλλο από ανεπιθύμητα είναι. Τέλος, επαναλήφθηκε η ίδια διαδικασία σύνθεσης, αυτή τη φορά παρουσία νερού. Το χαμηλό pH του τελικού διαλύματος (μόλις 3,5) κατέστησε την διαδικασία απαγορευτική.

Συγκρίνοντας, τα αποτελέσματα, τα μειονεκτήματα και τα πλεονεκτήματα αλλά και τις ίδιες τις διαδικασίες σύνθεσης οξαλικού ασβεστίου, καταλήξαμε στην επιλογή της τελευταίας ως ιδανικότερης μεθόδου. Η πορεία αυτή σχηματισμού, υπερτερεί έναντι των υπολοίπων σε πολλά σημεία: το υδροξείδιο του ασβεστίου είναι ένα ευρέως διαθέσιμο προϊόν και οικονομικό, η αιθανόλη θεωρείται από τους πιο οικονομικούς και οικολογικούς διαλύτες οργανικούς διαλύτες, ενώ τα υπολείμματα του υδροξειδίου του ασβεστίου στο τελικό προϊόν, παρουσία του CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας μετατρέπεται σε CaCO<sub>3</sub>, φυσικό συστατικό της πέτρας. Ο βαθμός δυσκολίας της διαδικασίας είναι ιδιαίτερα χαμηλός, αφού δεν απαιτείται ιδιαίτερος εργαστηριακός εξοπλισμός, δεν γίνονται πλύσεις για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων παραπροϊόντων και η ταχύτητα της αντίδρασης είναι σχετικά γρήγορη, αφού ολοκληρώνεται μέσα σε λίγες μόνο ώρες.

Έχοντας πλέον καταλήξει στη μέθοδο παρασκευής οξαλικού ασβεστίου, επόμενο βήμα ήταν η σύνθεση **νανο-κρυστάλλων** οξαλικού ασβεστίου. Πρόσφατα, επιτυχημένες εφαρμογές της νανοτεχνολογίας για την συντήρηση και αποκατάσταση της παγκόσμιας πολιτιστικής κληρονομιάς έχουν καταγραφεί με την χρήση νανο-μορίων του ασβεστίου, υδροξειδίου του μαγνησίου και ανθρακικού άλατος στην αναδόμηση και προστασία τοιγογραφιών, παλαιών εγγράφων, καθώς και στην συντήρηση τμημάτων όξινου ξύλου από ναυάγιο ηλικίας 400 ετών [4,5,6]. Στηριζόμενοι, στις βελτιωμένες ιδιότητες που προσδίδει η νανοτεχνολογία στα υλικά, επιδιώξαμε την σύνθεση του οξαλικού ασβεστίου σε νάνο κλίμακα. Το βάρος στην προσπάθεια αυτή δόθηκε στο περιβάλλον στο οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση. Βάσει κυρίως της μεθόδου Stöber [7], σύμφωνα με την οποία η χρήση αλκοολούχων διαλυτών μειώνει το μέγεθος των κόκκων και αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης καθώς και άλλων δημοσιεύσεων στις οποίες το οργανικό περιβάλλον θεωρείται απαραίτητη προϋπόθεση για την σύνθεση νανο-σωματιδίων [8]. πραγματοποιήθηκαν τέσσερις συνθέσεις σε διαφορετικά οργανικά περιβάλλοντα. Το μέγεθος των κρυστάλλων ελέγχθηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, ενώ παράλληλα, υπολογίστηκε μέσω της θερμοσταθμικής ανάλυσης η απόδοση των αντιδράσεων. Αρχικά, η αντίδραση έλαβε χώρα σε περιβάλλον προπανόλης-ακετόνης (με αναλογία όγκων 4:1). Η απόδοση σε οξαλικό ασβέστιο και πιο συνκεκριμένα στην μονοένυδρη μορφή του υπολογίστηκε 95,62%, ενώ το μέγεθος των κρυστάλλων κυμάνθηκε από 150 nm έως 250 nm. Στη συνέγεια, η αντίδραση πραγματοποιήθηκε, σε περιβάλλον προπανόλης-αιθανόλης (με αναλογία όγκων 1:1). Η απόδοσή της υπολογίστηκε 100%. Με τη βοήθεια του φάσματος της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, διαπιστώθηκε η πολύ καλή κρυσταλλικότητα του προϊόντος. Όταν ένα υλικό είναι καλά κρυσταλλωμένο, σημαίνει ότι πιθανότατα δεν θα μπορέσει να λάβει μέρος σε μια αντίδραση, παρέχοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα. Για το λόγο αυτό, αλλά και για το ότι το κόστος της προπανόλης είναι αρκετά υψηλό, δεν εκτιμήθηκε το μέγεθος των κρύσταλλων του. Στη συνέχεια ακολούθησε η σύνθεση νανο-κρυσταλλικού οξαλικού ασβεστίου παρουσία λεκιθίνης. Η ιδέα για τη χρήση της λεκιθίνης, στηρίχθηκε σε μια δημοσίευση των J.M. Ouyang, L. Duan, B. Tieke [9]. Σύμφωνα με την εργασία αυτή, η συνύπαρξη λιπιδικής μεμβράνης και υδατικού διαλύματος μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της πυρηνοποίησης, με αποτέλεσμα την σύνθεση κρυστάλλων οξαλικού ασβεστίου, μεγέθους 80-100 nm. Το μέγεθος των κρυστάλλων που παράχθηκαν κυμαινόταν από 250 έως 850 nm. Αξιοσημείωτο γεγονός αποτελεί η επικάλυψη όλων των κρυστάλλων με μια μεμβράνη-πιθανόν λιπιδικής φύσεως-. Η επικάλυψη αυτή μπορεί να λειτουργεί σαν «προστατευτικό» δίκτυ για τους κρυστάλλους εμποδίζοντάς τους να έρθουν σε επαφή με άλλα μόρια και να αντιδράσουν. Τέλος, επιχειρήθηκε η σύνθεση νανο-κρυστάλλων οξαλικού ασβεστίου σε περιβάλλον καθαρής αιθανόλης. Η απόδοση της αντίδρασης έφτασε το 95,92%, ποσοστό πολύ υψηλό, ενώ το μέγεθος των κρυστάλλων που δημιουργήθηκαν περιορίστηκε σε μια περιοχή νανο-μέτρων από 30 έως 150. Τα αποτελέσματα αυτά οδήγησαν στην επιλογή της αιθανόλης ως το καταλληλότερο μέσο για την ανάπτυξη νανο-κρυστάλλων.

Σε δεύτερη φάση, έγιναν δοκιμές σύνθεσης στερεωτικού υλικού. Κοινό γαρακτηριστικό όλων των δοκιμών ήταν η χρήση αλκοξυσιλανίου σαν πυριτική βάση. Αργικά πραγματοποιήθηκαν δύο συνθέσεις με ΚΕΙΜ (στερεωτικό με βάση εστέρες πυριτικού οξέος) και διαφορετικών συγκεντρώσεων από οξαλικό ασβέστιο. Στα υπέρυθρα φάσματα των τελικών προϊόντων γαρακτηριστική ήταν η απουσία ή η παρουσία ελάγιστης μόνο ποσότητας οξαλικού ασβεστίου. Μετά από περαιτέρω έρευνα διαπιστώθηκε ότι το DBTDL (Dibutyltin Dilaurate), το οποίο περιέχεται σε ποσοστό <3% στην ΚΕΙΜ, προκαλεί διάσπαση των δεσμών του μορίου του οξαλικού ασβεστίου. Βάσει του συμπεράσματος αυτού, απορρίφθηκε η ΚΕΙΜ για το ρόλο της πυριτικής μήτρας. Στη συνέχεια ακολούθησαν τρεις συνθέσεις που περιείχαν TEOS, διαφορετικών συγκεντρώσεων οξαλικό ασβέστιο (0,15% w/w, 0,30% w/w και 0,70% w/w) και γλυκερόλη στο ρόλο του χημικού προσθέτου για τον έλεγχο της ξήρανσης του λύματος (Drying Control Chemical Additive, DCCA). Πρόσφατα αποδείχθηκε ότι η προσθήκη ενός DCCA μειώνει την επιφανειακή τάση που ασκεί το υγρό στο εσωτερικό των πόρων του gel, μειώνοντας κατ' επέκταση την τριχοειδή πίεση στο εσωτερικό του gel [10,11] Τα DCCA οδηγούν στο σχηματισμό μικρών ολιγομερών τα οποία λαμβάνουν μέρος και αυτά στην συμπύκνωση του gel, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός δικτύου αποτελούμενο από πολυμερισμένα σφαιρίδια και ομοιόμορφους μεσοπόρους. [11,12]. Εκτός αυτού, τα DCCAs έχουν την ικανότητα να αυξήσουν το χρόνο πήξης των λυμάτων από δύο έως και έξι φορές [13]. Από τα πιο δημοφιλή τασιενεργά που χρησιμοποιούνται είναι το φορμαμίδιο (formamide) και η γλυκερόλη (glycerol) [12,13]. Ωστόσο το φορμαμίδιο προκαλεί προβλήματα κατά την μετατροπή του sol-gel σε xero-gel, λόγω της ενεργούς  $-NH_2$ 

ομάδας που έχει. Αυτή η -ΝΗ2 ομάδα έλκει ισχυρά την υγρασία της ατμόσφαιρας. Η απορρόφηση αυτή λαμβάνει χώρα μόνο στην επιφάνεια του πηκτώματος ασκώντας ανώμαλες πιέσεις μεταξύ αυτής και του εσωτερικού του πηκτώματος, οδηγώντας με αυτόν τον τρόπο στην δημιουργία ρωγμών. Επιπλέον η ενεργή -NH2 ομάδα δημιουργεί δεσμούς υδρογόνου με την πυριτία, γεγονός που καθιστά δύσκολη την απομάκρυνσή του μετά την ολοκλήρωση της συμπύκνωσης. Μερική λύση στο πρόβλημα αυτό δίνει η μείωση της ποσότητας φορμαμιδίου. Ωστόσο εναλλακτική λύση αποτελεί η γλυκερόλη. Η προσθήκη της γλυκερόλης όμως δεν είχε τα αναμενόμενα αποτελέσματα. Το CaoxaSiL3 εμφάνισε ρωγμές μετά από 10 μέρες. Αυτό, σε συνδυασμό με τη λιπαρή του υφή το κατατάσσει στα ακατάλληλα για χρήση υλικά στερέωσης. Η προσθήκη διπλάσιων ποσοτήτων οξαλικού οξέος και χλωριούχου ασβεστίου στο TEOS (CaoxaSiL4) με σκοπό την παραγωγή διπλάσιας ποσότητας οξαλικού ασβεστίου και ταυτόχρονα την δημιουργία όξινων συνθηκών για τη συμπύκνωση, αποδείχθηκε όχι και τόσο καλή ιδέα, αφού εκτός από διπλάσια ποσότητα οξαλικού ασβεστίου παράγθηκε και διπλάσια ποσότητα υδροχλωρίου με αποτέλεσμα το pH του μίγματος να μειωθεί κατά πολύ (μόλις 1 με 2). Η τιμή αυτή του pH προσδίδει στο υλικό πολύ όξινο γαρακτήρα και επιθετικό προς την πέτρα. Η προσθήκη 0,3% w/w διαλύματος οξαλικού ασβεστίου στο ΤΕΟS (CaoxaSiL5) φαίνεται να ρυθμίζει το pH, παρ' όλα αυτά δεν συμβάλλει καθόλου στην αποφυγή σχηματισμού ρωγμών, αφού από τη δεύτερη κιόλας μέρα παρατηρείται ο σγηματισμός τους.

Οι επόμενες τέσσερις συνθέσεις βασίστηκαν ουσιαστικά στην αντικατάσταση της γλυκερόλης με άλλα τασιενεργά. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν n-οκτυλαμίνη και αμυλαμίνη. Η επιλογή της n-οκτυλαμίνη βασίστηκε σε πρόσφατες δημοσιεύσεις [11,14] σύμφωνα με τις οποίες, η n-οκτυλαμίνη προσδίδει στο gel τα ίδια χαρακτηριστικά με το φορμαμίδιο (ομοιόμορφους μεσοπόρους), σχηματίζοντας όμως ελάχιστους δεσμούς υδρογόνου με την πυριτία. Έτσι κατά την διάρκεια της ξήρανσης του gel η n-οκτυλαμίνη απομακρύνεται εύκολα. Οι συνθέσεις αυτές διέφεραν μεταξύ τους ως προς το DCCA και την συγκέντρωση οξαλικού ασβεστίου. Η πρώτη εξ αυτών, περιείχε αλκοολικό διάλυμα οξαλικού ασβεστίου 0,7% w/w (CaoxaSiL6), ενώ ο έλεγχος της εξάτμισης έγινε με την προσθήκη μικρής ποσότητας n-οκτυλαμίνη, χρησιμοποιήθηκε αμυλαμίνη διατηρώντας τις ίδιες αναλογίες όγκων. Επαναλήφθηκαν οι δύο παραπάνω συνθέσεις στερεωτικών προσθέτοντας αλκοολικό διάλυμα οξαλικού ασβεστίου μεγαλύτερης συγκέντρωσης (5,4% w/w), παράγοντας έτσι το CaoxaSiL8 με n-οκτυλαμίνη και το CaoxaSiL9 με αμυλαμίνη.

Οι διαφορές των τεσσάρων αυτών υλικών εντοπίστηκαν κυρίως κατά την εξάτμιση του διαλύτη τους και την δημιουργία του xerogel. Το CaoxaSiL6 μετά το πέρας 44 ημερών και κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος παρουσίασε ελάχιστα κρακελαρίσματα. Από την ανάλυσή του με υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR), διαπιστώθηκε η υδρόλυση του TEOS και η ενσωμάτωση του οξαλικού ασβεστίου σε αυτό. Το μέγεθος των σωματιδίων του, με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), υπολογίστηκε από 40 έως 80 nm ενώ το σχήμα των κόκκων παρουσίαζε ιδιαίτερη ομοιομορφία. Με την μέθοδο BET προσδιορίστηκε η ειδική επιφάνεια του υλικού, ο συνολικός όγκος των πόρων και η διάμετρός τους. Το μέγεθος της ειδικής επιφάνειας αλλά και ο όγκος των πόρων κυμάνθηκαν στα ίδια επίπεδα με του ΤΕΟS, όταν αυτό υδρολύεται κάτω από βασικές συνθήκες. Αξιοσημείωτη είναι η διαφορά που παρατηρείται στο μέγεθος των πόρων. Σε ένα xero-gel αποτελούμενο μόνο από TEOS η διάμετρος των πόρων του κυμαίνεται γύρω στο 2 nm [15]. Σε ένα xero-gel αποτελούμενο από TEOS, PDMS και n-οκτυλαμίνη η διάμετρος σχεδόν διπλασιάζεται, ενώ στη περίπτωση του CaoxaSiL6 σχεδόν τριπλασιάζεται, φτάνοντας τα 5,98 nm. Το μέγεθος των πόρων σε συνδυασμό με τις τιμές της ισόθερμης καμπύλης που την κατατάσσουν στις τύπου ΙΙ, καταδεικνύει ότι πρόκειται για ένα μεσοπορώδες υλικό, το οποίο κατά την συμπύκνωσή του δεν παρουσιάζει κλακελαρίσματα (Εικόνα 6.1). Το τελευταίο συμπέρασμα προκύπτει από το γεγονός ότι η τριγοειδής πίεση που αναπτύσσεται στο εσωτερικό ενός gel κατά την εξάτμιση του διαλύτη είναι αντιστρόφως ανάλογη με το μέγεθος των πόρων του. Η προσθήκη αμυλαμίνης στο CaoxaSiL7 επέφερε διαφορετικά αποτελέσματα. Ενώ και αυτή απομακρύνθηκε κατά την συμπύκνωση του gel όπως έδειξαν οι αναλύσεις στο FTIR και το SEM, δεν φάνηκε να συμβάλλει στο σχηματισμό πόρων μεγάλης διαμέτρου, αφού το υλικό εμφάνισε κρακελαρίσματα μετά από 8 ημέρες, ενώ μετά από διάστημα 1,5 περίπου μήνα το φαινόμενο αυτό ήταν πιο έντονο. Η προσθήκη οκταπλάσιας ποσότητας οξαλικού ασβεστίου στα CaoxaSiL8 και CaoxaSiL9, είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία γαλακτωμάτων, δηλαδή διαλυμάτων με μεγάλος ιξώδες και μικρή έως και μηδενική ικανότητα να διεισδύσουν στο εσωτερικό της πέτρας. Η τελευταία σύνθεση στόχευε στην δημιουργία ενός στερεωτικού με ελαστικές ιδιότητες (CaoxaSiL10). Σύμφωνα με την βιβλιογραφία η παρουσία GPTMS στο υλικό προσδίδει ελαστικότητα [16]. Κατά την προσθήκη λοιπόν του παραπάνω οργανικού συστατικού, δημιουργήθηκαν μεγάλα συσσωματώματα, τα οποία παρά τη συνεχή ανάδευση του διαλύματος, που κάθε άλλο παρά κολλοειδή μορφή είχε.



**Εικόνα 6.1: (α)** Φωτογραφική απεικόνιση xerogel παρασκευασμένου μόνο από CaoxaSiL6, (β) επιφάνεια του xerogel. Δεν παρατηρείται καμία ρωγμή.

Η τρίτη και τελευταία φάση είχε δύο στόχους:

(α) την αποτίμηση της στερέωσης σε λίθους διαφορετικού πορώδους καθώς σε δοκίμιο αλούμινας ελεγχόμενου μεγάλου πορώδους. Πρόκειται για λίθους που συναντώνται σε πολλά μνημεία αλλά και στην σύγχρονη αρχιτεκτονική, που έχουν υποστεί μεγάλες φθορές λόγω της σύστασης και της υφής τους.

(β) την εύρεση της τεχνικής εκείνης κατά την οποία το στερεωτικό θα παρουσίαζε ένα ικανοποιητικό βάθος διείσδυσης. Όλες οι τεχνικές εφαρμόστηκαν μόνο σε ένα τύπο λίθου, στους βιοκλαστικούς ασβεστόλιθους, οι οποίοι παρουσιάζουν και το μικρότερο πορώδες σε σχέση με τους υπόλοιπους λίθους. Επομένως επιτυγχάνοντας ένα ικανοποιητικό βάθος διείσδυσης με κάποια τεχνική στερέωσης, ήταν βέβαιο ότι τα ίδια και καλύτερα αποτελέσματα θα παρείχε η τεχνική αυτή και στους υπόλοιπους λίθους. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί, ότι το υλικό που επιλέχθηκε για στερέωση ήταν το CaoxaSiL6 και τα αποτελέσματα των αναλύσεων που παράχθηκαν δεν είναι παρά ενδεικτικά.

Οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν ήταν με εμβάπτιση του λίθου σε δοχείο που περιείχε το υλικό στερέωσης, με εμβάπτιση του λίθου στο υλικό στερέωσης και τοποθέτησή του σε λουτρό υπερήχων, με ψεκασμό και τέλος με εμπότιση με τη χρήση πιπέτας.

Καλύτερη τεχνική αλλά και με μεγαλύτερη ευκολία εφαρμογής αποδείχθηκε η εμπότιση με τη βοήθεια πιπέτας. Μέσω όλων των τεχνικών επιτεύχθηκε στερέωση, τα αποτελέσματα της οποίας θα λέγαμε ότι είναι αρκετά ενθαρρυντικά. Όλα τα δοκίμια βιοκλαστικών ασβεστόλιθων που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με το CaoxaSiL6, δεν παρουσίασαν ιδιαίτερες μεταβολές ούτε ως προς τον βαθμό κορεσμού τους, ούτε ως προς τον συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης. Η διατήρηση του πορώδους ενός λίθου μετά την επεξεργασία στερέωσής του αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα. Η μείωση του μεγέθους των πόρων μπορεί να κάνει τον λίθο πιο ευαίσθητο στον παγετό και στα άλατα αφού θα αυξηθεί το ποσοστό των μικρών πόρων. Επίσης παρατηρήθηκε αύξηση του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας σε όλες τις περιπτώσεις με το ποσοστό μεταβολής να παρουσιάζει μεγάλες αποκλίσεις. Τέλος, όσο αφορά την αντοχή των ασβεστόλιθων σε μονοαζονικό εφελκυσμό, τα αποτελέσματα δεν είναι τόσο σαφή. Σε γενικές γραμμές θα λέγαμε ότι η αντοχή των λίθων σε μονοαξονικό εφελκυσμό κυμαίνεται σε επίπεδα ίδια με αυτά πριν την κατεργασία τους με το υλικό στερέωσης.

Ο προσδιορισμός του βάθους διείσδυσης του υλικού στο εσωτερικό των λίθων έγινε με την βοήθεια της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier. Όλα τα κυλινδρικά δοκίμια είχαν μήκος (πάχος) 4 περίπου εκατοστά. Αρχικά κόπηκαν στην μέση και εν συνεχεία συλλέχθηκαν δείγματα κατά μήκος της τομής. Έγινε έλεγχος σε βάθος 1, 2, 3 και 4 εκατοστών από την επιφάνεια προς το εσωτερικό. Στην περίπτωση της αλούμινας, το υλικό έφτασε σε βάθος 4 εκατοστών, όσο ήταν δηλαδή και το πάχος του δοκιμίου, αφήνοντας έτσι περιθώριο για εισχώρηση και σε μεγαλύτερα βάθη. Στο δοκίμιο του ασβεστολιθικού ψαμμίτη, το βάθος διείσδυσης υπολογίστηκε περίπου 2 εκατοστά ενώ στον κυπριακό ασβεστόλιθο έφτασε σε βάθος 1,7 εκατοστών. Στην περίπτωση του βιοκλαστικού ασβεστόλιθου, η στερέωση δεν επιτεύχθηκε σε μεγάλο βάθος, αφού με μεγάλη δυσκολία έφτασε το 1 περίπου εκατοστό.

Με βάση την προηγηθείσα ανάλυση και τα στοιχεία που παρατέθηκαν, θα μπορούσαμε να πούμε ότι το υλικό στερέωσης που παράχθηκε καθώς και η διαδικασία στερέωσης επιδέχονται βελτιώσεις.

Σε μελλοντική έρευνα πάνω στο θέμα αυτό, πρώτο και κύριο μέλημα πρέπει να αποτελέσει η σύνθεση του CaoxaSiL6 σε κολλοειδή μορφή με χρήση κατάλληλων υπερήχων μεγαλύτερης ισχύος. Το παρόν στερεωτικό υλικό τείνει να αποκτήσει κολλοειδή μορφή. Γι' αυτό το λόγο απαραίτητη προϋπόθεση για την χρήση του είναι η καλή ανακίνηση. Επιπλέον, η μέτρηση του ζ δυναμικού τόσο του οξαλικού ασβεστίου, όσο και του ΤΕΟS με την nοκτυλαμίνη, για την εύρεση των ισοηλεκτρικών τους σημείων, θα προσδιορίσει τη περιοχή του pH στην οποία και τα δύο συστατικά αποκτούν το ίδιο φορτίο με αποτέλεσμα την αιώρησή του στο περιβάλλον διασποράς. Εξίσου σημαντικό ρόλο στην απόκτηση κολλοειδούς μορφής, θα παίξει και η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη. Η χρήση της αιθανόλης μέχρι τώρα, συνέβαλλε στην δημιουργία κατάλληλου περιβάλλοντος για την ανάπτυξη κρυστάλλων της κλίμακας των νανο-μέτρων καθώς και στην υδρόλυση του TEOS. Επειδή όμως δεν θεωρείται καλός διασπορέας για τη δημιουργία κολλοειδών συστημάτων καθώς επίσης οι προδιαγραφές για την σύνθεση και εμπορική χρήση ενός υλικού στερέωσης απαγορεύουν την προσθήκη μεγάλων συγκεντρώσεων αιθανόλης, κρίνεται απαραίτητη η εύρεση ενός άλλου μέσου διασποράς. Η εύρεση του συντελεστή θερμικής διαστολής θεωρείται ακόμα μία μέτρηση μείζονος σημασίας, κυρίως για στερεώσεις μνημείων σε περιβάλλοντα με ακραίες καιρικές συνθήκες. Είναι σημαντικό, η πέτρα και το υλικό στερέωσης να έχουν παρόμοιο συντελεστή θερμικής διαστολής. Σε αντίθετη περίπτωση, κάτι τέτοιο θα προκαλούσε περαιτέρω διάβρωση της πέτρας, αφού σε μια μεταβολή της θερμοκρασία το υλικό μπορεί να διασταλεί περισσότερο από τον πόρο της πέτρας, με αποτέλεσμα την ρηγμάτωσή του. Τέλος, θα πρέπει να ελεγγθεί και να βελτιωθεί το ιξώδες του υλικού. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της στερέωσης σε λιθότυπους μικρού πορώδους, όπως είναι οι βιοκλαστικοί και κυπριακοί ασβεστόλιθοι, το βάθος διείσδυσης του υλικού είναι μικρό και χρίζει άμεσης βελτίωσης. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με μείωση του ιξώδους του.

Εν κατακλείδι, η μελέτη για in situ στερέωση της πέτρας με το παρασκευασθέν υλικό, η σύνθεσή του σε υδατικό αιώρημα, η χρήση του σαν προστατευτικό υλικό/επίχρισμα σε λίθινες επιφάνειες, καθώς και η προσθήκη του σαν αδρανές για την παρασκευή κονιαμάτων και ενεμάτων, είναι μερικές από τις από τις πτυχές αυτής της έρευνας που αποτελούν αντικείμενο μελλοντικής ερευνητικής ενασχόλησης.

### **Βιβλιογραφία 6<sup>ου</sup> κεφαλαίου**

[1] Q. Liu, B-J Zhang, "Syntheses of a novel nanomaterial for conservation of historic stones inspired by nature", Materials Letters, 61 (2007), pp. 4976-4979

[2] L. Walter-Levy, J. Laniepce, "Sur la thermolyse des hydrates de l'oxalate de calcium", C.R.Acad. Sc. Paris, t. 259, Groupe 8 (1964), pp. 4685-4688

[3] J.-M. Ouyang, N. Zhou, L. Duan, B. Tieke, "Ability of multifunctional sodium carboxylates to favor crystal growth of calcium oxalate dihydrate and trihydrate in lecithin-water liposome systems" Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 245 (2004), pp. 153–162

**[4]** M. Favaro, P. Tomasin, F. Ossola, P. A. Vigato, A novel approach to consolidation of historical limestone: the calcium alkoxides, Applied Organometallic Chemistry, Volume 22, Issue 12, Date: December 2008, pp. 698-704

**[5]** S. Z. Lewin, "The Current State of the Art in the Use of Synthetic Materials for Stone Conservation, Part 1. Inorganic and Metal-Organic Compounds", pp. 295

**[6]** A. E. Charola, G. E. Wheeler and G. G. Freund, "The Influence of Relative Humidity in the Polymerization of Methyl Trimethoxy Silane in Adhesives and Consolidants", Preprints of the Contributions to the Paris Congress, Sept. 2-8, 1984 (London: IIC, 1984), pp. 177

[7] W. Stöber, A. Fink, "Controlled Growth of monodisperse silica spheres in the micron size range", Journal of Colloid and Interface Science, 26, (1968), pp. 62-69

**[8]** C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, R.A. Assink, B.D. Kay, C.S. Ashley, Part II: Basic investigations on hydrolysis, condensation and densification II, "Sol-Gel transition in simple silicates II", Journal of Non-Crystalline Solids 63 (1984), pp.45-59

[9] J.-M. Ouyang, N. Zhou, L. Duan, B. Tieke, "Ability of multifunctional sodium carboxylates to favor crystal growth of calcium oxalate dihydrate and trihydrate in lecithin-water liposome systems" Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 245 (2004), pp. 153–162

**[10]** M. J. Mosquera, Desireé M. de los Santos, A. Montes, L Valdez-Castro, "New Nanomaterials for Consolidating Stone", Langmuir 24 (2008), pp. 2772-2778

[11] M. J. Mosquera, Desireé M. de los Santos, L. Valdez-Castro, L Valdez-Castro, "New route for producingcrack-free xerogels: Obtaining uniform pore size", Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008), pp. 645-650

[12] N. De La Rosa-Fox, L. Esquivias, J. Zarzycki, "Silica sonogels with drying control chemical additives", Journal of Materials Science Letters 10 (1991), pp.1237-1242

**[13]** L. L. Hench, G.F. Orcel, "Drying control chemical additives for rapid production of large sol-gel derived silicon, boron and sodium containing monoliths", United States Patent, Patent number 4.851.150, (1989)

[14] M. J. Mosquera, Desireé M. de los Santos, A. M. Herrera, "Method of strengthening stone and other construction materials", United States Pantent, Application Publication number US 2008/0209847 A1 (2008)

**[15]** D. R. Vollet, W. C. de Castro, D. A. Donatti, A. Ibañez Ruiz, "Small-angle X-ray scattering and nitrogen adsorption study of the nanoporosity elimination in TEOS sonohydrolysis-derived xerogels", Phys. Stat. Sol. (a) 202, No. 3, (2005), pp. 411–418

[16] E. K. Kim, J. Won, J. Do, S. D. Kim, Y. S. Kang, "Effects of silica nanoparticle and GPTMS addition on TEOS-based stone consolidants", Journal of Cultural Heritage 10 (2009), pp. 214–221