



**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΘΕΜΑ:**

**ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ ΤΟΥ ΡΩΜΑΙΚΟΥ  
ΥΔΡΑΓΩΓΕΙΟΥ ΤΗΣ ΠΑΤΡΑΣ**

**“PHYSICAL AND CHEMICAL ANALYSIS OF MORTAR OF THE ROMAN AQUEDUCT OF  
PATRAS”**



**Φοιτήτρια: ΦΑΣΙΛΗ ΕΛΕΝΗ-ΜΑΡΙΑ**

**ΑΜ: 7511**

**Επιβλέποντες Καθηγητές:**

**ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ ΜΠΙΣΚΙΝΗΣ**

**ΣΩΤΗΡΙΟΣ ΛΥΚΟΥΡΓΙΩΤΗΣ**

**Πάτρα 2024**

## ΒΕΒΑΙΩΣΗ ΕΚΠΟΝΗΣΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Δηλώνω υπεύθυνα ότι σύμφωνα με το άρθρο 8 Ν. 1599/1986 και τα άρθρα 2,4,6 παρ. 3 του Ν. 1256/1982 , είμαι η συγγραφέας της διπλωματικής εργασίας για την λήψη του προπτυχιακού τίτλου σπουδών, του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου, στο τμήμα Πολιτικών Μηχανικών με τίτλο: <<ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ ΤΟΥ ΡΩΜΑΙΚΟΥ ΥΔΡΑΓΩΓΕΙΟΥ ΤΗΣ ΠΑΤΡΑΣ>> .

Δηλώνω, επίσης, υπεύθυνα ότι, οι πηγές τις οποίες χρησιμοποίησα για την εκπόνηση της συγκεκριμένης εργασίας αναφέρονται στο σύνολό τους, κάνοντας αναφορά συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής ευθύνης αποτελεί σοβαρό λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου.

Η φοιτήτρια:

Ελένη-Μαρία Φασιλή

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή μου κύριο Σωτήριο Λυκουργιώτη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, αλλά και για την ενεργή παρουσία του σε οποιαδήποτε ανάγκη μου, καθώς επίσης και για την καθοδήγηση και υποστήριξη. Θα ήθελα να ευχαριστήσω, ακόμα, τον κύριο Διονύσιο Μπισκίνη για την προθυμία και το χρόνο του, αλλά και τους καθηγητές του τμήματος για όλες τις γνώσεις και την ενθάρρυνση που μου πρόσφεραν όλα τα ακαδημαϊκά μου έτη, συμβάλλοντας στο να ακολουθήσω και να αγαπήσω το επάγγελμα του Πολιτικού Μηχανικού. Τέλος, ευχαριστώ τα μέλη της γραμματείας της σχολής για την διευκόλυνση και βοήθεια σε κάθε νέα για εμένα διαδικασία.

Πάτρα, 2024

## **ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η παρούσα διπλωματική εργασία αναλύει δείγματα κονιάματος που ελήφθησαν από το Ρωμαϊκό Υδραγωγείο της Πάτρας, του νομού Αχαΐας. Στόχος είναι ο ακριβής προσδιορισμός της σύνθεσης του δείγματος κονιάματος και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του, αλλά και η εξακρίβωση των διαφορών μεταξύ των δειγμάτων, καθώς έχουν ληφθεί από διαφορετικά σημεία και ύψη από τμήμα ενός εξωτερικού τοίχου του μνημείου του ρωμαϊκού υδραγωγείου. Το ύψος των δειγμάτων διαφοροποιείται προκειμένου να διερευνηθεί τόσο η επίδραση της υγρασίας που προκύπτει από τις καιρικές συνθήκες, όσο και από το έδαφος. Η εξέταση των κονιαμάτων διεξάγεται χρησιμοποιώντας πολλαπλές και ποικίλες τεχνικές. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται και θα αναλυθούν είναι οι εξής: περίθλαση ακτίνων-Χ, φασματοσκοπία υπέρυθρου, προσρόφηση-εκρόφηση αζώτου για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας, εκτίμηση της οξύτητας των δειγμάτων με μικροηλεκτροφόρηση και θερμοβαρυμετρική ανάλυση.

## **ABSTRACT**

This thesis analyzes mortar samples taken from the Roman Aqueduct of Patras, in the prefecture of Achaia, Greece. The aim is to accurately determine the composition of the mortar sample and its physicochemical properties. Also, it aims to ascertain the differences between the samples, as they have been taken from different points and heights from the outer wall of the Roman aqueduct monument. The height of the samples difference in order to investigate the effect of humidity resulting from the weather conditions, but also from the soil. The examination of mortars is carried out using multiple and varied techniques. The methods used are the following: X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (ATR FTIR), adsorption- desorption nitrogen (B.E.T.), zeta-potential and Thermogravimetric Analysis (TGA).

## **ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ**

Ρωμαϊκό υδραγωγείο, Κονίαμα, Φυσικοχημικές μέθοδοι ανάλυσης, Περίθλαση ακτίνων Χ, Φασματοσκοπία υπέρυθρου, Ηλεκτροφόρηση, Θερμοβαρυμετρική ανάλυση, Προσρόφηση-εκρόφηση αζώτου

# Περιεχόμενα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΤΟ ΥΔΡΑΓΩΓΕΙΟ .....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ .....	5
2.1. Γενικά Χαρακτηριστικά .....	5
2.2. Είδη Κονιαμάτων.....	6
2.3. Ρωμαϊκά Κονιάματα.....	8
2.4. Μελέτη του κονιάματος .....	10
2.6. Επίδραση και επιρροή από άλλες συνθήκες .....	12
2.7.1 Γενικά.....	13
2.7.2 Χημικές αντιδράσεις διάβρωσης .....	14
2.8. Στάδια δημιουργίας κονιάματος .....	14
2.9. Η διαδικασία πήξης του κονιάματος .....	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ .....	16
3. 1. Σχεδιασμός Πειραματικής διαδικασίας – Σκοπός.....	16
3. 2. Δειγματοληψία – Μακροσκοπικές Παρατηρήσεις .....	16
3.2.1.Γενικά.....	16
3.2.2 Παρατηρήσεις.....	18
3.3. Εφαρμογή και τεκμηρίωση δειγματοληψίας .....	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4° : ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ..	20
4.1 Η μέθοδος περίθλασης ακτίνων- X (XRD) .....	20
4.1.1 Γενικά.....	20
4.1.2 Συσκευή παραγωγής ακτίνων-X.....	21
4.1.3 Περίθλαση ακτίνων-X .....	24
4.1.4 Ασυμβατότητα ακτίνων – X με μέγεθος κυψελίδας .....	26
4.1.5 Αποτελέσματα δείγματος κονιάματος με τη μέθοδο XRD.....	26

4.1.6 Πηγές σφαλμάτων κατά τις μετρήσεις με ακτίνες- X. ....	27
4.2 Θερμικές μέθοδοι.....	28
4.2.1 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση ή TGA .....	29
4.2.2 Συσκευή TGA.....	31
4.2.3 Πειραματική διαδικασία.....	32
4.2.4 Αποτελέσματα της μεθόδου ανάλυσης TGA.....	33
4.3 Υπέρυθρη φασματοσκοπία (FT-IR).....	34
4.3.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνικής FT-IR:.....	35
4.3.2 Η χρήση της μεθόδου ATR FT-IR .....	35
4.3.3 Πλεονεκτήματα της ATR σε σύγκριση με IR.....	36
4.3.4 Θεωρία Φασματοφωτόμετρου .....	37
4.3.5 Αποτελέσματα δείγματος κονιάματος με τη μέθοδο ATR FT-IR .....	39
4.4. Ηλεκτροφόρηση.....	41
4.4.1. Το επιφανειακό φορτίο και η ηλεκτροφόρηση.....	41
4.4.2. Οξύτητα και ηλεκτροφόρηση/ pH και μοριακός διαχωρισμός .....	42
4.4.3 Z-Δυναμικό.....	43
4.4.4 Συσκευή Z-Δυναμικού.....	46
4.4.5 Αποτελέσματα δειγμάτων κονιάματος.....	48
4.5 Μέθοδος προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου BET .....	49
4.5.1. Γενικά.....	49
4.5.2 Μειονεκτήματα με την προσέγγιση BET .....	51
4.5.3. Εξισώσεις και Υπολογισμοί.....	52
4.5.4 Διαγράμματα B.E.T. – Ισόθερμες προσρόφησης.....	54
4.5.5 Τύποι βρόχων υστέρησης.....	56
4.5.6 Μέθοδος BJH.....	58
4.5.7. Αποτελέσματα ανάλυσης δειγμάτων με τις μεθόδους B.E.T.- B.J.H.....	60
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup> : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>63</b>

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Δομικό υλικό χαρακτηρίζεται κάθε υλικό ή προϊόν, επεξεργασμένο ή μη, που χρησιμοποιείται σε κατασκευαστικά έργα. Το κονίαμα, ένα μείγμα συνδετικών κονιών, αδρανών (συνήθως φυσικής προέλευσης, όπως άμμος ποταμών ή αδρανή λατομείων), νερού και προσθέτων, αποτελεί σημαντικό δομικό συστατικό στα κτίρια από την προϊστορία μέχρι σήμερα. Σε αντίθεση με τα σημερινά κονιάματα, οι Ρωμαίοι χρησιμοποιούσαν ορισμένα είδη κονιάματος για την κατασκευή υδραγωγείων και άλλων κατασκευών. Χρησιμοποιούσαν το ρωμαϊκό σκυρόδεμα γνωστό ως *Opus caementicium*, το οποίο αποτελούνταν από άμμο, χαλίκι ή σπασμένες πέτρες, νερό και τσιμέντο (φτιαγμένο από συνδυασμό ασβέστη με ηφαιστειακή τέφρα). Συχνά, επίσης, χρησιμοποιούσαν φυσική ποζολάνη, μια ηφαιστειακή τέφρα που σχημάτιζε μια πολύ ισχυρή συνδετική ουσία όταν συνδυαζόταν με ασβέστη και νερό. Χαρακτηριζόταν για την υψηλή πυκνότητα και αντοχή τους, ενώ χρησιμοποιήθηκαν συχνά σε υδραγωγεία και άλλα κτίρια που έρχονται σε επαφή με το νερό, λόγω της εξαιρετικής αντοχής τους στο νερό. Το ρωμαϊκό σκυρόδεμα ήταν μια ανθεκτική επιλογή για μια ποικιλία κατασκευαστικών έργων, ειδικά εκείνων που απαιτούσαν ανθεκτικότητα έναντι του νερού. Σύνηθες για την εποχή ήταν και η χρήση των υδραυλικών κονιαμάτων. Αποτελούνται από τσιμέντο σε συνδυασμό με ποζολανικά στοιχεία ή ηφαιστειακή τέφρα και ομοίως με τα ρωμαϊκά ήταν υψηλής πυκνότητας και αντοχής και ιδιαίτερα ανθεκτικά στο νερό, καθιστώντας τα ιδανικά για υδραγωγεία και άλλες δομές που έρχονται σε επαφή με το νερό. Τα ρωμαϊκά υδραγωγεία, τα οποία μετέφεραν νερό σε μεγάλες αποστάσεις και ποσότητες και παρείχαν καθαρό νερό στις πόλεις τους, ήταν επιτυχημένα κυρίως λόγω αυτών των κονιαμάτων. Αυτά τα αξιοσημείωτα αρχιτεκτονικά επιτεύγματα έχουν αντέξει για μεγάλο χρονικό διάστημα χάρη τόσο στην αντοχή όσο και την αδιάβροχη ποιότητα αυτών των κονιαμάτων, γι' αυτό και τα επέλεξαν. Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα αναλυθεί εκτενώς το Ρωμαϊκό Υδραγωγείο της Πάτρας, τμήματα του οποίου σώζονται έως σήμερα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΤΟ ΥΔΡΑΓΩΓΕΙΟ

Στην κοιλάδα της Αρόης, της ομώνυμης περιοχής Αρόης, της πόλης της Πάτρας και επί της Μικρής Περιμετρικής Πατρών, στο νομό Αχαΐας βρίσκονται σήμερα τα ερείπια του Ρωμαϊκού υδραγωγείου της Πάτρας, το οποίο αποτελεί το αντικείμενο μελέτης.



Σχήμα 1.1: Ρωμαϊκό Υδραγωγείο Πάτρας (από PatrasEvents.gr)

Το 31 π. Χ. με την πόλη της Πάτρας να γίνεται ρωμαϊκή αποικία, χρησιμοποιήθηκε ευρέως και η ρωμαϊκή αρχιτεκτονική. Οι Ρωμαίοι αυτοκράτορες και οι ευεργέτες της πόλης υποστήριξαν οικονομικά την κατασκευή πλήθους δημοσίων κατασκευών και έργων. Ένα από αυτά ήταν το ρωμαϊκό υδραγωγείο μήκους 7,50 χιλιομέτρων, το οποίο ήταν απαραίτητο για μια πόλη με τον πληθυσμό της Πάτρας. Έτσι αντιμετωπίστηκε και το πρόβλημα της λειψυδρίας, που ως τότε οι κάτοικοι είχαν πρόσβαση σε νερό μόνο από τα πηγάδια. Άλλωστε, αφού η πόλη χρησίμευσε ως σημείο εισόδου από την Ελλάδα στην Ιταλία, αποτέλεσε και την περίοδο της μεγαλύτερης ακμής της Πάτρας στην καταγεγραμμένη ιστορία.

Όσον αφορά τη λειτουργία του υδραγωγείου, τις περισσότερες φορές, το νερό μετακινούνταν από ένα περίτεχνα χτισμένο υπόγειο σύστημα που διέσχιζε κοιλάδες και χαράδρες μέσω καλοφτιαγμένων υδραγωγείων, τμήματα των οποίων είναι ακόμα και σήμερα άθικτα. Υπήρχαν, ακόμη, μικρότεροι καλυμμένοι αγωγοί με διακλαδώσεις που έδειχναν προς διαφορετικές κατευθύνσεις. Η διαδρομή του αγωγού νερού από τον υδροφόρο ορίζοντα



μέχρι το υδραγωγείο της πόλης στο κάστρο της Πάτρας δεν ήταν πάντα απλή. Ταξίδευε πάνω από λόφους και χαράδρες με κατηφορική κατεύθυνση μέχρι να φτάσει στο υδραγωγείο.

Ο αγωγός μεταφοράς νερού είναι τεράστιας διαμέτρου, τοξωτός και υπόγειος ως επί το πλείστον. Ψηλές πέτρινες καμάρες που μοιάζουν με γέφυρες στηρίζουν τον αγωγό όταν δεν είναι υπόγειος, όπως στις χαράδρες, ή όπου υπάρχει πτώση στην ανύψωση του εδάφους που απαιτεί γεφύρωση για να διατηρηθεί η ροή του νερού προς τα κάτω. Οι γεφυρώσεις του ρωμαϊκού υδραγωγείου της Πάτρας κατασκευάστηκαν από οπώλιθο, λιθόπλινθο και ρωμαϊκό σκυρόδεμα. Στη γειτονιά Σαμάκια, αυτά τα υπέργεια τμήματα έχουν διατηρηθεί ως επί το πλείστον, γεγονός που μας βοηθά να οπτικοποιήσουμε την ιδέα.

Οι Ρωμαίοι έχτισαν μια αρκετά μεγάλη δεξαμενή νερού για τον ρωμαϊκό νερόμυλο στο χωριό Ρωμανό, στις πηγές του Διακονιαρίου και από εκείνες τις πηγές ξεκινούσε το νερό και συνέχιζε μέχρι το κάστρο της πόλης, που βρίσκεται πάνω στην ακρόπολη. Δέκα μέτρα από τις πηγές στην αρχή της κοιλάδας, ο ταμειευτήρας κατασκευάστηκε ως τεχνητό φράγμα. Ένα σημαντικό μέρος του αρχικού τοιχώματος του φράγματος είναι τώρα ενσωματωμένο στα θεμέλια του σημερινού ταμειευτήρα, ενώ πολλά μεγάλα τμήματα ενός ισχυρού τοίχου βρίσκονται 20 μέτρα μακριά, στην κοίτη του ποταμού. Στην κοιλάδα της Αρόης προκειμένου να διατηρηθεί σταθερή η ροή του νερού ο υδραύλακας έβενε σε ψιλή γέφυρα αποτελούμενη από επάλληλη διπλή τοξοστοιχεία με ισχυρές αντηρίδες. Σήμερα, βλέπουμε τα εντυπωσιακά ερείπιά της, στη θέση καμάρες. Η Πάτρα εξακολουθεί να λαμβάνει νερό από τις ίδιες πηγές έως και σήμερα.

Αξιοσημείωτο να αναφερθεί πως, ξένοι επισκέπτες πέρασαν από την πόλη τον δέκατο έβδομο αιώνα και διαπίστωσαν ότι εξακολουθούσε να μεταφέρει νερό και σε καλή μάλιστα κατάσταση. Συγκεκριμένα, είχε ένα αγωγό για τη μεταφορά του νερού στην κορυφή και δύο σειρές από πλινθόκτιστες, λαξευτές πέτρινες καμάρες.

Το υδραγωγείο χρησιμοποιήθηκε μέχρι τα τέλη του 18ου αιώνα και αναστηλώθηκε πολλές φορές έως τότε. Η τελευταία αποκατάσταση πραγματοποιήθηκε από τον δήμαρχο Ι. Μπουκάουρη το 1838. Ενώ, η κατασκευή του δικτύου ύδρευσης της πόλης το 1874 προκάλεσε τον τερματισμό της χρήσης του, μιας και το νερό πλέον διοχετευόταν στην πόλη με σωλήνες.

Η ολοκλήρωση του μνημείου καθυστέρησε τουλάχιστον δέκα χρόνια, λόγω της κάθετης τομής του σχεδίου του ορίου της πόλης. Ένα μεσαιωνικό κτίριο μήκους σαράντα μέτρων από την Οθωμανική εποχή (15ος-16ος αιώνας μ.Χ.) βρέθηκε το 2006, κατά τη

διάρκεια οδοποιίας, 157 μέτρα από τα ερείπια του ρωμαϊκού υδραγωγείου, κοντά στη γέφυρα του Άρη. Το 2009 έγινε η σταδιακή αφαίρεση τμήματος 23 μέτρων που βρισκόταν κοντά στο ρωμαϊκό υδραγωγείο και μεταφέρθηκε νότια προκειμένου να ολοκληρωθεί η κατασκευή της μικρής περιμετρικής Πατρών.

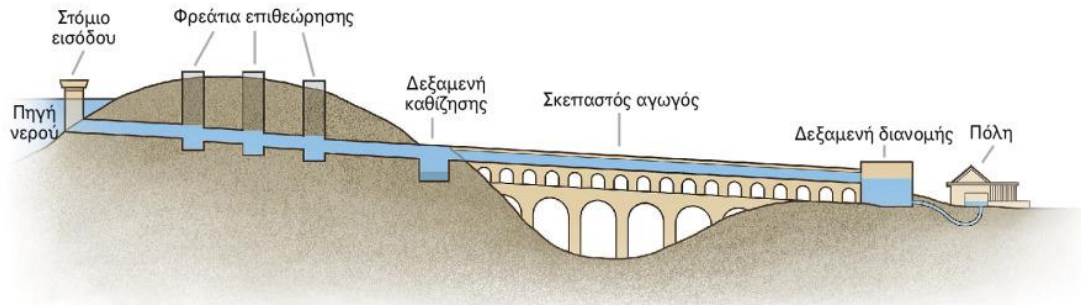
Επιπρόσθετα, ένα άλλο τμήμα του υδραγωγείου κόπηκε και μετατοπίστηκε βορειότερα το 2008 για να εξυπηρετήσει τις ανάγκες των οικοδομικών εργασιών για τη μικρή περιμετρική οδό, η οποία τέμνει το μνημείο κάθετα. Ο αρχαιολογικός αυτός χώρος πλέον αποτελεί ένα ενιαίο, εύκολα προσβάσιμο πάρκο που κάποτε στέγαζε τα δύο υδραγωγεία. Τμήματα του υδραγωγείου σώζονται ακόμα στις γειτονιές Ασίλμα και Αλόι, καθώς και στη μικρή περιφέρεια, αλλά και η γειτονιά του Ασύρματος έχει ορατά τμήματα του καλοδιατηρημένου ρωμαϊκού υδραγωγείου όπου διασχίζει τον δρόμο της γειτονιάς, αλλά και οικιστικές αυλές.

Αξίζει να αναφερθούμε στο γεγονός πως οι αγωγοί ήταν κατά το μεγαλύτερο μέρος τους υπόγειοι. Αυτός ο οικονομικά αποδοτικότερος σχεδιασμός μείωσε τις επιπτώσεις στα χωράφια και τις γειτονιές, προστατεύοντας παράλληλα τα υδραγωγεία από τη διάβρωση.

Τέλος, είναι ένας από τους σημαντικότερους αρχαιολογικούς χώρους της Ελλάδας και παίζει σημαντικό ρόλο στο ιστορικό παρελθόν της Πάτρας.



Σχήμα 1.2: Ρωμαϊκή Νερομάνα της Πάτρας (Ρωμανού) (Ανακτήθηκε από Wikipedia)



Σχήμα 1.3: Απεικόνιση της λειτουργίας ενός υδραγωγείου με σίτισο.

(Ανακτήθηκε από: <https://slideplayer.gr/slide/15164475/> )

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ

### 2.1. Γενικά Χαρακτηριστικά

Αρχικά, η λέξη κονίαμα προέρχεται από την αρχαία ελληνική λέξη <<κόνις>>, ενώ αντλούμε την πληροφορία, πως ένα μείγμα ή κονιοποιημένο παρασκεύασμα σκόνης, νερού και κόκκων άμμου, γύψου ή μαρμάρου αναφέρεται ως "κονίαμα" από τις ιστορικές πηγές.

Η ουσία γνωστή ως κονίαμα χρησιμοποιείται ευρέως στις κατασκευές, ώστε να ενώσει τα δομικά υλικά, όπως τούβλα και πέτρες. Στόχος του είναι να καλύπτει τα κενά που δημιουργούνται μεταξύ των συμπαγών δομικών υλικών. Η άμμος, το νερό και ένα συνδετικό υλικό, συνήθως το τσιμέντο ή ο ασβέστης, αποτελούν τη σύνθεση των κονιαμάτων.

Στο παρελθόν, τα κονιάματα εξυπηρετούσαν διάφορες λειτουργίες. Εκτός από το ότι χρησιμοποιήθηκαν για την ένωση δομικών στοιχείων, ιδιαίτερα στο πλαίσιο της ρωμαϊκής αρχιτεκτονικής, χρησιμοποιήθηκαν επίσης για σοβάτισμα των δαπέδων, των τοίχων και των οροφών των σπιτιών, των δεξαμενών και των πλοίων. Περιστασιακά χρησιμοποιήθηκαν επίσης για την παραγωγή κατάλληλου υποστρώματος για ψηφιδωτά, τοιχογραφίες και κατασκευή δαπέδων. Ο γύψος ή ο ασβέστης χρησίμευαν ως το κύριο υπόστρωμα για τα κονιάματα.

Ακόμα και σήμερα είναι αρκετά δύσκολο να αφαιρεθούν τα αρχαία κονιάματα επειδή ήταν τόσο σκληρά και προσκολλήθηκαν έντονα στον πυρήνα της πέτρας, με αποτέλεσμα να παραμένουν αναλλοίωτα στο πέρασμα του χρόνου. Το 'μαστίχο' για παράδειγμα, που πήρε το όνομά του από τη γαλακτώδη ρητίνη του μαστιχόδεντρου, ήταν ένα πολύ γνωστό κονίαμα, το οποίο λόγω της αντοχής και της ικανότητάς του να απορροφά την υγρασία και να παρέχει ισχυρή πρόσφυση, χρησιμοποιήθηκε εκτενώς στην αρχαία αρχιτεκτονική.

Πρόσθετα υλικά, συμπεριλαμβανομένων των χρωμάτων, τοποθετούνταν στο κονίαμα λιγότερο τακτικά, δίνοντας στις καλυμμένες επιφάνειες διαφορετικές αποχρώσεις και σχέδια. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί πως τα ιστορικά κονιάματα είναι σημαντικές υπενθυμίσεις του παρελθόντος μας και δείχνουν τις εξελιγμένες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται στην αρχαία αρχιτεκτονική και για αυτό το λόγο τα μελετάμε.

## 2.2. Είδη Κονιαμάτων

Υπάρχουν πολλές διαφορετικές εφαρμογές για κονιάματα που προορίζονται για διαφορετικά οικοδομικά έργα, με βάση τις απαραίτητες ιδιότητες, οι οποίες καθορίζονται από τη σύνθεση της πρώτης ύλης, την ποσοστιαία αναλογία και την τεχνική παρασκευής. Έτσι, υπάρχουν διαφορετικές ταξινομήσεις για τα κονιάματα, όπως:

ι. Σύμφωνα με την τεχνική σκλήρυνσης και πήξης, η οποία ποικίλλει ανάλογα με το είδος του συνδετικού υλικού, σε εναέρια και υδραυλική.

Εναέρια είναι όταν οι αερικές κονίες έρχονται σε επαφή με τον αέρα, όπου απελευθερώνουν νερό και σκληραίνουν αναπτύσσοντας δύναμη. Μπορούν να διατηρηθούν μόνο σε περιβάλλον γεμάτο αέρα. Αυτή η ομάδα περιλαμβάνει άργιλο, γύψο και ασβέστη και ακόμη και σε εξαιρετικά υγρά περιβάλλοντα, μοιράζονται την κοινή ιδιότητα της διάλυσης στο νερό.

Τόσο στο νερό όσο και στον αέρα, τα υδραυλικά κονιάματα έχουν την ικανότητα να στερεοποιούνται και να ενισχύονται. Τα υδραυλικά μέσα, τα οποία είναι μερικά από τα συστατικά που δίνουν σε αυτά τα κονιάματα την ικανότητά τους, έχουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά. Ποζολάνες, σκόνη τούβλων, φυσικό τσιμέντο, ποζολανικά τσιμέντα, υδραυλικός ασβέστης και άλλα υλικά περιλαμβάνονται σε αυτή την κατηγορία. Τα είδη των κονιών που ανήκουν στις προαναφερθείσες κατηγορίες, παρατίθενται στον πίνακα 2.1.

ΑΕΡΙΚΕΣ	ΥΔΡΑΥΛΙΚΕΣ
ΑΡΓΙΛΟΣ	ΥΔΡΑΥΛΙΚΗ ΑΣΒΕΣΤΟΣ
ΠΗΛΟΣ	ΡΩΜΑΪΚΗ ΚΟΝΙΑ
ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ	ΠΟΥΖΟΛΑΝΙΚΗ ΑΣΒΕΣΤΟΣ
ΜΑΓΝΗΣΙΑΚΗ ΑΣΒΕΣΤΟΣ	ΦΥΣΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ
ΔΟΛΟΜΙΤΙΚΗ ΑΣΒΕΣΤΟΣ	ΤΕΧΝΗΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ
ΜΑΓΝΗΣΙΑΚΗ ΚΟΝΙΑ	
ΓΥΨΟΣ	

Πίνακας 2.1.: Είδη Κονιών

ii. Με βάση τη φαινομενική πυκνότητά τους, μπορούν να ταξινομηθούν ως ελαφριά (<1500 kg/m<sup>3</sup>) ή βαριά (>1500 kg/m<sup>3</sup>).

Τα βαριά κονιάματα αποτελούνται από τσιμέντο, νερό και άμμο, αλλά μπορεί να περιέχουν ασβέστη ή πυριτικά πρόσθετα για καλύτερη ενίσχυση των ιδιοτήτων τους. Έχουν υψηλή πυκνότητα, πάνω από 2000 kg/m<sup>3</sup> και αντοχή σε συμπίεση, αλλά και θερμοαγωγιμότητα.

Εν αντιθέσει, τα ελαφριά κονιάματα αποτελούνται από τσιμέντο, νερό και ελαφριά αδρανή υλικά όπως είναι η διογκωμένη άργιλος, ο περλίτης, η ελαφριά σκωρία. Έχουν χαμηλή πυκνότητα, αντοχή και θερμοαγωγιμότητα, κάνοντάς τα ιδανικά υλικά για θερμομόνωση.

iii. Ανάλογα με τον τύπο του χρησιμοποιούμενου αδρανούς ή συνδετικού υλικού. Αναλυτικότερα, είναι τα τσιμεντοκονιάματα, τα οποία συνδέουν τα υλικά με τη χρήση τσιμέντου. Τα ασβεστοκονιάματα, που χρησιμοποιούν ως συνδετικό παράγοντα την ένυδρη πάστα ασβέστη ή τον κονιοποιημένο ασβέστη. Τα τσιμεντοασβεστοκονιάματα, γνωστά και ως μικτά κονιάματα, στα οποία ο συνδετικός παράγοντας είναι συνδυασμός τσιμέντου και ασβέστη. Τα ποζολανικά κονιάματα που χρησιμοποιούν ως συνδετικό συστατικό τον ασβέστη, ο οποίος μπορεί να αντικατασταθεί ως ένα βαθμό από τσιμέντο και είτε φυσική είτε τεχνητή ποζολάνη. Τα μαρμάρινα κονιάματα που χρησιμοποιούν μαρμαρόσκονη ως πρωτογενές αδρανές, ίσως με μικρή αναλογία γύψου. Τα κονιάματα γύψου, τα οποία χρησιμοποιούν γύψο ως κύριο συνδετικό στοιχείο. Τέλος, ανάλογα με τη χρήση τους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κονιάματα γύψου, ισοπέδωσης ή ισοπέδωσης δαπέδου, επισκευαστικά κονιάματα, κονιάματα τοιχοποιίας και κόλλες, συμπεριλαμβανομένων διαφορετικών τύπων κόλλας. Οι παραπάνω κύριες κατηγορίες περιλαμβάνουν μια σειρά από υποκατηγορίες, όπως ηχομονωτικά, θερμικά και πυρίμαχα.

iv. Κονιάματα τοιχοποιίας, επιχρισμάτων, δαπέδων, επισκευαστικά αρμοκονιάματα, στεγανωτικά, θερμομονωτικά και πυρίμαχα, ανάλογα με τη χρήση τους.

v. Λεπτόκοκκα και χονδρόκοκκα ανάλογα με τον μέγιστο κόκκο της άμμου.

vi. Εργοταξιακά ή εργοστασιακά, τα λεγόμενα έτοιμα κονιάματα.

vii. Ανάλογα με την αντοχή τους που καθορίζεται από τη συνδετική κονία διακρίνονται σε μικρής, μέσης και υψηλής αντοχής.

viii. Ανάλογα με τον τρόπο σύνθεσής τους διακρίνονται στο ονομαζόμενο σχεδιασμένο κονίαμα και σε κονίαμα με συγκεκριμένη σύνθεση.

ix. Ανάλογα με τη μορφή τους αλλά και τη φάση εφαρμογής τους χωρίζονται στα ξηρά, νωπά και σκληρυμένα κονιάματα.

x. Ανάλογα με την ποσότητα της κονιάς.

Είναι το κανονικό κονίαμα, όπου έχει ακριβώς η σωστή ποσότητα για να την πλήρωση των κενών μεταξύ των κόκκων άμμου. Το παχύ κονίαμα, το οποίο παράγεται όταν χρησιμοποιείται περισσότερο υλικό από ό, τι θα χρειαζόταν για την προετοιμασία ενός κανονικού κονιάματος και τέλος, το ισχνό κονίαμα που γίνεται χρήση λιγότερου κονιάματος από ό,τι θα χρειαζόταν, αφήνοντας κενά στο γέμισμα σωματιδίων άμμου από την πάστα κονιάς.

Τέλος, κατάλληλο χαρακτηρίζεται το κονίαμα που πληροί κάποια κριτήρια. Να είναι, αρχικά, σταθερό, που σημαίνει ότι δεν πρέπει να επεκτείνεται ή να συστέλλεται πολύ, αποφεύγοντας το σχηματισμό ρωγμών. Πρέπει να έχει μεγάλη μηχανική αντοχή (συμπίεση και εφελκυσμό), ικανή να υποστηρίξει τυχόν πιέσεις που ασκούνται σε αυτό εκτός από το βάρος του κτιρίου. Θα πρέπει να είναι εύπλαστο και λειτουργικό. Η ρευστότητα, η ευελιξία και η ικανότητά του να διατηρεί την ομοιογένειά του μετά τη μετακίνηση είναι οι βασικές μεταβλητές που επηρεάζουν την εργασιμότητα. Ακόμη, όταν χρησιμοποιείται για σοβάτισμα, θα πρέπει να έχει αρκετή εσωτερική τριβή για να κολλήσει σε κάθετες επιφάνειες και να αποτρέψει τη διαφυγή του από τις ραφές του τοιχοποιίας.

### 2.3. Ρωμαϊκά Κονιάματα

Τα υδραυλικά κονιάματα χρησιμοποιήθηκαν ευρέως καθ' όλη τη ρωμαϊκή εποχή και θεωρούνται ως μία από τις σημαντικότερες ρωμαϊκές ανακαλύψεις. Οι Ρωμαίοι χρησιμοποιούσαν την άσβεστο και την ποζολάνη ως κύριο συστατικό των κονιαμάτων κατά το τέλος του 3ου αι. π.Χ., ενώ η παραγωγή της ασβέστου αποτέλεσε ένα σημαντικό τομέα της ρωμαϊκής οικονομίας. Παράλληλα, κατά τη ρωμαϊκή περίοδο ξεκίνησε και η συστηματική χρήση κεραμάλευρου και θραυστού κεραμικού στα κονιάματα, προκειμένου να βελτιωθούν τα υδραυλικά χαρακτηριστικά τους. Η χρήση της ποζολάνης ή γνωστή και ως ηφαιστειακή άμμος, οδήγησε στη δημιουργία του *opus caementicium*, ενός ιδιαίτερα ανθεκτικού κονιάματος, που του δίνει εξαιρετικές υδραυλικές ιδιότητες. Στην ουσία, η ποζολάνη είναι ηφαιστειακή τέφρα που έχει αναμιχθεί με αργιλοπυριτικές χημικές ουσίες. Αυτές οι ενώσεις αντιδρούν με το υδροξείδιο του ασβεστίου  $\text{Ca(OH)}_2$  όταν υπάρχει νερό.

Το κονίαμα μπορεί να πήξει και να στερεοποιηθεί υποβρύχια λόγω των ενυδατωμένων τσιμεντοειδών προϊόντων που δημιουργούνται από αυτές τις αντιδράσεις, τα

οποία περιλαμβάνουν ένυδρο πυριτικό ασβέστιο ( $\text{CaH}_2\text{SiO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) και ένυδρο πυριτικό αργιλικό ασβέστιο ( $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ).



Η πόλη Pozzuoli, η οποία βρίσκεται στην ιταλική ακτή κοντά στη Νάπολη, είναι η πηγή του όρου "ποζολάνα". Πλούσια στρώματα ηφαιστειακής τέφρας, χαρακτηριστικά αυτού του τμήματος της γεωλογίας της Ιταλίας, είναι αυτά που δίνουν στο ρωμαϊκό σκυρόδεμα την εξαιρετική αντοχή και μακροζωία του. Κατά τη ρωμαϊκή εποχή, χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά θρυμματισμένα κεραμικά και κεραμική σκόνη, κυρίως σε αδιάβροχες κατασκευές, μαζί με τη χρήση ποζολάνης. Τα χαρακτηριστικά του πρόσφατα αναπτυγμένου ρωμαϊκού σκυροδέματος (opus caementicium), το οποίο κατέστησε δυνατή την κατασκευή τοίχων με εξαιρετική δομική ικανότητα, χρησίμευσαν ως κίνητρο για την ανάπτυξη και την ακμή της ρωμαϊκής κατασκευής.

Μια σημαντική επανάσταση στον αρχιτεκτονικό σχεδιασμό προέκυψε από τις ιδιότητες και την αξία του νέου σκυροδέματος, ιδιαίτερα στο σχεδιασμό θολωτών κτιρίων, κυκλικών επιφανειών και γραμμών και στη γενική διάταξη των εσωτερικών χώρων. Σε αντίθεση με τις μεθόδους κατασκευής που χρησιμοποιούσαν τετράγωνες πέτρες, το νέο ρωμαϊκό σκυρόδεμα ήταν εξαιρετικά αποδοτικό και δεν απαιτούσε πολλές ώρες εργασίας ή εξειδικευμένη τεχνογνωσία. Ως αποτέλεσμα, το νέο συγκεκριμένο υλικό ήταν τέλειο για την προώθηση του πολιτικού στόχου του «οικουμενισμού», της εξέχουσας ρωμαϊκής φιλοσοφίας. Αυτή η νέα αρχιτεκτονική γλώσσα επεκτάθηκε σε όλη την αυτοκρατορία, λόγω της νέας μεθόδου και των σχημάτων που ήταν εύκολα μεταβιβάσιμα.



## 2.4. Μελέτη του κονιάματος

Δεδομένου ότι επηρεάζει την επιλογή των υλικών και των μεθόδων που θα χρησιμοποιηθούν καθ' όλη τη διαδικασία αποκατάστασης, η γνώση των χημικών και φυσικών χαρακτηριστικών του κονιάματος είναι στην πραγματικότητα απαραίτητη για τη διατήρηση και την αποκατάσταση ιστορικών κτιρίων και μπορεί, ακόμη, να βοηθήσει στην κατανόηση της τεχνολογικής εξέλιξης των δομικών υλικών. Αυτό συνεπάγεται και τη βελτίωση των κατασκευών όπου με τη βελτίωση των μέσων, υλικών και τεχνικών κατασκευής, η ολοκληρωμένη και πολύπλευρη γνώση των χαρακτηριστικών του κονιάματος μπορεί να οδηγήσει σε κατασκευές καλύτερης ποιότητας και μεγαλύτερης διάρκειας.

Βασικό συστατικό της παραδοσιακής κατασκευής και συντήρησης κτιρίων είναι το κονίαμα. Οι ειδικοί μπορούν να επιλέξουν τα κατάλληλα υλικά που συμβάλλουν στη διατήρηση της αισθητικής αξίας και της αρχιτεκτονικής ακεραιότητας του κτιρίου έχοντας πλήρη κατανόηση των χημικών ιδιοτήτων του κονιάματος. Επιπλέον, η επιλογή μεθόδων εργασίας που θα θωρακίσουν το κτίριο από την υγρασία, τη διάβρωση και άλλες φυσικές καταπονήσεις απαιτεί την κατανόηση των φυσικών χαρακτηριστικών του κονιάματος, όπως η ανθεκτικότητά του σε καταπονήσεις και καιρικές συνθήκες. Με αυτό τον τρόπο μπορούμε να κατανοήσουμε την εξέλιξη των δομικών υλικών και των μεθόδων κατασκευής εξετάζοντας τα διάφορα είδη κονιαμάτων που χρησιμοποιούνται σε διαφορετικές εποχές και τοποθεσίες.

Επιπλέον, με την κατανόηση των χημικών χαρακτηριστικών του κονιάματος, μπορούν να αναπτυχθούν κατάλληλα υλικά και τεχνικές για την αποκατάσταση φθορών που δημιουργούνται με το πέρασμα των χρόνων, τυχόν άλλων ελαττωμάτων, καθώς και την αποτροπή υγρασίας και διάβρωσης, κάτι που είναι αναπόφευκτο. Με την κατάλληλη μελέτη, αυτό θα μπορούσε να επιτευχθεί με τη δημιουργία εξειδικευμένου πρωτοκόλλου καθαρισμού και συντήρησης, ακόμα και την εφαρμογή προστατευτικών επιστρώσεων ή τη χρήση κατάλληλων προσθέτων, για την καλύτερη δυνατή ενίσχυση και συντήρηση.

Τελευταίο αλλά εξίσου σημαντικό, η κατανόηση του κονιάματος μας επιτρέπει να αντιληφθούμε τις εξελίξεις στη μηχανική και χημική τεχνολογία. Εξετάζοντας τα χημικά χαρακτηριστικά των κονιαμάτων και αντιπαραβάλλοντάς τα με τα σύγχρονα υλικά, μπορούμε να κατανοήσουμε τις εξελίξεις στην επιστήμη και τη χημεία των υλικών, καθώς και τη δημιουργία νέων υλικών με πιο αναβαθμισμένες και καλύτερες ιδιότητες. Άλλωστε,

η γνώση των φυσικών χαρακτηριστικών του κονιάματος βοηθά στην επιλογή των σωστών εργαλείων και μεθόδου παρασκευής του, για την αποτελεσματικότερη εφαρμογή του, ώστε να εξασφαλισθεί η αντοχή του κτιρίου στο χρόνο.

Συμπερασματικά, η γνώση και η αξιοποίηση των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών του κονιάματος είναι απαραίτητη για τη διατήρηση ιστορικών κτιρίων για τις μελλοντικές γενιές, μέσω της συντήρησης και της αποκατάστασης, τόσο για τη διατήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς, όσο και για την ανάπτυξη της τεχνολογίας των σύγχρονων κτιρίων.

## **2.5. Βήματα μελέτης κονιάματος**

Πρώτο βήμα είναι η επιλογή του τύπου κονιάματος που θα εξεταστεί. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί λαμβάνοντας υπόψη τα συστατικά του κονιάματος, καθώς οι πρώτες ύλες παίζουν καθοριστικό ρόλο για την παραγωγή του, συμπεριλαμβανομένου του νερού, των αδρανών, του τσιμέντου και του ασβέστη, αλλά και τη διαδικασία παρασκευής ή εξετάζοντας την εν λόγω περιοχή ή χώρα από όπου προέρχεται.

Το επόμενο βήμα είναι η συγκέντρωση λεπτομερειών και πληροφοριών σχετικά με το κονιάμα που έχει επιλεγεί. Μια διαδικασία όπου σύμμαχοι σε αυτήν είναι οι τεχνικές προδιαγραφές, οι εργαστηριακές δοκιμές υλικών, τα κατάλληλα βιβλία και σχετικά ερευνητικά άρθρα με τη σωστή πληροφόρηση.

Έπειτα, ακολουθεί η ανάλυση των ιδιοτήτων και των χαρακτηριστικών του κονιάματος. Οι ιδιότητες αυτές είναι η μέτρηση του πάχους, της αντοχής διάτρησης, της αντοχής σε εφέλκυσμό και της αντοχής σε θλίψη.

Στη συνέχεια, γίνονται τα πειράματα, όπου με πειραματικές μεθόδους οι επιστήμονες αναλύουν ακόμα περισσότερα χαρακτηριστικά του κονιάματος, όπως η αντοχή του σε κρούση, διάβρωση και υψηλές θερμοκρασίες και έτσι επαληθεύεται η αποτελεσματικότητα της σύνθεσης του κονιάματος.

Εξετάζονται, τέλος, τα ευρήματα της μελέτης, οι πληροφορίες και η ανάλυση με αριθμούς και ποσοστά. Αυτό θα μπορούσε να περιλαμβάνει την παρακολούθηση της απόδοσης του κονιάματος υπό συγκεκριμένες συνθήκες και πρακτικές, ειδικά σε σχέση με άλλους επιστήμονες, τον υπολογισμό των μέσων τιμών ή τη σύγκρισή του με άλλα κονιάματα.

Ανάλογα, τέλος, με το στόχο και την έκταση της μελέτης, οι προαναφερθείσες τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο σε πραγματικούς τομείς εφαρμογής για την αξιολόγηση της απόδοσης του κονιάματος υπό ρεαλιστικές συνθήκες λειτουργίας όσο και σε εργαστηριακές ρυθμίσεις για πιο ελεγχόμενα πειραματικά αποτελέσματα.

## **2.6. Επίδραση και επιρροή από άλλες συνθήκες**

Η απόδοση του κονιάματος μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά από την περιοχή στην οποία εφαρμόζεται. Μερικά από τα συνηθέστερα παραδείγματα εξωτερικών παραγόντων που μπορούν να επηρεάσουν την ταχύτητα στεγνώματος (υδάτωσης) του υλικού είναι η θερμοκρασία, η υγρασία και οι απροφύλακτες επιφάνειες.

Το κλίμα έχει ισχυρή επίδραση στο κονίαμα. Αρχικά, η θερμοκρασία το μεταβάλλει άμεσα, καθώς ο ρυθμός ταχύτητας με τον οποίο το ένυδρο κονίαμα μπορεί να επηρεαστεί από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος διαφοροποιείται. Η ενυδάτωση μπορεί να προχωρήσει πιο γρήγορα σε ζεστό καιρό και πιο αργά σε κρύο καιρό. Επιπρόσθετα, η υγρασία, αφού η ενυδάτωση μπορεί να επιβραδυνθεί σε ρυθμίσεις υψηλής υγρασίας και μπορεί να επιταχυνθεί σε ξηρές ρυθμίσεις, αντίστοιχα. Η μελλοντική αντοχή και ανθεκτικότητα του κονιάματος μπορεί να επηρεαστεί, επίσης, από την κλιματική αλλαγή. Η μακροζωία των έργων που βασίζονται σε κονιάματα μπορεί να επηρεαστεί από την αύξηση της στάθμης της θάλασσας, τις δυσμενείς καιρικές συνθήκες και την αύξηση της θερμοκρασίας.

Ο χρόνος είναι εξίσου σημαντικός, καθώς επιτρέπει στο κονίαμα να στερεοποιηθεί και να φτάσει στην απόλυτη και τελική αντοχή του. Ενυδάτωση είναι ο όρος για αυτή τη διαδικασία, η οποία μπορεί να διαρκέσει από μερικές ώρες έως πολλές ημέρες.

Τέλος, το pH, η μονάδα μέτρησης της οξύτητας και της αλκαλικότητας, μπορεί να έχει σημαντικές επιδράσεις όταν πρόκειται για κονίαμα, καθώς επηρεάζει την ανθεκτικότητα και την αντοχή των κατασκευών. Οι μεταλλικές ενισχύσεις μπορούν να προστατευθούν από τη διάβρωση διατηρώντας το σε κατάλληλο επίπεδο. Μπορεί, επίσης, να επηρεάσει τον τρόπο με τον οποίο το κονίαμα αλληλεπιδρά με άλλα υλικά όπως τούβλα, πλακάκια ή χρώματα, καθώς και τον τρόπο με τον οποίο τα συστατικά του κονιάματος διαλύονται και ενυδατώνονται για να καθορίσουν την τελική αντοχή του κονιάματος. Ως αποτέλεσμα, κατά την προετοιμασία και την εφαρμογή κονιάματος, η μέτρηση και ο έλεγχος του pH είναι απαραίτητα.

## 2.7. Διάβρωση κονιαμάτων

### 2.7.1 Γενικά

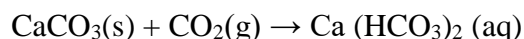
Τα ιστορικά κονιάματα όταν εκτίθενται τόσο σε εσωτερικούς όσο και σε εξωτερικούς παράγοντες παρουσιάζουν συμπτώματα φθοράς. Εκτός από τις αλλαγές στην ορυκτολογική και χημική του σύνθεση, η «αποσάθρωση» αναφέρεται στην αργή απώλεια των μηχανικών, φυσικοχημικών και χημικών ιδιοτήτων ενός υλικού. Η αποσάθρωση μπορεί να έχει ενδογενείς (που προέρχονται από το εσωτερικό του υλικού) ή εξωγενείς (που προέρχονται από το εξωτερικό του υλικού) επιπτώσεις.

Οι περιβαλλοντικοί παράγοντες που προκαλούν αντιδράσεις διάβρωσης σε ιστορικά κονιάματα περιλαμβάνουν γενικά κλιματικά χαρακτηριστικά όπως το μικροκλίμα, την ατμόσφαιρα (ρύποι, επίδραση της θάλασσας), το νερό (βροχή, αυξανόμενη υγρασία, συμπύκνωση, διαλύματα αλατιού) και βιολογικούς παράγοντες όπως η μικροχλωρίδα, τα φυτά και τα πουλιά. Εκτός από τους περιβαλλοντικούς παράγοντες, οι μηχανικές καταπονήσεις (όπως οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας, η διαστολή των μεταλλικών συνδέσεων, ο παγετός, η κρυστάλλωση αλάτων και οι σεισμικές δονήσεις) και οι συνθήκες χρήσης (όπως ο πολεοδομικός σχεδιασμός, οι κυκλοφοριακοί κανονισμοί, οι πολεοδομικοί κανονισμοί και το δομικό περιβάλλον) μπορούν επίσης να συνδεθούν με την υποβάθμιση των κονιαμάτων. Σύμφωνα με τους Θεουλάκη και Μοροπούλου (1997) και Μοροπούλου κ. ά. (2000), η συνάρτηση φθοράς είναι η σχέση:

$m=f(i, e)$  όπου  $m$  : ιδιοτιμή που χαρακτηρίζει κάθε υλικό σε κάθε κατάσταση φθοράς σε διάφορα περιβάλλοντα  $i$ : ενδογενείς παράγοντες υλικού και  $e$ : εξωγενείς παράμετροι υλικού

## 2.7.2 Χημικές αντιδράσεις διάβρωσης

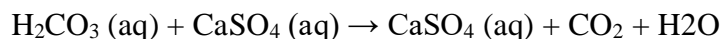
Όξινη διάβρωση:



Όταν το ανθρακικό ασβέστιο και το διοξείδιο του άνθρακα αναμειγνύονται σε βροχοπτώσεις, δημιουργείται το διαλυτό όξινο ανθρακικό ασβέστιο. Όταν το νερό εξατμίζεται, παράγεται κρυσταλλωμένο  $\text{CaCO}_3$ .



Το ανθρακικό οξύ και το θειικό ασβέστιο παράγονται όταν το ανθρακικό ασβέστιο συνδυάζεται με διοξείδιο του θείου και οξυγόνο.



Ο σχηματισμός γύψου σε ασβεστόλιθο, που συμβαίνει μετά από επαφή με το νερό, έχει απογυμνώσει την επιφάνεια του μνημείου από τις αρχικές της ιδιότητες. Αυτό είναι το αποτέλεσμα των διαδικασιών αποσάθρωσης, οι οποίες συχνά οδηγούν στη δημιουργία κρούστας στην επιφάνεια του μνημείου. Αυτές οι κρούστες, οι οποίες είναι το τελικό προϊόν των διαδικασιών οξειδωσης, μπορεί να έχουν κίτρινη απόχρωση. Επιπλέον, χαλαρές αποθέσεις από δευτερογενή ανακρυσταλλωμένο ασβεστίτη βρίσκονται συνήθως και αναφέρονται ως μαύρες κρούστες.

## 2.8. Στάδια δημιουργίας κονιάματος

Όταν σχηματίζεται για πρώτη φορά κονίαμα, είναι εύπλαστο και μπορεί να υποστεί επεξεργασία χωρίς παραμόρφωση. Σε αυτό το σημείο, το μείγμα είναι ομοιόμορφο και έχει καλύψει κάθε κόκκο άμμου. Για να επιτευχθεί η βέλτιστη πυκνότητα, το κονίαμα πρέπει να εισχωρεί ομοιόμορφα σε όλα στα κενά που μένουν από τους κόκκους ως πιο στερεό σώμα. Η πάστα τσιμέντου με την πάροδο του χρόνου αρχίζει να στερεοποιείται και έτσι προκαλείται η σκλήρυνση του κονιάματος, μετατρέποντάς το τελικά σε ένα ατόφιο, πυκνό σώμα. Δεδομένου ότι η άμμος δεν συμβάλλει χημικά στη διαδικασία στερεοποίησης, αναφέρεται ως αδρανές υλικό.

Η επίτευξη του ελάχιστου όγκου κενών μέσω της κατανομής μεγέθους σωματιδίων της άμμου, γνωστή ως κοκκομετρική διαβάθμιση, η χρήση της απαραίτητης ποσότητας τσιμέντου για την πλήρωση των κενών και η διαχείριση της κατανομής του νερού είναι

μερικές θεμελιώδεις κατευθυντήριες γραμμές που πρέπει να ακολουθούνται κατά την παρασκευή κονιάματος, ώστε να επιτυγχάνεται το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα.

Η επαφή με το νερό δίνει το υλικό την μορφή μιας κολλώδους πλαστικής πάστας, η οποία γίνεται ισχυρότερη, παχύτερη και σκληρότερη αφού αναμιχθεί με νερό. Λόγω αυτής της πλαστικότητας, σχηματίζεται μια πλαστική μάζα στην οποία διατηρούνται αμοιβαία τόσο μεγάλα όσο και μικρά σωματίδια ύλης. Αυτά τα θραύσματα, γνωστά για τις συγκολλητικές τους ιδιότητες, συνδυάζονται για να παράγουν κονίαμα, ένα στερεό αδρανές υλικό με χαρακτηριστικά και συμπεριφορά που συχνά είναι εντελώς διαφορετικά από τα αρχικά συστατικά, μετά από ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα που ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο του κονιάματος.

## **2.9. Η διαδικασία πήξης του κονιάματος**

Πήξη είναι η διαδικασία όπου οι φυσικές και χημικές αλλαγές προκαλούν την απώλεια των συνεκτικών και εύκαμπτων ιδιοτήτων του πολτού. Η μάζα είναι αδύναμη σε αυτό το στάδιο και οποιαδήποτε αλλαγή στη μορφή της χαλάει τη συνοχή. Ο όρος «αρχική πήξη» περιγράφει την κατάσταση του πολτού όταν η προσπάθεια αλλαγής του σχήματος του θα προκαλούσε απώλεια της συνοχής των μορίων του συνδετικού υλικού.

Όταν ο υδαρής πολτός φθάσει στη μηχανική αντοχή που καθορίζεται από τους κανόνες για κάθε τύπο κονιάματος, λέγεται ότι έχει υποστεί τελική πήξη. Για παράδειγμα, ο γύψος μπορεί να πήξει μέσα σε λίγα λεπτά, αλλά το τσιμέντο μπορεί να διαρκέσει πολλές ώρες. Ακόμη και μετά τον τυπικό τελικό χρόνο πήξης, η αντοχή του κονιάματος συνεχίζει να αυξάνεται. Αναφερόμαστε σε αυτή τη διαδικασία ως σκλήρυνση. Ως αποτέλεσμα, η πήξη συμβαίνει πριν από τη σκλήρυνση με χρονολογική σειρά τόσο για σκυρόδεμα όσο και για κονίαμα, και αυτό οφείλεται σε φυσικοχημικά, χημικά και φυσικά φαινόμενα.

Επιπλέον, η μηχανική αντοχή περιγράφει την αντίσταση του στερεού υλικού στα φορτία, με την τάση να οδηγεί σε παραμόρφωση ή μερικό διαχωρισμό. Τα μόρια της ουσίας είναι συνεκτικά, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα αυτή την αντίσταση. Ως αποτέλεσμα, προκύπτουν εσωτερικές δυνάμεις ή αλλιώς τάσεις, που αντιστέκονται στην ικανότητα του υλικού να αλλάζει σε όγκο και σχήμα. Η θραύση του υλικού είναι αυτό που θέλουμε να αποτρέψουμε, επειδή μετά από ένα ορισμένο όριο φόρτισης, διακυβεύεται η συνοχή των μορίων.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ**

### **3. 1. Σχεδιασμός Πειραματικής διαδικασίας – Σκοπός**

Η εξέταση των ιστορικών δομικών κονιαμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του Ρωμαϊκού Υδραγωγείου της Πάτρας είναι ο στόχος αυτής της διπλωματικής διατριβής. Σκοπός της μελέτης είναι να προσδιοριστούν τα κύρια χαρακτηριστικά των γνήσιων υλικών και να υπάρξει μεταγενέστερα η δυνατότητα να προταθούν κατάλληλα επισκευαστικά κονιάματα για χρήση σε ένα προβλέψιμο πρόγραμμα συντήρησης και αποκατάστασης. Η πειραματική διαδικασία χωρίστηκε στις ακόλουθες φάσεις, καθεμία με ξεχωριστούς στόχους, προκειμένου να επιτευχθεί αυτός ο στόχος:

- Διερεύνηση του μνημείου, θέση ενδιαφέροντος, δειγματοληψία και μακροσκοπική εξέταση μορφολογικής περιγραφής δείγματος.
- Προετοιμασία δείγματος, τεχνική αξιολόγηση και χαρακτηρισμός.
- Επεξεργασία, ερμηνεία και εξαγωγή συμπερασμάτων από τα δεδομένα.

### **3. 2. Δειγματοληψία – Μακροσκοπικές Παρατηρήσεις**

#### **3.2.1. Γενικά**

Η διαδικασία επιλογής του δείγματος πραγματοποιήθηκε με βάση κάποιων κριτηρίων. Αρχικά την ομοιογένεια, καθώς τα δείγματα δεν πρέπει να παρουσιάζουν εμφανώς χωριστά στρώματα, να είναι ομοιογενή και να βρίσκονται σε αποδεκτή κατάσταση διατήρησης. Ως στρώμα θεμελίωσης, το πρώτο στρώμα διευκολύνει τη δημιουργία μιας επίπεδης επιφάνειας και συνήθως έχει περισσότερα πρόσθετα και σωματίδια σε αυτό.

Έπειτα, για να δημιουργηθεί μια λεία επιφάνεια, χρησιμοποιούνται συχνά λεπτόκοκκα υλικά στα στάδια φινιρίσματος. Αυτά τα στρώματα μπορούν επομένως να ποικίλουν σε ηλικία και περιεχόμενο, ενώ στην περίπτωση μας παρατηρούνται αρκετά τραχιές επιφάνειες.

Επιπρόσθετα, για να καταστεί δυνατή η χρήση διαφορετικών αναλυτικών διαδικασιών, το μέγεθος του δείγματος πρέπει να είναι τουλάχιστον δέκα (10) γραμμαρίων. Η ποσότητα του δείγματος που απαιτείται σε κάθε περίπτωση πρέπει να είναι επαρκής ώστε να επιτρέπει τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του και την εξαγωγή αντιπροσωπευτικών ευρημάτων. Από την άλλη όμως, η λήψη μεγαλύτερων δειγμάτων θα έθετε σε κίνδυνο την αρχιτεκτονική ακεραιότητα του μνημείου, γεγονός που το καθιστά ανήθικο.

Τέλος, η δειγματοληψία πρέπει να γίνεται κατά τρόπο που να διασφαλίζει ότι το δείγμα που συλλέγεται αντικατοπτρίζει σωστά τα χαρακτηριστικά ολόκληρης της ποσότητας υλικού. Αν και τα συγκεκριμένα δείγματα επιλέχθηκαν από διαφορετικά υψόμετρα από ένα κομμάτι από το σύνολο των επιμέρους τμημάτων που αποτελούσαν το Υδραγωγείο, δεν είναι αντιπροσωπευτικά της πλήρους περιοχής ή όλων των φάσεων κατασκευής. Το πρώτο δείγμα ελήφθη από ύψος δέκα (10) εκατοστών, το δεύτερο από ύψος ενός (1) μέτρου και το τρίτο από ύψος ένα κόμμα πέντε (1,5) μέτρων από το έδαφος. Το διαφορετικό ύψος των δειγμάτων επιλέχθηκε για να διαπιστωθεί ενδεχόμενη επίδραση της αναδυόμενης υγρασίας.

Στο σχήμα 3.1. παρουσιάζονται σχηματικά τα σημεία δειγματοληψίας.



Σχήμα 3.1: Θέση των σημείων δειγματοληψίας.



### 3.2.2. Παρατηρήσεις

Οι παρατηρήσεις που πρέπει να γίνουν κατά τη δειγματοληψία αφορούν μια σειρά από ιδιότητες όπως, το χρώμα που εμφάνιζαν τα αδρανή και συνδετικά υλικά, το είδος των αδρανών υλικών, δηλαδή αν είναι φυσικά ή τεχνητά, τις διαστάσεις των κόκκων τους, τη μικροδομή και υφή της επιφάνειας του κονιάματος, την ενότητα των μορίων της, η κατάσταση διατήρησης και ακόμη, το σκοπός του σε μια κατασκευή.

Προκειμένου να ληφθούν αντιπροσωπευτικά δείγματα, η δειγματοληψία πρέπει να πραγματοποιείται σε μη φθαρτά και αλλοιωμένα σημεία. Αυτό θα βοηθήσει στην καλύτερη κατανόηση των χαρακτηριστικών του συγκεκριμένου κονιάματος και θα αποτρέψει την παραμόρφωση των ευρημάτων.

Οι φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες των κονιαμάτων μεταβάλλονται από εξωγενείς παράγοντες (προϊόντα αποσύνθεσης) και τις δραστηριότητές τους, γεγονός που καθιστά δυσκολότερη την ανάλυση και τον προσδιορισμό της αντιπροσωπευτικότητάς τους. Άλλωστε, εξαρτάται και η εποχή που συλλέγεται το δείγμα ή ακόμα και η μέρα, καθώς υπάρχουν διακυμάνσεις στις καιρικές συνθήκες, ακόμη και στα επίπεδα υγρασίας.

### 3.3. Εφαρμογή και τεκμηρίωση δειγματοληψίας

Για την απόσπαση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν ένα μαχαίρι και μικρά δοχεία αποθήκευσης. Οι θέσεις σημειώθηκαν στην ως άνω εικόνα, φωτογραφήθηκαν και αριθμήθηκαν. Τα στοιχεία παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1. Η αρίθμηση έγινε ξεκινώντας από το χαμηλότερο σημείο προς το υψηλότερο. Οι κωδικοί αφορούν στην προέλευση και στην απεικόνιση.

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΘΕΣΗ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ
1	Δέκα (10) εκατοστά	Έγινε δειγματοληψία από το πιο σαθρό κομμάτι όπου η αφαίρεση δείγματος ήταν ευκολότερη. Κοντά στο σημείο παρατηρούνται βιολογικές επικαθίσεις.

2	Ένα (1) μέτρο	Συμπαγές υλικό ανάμεσα σε κεραμικά τούβλα, με επιφανειακή κρούστα λευκής απόχρωσης.
3	Ένα μέτρο και 50 εκατοστά (1,50 μ.)	Το υλικό σε αυτό το σημείο έχει υποστεί με το πέρασμα του χρόνου κάποια σκλήρυνση. Επίσης, έχει επικαλυφθεί με λευκή σκόνη, η οποία είναι πλέον πολύ συμπαγής.

Πίνακας 3.1: Στοιχεία δειγματοληψίας

Έπειτα, ακολούθησε εργαστηριακή εξέταση στο εργαστήριο Χημείας του Ελληνικού Ανοικτού Πανεπιστημίου. Με αποτέλεσμα, η μορφολογία, η χημική σύνθεση, η κρυσταλλική δομή, η υφή, το επιφανειακό φορτίο και η οξύτητα των ερευνητικών δειγμάτων να αποκαλυφθούν από τις εργαστηριακές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυσή τους.

Συμπερασματικά, είναι υψίστης σημασίας η διεξοδική τεκμηρίωση των παρατηρήσεων, δεδομένου ότι είναι ζωτικής σημασίας για τη διαδικασία απόκτησης αντιπροσωπευτικών δειγμάτων και τελικά, για την ερμηνεία των ευρημάτων.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup> : ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ**

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν διάφορες μέθοδοι ανάλυσης για την αξιολόγηση των κονιαμάτων που πάρθηκαν από τμήμα του Ρωμαϊκού Υδραγωγείου της Πάτρας. Σε αυτό το κεφάλαιο, εξετάζονται εκτενώς αυτές οι μέθοδοι.

Εξετάστηκε, ειδικότερα, η δομή του δείγματος όπως υποδεικνύεται από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (XRD), που ορίζεται ως η πετρογραφική μελέτη των ορυκτών φάσεων. Η φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR), που είναι η μέθοδος με την οποία γίνεται η ταυτοποίηση ενώσεων του κονιάματος, των προϊόντων της φθοράς και των οργανικών προσθέτων. Στη συνέχεια, η ειδική επιφάνεια BET (συνολική επιφάνεια) και η ειδική επιφάνεια BJH υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας προσρόφηση-εκρόφηση αζώτου για να εξακριβωθεί η υφή των δειγμάτων (ειδική επιφάνεια, κατανομή μεγέθους πόρων, ειδική κατανομή επιφάνειας σε διάφορα μεγέθη πόρων κ.λπ.). Χρησιμοποιώντας μικροηλεκτροφόρηση, προσδιορίστηκε το επιφανειακό φορτίο και η οξύτητα των δειγμάτων προκειμένου να υπολογιστεί το pH ισορροπίας και το δυναμικό ζήτη. Τέλος, τα αποτελέσματα των αναλύσεων που περιγράφηκαν προηγουμένως, επαληθεύτηκαν χρησιμοποιώντας τη θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (TGA), η μέθοδος που δίνει τη ποιοτική και ποσοτική ανάλυση, την αερική ή υδραυλική φύση του κονιάματος, τη φύση των αδρανών, της κονίας και τον προσδιορισμό των προσθέτων.

### **4.1 Η μέθοδος περίθλασης ακτίνων- X (XRD)**

#### **4.1.1. Γενικά**

Η μέθοδος περίθλασης ακτίνων X αφορά την ορυκτολογική και χημική ανάλυση των αδρανών και της συνδετικής κονίας των κονιαμάτων, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD) και είναι βασική τεχνική για την ανίχνευση κρυσταλλικών ενώσεων.

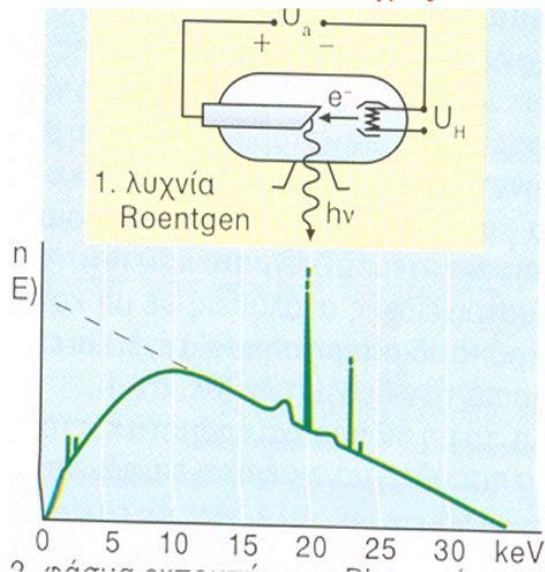
Η ανακάλυψη έγινε από τον Wilhelm Roentgen στο Πανεπιστήμιο του Würzburg, στη Γερμανία. Για την ακρίβεια, έκανε την παρατήρηση πως όταν πλησίαζε στο σωλήνα μία φθορίζουσα ουσία, τότε αυτή ακτινοβόλούσε φως, ενώ, όταν πλησίαζε ένα φωτογραφικό φιλμ, τότε αυτό μαύριζε. Ο Roentgen προσδιόρισε την πηγή των ακτίνων, κοιτάζοντας τις σκιές που έριχναν οι ακτίνες στα τοιχώματα του σωλήνα εκκένωσης. Έτσι, πρότεινε ότι αυτά τα γεγονότα

προκλήθηκαν από μια ολοκαίνουργια, άγνωστη και αινιγματική κατηγορία ακτίνων που ονόμασε ακτίνες X. Ο Roentgen χρησιμοποίησε το γράμμα X για να υποδηλώσει την τότε άγνωστη φύση των ακτίνων. Εφαρμόζεται κυρίως σε διαγράμματα ακτίνων-X από δείγματα σκόνης (πολυκρυσταλλικό δείγμα) τόσο για την πιστοποίηση σχηματισμού μιας ένωσης όσο και για τον έλεγχο της καθαρότητας. Κάθε κρυσταλλικό στερεό έχει το δικό του χαρακτηριστικό τύπο περιθλασιογράμματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν “δακτυλικό αποτύπωμα” για την αναγνώρισή του. Το 1901, έλαβε το πρώτο βραβείο Νόμπελ Φυσικής για αυτή τη σημαντική ανακάλυψη.

#### **4.1.2. Συσκευή παραγωγής ακτίνων-X**

Η συσκευή που χρησιμοποίησε ο Roentgen αποτελείται από έναν γυάλινο σωλήνα με την άνοδο και την κάθοδο, δύο εγκατεστημένα ηλεκτρόδια. Ηλεκτρόνια απελευθερώνονται από τη θερμαινόμενη κάθοδο. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που απελευθερώνονται ανά μονάδα χρόνου αυξάνεται με τη θερμοκρασία της καθόδου. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται όταν παρέχεται υψηλή τάση μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Πολύ μικρή πίεση (περίπου  $10^{-7}$  atm) υπάρχει στο σωλήνα για να μειωθεί η πιθανότητα συγκρούσεων μορίων ηλεκτρονίου-αερίου. Τα ηλεκτρόνια χτυπούν στην άνοδο με υψηλή ταχύτητα και οι ακτίνες X απελευθερώνονται από αυτήν. Το υλικό ανόδου είναι ένα πυρίμαχο μέταλλο που ψύχεται συνεχώς για να αποφευχθεί η τήξη, επειδή συσσωρεύεται πολύ υψηλή θερμοκρασία εκεί. Συνεπώς, όταν ηλεκτρόνια μεγάλης ταχύτητας, που έχουν επιταχυνθεί από υψηλή τάση, προσπίπτουν σε μεταλλικό αντικείμενο, παράγονται οι ακτίνες X. Το 1914, έγιναν οι πρώτες πραγματικές προσπάθειες για την παραγωγή εξοπλισμού ακτίνων X για την αγορά, χρησιμοποιώντας σωλήνες Coolidge.

## Πηγές ακτίνων X



### Σωλήνας Coolidge

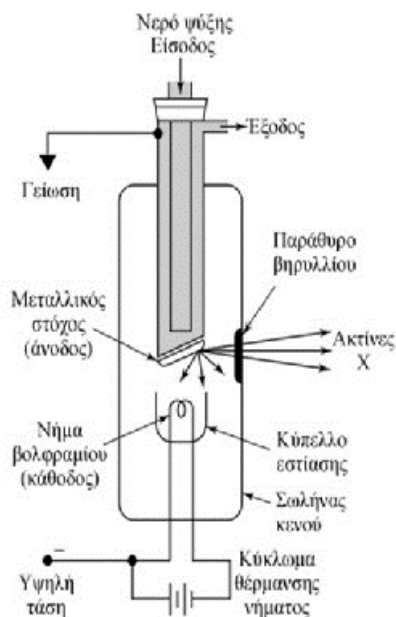
- Στόχος: W, Cr, Cu, Mo, Rh, Ag, Fe, Co



Σχήμα 4.1.1: Σωλήνας παραγωγής ακτίνων, Coolidge.

(ανάκτηση από <https://slideplayer.gr/slide/2392755/> )

Δεδομένου ότι η ύλη απορροφά εκτενώς τις ακτίνες X, τα παράθυρα πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε να επιτρέπουν στην ακτινοβολία να εξέρχεται από την εγκατάσταση παραγωγής με τη μικρότερη δυνατή απορρόφηση, γεγονός που θα ελαχιστοποιήσει την απώλεια ισχύος. Να αναφερθεί πως το βηρύλλιο είναι μια ουσία που χρησιμοποιείται συχνότερα στις τυπικές διατάξεις ως παράθυρο εξόδου ακτίνων X.



Σχήμα 4.1.2: Σωλήνας παραγωγής ακτίνων X.

(Ανακτήθηκε από <https://chimikoergastirio.blogspot.com/2011/03/xrd.html>)

Οι ακτίνες X χρησιμοποιούνται συχνότερα επειδή έχουν πολλές ιδιότητες που άλλες μορφές ακτίνων φωτός δεν έχουν. Πρώτα από όλα, ο αξιοσημείωτος ρυθμός διείσδυσής τους μπορεί να εξηγηθεί από το απίστευτα μικρό μήκος κύματός τους. Η πυκνότητα και το μήκος κύματος ενός αντικειμένου θα καθορίσουν πόσο μια ακτίνα X μπορεί να διεισδύσει σε ένα υλικό σώμα. Επιπλέον, οι ακτίνες X ιονίζουν τα υλικά μέσω των οποίων κινούνται, πράγμα που σημαίνει ότι έχουν βιολογικές επιπτώσεις στους ζωντανούς ιστούς. Οπότε, μια σειρά υλικών μπορεί να παρουσιάσει φθορισμό όταν εκτίθεται σε ακτίνες X.

Αξιοσημείωτο, τέλος, είναι πως με τα σύγχρονα όργανα, η εύρεση των διαστάσεων και της συμμετρίας της μοναδιαίας κυψελίδας μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μερικά λεπτά, ενώ η δομή μπορεί να προσδιοριστεί σε διάστημα λίγων ωρών. Τα σύγχρονα εμπορικά όργανα διαθέτουν εύχρηστα και απλοποιημένα στη χρήση λογισμικά και αυτοματοποιημένες διαδικασίες που επιτρέπουν τη γρήγορη και εύκολη διεξαγωγή αναλύσεων ρουτίνας από χρήστες με σχετικά μικρή εκπαίδευση την κρυσταλλογραφία ακτίνων-X. Η υψηλή απόδοση και το χαμηλό κόστος λειτουργίας των σύγχρονων περιθλασιόμετρων και η ευκολία χρήσης τους, τα καθιστούν πλέον κατάλληλα για χρήση ως αναλυτικά εργαλεία ρουτίνας.

### 4.1.3 Περίθλαση ακτίνων-X

Όταν η ακτινοβολία χτυπά ένα φράγμα κατασκευασμένο από παράλληλες σχισμές με το ίδιο πλάτος ( $d$ ), διαθλάται. Αυτό συμβαίνει μόνο όταν το μήκος κύματος ( $\lambda$ ) είναι μεγαλύτερο από το  $d$ . Δεδομένου ότι τα μήκη κύματος των ακτίνων X κυμαίνονται συνήθως από 0,1 έως 10 Å (Ανγκστρομ), η υπάρχουσα τεχνολογία δεν μπορεί να παρέχει μηχανικό φράγμα για περίθλαση, καθώς το πλάτος σχισμής  $d$  μπορεί να φτάσει έως και 1000 Å.

Δεδομένου ότι η διάταξη των ατόμων σε έναν κρύσταλλο μπορεί να θεωρηθεί ως μια ακολουθία παράλληλων επιπέδων πλέγματος που χωρίζονται από πανομοιότυπα μήκη της τάξης του 1 Å, ο von Laue υποστήριξε τη χρήση φυσικών κρυστάλλων ως φραγμών περίθλασης το 1912. Ο κρύσταλλος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πλέγμα περίθλασης υπολογίζοντας το μήκος κύματος ( $\lambda$ ) από την απόσταση ( $d$ ).

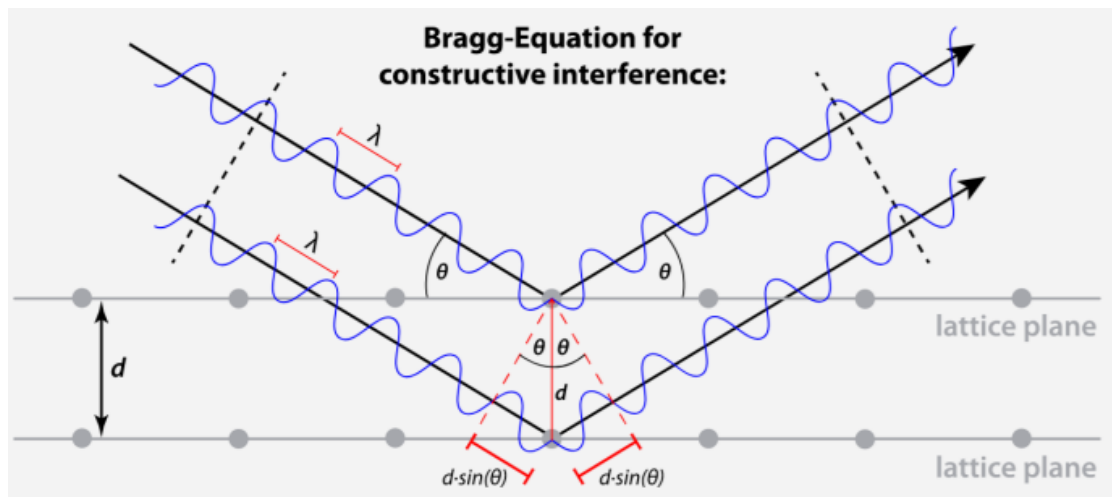
Η απαραίτητη ανάγκη περίθλασης μεταξύ ενός συνόλου επιπέδων πλέγματος με χαρακτηριστική απόσταση  $d$  εκφράζεται στην εξίσωση του Bragg. Με άλλα λόγια, υπάρχει μια ανάκλαση Bragg ή μια περίθλαση ακτίνας που αντιστοιχεί σε κάθε οικογένεια επιπέδων πλέγματος (το καθένα έχει ξεχωριστή απόσταση  $d$  μεταξύ γειτονικών επιπέδων). Ο νόμος του Bragg πρέπει να πληρείται για να αναγνωριστεί αυτή η ακτίνα.

Ο νόμος του Bragg είναι η μαθηματική έκφραση:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta \mu \theta ,$$

όπου  $n$  ακέραιος αριθμός που παίρνει τιμές 0,1,2,3,4 και υποδηλώνει τη σειρά ανάκλασης.

Η δέσμη θα εμφανιστεί και η θέση της θα καταγραφεί, υπό την προϋπόθεση ότι ο νόμος του Bragg ισχύει στη γωνία μεταξύ του ανιχνευτή και της προσπίπτουσας ακτινογραφίας. Επομένως, για να εντοπίσουμε και να καταγράψουμε πολλές αντανάκλασεις Bragg, περιστρέφουμε πειραματικά τον μοναδικό κρύσταλλο σε μέτρια βήματα (π.χ. μισή μοίρα). Είναι απαραίτητο να συγκεντρωθούν πολλές αντανάκλασεις Bragg για να λυθεί η κρυσταλλική δομή.



Σχήμα 4.1.3: Ανάκλαση ακτίνων X από παράλληλα επίπεδα.

(Ανακτήθηκε από <https://eclass.uowm.gr/modules/document/file.php/CHEMENG218/03>)

Στο σχήμα 4.1.3. δείχνει πώς οι ακτίνες X εκτρέπονται όταν χτυπούν κρυσταλλικά στερεά άτομα. Στην πραγματικότητα, οι ακτίνες X διαθλώνται επειδή οι κρύσταλλοι λειτουργούν ως σχάρες. Το  $d$  είναι η επιθυμητή ποσότητα στην περιθλασιμετρία ακτίνων X. Το  $\lambda$  είναι γνωστό και το  $2\theta$  είναι η μετρούμενη ποσότητα.

Επιπλέον, αναφέρεται το γεγονός ότι η περίθλαση είναι μια ελαστική αλληλεπίδραση, γνωστή και ως ελαστική σκέδαση, πράγμα που σημαίνει ότι η ενέργεια της εισερχόμενης ακτινοβολίας και η ενέργεια της διαθλασμένης ακτινοβολίας είναι ίσες. Η περιοδικότητα σε ατομικό επίπεδο προκαλεί τη σκέδαση των προσπιπτόντων ακτίνων X αποκλειστικά σε ορισμένες γωνίες για μια συγκεκριμένη διάταξη (γωνία) του στερεού σε σχέση με την κατεύθυνση των ακτίνων X. Αυτό το φαινόμενο βρίσκεται στα κρυσταλλικά στερεά (ο όρος κρυσταλλικότητα είναι ταυτόσημος με την περιοδικότητα). Μια ευρεία ποικιλία κρυσταλλικών στερεών που αποτελούνται είτε από διακριτά (μικρά ή μεγάλα) άτομα και μόρια είτε από ασαφή μπορούν να μελετηθούν χρησιμοποιώντας περίθλαση ακτίνων X.

Τα παραπάνω καθιστούν σαφές ότι οι ακτίνες X αλληλεπιδρούν με την ύλη όταν έρχονται σε επαφή με αυτήν. Η ουσία απορροφά μερικές από τις ακτίνες X και κυρίως τις σκεδάζει, τις διαθλά ή τις αντανακλά. Ανάλογα με το τι συμβαίνει όταν οι ακτίνες X και η ύλη αλληλεπιδρούν, μπορεί να εκδηλωθούν τα ακόλουθα φαινόμενα.

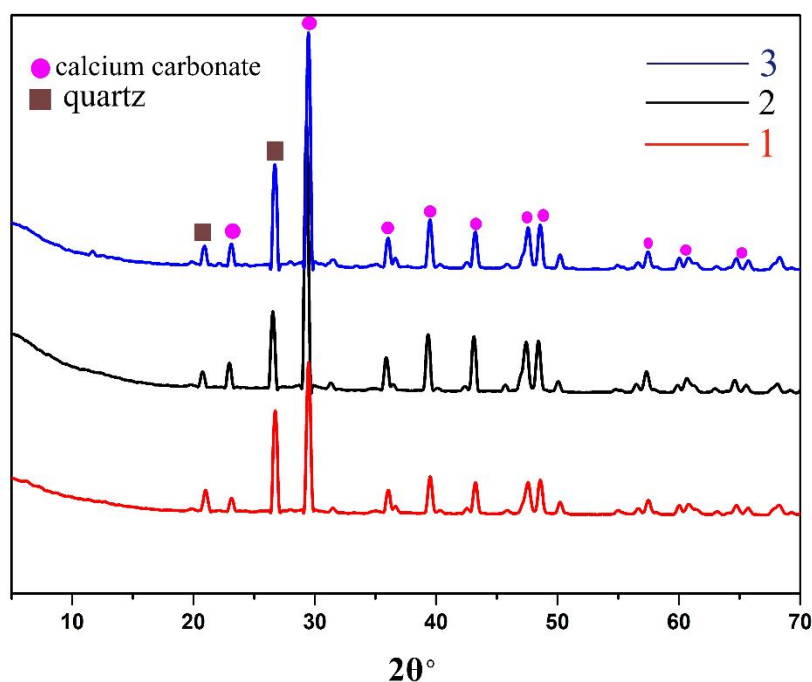


#### 4.1.4 Ασυμβατότητα ακτίνων – X με μέγεθος κυψελίδας

Εκτός από τη δυσκολία ορισμένων στοιχείων με συγκεκριμένες ακτινοβολίες, ορισμένες ακτινοβολίες δεν είναι κατάλληλες για την ανάλυση συγκεκριμένων στοιχείων και ενώσεων. Με άλλα λόγια, δεν είναι κάθε ακτινοβολία που αναφέρεται παραπάνω κατάλληλη για χρήση με κάθε ουσία. Για παράδειγμα, εάν οι ακτίνες X που χρησιμοποιούνται έχουν μικρό μήκος κύματος (όπως στην περίπτωση του μολυβδαινίου), η πλειοψηφία των αντανakλάσεων μπορεί να συσσωρευτεί σε μια περιοχή μικρών γωνιών, καθιστώντας την ανάλυση των αποτελεσμάτων δύσκολη, αν όχι αδύνατη. Το μοναδιαίο κύτταρο του κρυστάλλου που εξετάζεται αναφέρεται στο γεωμετρικό σχήμα του μικρότερου τμήματος του κρυσταλλικού πλέγματος – χωρίς τα άτομα – που διατηρεί όλα τα χαρακτηριστικά ολόκληρου του πλέγματος. Αρκεί να κάνουμε μια βασική ανάλυση της εξίσωσης του Bragg για να το κατανοήσουμε αυτό.

#### 4.1.5 Αποτελέσματα δείγματος κονιάματος με τη μέθοδο XRD

Συνεχίζοντας στο πειραματικό κομμάτι, παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των δειγμάτων που μελετήθηκαν.



Σχήμα 4.1.4: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων που μελετήθηκαν.

Στα αποτελέσματα XRD των δειγμάτων που μελετήθηκαν παρατηρούμε, αρχικά, ότι το υλικό είναι αρκετά κρυσταλλικό και εμφανίζει μεγάλο, αριθμό κορυφών. Αναλυτικότερα, η κορυφή λίγο κάτω από τις 30 μοίρες δηλώνει την παρουσία ανθρακικού ασβεστίου  $\text{CaCO}_3$

(ασβεστίτης), ενώ η αμέσως προηγούμενη έντονη κορυφή υποδηλώνει την παρουσία διοξειδίου του πυριτίου [σίλικας ( $\text{SiO}_2$ )] στην κρυσταλλική μορφή του χαλαζία (Quartz). Τα διαγράμματα, επομένως, αποκαλύπτουν ένα μείγμα εδαφικού υλικού με κύρια παρουσία του διοξειδίου του πυριτίου (σίλικας) και του ασβεστίτη.

Οι μη κρυσταλλικές φάσεις που περιέχονται στους διάφορους τύπους κονιαμάτων δεν εμφανίζουν καθαρές κορυφές αλλά προκαλούν την αύξηση του θορύβου, συνήθως σε εκτεταμένες ζώνες. Τα άμορφα υλικά, όπως οι ηφαιστιογενείς ύαλοι των ποζολάνων ή οι άμορφες αργιλοπυριτικές ενώσεις που σχηματίζονται κατά την πήξη και σκλήρυνση των υδραυλικών ενώσεων, είναι δύσκολο να ταυτοποιηθούν και μπορούν πολλές φορές να καταστήσουν προβληματική την αναγνώριση των μικρότερων σε συγκέντρωση κρυσταλλικών φάσεων.

#### **4.1.6 Πηγές σφαλμάτων κατά τις μετρήσεις με ακτίνες- X.**

Η πρόληψη σφαλμάτων είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες για την ανάλυση δεδομένων που ακολουθεί στην ακτινολογική επιθεώρηση των δειγμάτων. Τα σφάλματα μπορούν να έρθουν σε πολλές διαφορετικές μορφές, αλλά οι πιο σημαντικές είναι τα λάθη που προκαλούνται από τον εξοπλισμό, όπως η κακή ευθυγράμμιση των οργάνων, δηλαδή ανακρίβειες στη μέτρηση και τα μοτίβα περίθλασης, μπορεί να προκύψουν από κακή ευθυγράμμιση. Ακόμα, η μετατόπιση δείγματος ή η λανθασμένη τοποθέτηση του δείγματος, όπως και η ανακριβής βαθμονόμηση του μηδενικού σημείου έχει ως αποτέλεσμα πιθανά λάθη στις μετρήσεις. Η χρήση ακατάλληλων και λανθασμένων διαφραγμάτων μπορεί να έχει αντίκτυπο στην ποιότητα και την ένταση των δεδομένων. Ακόμα και οι ψευδείς ή θορυβώδεις κορυφές μπορούν να καλύψουν ή να στρεβλώσουν το πραγματικό μοτίβο περίθλασης.

Προσοχή πρέπει να δίνεται και στα λάθη που γίνονται κατά την προετοιμασία του δείγματος. Παράδειγμα αποτελεί το σφάλμα του μεγέθους των κόκκων στο δείγμα, κάτι που μπορεί να επηρεάσει την ερμηνεία του μοτίβου περίθλασης, επίσης, τα σφάλματα τοποθέτησης δειγμάτων ενδέχεται να οδηγήσουν σε αναξιόπιστα ευρήματα, τα αποτελέσματα μπορεί, επιπρόσθετα, να επηρεαστούν από τυχόν αλλοιώσεις ή στρεβλώσεις που έγιναν κατά την προετοιμασία του δείγματος. Τέλος, οι μετρήσεις και οι υπολογισμοί μπορούν δυνητικά να επηρεαστούν από ανεξέλεγκτες καταστάσεις. Παρ' όλα αυτά, αυτά μπορούν να μειωθούν με μια βαθιά κατανόηση των γεγονότων και της εμπειρίας του ερευνητή.

## 4.2 Θερμικές μέθοδοι

Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιούνται για την παρακολούθηση των διακυμάνσεων της θερμοκρασίας σε ένα δείγμα με αυξανόμενη θερμοκρασία ή των διακυμάνσεων σε ένα δείγμα και αναφέρονται στην αυξανόμενη θερμότητα. Συνήθως, αυτές οι τεχνικές χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό στερεών υλικών. Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG), η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και η θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης (DSC) είναι τα πιο συνήθη παραδείγματα θερμικών διαδικασιών.

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG) είναι η μέθοδος που περιλαμβάνει τη μέτρηση της μάζας ενός δείγματος σε ένα ρυθμιζόμενο περιβάλλον καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Αυτή η τεχνική είναι χρήσιμη για την ανάλυση της αντίδρασης διάσπασης και για τον υπολογισμό της καθαρότητας, της περιεκτικότητας σε νερό, της περιεκτικότητας σε άνθρακα και της οργανικής περιεκτικότητας του υλικού. Χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό υλικών που παρουσιάζουν σημάδια οξειδωσης, αφυδάτωσης ή διάσπασης που οδηγούν σε αύξηση ή απώλεια βάρους.

Η χρήση υλικού αναφοράς στη θερμική ανάλυση είναι γνωστή ως διαφορική θερμική ανάλυση ή DTA. Αναλυτικότερα, σε ένα κλίβανο θερμαίνονται το δείγμα και το υλικό αναφοράς (υλικό δείγματος). Κατά τη διάρκεια των κύκλων θέρμανσης και ψύξης, σημειώνονται οι διαφορές θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και του υλικού αναφοράς.

Τελευταία αλλά εξίσου σημαντική η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), όπου δύο ουσίες υποβάλλονται σε πρόγραμμα ελεγχόμενης θερμοκρασίας και η διαφορά στη ροή θερμότητας προς το δείγμα και την ουσία αναφοράς προσδιορίζεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δείγματος. Η θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης είναι μια θερμιδομετρική τεχνική που μετρά τις ενεργειακές διαφορές και αυτή καθιστά την κύρια διάκριση μεταξύ αυτής και της διαφορικής θερμικής ανάλυσης. Η διαφορική θερμική ανάλυση, από την άλλη πλευρά, καταγράφει τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας. Και τα δύο συστήματα χρησιμοποιούν συγκρίσιμα προγράμματα θερμοκρασίας.

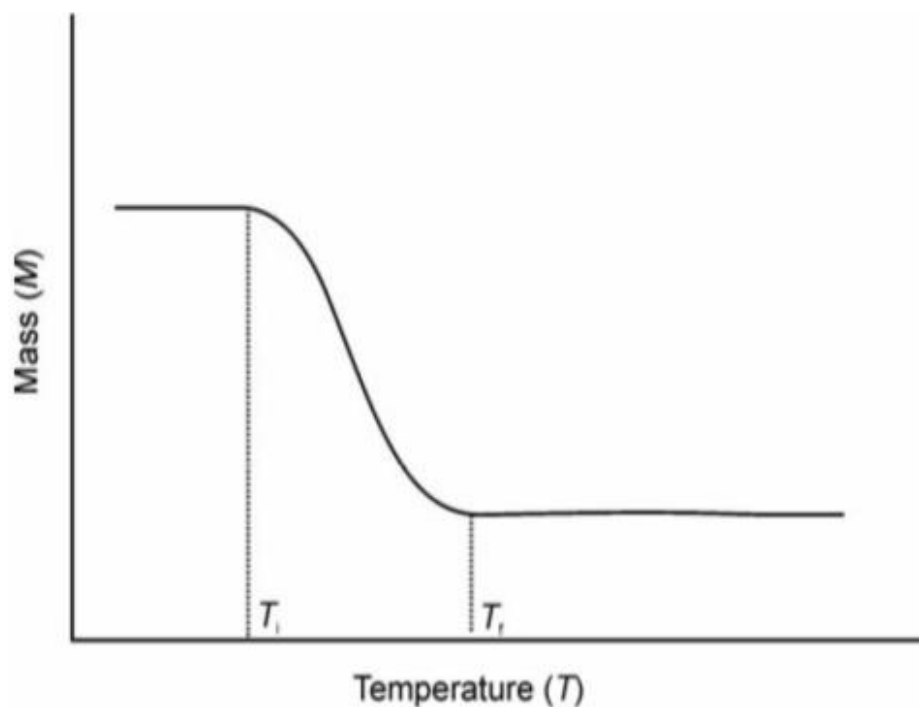
#### 4.2.1 Θερμοβαρουμετρική ανάλυση ή TGA

Θερμοβαρουμετρική ανάλυση ή TGA ονομάζεται η μέτρηση της μεταβολής βάρους ενός δείγματος ως απόκριση στις αλλαγές θερμοκρασίας. Τρεις εξαιρετικά ακριβείς μετρήσεις μεγεθών του βάρους, της θερμοκρασίας και της αλλαγής της θερμοκρασίας, αποτελούν τη βάση αυτής της έρευνας. Η καμπύλη αλλαγής βάρους συχνά πρέπει να υποβληθεί σε επεξεργασία πριν αξιολογηθεί, επειδή πολλά από αυτά έχουν παρόμοιες ιδιότητες. Η κορυφή απώλειας μάζας εμφανίζεται με τη χρήση της καμπύλης ρυθμού μεταβολής μάζας. Ωστόσο, η ερμηνεία είναι περιορισμένη και οι επικαλυπτόμενες κορυφές συχνά απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία.

Η θερμοβαρουμετρική ανάλυση χρησιμοποιείται για να βρεθεί η θερμοκρασία στην οποία αποσυντίθενται τα υλικά, η ποσότητα υγρασίας που απορροφά ένα υλικό, το ποσοστό οργανικών και ανόργανων συστατικών σε ένα υλικό, τα σημεία αποσύνθεσης των εκρηκτικών και η ύπαρξη διαλυτών που έχουν απομείνει. Η κινητική της διάβρωσης κατά την οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες είναι ένας ακόμα τομέας στον οποίο βρίσκει χρήση, καθώς η συσκευή TGA είναι ικανά να ανταποκρίνονται σε θερμοκρασίες μέχρι 1000 °C.

Ένα, επιπλέον, χαρακτηριστικό της μεθόδου ανάλυσης TGA, είναι η ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, καθώς η μεταβολή της μάζας και η ροή θερμότητας παρακολουθούνται ταυτόχρονα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε ελεγχόμενο περιβάλλον, συμπεριλαμβανομένου του κενού, της οξείδωσης (αέρας ή οξυγόνο) και του αδρανούς (άζωτο ή αργό). Η ερμηνεία των δεδομένων μέτρησης υποβοηθείται σε μεγάλο βαθμό από την ταυτόχρονη μέτρηση αυτών των δύο παραμέτρων. Τα συμπληρωματικά δεδομένα που συλλέγονται καθιστούν δυνατή τη διάκριση μεταξύ εξώθερμων και ενδόθερμων διεργασιών, όπως είναι η τήξη και η κρυστάλλωση, που δεν συνεπάγονται απώλεια μάζας, αλλά και εκείνων που συνεπάγονται, όπως η αποσύνθεση.

Επιπρόσθετα, είναι μια προσομοίωση βιομηχανικής διαδικασίας, καθώς η συσκευή ανάλυσης, ο θερμοζυγός, μπορεί να θεωρηθεί ως ένας μικρός αντιδραστήρας που μπορεί να αναπαράγει τις συνθήκες αντίδρασης ορισμένων βιομηχανικών αντιδραστήρων. Ακολουθεί διάγραμμα για την καλύτερη κατανόηση.



Σχήμα 4.2.1 : Καμπύλη μείωση μάζας ( $m$ ) σε συνάρτηση με το χρόνο ( $T$ )

(Ανακτήθηκε από [http://www.eln.teilam.gr/sites/default/files/\\_TGA\\_4.pdf](http://www.eln.teilam.gr/sites/default/files/_TGA_4.pdf))

Το παραπάνω σχήμα 4.2.1 απεικονίζει τις δύο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες μιας θερμοβαρυμετρικής καμπύλης, την αρχική θερμοκρασία ( $T_i$ ) και την τελική θερμοκρασία ( $T_f$ ). Σε ορισμένες περιπτώσεις, στη χαμηλότερη θερμοκρασία συμβαίνει η πρώτη αντιληπτή αλλαγή στη μάζα, όπως καθορίζεται από τη θερμική ισορροπία και αναφέρεται ως θερμοκρασία εκκίνησης. Η θερμοκρασία στην οποία η ουσία έχει ολοκληρώσει την αποσύνθεση είναι γνωστή ως τελική θερμοκρασία. Το διάστημα αντίδρασης ορίζεται ως η διαφορά ( $T_f - T_i$ ) μεταξύ της τελικής και της αρχικής θερμοκρασίας. Ενώ ένα δείγμα σε ισοθερμική ή στατική ανάλυση διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία για ένα χρονικό διάστημα κατά το οποίο μετράται μια αλλαγή μάζας, ένα δείγμα σε μια δυναμική θερμοβαρυμετρική ανάλυση παρουσιάζει συνεχείς αυξήσεις της θερμοκρασίας, συνήθως γραμμικά με το χρόνο.

#### 4.2.2 Συσκευή TGA

Μία συσκευή TGA, ονομάζεται θερμοζυγός και αποτελείται από πέντε κύρια μέρη. Αποτελείται από έναν ακριβή αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια που πέφτει μεταξύ μικρογραμμαρίων ( $\mu\text{g}$ ), από το δοχείο δείγματος, το οποίο επιλέγεται ώστε να είναι συμβατός με την ουσία που πρόκειται να αναλυθεί, δεδομένου ότι συχνά αποτελείται από υλικά όπως το διοξείδιο του πυριτίου, το αλουμίνιο, η πλατίνα και η αλουμίνα. Ακόμη ένα απαραίτητο μέρος είναι ο κλίβανος, που μπορεί να λειτουργεί υπό κενό ή να τροφοδοτείται με οξειδωτικό ή αδρανές αέριο και η θερμοκρασία του, συνήθως, αυξάνεται σε τιμές άνω των  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Τέλος, αποτελείται από το σύστημα διαβίβασης αερίου και το σύστημα επεξεργασίας δεδομένων και ελέγχου λειτουργίας για το σύστημα μεταφοράς αερίου, δηλαδή τον υπολογιστή.

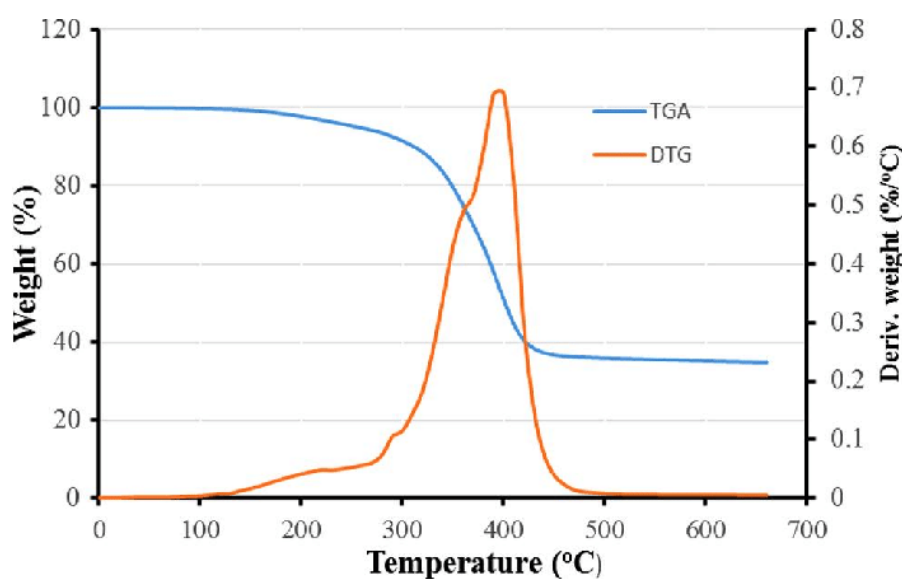


Εικόνα 4.2.2: Συσκευή TGA ©

Η θερμική ανάλυση των υλικών πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας του Ελληνικού Ανοικτού Πανεπιστημίου, το οποίο διαθέτει ένα σύστημα SETARAM SetSys 16/18 TG-DTA Thermogravimetric Analysis (TGA) που μπορεί να μετρήσει θερμοκρασίες μεταξύ θερμοκρασίας περιβάλλοντος και  $1750\text{ }^\circ\text{C}$  και μια συσκευή SETARAM-DSC 141 Differential Scanning Calorimetry (DSC) που μπορεί να μετρήσει θερμοκρασίες μεταξύ  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  και  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 4.2.3 Πειραματική διαδικασία

Η διαδικασία προχωράει με τα ακόλουθα βήματα. Μια ζυγαριά υψηλής ακρίβειας με ένα δοχείο σαν τηγάνι, δηλαδή στρόγγυλο και πλατύ (κατασκευασμένο από πλατίνα, αλουμίνιο) όπου τοποθετείται το δείγμα αποτελεί τον τυπικό σχεδιασμό του αναλυτή. Το δοχείο, αυτό, τοποθετείται μέσα σε κλίβανο που θερμαίνεται ηλεκτρικά και είναι εξοπλισμένο με αισθητήρα θερμοκρασίας για την ακριβή μέτρησή του. Έπειτα, ένα αδρανές αέριο απελευθερώνεται στο θάλαμο για να σταματήσει η οξείδωση, αλλά και άλλες ανεπιθύμητες αντιδράσεις, ενώ η διαχείριση της συσκευής γίνεται από έναν υπολογιστή και το λογισμικό πρέπει να ξεκινήσει από τον υπολογιστή πριν ξεκινήσει η μέτρηση. Τελικά, παίρνουμε τη γραφική παράσταση του βάρους έναντι της θερμοκρασίας και τη προοδευτική αύξηση της θερμοκρασίας, που είναι οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν με τη μέθοδο TGA έχουν τη μορφή της θερμοβαρυσμτρικής καμπύλης, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.

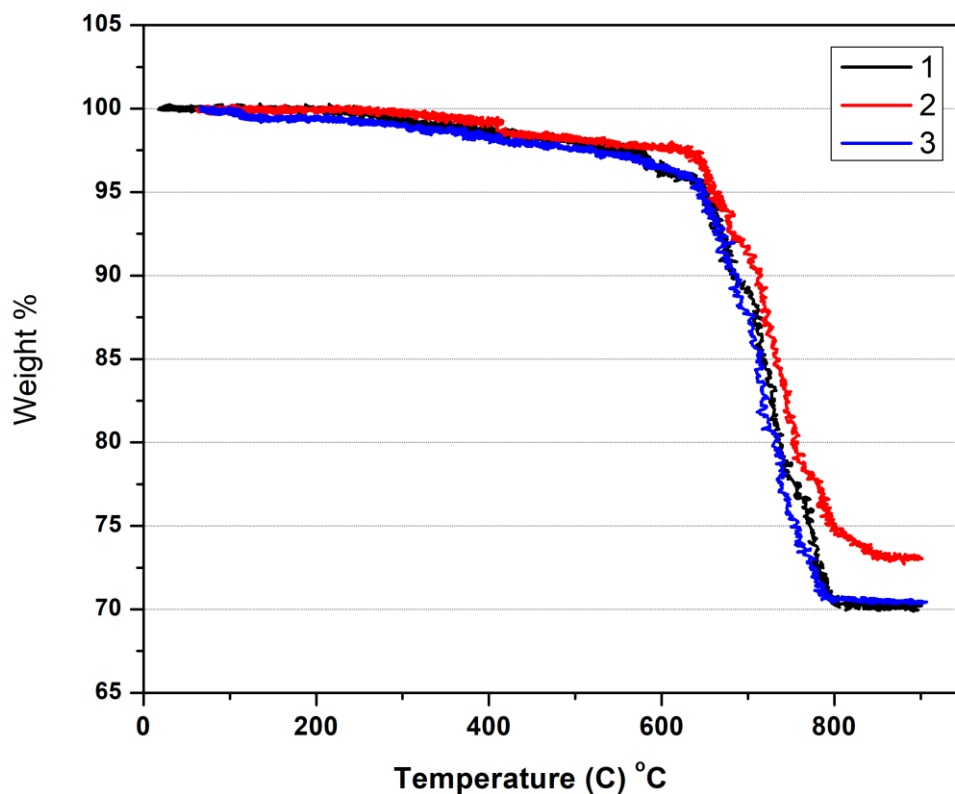


Εικόνα 4.2.3: Καμπύλη TGA

(Ανακτήθηκε από [https://www.researchgate.net/figure/TGA-DTG-curve-of-UT-at-heating-rate-of-15C-min-1-Note-TGA-thermogravimetric\\_fig2\\_323593141](https://www.researchgate.net/figure/TGA-DTG-curve-of-UT-at-heating-rate-of-15C-min-1-Note-TGA-thermogravimetric_fig2_323593141) )

#### 4.2.4 Αποτελέσματα της μεθόδου ανάλυσης TGA

Η θερμοβαρουμετρική ανάλυση (TGA) χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων κονιάματος από το Ρωμαϊκό Υδραγωγείο. Το γράφημα εμφανίζει το αναλυτικό φάσμα.



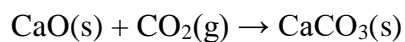
Σχήμα 4.2.4 : Φάσματα της ανάλυσης του δείγματος με τη μέθοδο TGA.

Σκοπός του πειράματος ήταν η παρακολούθηση της μάζας του δείγματος σε αδρανείς συνθήκες από το όργανο θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης - TGA.

Τα διαγράμματα, αρχικά, δείχνουν ότι τα δείγματα διατηρούν τα ποσοστά βάρους τους μέχρι τους 100°C. Έπειτα παρατηρείται μια μικρή μείωση. Διαπιστώνεται πως το εσωτερικό νερό που έχει παγιδευτεί στους πόρους έχει εξατμιστεί, προκαλώντας αυτή τη μείωση. Ωστόσο, η μη σημαντική πτώση (3-5%) υποδηλώνει ότι δεν υπήρχε πολύ νερό στα εξεταζόμενα δείγματα.

Μια αξιοσημείωτη μείωση του βάρους εμφανίζεται σταδιακά στους 670°C. Αυτό πιθανώς προκαλείται από την πύρωση του ασβεστίτη σε θερμοκρασίες μεταξύ 700 και 800°C, ακριβέστερα του ανθρακικού ασβεστίου ( $\text{CaCO}_3$ ), η οποία αφήνει πίσω της οξείδιο του ασβεστίου και απελευθερώνει ένα μόριο διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ).





Μια απώλεια βάρους 30% ως αποτέλεσμα αυτής της τεχνικής δείχνει ότι ο ασβεστίτης είναι σημαντικά παρών στα μίγματα. Επιπλέον, διαπιστώνουμε ότι η καμπύλη του τρίτου δείγματος εμφανίζεται πριν από την καμπύλη των άλλων, υποστηρίζοντας την προηγούμενη υπόθεσή μας ότι η συγκέντρωση  $\text{CaCO}_3$  των δειγμάτων θα αυξανόταν κάπως όσο απομακρύνονταν από τη στάθμη εδάφους.

### 4.3 Υπέρυθρη φασματοσκοπία (FT-IR)

Η αλληλεπίδραση της ύλης με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συλλαμβάνεται με την υπέρυθη φασματοσκοπία. Τα ραδιοκύματα, τα μικροκύματα, οι ακτίνες X και το ορατό φως είναι μεταξύ των διαφόρων μορφών ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Ένα είδος ενέργειας γνωστό ως ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διαθέτει χαρακτηριστικά σωματιδίων και κυμάτων. Υπάρχουν δύο συστατικά σε ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα: ένα ηλεκτρικό (E) και ένα μαγνητικό (M). Τόσο η κατεύθυνση της διάδοσης της ακτινοβολίας όσο και αυτά τα δύο στοιχεία είναι κάθετα μεταξύ τους και το ηλεκτρικό εξάρτημα είναι το μόνο που λειτουργεί σε φαινόμενα που περιλαμβάνουν επαφή με την ύλη.

Τα τρία χαρακτηριστικά της ακτινοβολίας είναι το μήκος κύματος, η συχνότητα και η ένταση. Ο αριθμός κύματος ( $\text{cm}^{-1}$ ), ο οποίος είναι το αντίστροφο του μήκους κύματος και αντιπροσωπεύει τον αριθμό των κυμάτων ανά εκατοστόμετρο (cm), χρησιμοποιείται επίσης στην υπέρυθη φασματοσκοπία. Δεδομένου ότι η ταχύτητα όλων των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων στο κενό είναι  $c$ , το μήκος κύματος ( $\lambda$ ) και η συχνότητά τους ( $f$ ), αυτές συνδέονται με τη σχέση:

$$c = \lambda f$$

Μια μέθοδος χημικής ανάλυσης που ονομάζεται υπέρυθη φασματοσκοπία (IR) υπολογίζει την ένταση του υπέρυθρου φωτός σε σχέση με το μήκος κύματος (ή τον αριθμό κύματος) καθώς αλληλεπιδρά με τις δονητικές ιδιότητες των λειτουργικών ομάδων σε ένα δείγμα. Οι χημικοί δεσμοί στο δείγμα μπορεί να τεντωθούν, να συρρικνωθούν ή να λυγίσουν όταν εκτίθενται σε υπέρυθρο φως. Σε ορισμένες περιοχές μήκους κύματος, η λειτουργική ομάδα απορροφά υπέρυθρο φως ανεξάρτητα από την προετοιμασία του δείγματος, τη θερμοκρασία ή την πίεση. Ενώ, η ενέργεια που απαιτείται για να δονηθούν τα άτομα που αποτελούν το μόριο αντιπροσωπεύεται από την απορροφημένη ακτινοβολία. Έτσι, μπορούμε να προσδιορίσουμε τις λειτουργικές ομάδες στο υλικό συγκρίνοντας το μήκος κύματος της

κορυφής με τη χημική δομή της. Σε γενικές γραμμές, το υπέρυθρο φάσμα απορρόφησης είναι ένα βασικό χαρακτηριστικό κάθε μορίου και χρησιμοποιείται κυρίως στην ποιοτική ανάλυση για να διευκρινίσει τη δομή μιας ένωσης - δηλαδή, τη σύνθεση και τη διάταξη των ατόμων της. Ουσιαστικά δίνει το «δακτυλικό αποτύπωμα» ενός υλικού.

#### **4.3.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνικής FT-IR:**

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής FT-IR που μελετάμε είναι:

- Η χαμηλή ικανότητα ενέργειας φωτονίων για χρήση στο μακρινό υπέρυθρο εύρος.
- Ο αυξημένος λόγος σήματος προς θόρυβο (S/N).
- Η ανώτερη ανάλυση, ιδιαίτερα με συμβολόμετρο λέιζερ.
- Η γρήγορη καταγραφή και σάρωση φάσματος.
- Μπορεί να διακριθεί μια ποικιλία υλικών, λόγω της μεγάλης ευαισθησίας των ανιχνευτών.
- Προσφέρει μια ακριβή τεχνική μέτρησης που εξαλείφει την ανάγκη εξωτερικής βαθμονόμησης.
- Το χαμηλό κόστος λειτουργίας του εξοπλισμού διευκολύνει τη χρήση του.
- Η γρήγορη διαδικασία συλλογής του φάσματος, διαρκεί μόλις λίγα δευτερόλεπτα.
- Το δείγμα μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί για την επανάληψη της δοκιμής ή τη χρήση διαφορετικής μεθόδου, δεδομένου ότι η τεχνολογία FT-IR αποτρέπει την καταστροφή του δείγματος καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας μέτρησης. Από την άλλη πλευρά, όταν οι δοκιμές διαπερατότητας πραγματοποιούνται με τη χρήση σφαιριδίου, συνήθως χάνονται περίπου 2 χιλιοστόγραμμα (mg) του υλικού του δείγματος και δεν είναι δυνατόν να αξιοποιηθούν περαιτέρω.

Αντίθετα, το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου FT-IR έχει να κάνει με το πόσο δύσκολο είναι να διαβαστούν φάσματα πολύπλοκων υλικών. Οι κορυφές μπορεί να εμφανίζονται ως ευρείες ζώνες ή να χάνονται ανάμεσα σε μεγάλες, υψηλής έντασης κορυφές που μπορεί να αποδίδονται σε άλλα συστατικά του δείγματος λόγω της επικάλυψης των κορυφών, η οποία αποτελεί τυπικό πρόβλημα κατά τη μέτρηση του φάσματος.

#### **4.3.2 Η χρήση της μεθόδου ATR FT-IR**

ATR FT-IR σημαίνει φασματοσκοπία ανάκλασης με εξασθένιση. Η τεχνική αυτή υπολογίζει τη συνολική εσωτερική αντανάκλαση του υπέρυθρου φωτός και χρησιμοποιείται όταν δεν υπάρχει ανάγκη προετοιμασίας του στερεού υλικού, όπως στην περίπτωση της άλεσης και του συνδυασμού με ξηρή σκόνη βρωμιούχου καλίου (KBr). Εκτός αυτού, τα υπό μελέτη

υλικά δεν βλάπτονται από αυτήν την προσέγγιση. Άλλωστε, αυτή η μέθοδος, η οποία εφαρμόζεται συχνά, είναι ιδιαίτερα κρίσιμη σε περιπτώσεις όπου τα δείγματα λαμβάνονται από πολιτιστικά αντικείμενα.

Οι τομείς της παθολογίας, της διάγνωσης και της διατήρησης των αρχαιοτήτων και των παραδοσιακών δομικών υλικών κάνουν εκτεταμένη τη χρήση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Τόσο οργανικές, όσο και ανόργανες χημικές ουσίες μπορούν να βρεθούν με αυτή τη μέθοδο, ακόμη και σε εξαιρετικά χαμηλές ποσότητες. Είναι γρήγορο στην εκτέλεση και χρειάζεται απλώς ένα ελάχιστο μέγεθος δείγματος. Η εφαρμογή αυτής της τεχνικής επέτρεψε την ποιοτική ταυτοποίηση διαλυτών αλάτων, προϊόντων αποικοδόμησης, τύπων αδρανών και πιθανών οργανικών προσθηκών σε κονιάματα. Έχει, επίσης, εφαρμοστεί στην ανίχνευση εξαιρετικά χαμηλών ποσοτήτων χημικών ουσιών μέσα σε αυτά τα υλικά ή και ορισμένων ανεπιθύμητων ενώσεων που υπάρχουν στο υλικό που εξετάζεται. Τέλος, βοηθά στη διατύπωση συμπερασμάτων σχετικά με την επίδραση των βιολογικών και ατμοσφαιρικών μεταβλητών στην επιδεινούμενη διαδικασία των υλικών.

Συνοπτικά, τα κύρια οφέλη της τεχνικής ATR FT-IR είναι η αυξημένη ακρίβεια και ενεργειακή απόδοση ως αποτέλεσμα, η επιταχυνόμενη ταχύτητα εγγραφής σήματος και σάρωσης, η ικανότητα ταυτόχρονης σάρωσης κάθε συχνότητας εντός του υπέρυθρου φάσματος υπό διερεύνηση. Ενώ, το κύριο μειονέκτημα είναι η αργή σάρωση συχνότητας. Έτσι, με ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών στην έρευνα και τους αναλυτικούς κλάδους, η υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι μια αναλυτική τεχνική για την ανίχνευση οργανικών μορίων και τον χαρακτηρισμό μοριακών δομών.

#### **4.3.3 Πλεονεκτήματα της ATR σε σύγκριση με IR**

Η φασματοσκοπία ολικής ανάκλασης με εξασθένιση έχει κάποιες λειτουργίες που πλεονεκτούν σε σχέση την υπέρυθρη φασματοσκοπία. Πρώτον, η προετοιμασία του δείγματος είναι ελάχιστη και τα φάσματα συλλέγονται απευθείας. Επιπρόσθετα, είναι δυνατή η ανάλυση στερεών υλικών που είναι δύσκολο να χειριστούν, όπως νήματα, υφάσματα και ίνες. Δεδομένου ότι ο κρύσταλλος ATR μπορεί να βυθιστεί σε υγρά δείγματα, μπορούν επίσης να αναλυθούν υγρά δείγματα. Επίσης, οι μη επικαλυπτόμενες κορυφές των φασμάτων τα καθιστούν ιδανικά για ποιοτική εξέταση. Τέλος, επειδή οι κορυφές στα φάσματα παρουσιάζουν λιγότερη επικάλυψη, είναι καταλληλότερες για ποιοτική ταυτοποίηση,

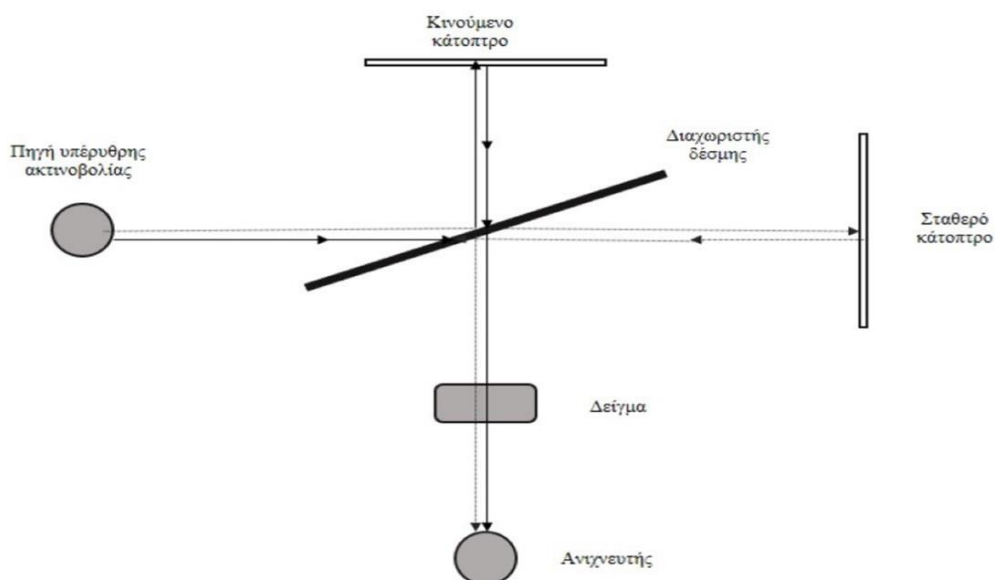
#### 4.3.4 Θεωρία Φασματοφωτόμετρου

Τα φασματόμετρα διασποράς υπέρυθρων ήταν τα πρώτα όργανα που δημιουργήθηκαν στα μέσα της δεκαετίας του 1940 και συχνά χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υπέρυθρων φασμάτων. Οι τυπικές διαμορφώσεις φασματοφωτομετρικού συστήματος υπέρυθρων απαρτίζονται από κάποια βασικά μέρη. Αρχικά, την πηγή η οποία ακτινοβολεί ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Πηγή φωτός μπορεί να είναι είτε φως πυρακτώσεως κατασκευασμένο από οξείδιο του ζirkονίου ή άλλο οξείδιο σπανίων γαιών, είτε ένας λαμπτήρας καρβιδίου του πυριτίου. Ο μονοχρωμάτορας είναι το μέρος που διαιρεί το υπέρυθρο φως στα διακριτά μήκη κύματος του και συνήθως, παίρνει το σχήμα πρίσματος ή πλέγματος περίθλασης. Είναι ο ανιχνευτής IR, ο οποίος συχνά αποτελεί ένα θερμοστοιχείο ή άλλος τύπος θερμικού ή φωτοαγωγίμου ανιχνευτή. Να αναφερθεί τέλος, πως το φασματόμετρο και ο ανιχνευτής λαμβάνουν το υπέρυθρο φως χάρη σε ένα σύστημα οπτικού καθρέφτη.

Η εφεύρεση των φασματοφωτομέτρων υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR), τα οποία αντικατέστησαν τα παραδοσιακά φασματοφωτόμετρα διασποράς, επέφερε μια πραγματική επανάσταση στην υπέρυθρη φασματοσκοπία. Λόγω της εξαιρετικής ευαισθησίας και ταχύτητας αυτών των οργάνων, η χρήση τους αυξάνεται σταθερά τις τελευταίες δεκαετίες, καλύπτοντας ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Και οι δύο τύποι μέσω παρέχουν τις ίδιες πληροφορίες. Ωστόσο, το κύριο πλεονέκτημα της φασματοσκοπίας FTIR είναι η χρήση ενός συμβολόμετρου, το οποίο εξαλείφει τους περιορισμούς των παραδοσιακών φασματοφωτομέτρων διασποράς, επιτρέποντας σε όλες τις συχνότητες να κατευθύνονται στον ανιχνευτή ταυτόχρονα και όχι μία κάθε φορά διαδοχικά.

Η μελέτη μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας εμπειρικά αποκτηθείσας καμπύλης με τη μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς είναι γνωστή ως ανάλυση Fourier ή μετασχηματισμός Fourier. Είναι μια τεχνική για τον υπολογισμό των αρμονικών συνιστωσών ενός περίπλοκου περιοδικού κύματος. Η τεχνική βασίζεται σε συμβολομετρικές μετρήσεις, οι οποίες υπερβαίνουν τις συνήθεις μεθόδους σάρωσης φάσματος, για την καταγραφή του φάσματος. Η πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας, το συμβολόμετρο και ο υπέρυθρος ανιχνευτής είναι τα τρία κύρια συστατικά που μπορούν να προσδιοριστούν στο σχηματικό σχεδιασμό ενός συμβατικού φασματοφωτόμετρου FTIR με συμβολόμετρο Michelson. Για τη μέτρηση των αριθμών κύματος, τη ρύθμιση της διάρκειας παλμού και την παροχή εσωτερικής αναφοράς, χρησιμοποιείται μια πηγή λέιζερ. Το βασικό συστατικό του φασματοφωτόμετρου FTIR, το

συμβολόμετρο, έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με την προαναφερθείσα καταγραφή του υπέρυθρου φάσματος χρησιμοποιώντας έναν μονοχρωμάτορα.



Εικόνα 4.3.1: Διάταξη υπέρυθρου φασματοφωτόμετρου ATR FT-IR

(Ανακτήθηκε από [https://myweb.uoi.gr/nkourkou/data/uploads/bsc\\_theses/g\\_vardali\\_bsc\\_thesis.pdf](https://myweb.uoi.gr/nkourkou/data/uploads/bsc_theses/g_vardali_bsc_thesis.pdf) )

Συνοπτικά, η αρχή λειτουργίας ενός παραδοσιακού φασματοφωτόμετρου απορρόφησης υπέρυθρων διπλής δέσμης περιγράφεται ως εξής: Ένα μέρος της φωτεινής ακτινοβολίας που χτυπά τον διαχωριστή δέσμης μεταφέρεται σε ένα κινούμενο κάτοπτρο και αντανακλάται σε ένα σταθερό κάτοπτρο. Το ήμισυ κάθε δέσμης μεταδίδεται και το μισό αντανακλάται στον διαχωριστή δέσμης, ο οποίος λαμβάνει τις ακτίνες που αντανακλώνται από τα κάτοπτρα. Μια αναδύομενη δέσμη πηγαίνει προς την κατεύθυνση του ανιχνευτή, ενώ μια άλλη δέσμη πηγαίνει πίσω στην πηγή. Η διαφορά οπτικής διαδρομής ( $\delta$ ) είναι η διαφορά μεταξύ των μηκών διαδρομής των δύο δεσμών στο συμβολόμετρο.

Ένα συμβολόγραμμα είναι ένα γράφημα που δείχνει την ένταση του φωτός εξόδου σε σχέση με τη διαφορά διαδρομής,  $\delta$ . Το συμβολόγραμμα που προκύπτει δεν μπορεί να γίνει αμέσως κατανοητό. Απαιτούνται σειρές Fourier και άλλες μαθηματικές τεχνικές για να μετατραπεί σε υπέρυθρο φάσμα. Η γραφική παράσταση της απορρόφησης ή της μετάδοσης ως συνάρτηση του αριθμού κύματος παρατηρείται σε αυτό το φάσμα.



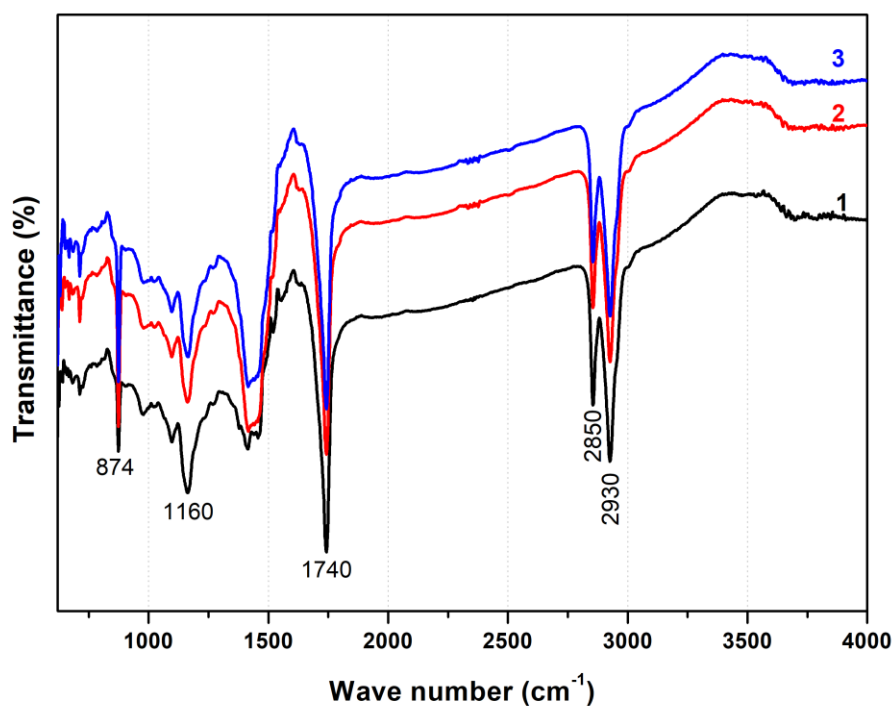
Εικόνα 4.3.2 : Συσκευή FTIR

(Ανακτήθηκε από <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer.html> )

Το δείγμα μας εξετάστηκε χρησιμοποιώντας το φασματόμετρο, το οποίο παρήγαγε το φάσμα, δηλαδή τις επακόλουθες καμπύλες. Ο ιστότοπος IRUG (Infrared and Raman Users' Group) περιέχει φάσματα IR και Raman πολλών ορυκτών, χρωστικών ουσιών και υλικών συντήρησης. Οι διαδικτυακές φασματικές βιβλιοθήκες του Ινστιτούτου Χημείας του Πανεπιστημίου του Tartu στην Εσθονία, το οποίο διατηρεί μια βάση δεδομένων φασμάτων ATR-FT-IR διαφόρων υλικών, όπως χρωστικές ουσίες, συνδετικά, βερνίκια και ανόργανα πληρωτικά, χρησιμοποιήθηκαν για την ερμηνεία των διαγραμμάτων καμπύλης, ειδικά των κορυφών FTIR.

#### **4.3.5 Αποτελέσματα δείγματος κονιάματος με τη μέθοδο ATR FT-IR**

Για τα τρία δείγματα που ελήφθησαν από το ρωμαϊκό υδραγωγείο της Πάτρας με τη μέθοδο της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR FT-IR) παρήχθησαν τα ακόλουθα φάσματα (Σχήμα 4.3.3).



Σχήμα 4.3.3: Φάσματα FT-IR των δειγμάτων κονιάματος που μελετήθηκαν.

Με οδηγό τη βιβλιογραφία γίνεται αντιληπτό ότι οι δονήσεις του ισχυρού και του ασθενούς δεσμού H-O αντιστοιχούν στις υψηλές κορυφές στα 2930 και 2850  $\text{cm}^{-1}$ . Έπειτα, ανιχνεύονται ισχυρές δονήσεις διπλού δεσμού άνθρακα- οξυγόνου, C=O, στην περιοχή των 1740  $\text{cm}^{-1}$ . Ενώ, στην κορυφή στα 1160  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχούν μοναχικοί δεσμοί άνθρακα-οξυγόνου, C-O. Οι κορυφές στα 2930, 2850 και 1480  $\text{cm}^{-1}$ , στις οποίες κυριαρχεί το  $\text{CaCO}_3$  (ανθρακικό ασβέστιο), συμφωνούν με τα αποτελέσματα της οργανικής ανάλυσης. Επίσης, παρούσες είναι και οι ειδικές κορυφές για τον χαλαζία στα 874 και 1160  $\text{cm}^{-1}$ . Το οξείδιο του ασβεστίου, ή CaO, είναι σίγουρα παρόν στο δείγμα με βάση το εξέχον σήμα στα 1740  $\text{cm}^{-1}$ .

Η παραπλήσια καμπύλη των τριών φασμάτων υποδηλώνει ότι η βασική σύνθεση του υλικού παραμένει ως επί το πλείστον αμετάβλητη παρά τις εναλλαγές στο ύψος και τη θέση των δειγμάτων που συλλέγονται από την επιφάνεια του μνημείου.

## 4.4. Ηλεκτροφόρηση

Η τεχνική της ηλεκτροφόρησης χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του επιφανειακού φορτίου και της οξύτητας των μορίων ή των σωματιδίων μέσω της χρήσης ενός ηλεκτρικού πεδίου. Ο Arne Tiselius ήταν ο πρώτος που εισήγαγε την ηλεκτροφόρηση ως τεχνική διαχωρισμού το 1937, όταν έβαλε φορτισμένα σωματίδια μεταξύ ρυθμιστικών διαλυμάτων σε ένα σωλήνα χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρικό πεδίο. Είδε, τότε, ότι το φορτίο και η κινητικότητα των συστατικών του δείγματος τα έκανε να μεταναστεύσουν σε μία μόνο κατεύθυνση και με συγκεκριμένο ρυθμό.

Είναι αληθές πως η θερμική διάχυση και η μεταφορά θερμότητας θέτουν ένα όριο στην απόδοση διαχωρισμού του Tiselius σε ελεύθερο διάλυμα. Εξαιτίας αυτού, ανθεκτικά στη θερμότητα μέσα έχουν χρησιμοποιηθεί για διαδικασίες ηλεκτροφόρησης στο παρελθόν. Ακολουθούν οι κύριες λεπτομέρειες του τρόπου με τον οποίο χρησιμοποιείται αυτή η προσέγγιση για τον ποσοτικό προσδιορισμό της οξύτητας και του επιφανειακού φορτίου:

### 4.4.1. Το επιφανειακό φορτίο και η ηλεκτροφόρηση

Το θεμέλιο της ηλεκτροφόρησης είναι η ιδέα ότι φορτισμένα σωματίδια ή μόρια - όπως το DNA, οι πρωτεΐνες ή τα κolloειδή - κινούνται σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. Το μέγεθος, το φορτίο και το ιζώδες του υγρού επηρεάζουν το πόσο γρήγορα ταξιδεύουν.

**Z- Δυναμικό (Ζήτα Δυναμικό):** Μία από τις πιο δημοφιλείς μεθόδους για τον υπολογισμό του επιφανειακού φορτίου είναι η μέτρηση του ζ- δυναμικού. Το ζ-δυναμικό είναι η διαφορά δυναμικού, σε μια ορισμένη απόσταση από την επιφάνεια του σωματιδίου, μεταξύ της επιφάνειας του σωματιδίου και του περιβάλλοντος διαλύματος. Η ταχύτητα με την οποία τα σωματίδια κινούνται σε ένα εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του ζ- δυναμικού.

Η **ηλεκτροφορητική κινητικότητα**, η οποία εξαρτάται από παραμέτρους επιφανειακού φορτίου και διαλύματος όπως το ιζώδες και η διηλεκτρική σταθερά, χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ταχύτητας των σωματιδίων.

Η ηλεκτροφορητική κινητικότητα υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\mu_e = u / E$$

Όπου

$\mu_e$  : η ηλεκτροφορητική κινητικότητα



$u$  : η ταχύτητα του σωματιδίου

$E$  : το εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο

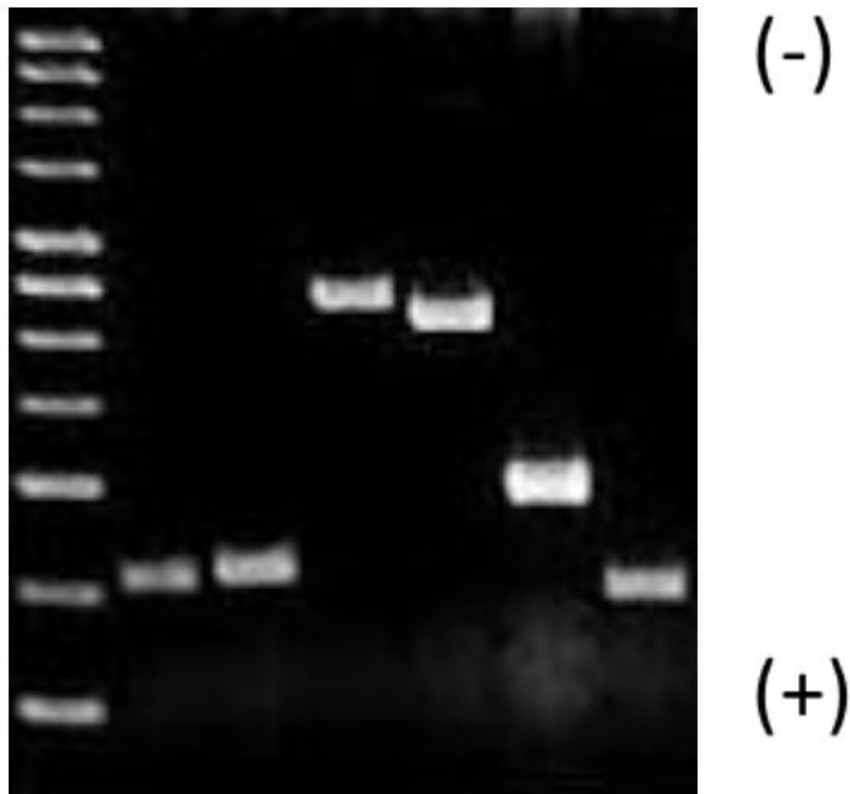
είναι οι μεταβλητές στην εξίσωση κινητικότητας

#### **4.4.2. Οξύτητα και ηλεκτροφόρηση/ pH και μοριακός διαχωρισμός**

Η κατάσταση ιονισμού της επιφάνειας των σωματιδίων και η κατανομή ιόντων που την περιβάλλει μπορεί να επηρεαστεί από την οξύτητα του διαλύματος. Μπορούμε να δούμε διακυμάνσεις στο ζ-δυναμικό και την ηλεκτροφορητική κινητικότητα ρυθμίζοντας την οξύτητα (pH) του διαλύματος.

Τα σωματίδια, αρχικά, μπορούν να φοριστούν θετικά σε αλκαλικό περιβάλλον (υψηλό pH) και αρνητικά φορισμένα σε όξινο (χαμηλό pH). Έπειτα, το ισοηλεκτρικό σημείο (pI) ή pH στο οποίο το συνολικό επιφανειακό φορτίο ενός σωματιδίου ή μορίου είναι μηδέν, μπορεί να βρεθεί μεταβάλλοντας την οξύτητα.

Η διαδικασία της μέτρησης ξεκινάει με την προετοιμασία του δείγματος σε ένα διάλυμα και την εναπόθεσή του στον εξοπλισμό ηλεκτροφόρησης. Στη συνέχεια, χρησιμοποιείται ένα ηλεκτρικό πεδίο, όπου τα σωματίδια ρέουν προς την κατεύθυνση του αντίθετα φορισμένου ηλεκτροδίου. Καταγράφεται, ύστερα, η κίνηση των σωματιδίων, όπου η ταχύτητα των σωματιδίων μετράται και χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της κινητικότητας και του δυναμικού ζήτα. Τέλος, γίνεται ρύθμιση του pH του διαλύματος και η διαδικασία επαναλαμβάνεται για άλλη μια φορά για τη μέτρηση της μετατόπισης της κινητικότητας ή του ζ-δυναμικού, ώστε να εξακριβωθεί το ισοηλεκτρικό σημείο. Το φορτίο και η οξύτητα σε μια ποικιλία συστημάτων, συμπεριλαμβανομένων των πρωτεϊνών, των κolloειδών συστημάτων και των νανοσωματιδίων, μπορούν να μελετηθούν με αυτή την τεχνική.



Σχήμα 4.4.1 : Τα μικρότερου μήκους μόρια μετακινούνται προς το θετικό πόλο (άνοδος), ενώ τα μεγαλύτερου μήκους μετακινούνται λιγότερο.

(Ανακτήθηκε από: <https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php>)

#### 4.4.3 Z-Δυναμικό

Το ζήτα δυναμικό, γνωστό και ως ηλεκτροκινητικό δυναμικό - είναι το δυναμικό που βρίσκεται μεταξύ της ηλεκτρικά ουδέτερης ζώνης του συστήματος και του διάχυτου επιφανειακού στρώματος. Φαίνεται ότι ένα σύστημα είναι πιο σταθερό θεωρητικά όταν το απόλυτο δυναμικό ζήτα είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερο, δεδομένου ότι τα σωματίδια απορρίπτουν επιθετικά το ένα το άλλο και εμποδίζουν τη συσσωμάτωση. Από την άλλη, το δείγμα αποσταθεροποιείται πιο εύκολα όσο το ζ-δυναμικό πλησιάζει στο μηδέν. Η ηλεκτροφορητική κινητικότητα υπολογίζεται κυρίως χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Henry, αν και το δυναμικό ζήτα έχει μέγιστη τιμή 100 mV και μετράται σε millivolts (mV).

Η αξιολόγηση του ζήτα δυναμικού είναι ζωτικής σημασίας για τον προσδιορισμό του εάν υπάρχουν συσσωματώματα λιποσωμάτων και πώς αλληλεπιδρούν με τα φορτισμένα φάρμακα που περιέχουν. Επιπλέον, το φορτίο των λιποσωμάτων λαμβάνεται υπόψη κατά την αξιολόγηση της πιθανής χρήσης τους ως φορέων, δεδομένου ότι τα θετικά φορτισμένα

σωματίδια έχουν την τάση να συγχωνεύονται με τα κύτταρα πιο εύκολα από τα ουδέτερα ή αρνητικά φορτισμένα. Επιπλέον, επειδή τα θετικά φορτισμένα λιποσώματα συνδέονται με αρνητικά φορτισμένα σκέλη DNA, χρησιμοποιούνται ως φορείς γονιδίων.

Υπάρχει υψηλότερη συγκέντρωση αντισταθμιστικών ιόντων κοντά στην επιφάνεια ως αποτέλεσμα της κατανομής των ιόντων που περιβάλλουν τη διεπαφή ενός σωματιδίου που καθορίζεται από το καθαρό φορτίο του στην επιφάνεια, οπότε με αυτόν τον τρόπο κάθε σωματίδιο περιβάλλεται από ένα ηλεκτρικό διπλό στρώμα. Θεωρητικά, το υγρό μέσο που περιβάλλει τα σωματίδια μπορεί να χωριστεί σε δύο περιοχές: το διάχυτο στρώμα, το οποίο είναι έξω, και το στρώμα Stern, το οποίο είναι μέσα, όπου τα ιόντα αλληλεπιδρούν ασθενέστερα, αλλά εντός ορισμένων ορίων σχηματίζουν μια σταθερή σχέση. Παρ'όλα αυτά, τα ιόντα δεν πηγαίνουν με τα σωματίδια καθώς κινούνται σε αυτήν την περιοχή. Το δυναμικό σε αυτή την περιοχή είναι γνωστό ως ζ-δυναμικό και αυτό το όριο είναι γνωστό ως υδροδυναμικό επίπεδο διάτμησης.

Το μέσο στο οποίο κατανέμεται το δείγμα πριν από τη μέτρηση πρέπει να προσδιορίζεται επακριβώς. Για παράδειγμα, το ιξώδες δεν πρέπει να κυμαίνεται, καθώς αυτό μπορεί να οδηγήσει σε ανακριβείς μετρήσεις. Το ηλεκτρικό φορτίο των σωματιδίων που σκεδάζονται σε ένα υγρό εκφράζεται με όρους ζ-δυναμικού. Χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει τις ιδιότητες διπλής στιβάδας μιας κολλοειδούς διασποράς, αλλά και ως μετρητής για τη σταθερότητα του κολλοειδούς συστήματος, η οποία επηρεάζεται από το δραστικό συστατικό και τον φορέα. Εξαιτίας αυτού, οι φυσικοχημικές ιδιότητες του διαλύματος πρέπει να λαμβάνονται υπόψη πριν από τη μέτρηση. Αυτή η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση κολλοειδών συστημάτων όπως γαλακτώματα, τα οποία είναι διασπορές υγρού σε υγρό και διασπορές στερεού σε υγρό. Γενικά, ένα κολλοειδές σύστημα είναι πιο σταθερό όσο μεγαλύτερο είναι το δυναμικό ζήτα του. Αυτό δείχνει ότι τα διάσπαρτα μόρια απορρίπτουν επιθετικά το ένα το άλλο και έχουν μικρή τάση να υποστούν κροκίδωση.

Η τιμή του δυναμικού ζήτα χρησιμοποιείται στον πίνακα 4.4.1 για την αναφορά της σταθερότητας ενός κολλοειδούς συστήματος. Το pH είναι ένα κρίσιμο συστατικό που επηρεάζει το δυναμικό ζήτα και η τιμή του πρέπει να είναι γνωστή. Το κολλοειδές σύστημα είναι λιγότερο σταθερό στο επίπεδο του pH, όπου το δυναμικό ζήτα είναι μηδέν, το οποίο είναι γνωστό ως ισοηλεκτρικό σημείο.

ζ- δυναμικό (mV)	Σταθερότητα
0- 3	Μέγιστη συσσωμάτωση και καθίζηση
5	Ισχυρή συσσωμάτωση και καθίζηση
10- 15	Κατώτατο όριο συσσωμάτωσης
16- 30	Κατώτατο όριο ευαίσθητης διασποράς
31- 40	Μέτρια σταθερότητα
41- 60	Σχετικά καλή σταθερότητα
61- 80	Αρκετά καλή σταθερότητα
81- 100	Πολύ καλή σταθερότητα

Πίνακας 4.4.1 : Τιμές ζ-δυναμικού και σταθερότητα κolloειδούς συστήματος

Τα φορτισμένα σωματίδια έλκονται από ηλεκτρόδια που φορτίζονται αντίθετα όταν ένα ηλεκτρικό πεδίο εισάγεται σε ένα σύστημα φορτισμένων σωματιδίων. Τα σωματίδια δεν μπορούν να κινηθούν ελεύθερα λόγω του ιξώδους του υγρού. Τα σωματίδια ταξιδεύουν με σταθερή ταχύτητα αφού αυτές οι δύο αντίθετες δυνάμεις έρθουν σε ισορροπία. Το δυναμικό ζήτα μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας το νόμο του Henry, χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$U = \frac{2 \times \epsilon \times \zeta \times H}{3 \times \eta}$$

Όπου:

ζ: ζ-δυναμικό

U: ηλεκτροφορητική κινητικότητα

ε: διηλεκτρική σταθερά

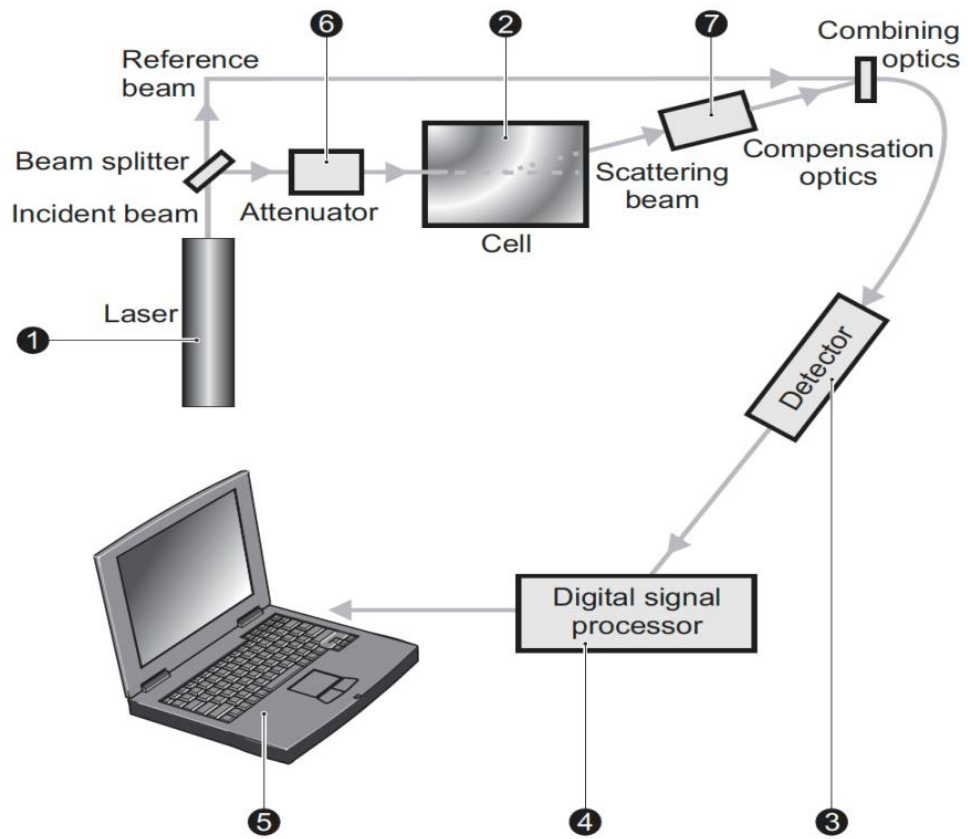
η: ιξώδες

H: σταθερά του Henry

Η σταθερά του Henry, επίσης γνωστή ως προσέγγιση Smoluchowski, έχει συνήθως τιμή 1,5 όταν ο διαλύτης είναι υδατικός. Αυτή η προσέγγιση βασίζεται στην ιδέα ότι η κολλοειδής δομή είναι άκαμπτη. Αυτό δείχνει ότι η ακτίνα του σωματιδίου είναι μεγαλύτερη από το μήκος Debye.

#### 4.4.4 Συσκευή Z-Δυναμικού

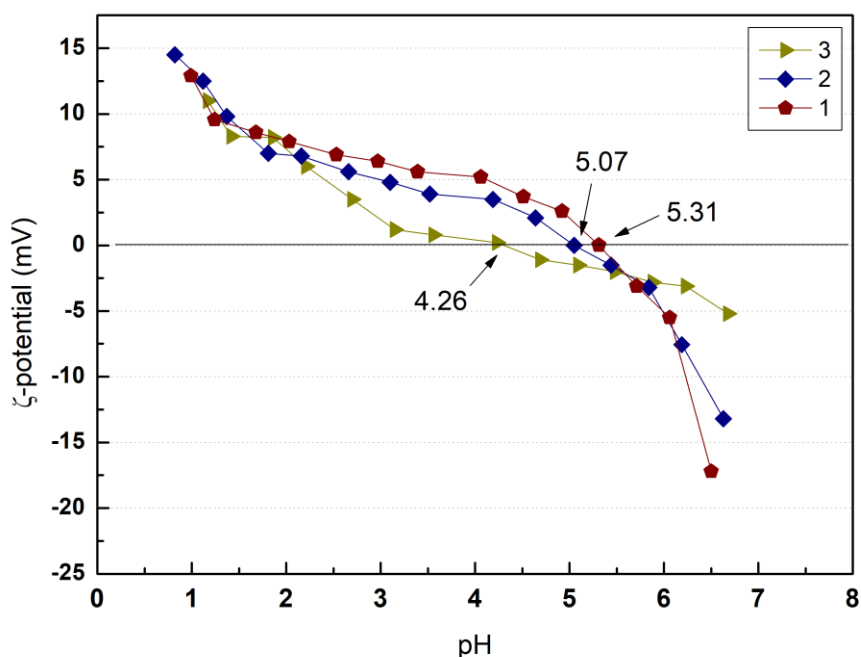
Η διάταξη μέτρησης, αποτελείται από έξι κύρια μέρη, όπως φαίνεται στο σχήμα... Το πρώτο μέρος είναι οι προσπίπτουσες και ανακλώμενες ακτίνες λέιζερ που χρησιμοποιούνται για την ακτινοβόληση των σωματιδίων στο διάλυμα. Το κέντρο του κυττάρου που περιέχει δείγμα διαπερνάται από τη δέσμη λέιζερ και η σκέδαση καταγράφεται υπό γωνία  $17^\circ$ . Το ανιχνευόμενο φως θα κυμαίνεται σε ένταση με συχνότητα ανάλογη με την ταχύτητα των κινούμενων σωματιδίων μέσα στον μετρούμενο όγκο κατά την εισαγωγή ενός ηλεκτρικού φορτίου. Αυτά τα δεδομένα αποστέλλονται μέσω ενός ανιχνευτή σε έναν επεξεργαστή ψηφιακού σήματος, ο οποίος στη συνέχεια τα μεταφέρει σε έναν υπολογιστή. Εκεί, δημιουργείται ένα φάσμα συχνοτήτων με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού, υπολογίζονται δεδομένα και προκύπτει το ζ- δυναμικό. Τέλος, λέγεται ότι για να μετρήσει ο ανιχνευτής με ακρίβεια το διασκορπισμένο φως μέσα στο κύτταρο, η έντασή του πρέπει να εμπίπτει σε ένα ορισμένο εύρος τιμών. Ένας εξασθενητής μειώνει την ένταση εάν είναι πολύ υψηλή, γεγονός που μειώνει την ένταση της σκέδασης.



Σχήμα 4.4.2: Τυπική διάταξη ζ-δυναμικού: 1) πηγή Laser 2) κελί που περιέχει τη διασπορά 3) ανιχνευτής 4) ψηφιακός επεξεργαστής σήματος 5) ηλεκτρονικός υπολογιστής 6) εξασθενητής 7) οπτικοί φακοί

#### 4.4.5 Αποτελέσματα δειγμάτων κονιάματος

Με τη μέθοδο μικροηλεκτροφόρησης για τον προσδιορισμό του ζ- δυναμικού και τη μέθοδο pH ισορροπίας έγινε ο προσδιορισμός του επιφανειακού φορτίου και της οξύτητας των δειγμάτων που αποσπάστηκαν από τμήμα του Ρωμαϊκού υδραγωγείου της Πάτρας. Στο σχήμα 4.4.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μικροηλεκτροφόρησης, ενώ οι τιμές του pH ισορροπίας καταγράφονται στον Πίνακα 4.4.2.



Σχήμα 4.4.3: Καμπύλες μικροηλεκτροφόρησης ζ-δυναμικού και το σημείο μηδενικού φορτίου.

Δείγμα	pH
1	5.31
2	5.07
3	4.26

Πίνακας 4.4.2: Εκτιμώμενο pH ισορροπίας των υπό μελέτη δειγμάτων.

Οι παραπάνω μετρήσεις μας δίνουν τα αποτελέσματα και σημειώνεται πως ανεξαρτήτως pH, το δείγμα παρουσιάζει πολύ λίγες δυνατότητες, θετικές ή αρνητικές, καθιστώντας το σχεδόν αφόρτιστο. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η επιφάνεια του υλικού δεν είναι επιδεκτική

προσρόφησης ιόντων, υποστηρίζοντας τη σταθερότητα και την ελάχιστη διάβρωση. Επίσης, η μείωση του χαλαζία σε σχέση με τον ασβεστίτη είναι πιθανώς η αιτία της μικρής πτώσης του pH που παρατηρείται, καθώς ταξιδεύουμε προς τα πάνω και στο ισοηλεκτρικό σημείο.

## 4.5 Μέθοδος προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου BET

### 4.5.1. Γενικά

Η μέθοδος Brunauer-Emmett-Teller (BET) χρησιμοποιεί την προσρόφηση και εκρόφηση αερίων, συνήθως αζώτου, για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας ενός στερεού. Η τεχνική βασίζεται στη θεωρία BET, η οποία δημιουργήθηκε το 1938 από τους S. Brunauer, P. Emmett και E. Teller, από όπου προκύπτει και το ακρωνύμιο. Λαμβάνοντας υπόψη την πολυστρωματική προσρόφηση, η θεωρία BET επεκτείνεται στη συμβατική θεωρία προσρόφησης Langmuir και χρησιμοποιείται ιδιαίτερα στα πορώδη υλικά και τους καταλύτες. Ο όγκος του προσροφημένου αερίου σχετίζεται με τη θερμοκρασία και την πίεση σε μια εξίσωση που εκφράζει τη θεωρία BET, ενώ η ειδική επιφάνεια της ουσίας μπορεί να διαπιστωθεί από την καμπύλη προσρόφησης-εκρόφησης.

Αξίζει να τονιστεί ότι η τεχνική BET διακρίνεται για κάποιες σημαντικές αρχές της. Είναι γεγονός ότι, γίνεται προσρόφηση αερίου, δηλαδή απορρόφηση ενός αδρανούς αερίου στην επιφάνεια ενός στερεού σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες, όπως για παράδειγμα 77 K, που είναι η θερμοκρασία του υγρού αζώτου. Φυσικά, μια βασική αρχή είναι πως η ποσότητα αερίου που έχει προσροφηθεί και η ποσότητα που εξακολουθεί να βρίσκεται στην αέρια φάση εξισορροπούνται καθώς το αέριο προσροφάται στην επιφάνεια. Μία ακόμη σημαντική αρχή είναι η πολυστρωματική προσρόφηση, δηλαδή η υπόθεση από την τεχνική BET, ότι η προσρόφηση μπορεί να λάβει χώρα στην επιφάνεια ενός στερεού σε πολλά μοριακά στρώματα και όχι μόνο σε μία μονοστιβάδα. Τέλος, η εξίσωση BET, όπου εκφράζεται η θεωρία για τον όγκο του αερίου που προσροφάται στην πίεση και τη θερμοκρασία και επομένως, η ειδική επιφάνεια του υλικού προκύπτει από την καμπύλη προσρόφησης-εκρόφησης.

Συνεχίζοντας με τις χρήσεις της μεθόδου, η BET έχει κάποιες αξιοσημείωτες εφαρμογές. Προσδιορίζει, αρχικά, την ειδικότητα, όπου υπολογίζεται η συνολική ειδική επιφάνεια ενός πορώδους υλικού (όπως καταλύτες ή ενεργός άνθρακας). Επιπλέον, μετράει τον όγκο των πόρων, δηλαδή παρέχει πληροφορίες σχετικά με τον όγκο και την κατανομή των πόρων σε πορώδη υλικά εκτός από τις επιφανειακές ιδιαιτερότητες.



Η προσέγγιση BET, τέλος, έχει ως κύριο στόχο τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας, δηλαδή την επιφάνεια μιας ουσίας ανά μονάδα μάζας. Σε πορώδεις δομές μπορεί να περιγράψει λεπτομέρειες σχετικά με το μέγεθος των πόρων και τη συνολική επιφάνεια του υλικού. Για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας χρησιμοποιούνται, πέρα από το άζωτο και άλλα αέρια όπως το αργό (Ar), το κρυπτό (Kr), το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), το βουτάνιο (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>). Συνοψίζοντας, η ανάλυση καταλυτών, προσροφητικών υλικών, νανουλικών και άλλων στερεών όπου η επιφάνεια επηρεάζει σημαντικά την αντιδραστικότητα ή τα φυσικά χαρακτηριστικά του υλικού καθιστά χρήσιμη αυτή την τεχνική και γίνεται με την παρακάτω συσκευή.



Σχήμα 4.5.1. : Συσκευή BET. ©

#### 4.5.2 Μειονεκτήματα με την προσέγγιση BET

Παρά το γεγονός πως αποτελεί μία από τις πιο γνωστές τεχνικές για την ανάλυση των επιφανειακών χαρακτηριστικών ενός υλικού, η μέθοδος BET έχει και κάποια μειονεκτήματα. Καταρχάς, η προϋπόθεση ότι η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε πολλά στρώματα είναι το θεμέλιο της τεχνικής BET, όμως δεν ισχύει για όλα τα υλικά. Μόνο η μονοστρωματική προσρόφηση μπορεί να συμβεί κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, γεγονός που περιορίζει το εύρος εφαρμογής της θεωρίας. Αξίζει να αναφερθεί ότι, η τεχνική είναι πιο αποτελεσματική όταν χρησιμοποιείται σε υλικά με πορώδεις, κάπως ομοιόμορφες επιφάνειες. Ακριβή ευρήματα μπορεί να μην ληφθούν από υλικά με πολύπλοκες ή ετερογενείς επιφάνειες. Έπειτα, είναι οι περιορισμοί της θερμοκρασίας, αφού η τεχνική χρειάζεται πολύ χαμηλές θερμοκρασίες για να λειτουργήσει, κάτι που μπορεί να είναι δύσκολο ή δαπανηρό να επιτευχθεί σε ορισμένα εργαστήρια, αλλά και οι περιορισμοί στην ανάλυση των μικροπόρων. Επειδή η υπόθεση προσρόφησης πολλαπλών στρωμάτων δεν θα μπορούσε να ισχύει, η προσέγγιση BET δεν είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για την εξέταση υλικών με απίστευτα μικρούς πόρους, τα λεγόμενα μικροπορώδη υλικά.

Αληθεύει, ακόμη, ότι η μέθοδος BET, δεν είναι κατάλληλη για υλικά με εξαιρετικά χαμηλές ή πολύ υψηλές ειδικές επιφάνειες, επειδή η προσέγγιση εξαρτάται από ακριβείς παραμέτρους πίεσης και θερμοκρασίας, ενδέχεται να μην παράγει ακριβή αποτελέσματα για υλικά με πολύ χαμηλές ή πολύ υψηλές ειδικές επιφάνειες. Τέλος, τα αδρανή αέρια, όπως το άζωτο, που χρησιμοποιούνται συνήθως σε αυτή την τεχνική, ενδέχεται να μην αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια του υλικού με τον ίδιο τρόπο όπως τα πραγματικά αέρια ή χημικά. Εύκολα, λοιπόν, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι, παρόλο που η προσέγγιση είναι πολύ χρήσιμη και χρησιμοποιείται επανειλημμένα, τα ευρήματα θα πρέπει να ερμηνεύονται λαμβάνοντας υπόψη τους προαναφερθέντες περιορισμούς.

### 4.5.3. Εξισώσεις και Υπολογισμοί

Η εξίσωση BET είναι η:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

Το γράφημα της εξίσωσης, δηλαδή το  $P/(P_0 - P)$  σε συνάρτηση με το  $P/P_0$  θα είναι ευθεία γραμμή με κλίση ίση με:  $\frac{c-1}{V_m c}$

και με τεταγμένη επί την αρχή (I), η οποία θα είναι ίση με:  $I = \frac{1}{V_m c}$

Αφαιρώντας τη σταθερά  $c$  από αυτές τις εξισώσεις, μπορούμε να προσδιορίσουμε τον όγκο (σε  $\text{cm}^3$ ) του προσροφημένου αερίου, ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου, γεγονός που δείχνει τη δημιουργία ενός μονομοριακού στρώματος.

$$V_m = \frac{1}{\text{κλίση} + I}$$

Στη συνέχεια, προκύπτει το αποτέλεσμα του υπολογισμού της ειδικής επιφάνεια του προσροφητικού  $S_p$ . Αναλυτικότερα, η αντιστοίχιση του όγκου  $V_m$  του προσροφούμενου αερίου (σε  $\text{cm}^3$ ) ανά μονάδα μάζας προσροφητικού (g) είναι  $V_m/22400 \text{ mol}$  ή σε  $N_A \cdot V_m/22400$  μόρια. Η συνολική επιφάνεια που θα καταλαμβάνουν τα μόρια  $N_A \cdot V_m/22400$  της μονομοριακής στιβάδας, εάν κάθε μόριο καλύπτει μια περιοχή ίση με  $\omega$  ( $\text{cm}^2$ ), είναι:

$$S_p = \omega \cdot N_A \cdot V_m / 22400 \text{ \AA}^2$$

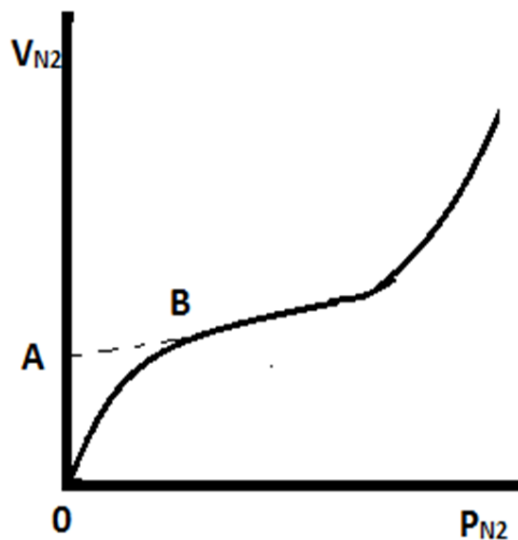
Συνήθως, αυτές οι δοκιμές διεξάγονται στους 78 K, τη θερμοκρασία του υγρού αζώτου. Υποθέτοντας ότι 1 g προσροφητικού απορροφάται με 5  $\text{cm}^3$  αερίου σε θερμοκρασία 78 K, αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα τον υπολογισμό της συγκεκριμένης επιφάνειας του υλικού με βάση τη μοριακή περιοχή και την ποσότητα του αερίου που προσροφήθηκε με την εξίσωση:

$$S_p = \omega \cdot N_A \cdot V_m / 22400 = 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 5 \cdot 16,27 \cdot 10^{-20} / 22400 = 4,5 \text{ m}^2/\text{g}$$

Προσθέτοντας ένα συνδυασμό προσροφήσιμου αερίου (όπως He και  $N_2$ ) στο στερεό δείγμα, το οποίο θα απορροφήσει μερικώς το  $N_2$  στους 78 K, είναι συχνά δυνατό να προσδιοριστεί πειραματικά η συγκεκριμένη επιφάνεια. Στη συνέχεια, ο συνδυασμός ηλίου (He) και αζώτου ( $N_2$ ) σταματά να ρέει και απλώς προστίθεται ήλιο σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτό προκαλεί την εκρόφηση του αζώτου που έχει προσροφηθεί και μετράται η ποσότητα του αζώτου.

Η διαστολή της ισοθερμικής καμπύλης στο σημείο A αντιστοιχεί στον όγκο ενός μονομοριακού στρώματος ( $V_{N_2} = OA$ ) σε χαμηλές μερικές πιέσεις  $N_2$  ( $P_{N_2} = 0,2-0,3$ ). Ο λόγος που αυτή η τεχνική είναι γνωστή ως «μέθοδος σημείου B» είναι ότι ένα μονομοριακό στρώμα καλύπτει την επιφάνεια στο σημείο B, και πέρα από αυτό το σημείο, αρχίζουν να αναπτύσσονται νέα στρώματα.

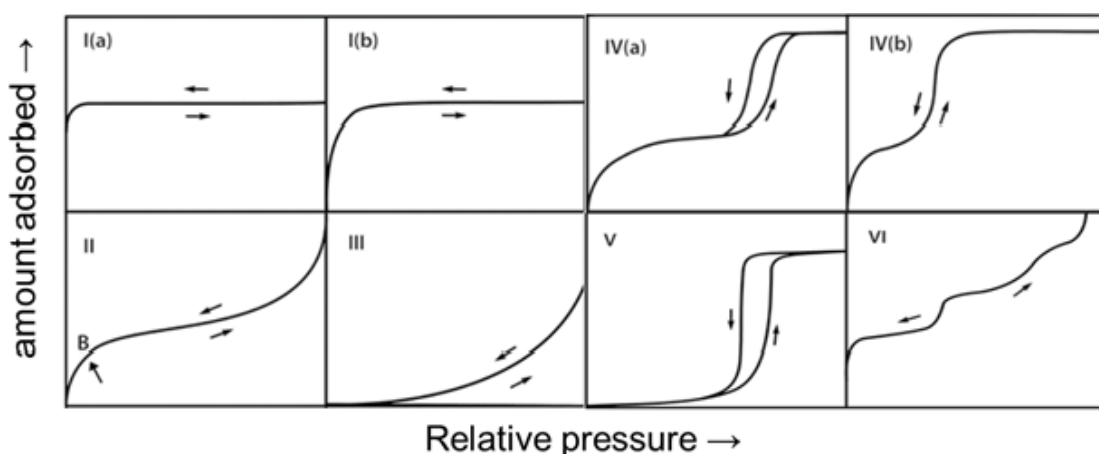
Αν  $V_{N_2}$  είναι ο όγκος του προσροφημένου  $N_2$ , και  $P_{N_2}$  είναι η μερική πίεση του  $N_2$ , τότε το γράφημα  $V_{N_2} = f(P_{N_2})$  έχει τη μορφή που φαίνεται στην εικόνα. Αυτό περιγράφει την πειραματική διαδικασία που χρησιμοποιεί προσρόφηση αζώτου σε κρυογενικές θερμοκρασίες και εκρόφηση ηλίου για τον προσδιορισμό της συγκεκριμένης επιφάνειας.



Σχήμα 4.5.2: Απεικόνιση της γραφικής παράστασης  $V_{N_2} = f(P_{N_2})$ .

#### 4.5.4 Διαγράμματα B.E.T. – Ισόθερμες προσρόφησης

Αρχικά, αναπτύσσονται οι σχετικές ισοθερμικές προσρόφησης και υπολογίζεται η ποσότητα αερίου που προσροφάται σε διαφορετικές πιέσεις ισορροπίας. Αυτά τα γραφήματα, γνωστά ως ισόθερμα, δείχνουν πόσο αέριο απορροφάται σε μια δεδομένη θερμοκρασία ως συνάρτηση της μερικής πίεσης ( $P/P_0$ ). Εδώ, το  $P$  αντιπροσωπεύει την πίεση ισορροπίας και το  $P_0$  την τάση ατμών του αερίου στην παρατηρούμενη θερμοκρασία. Αξίζει να αναφερθεί ότι, η πορώδης φύση του υλικού φαίνεται με τη μορφή ισοθερμικών προσρόφησης. Αυτά τα ισοθερμικά σχήματα έχουν χωριστεί σε έξι κατηγορίες από την Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC).



Σχήμα 4.5.3: Διαγράμματα ισόθερμων προσρόφησης κατά B.E.T.

(Ανακτήθηκε από: <https://eclass.uowm.gr/modules/document/file.php/CHEMENG218/03> )

Οι πόροι τύπου I είναι γενικά μικροπορώδεις, με το μεγαλύτερο μέρος της εκτεθειμένης επιφάνειας να βρίσκεται εντός των μικροπόρων. Μόλις αυτοί οι πόροι γεμίσουν με προσροφητικό, υπάρχει ελάχιστη έως καθόλου εξωτερική επιφάνεια για πρόσθετη προσρόφηση.

Οι ισοθερμικές τύπου II παρατηρούνται συνήθως όταν η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε μη πορώδεις σκόνες ή σκόνες με διάμετρο πόρων μεγαλύτερη από τους μικροπόρους. Το σημείο καμπής εμφανίζεται συνήθως καθώς η πρώτη προσροφημένη μονοστιβάδα είναι σχεδόν πλήρης.

Οι ισοθερμίες τύπου III χαρακτηρίζονται από θερμότητα προσρόφησης χαμηλότερη από τη θερμότητα υγροποίησης του προσροφητικού άλατος. Σε αυτή την περίπτωση, η προσρόφηση εξελίσσεται επειδή η αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφητικών μορίων στο

προσροφημένο στρώμα είναι ισχυρότερη από την αλληλεπίδρασή τους με την προσροφητική επιφάνεια.

Οι ισοθερμικές ουσίες τύπου IV εμφανίζονται σε πορώδη προσροφητικά με μεγέθη πόρων που κυμαίνονται από 1,5 έως 100 nm. Σε υψηλότερες πιέσεις, η κλίση αυξάνεται καθώς περισσότερο προσροφητικό γεμίζει τους πόρους, με το σημείο καμπής να εμφανίζεται συνήθως καθώς η πρώτη μονοστιβάδα είναι σχεδόν πλήρης.

Οι ισοθερμίες τύπου V παρατηρούνται όταν υπάρχει ασθενές δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ του προσροφητικού και του προσροφητικού μέσου, παρόμοιο με τον τύπο III. Συνδέονται επίσης με πόρους στην περιοχή 1,5 έως 100 nm.

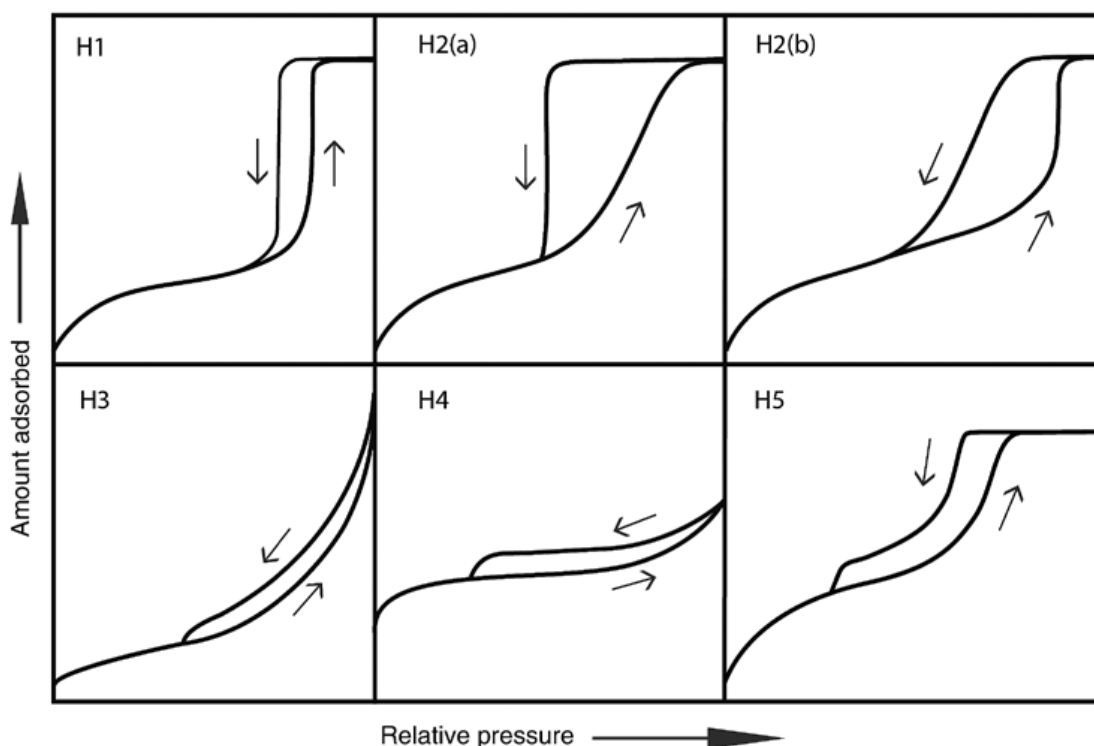
Το άζωτο είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο προσροφητικό, αν και άλλα προσροφητικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ορισμένες περιπτώσεις. Ακολουθεί ο αναλυτικός πίνακας 4.5.1 με τις τιμές των αερίων.

Gas	Temp (°C)	$\alpha$ factor $\times 10^5$ (1/mm Hg)	Cross Sectional Area (Å <sup>2</sup> /mol.)	Molecular weight (g/mol)
Ar	-195.8	11.4	14.2	39.948
	-183	3.94		
	-78	2.75		
CO <sub>2</sub>	0	1.75	19.5	44.01
	25	1.55		
	-183	3.42		
CO	-195.8	6.58	16.3	28.01
N <sub>2</sub>	-183	3.78	16.2	28.0134
	-183	4.17		
O <sub>2</sub>	0	14.2		
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	25	4.21	46.9	58.12
	-195.8	11.4		

Πίνακας 4.5.1: Τιμές προσροφητικών αερίων.

#### 4.5.5 Τύποι βρόχων υστέρησης

Οι βρόχοι υστέρησης μπορούν να πάρουν πολλές διαφορετικές μορφές, αλλά οι πιο συνηθισμένοι τύποι παρουσιάζονται στην εικόνα... Οι τύποι H1, H2(a), H3 και H4, που εισήχθησαν για πρώτη φορά στην ταξινόμηση IUPAC του 1985, έχουν ενημερωθεί βάσει πιο πρόσφατων ευρημάτων. Αυτοί οι έξι διακριτοί τύποι συνδέονται στενά με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της δομής των πόρων και των εμπλεκόμενων μηχανισμών προσρόφησης.



Σχήμα 4.5.4: Ταξινόμηση βρόχων υστέρησης.

(Ανακτήθηκε από [https://www.iitk.ac.in/che/PG\\_research\\_lab/pdf/resources/BET-TPX-Chemi-reading-material.pdf](https://www.iitk.ac.in/che/PG_research_lab/pdf/resources/BET-TPX-Chemi-reading-material.pdf))

Ο βρόχος υστέρησης τύπου H1 παρατηρείται συνήθως σε υλικά με στενό εύρος ομοιόμορφων μεσοπόρων, όπως πρότυπα πυρίτια (π.χ. MCM-41, MCM-48, SBA-15), ορισμένα γυαλιά ελεγχόμενων πόρων και μεσοπορώδεις άνθρακες. Αυτός ο βρόχος, χαρακτηρίζεται, συνήθως, από ελάχιστα αποτελέσματα δικτύου και έναν απότομο, στενό βρόχο, υποδεικνύοντας καθυστερημένη συμπύκνωση στον κλάδο προσρόφησης. Ωστόσο, η υστέρηση τύπου H1 έχει επίσης εντοπιστεί σε δίκτυα πόρων φιαλών μελάνης, όπου η κατανομή των μεγεθών του λαιμού και των πόρων είναι παρόμοια, όπως φαίνεται στους άνθρακες 3DOM.

Οι βρόχοι υστέρησης τύπου H2 εμφανίζονται σε υλικά με πιο σύνθετες δομές πόρων, όπου οι επιδράσεις δικτύου είναι σημαντικές. Ο απότομος κλάδος εκρόφησης, χαρακτηριστικός των βρόχων H2(a), μπορεί να προκύψει από αποκλεισμό πόρων ή διήθηση σε στενό εύρος λαιμών πόρων ή εξάτμιση που προκαλείται από σπηλαίωση. Αυτοί οι βρόχοι παρατηρούνται συχνά σε πηκτές πυριτίου, ορισμένα πορώδη γυαλιά (π.χ. vycor). Ο βρόχος H2(b) περιλαμβάνει επίσης αποκλεισμό πόρων, αλλά με ευρύτερη κατανομή μεγεθών λαιμού.

Ο βρόχος τύπου H3 έχει δύο διακριτικά χαρακτηριστικά. Πρώτον, ο κλάδος προσρόφησης μοιάζει με ισόθερμη τύπου II και δεύτερον, το κατώτερο όριο του κλάδου εκρόφησης βρίσκεται γενικά στη σχετική πίεση που προκαλείται από σπηλαίωση ( $p/p_0$ ). Αυτοί οι βρόχοι εμφανίζονται, συνήθως, σε μη άκαμπτα συσσωματώματα σωματιδίων που μοιάζουν με πλάκες (π.χ. μερικοί άργιλοι) ή σε δίκτυα πόρων με πόρους που δεν είναι πλήρως γεμάτοι με συμπύκνωμα.

Ο βρόχος H4 είναι παρόμοιος με τον H3, αλλά ο κλάδος προσρόφησης είναι ένας συνδυασμός ισοθερμικών τύπου I και II, με την πιο έντονη πρόσληψη χαμηλής πίεσης να συνδέεται με την πλήρωση μικροπόρων. Βρόχοι H4 παρατηρούνται, συχνά, σε συσσωματωμένους κρυστάλλους ζεόλιθου, μερικούς μεσοπορώδεις ζεόλιθους και μικρο-μεσοπορώδεις άνθρακες.

Οι βρόχοι τύπου H5 είναι σπάνιοι, με ένα ξεχωριστό σχήμα που σχετίζεται με δομές πόρων που περιέχουν τόσο ανοικτά όσο και μερικώς μπλοκαρισμένα μεσοπόροι, όπως βουλωμένα εξαγωνικά πρότυπα πυρίτια.

Ένα κοινό χαρακτηριστικό των βρόχων H3, H4 και H5 είναι το απότομο βήμα προς τα κάτω στον κλάδο εκρόφησης, που συνήθως συμβαίνει μέσα σε ένα στενό εύρος σχετικής πίεσης ( $p / p_0$ ), όπως περίπου 0,4-0,5 για άζωτο στους 77 K.



#### 4.5.6 Μέθοδος BJH

Μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους για τον προσδιορισμό του μεγέθους των πόρων είναι η μέθοδος BJH, που προτάθηκε από τους Barrett, Joyner και Hallenda. Αυτή η μέθοδος βασίζεται σε συγκεκριμένες εξισώσεις που επιτρέπουν τον υπολογισμό της κατανομής μεγέθους πόρων. Οι παράμετροι που σχετίζονται με την προσροφητική ικανότητα προκύπτουν συνήθως από μετρήσεις προσρόφησης αερίων. Η ειδική επιφάνεια υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την εξίσωση Brunauer-Emmett-Teller (BET) που εφαρμόζεται στις ισοθερμίες που παράγονται κατά τη διαδικασία προσρόφησης. Η προσρόφηση αζώτου στους 77 K ή η προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα στους 273 K χρησιμοποιούνται συνήθως για την παραγωγή αυτών των ισοθερμικών.

Οι προσδιορισμοί που χρησιμοποιούν τη μέθοδο BJH βασίζονται στη μέτρηση του ειδικού όγκου των πόρων σε διάφορες πιέσεις, με βάση το φαινόμενο της υγροποίησης και εξάτμισης του αζώτου μέσα στους πόρους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα κατανομές τόσο του ειδικού όσο και του συνολικού ειδικού όγκου στο εύρος μεγέθους πόρων από 1,7 έως 300 nm.

Επιπλέον, μέσω αυτής της μεθόδου, συγκεκριμένος όγκος μετατρέπεται σε συγκεκριμένη επιφάνεια με βάση ορισμένες γεωμετρικές παραδοχές. Ταυτόχρονα, οι κατανομές συγκεκριμένου όγκου πόρων μετατρέπονται σε κατανομές συγκεκριμένης επιφάνειας. Η προσέγγιση BJH αποδίδει αποτελέσματα παρόμοια με εκείνα της μεθόδου BET όσον αφορά τη συνολική ειδική επιφάνεια εντός του καθορισμένου εύρους.

Ας υποθέσουμε προς το παρόν ότι η φυσική προσρόφηση έχει παράγει ένα στρώμα μορίων αζώτου με πάχος  $t$  στον μεγαλύτερο πόρο, ακτίνα  $r_{PJ}$ . Ένα κυλινδρικό τριχοειδές τμήμα μέσα σε αυτό το φιλμ εξατμίζεται και απελευθερώνει έναν όγκο  $V_j$  από την επιφάνεια όταν η σχετική πίεση πέφτει από  $(P/P_0)_i$  σε  $(P/P_0)$ ; Αυτός ο όγκος υγρού δείχνει την ποσότητα συμπυκνώματος που εξάγεται από το εσωτερικό του μεγαλύτερου πόρου καθώς και την ποσότητα  $\Delta t$  που το πάχος του φιλμ μειώθηκε με φυσική προσρόφηση.  $\Delta t/2$  είναι η μέση μεταβολή του πάχους του προσροφημένου φιλμ. Κατά συνέπεια, το  $O$  ακόλουθος τύπος μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για να πάρει τον μεγαλύτερο όγκο πόρων:

$$V_{PL} = V_1 \left( \frac{V_{PL}}{V_{KL} + \Delta t/2} \right)$$

Η ποσότητα του υγρού που εκκενώνεται στη συνέχεια περιλαμβάνει το συμπύκνωμα από τον αμέσως μεγαλύτερο πόρο σε μέγεθος, καθώς και τον όγκο του φιλμ που έχει προσροφηθεί φυσικά πάνω του όταν η σχετική πίεση μειωθεί περαιτέρω σε  $(P/P_0)_3$ . Το  $V_{P2}$  προκύπτει από την εξίσωση:

$$V_{P2} = \left( \frac{r_{p2}}{r_{K2} + \frac{\Delta t_2}{2}} \right) (V_2 - V_{\Delta t_2})$$

Για σταθερή απελευθέρωση, η εξίσωση αυτή μπορεί να γενικευθεί ώστε να έχει την ακόλουθη μορφή:

$$V_{\Delta t_n} \sum_{i=1}^{n=1} A_{Ci}$$

Όπου  $A_{Ci}$  είναι η επιφάνεια που απομένει μετά την απελευθέρωση από τους πόρους του αερίου που προσροφήθηκε με φυσική προσρόφηση. Η εξίσωση μπορεί να γενικευθεί για τον υπολογισμό του όγκου των πόρων σε διαφορετικές σχετικές πιέσεις αλλάζοντας τον όγκο  $V_m$  στη γενική τιμή. Στη συνέχεια έχει την ακόλουθη μορφή:

$$V_{pn} = \left( \frac{r_{pn}}{r_{Kn} + \Delta t_n/2} \right)^2 (\Delta V_n - V_{\Delta t_n} \sum_{i=1}^{n=1} A_{Ci})$$

Επειδή η επιφάνεια  $A_c$  κυμαίνεται με τη μείωση του  $P/P_0$  και δεν είναι σταθερή για κάθε μέγεθος κενού πόρων, πρέπει να εκτιμηθεί. Υποθέτοντας ότι οι πόροι είναι κυλινδρικοί, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο ακόλουθος τύπος για να ληφθεί η επιφάνεια του πόρου:

$$A_p = 2V_p/r_p$$

Επομένως, η επιφάνεια  $A_p$  σε κάθε στάδιο εκρόφησης μπορεί να υπολογιστεί προσθέτοντας τις επιφάνειες του πόρου. Όλοι οι πόροι που πιστεύεται ότι έχουν αφαιρεθεί από το συμπύκνωμα τους κατά τη διάρκεια της μείωσης της σχετικής πίεσης πιστεύεται ότι έχουν μια μέση ακτίνα, ή  $r_p$ , η οποία καθορίζεται από τον μέσο όρο των ακτίνων στις ανώτερες και χαμηλότερες τιμές των σχετικών πιέσεων της καμπύλης εκρόφησης χρησιμοποιώντας την εξίσωση Kelvin. Ο ακόλουθος τύπος δίνει τη μέση ακτίνα του πυρήνα του πόρου:

$$r_c = r_p - t_r$$

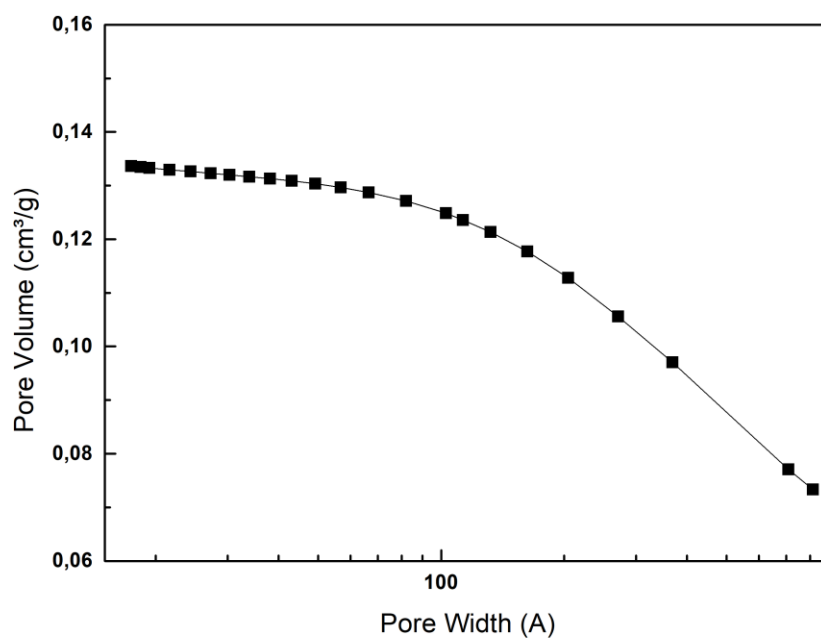
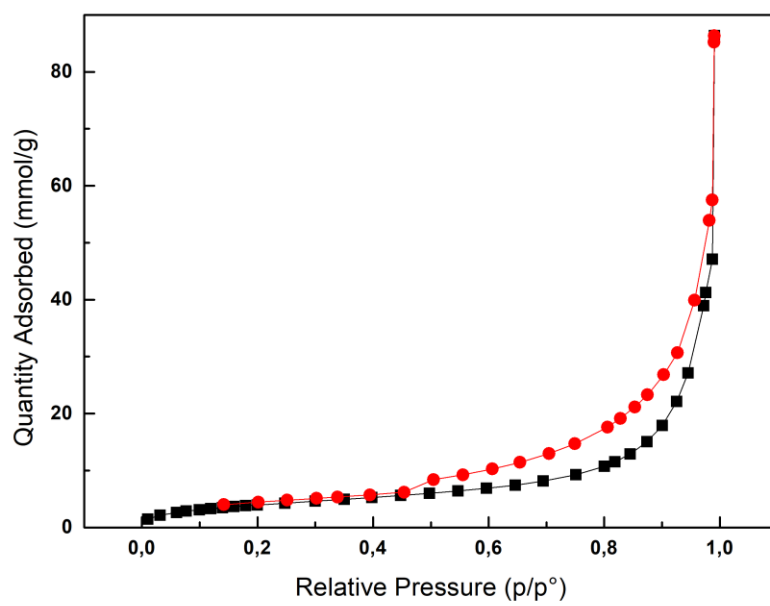
Όπου, για τη μέση ακτίνα στο δεδομένο εύρος σχετικών πιέσεων,  $t_r$  είναι το πάχος της προσροφημένης στιβάδας. Η ακόλουθη σχέση χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του όρου "C" της εξίσωσης:

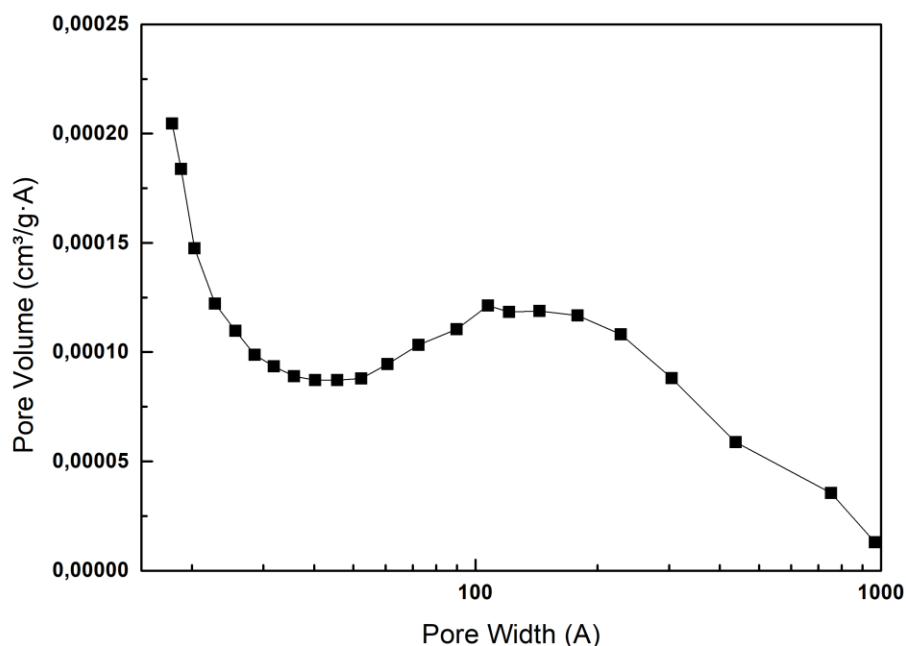
$$C = \frac{r_c}{r_p} = \frac{(r_p - t_r)}{r_p}$$

Τελικά, η κατανομή μεγέθους πόρων μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας το σύνολο των εξισώσεων που προηγήθηκαν. Οι μετρήσεις της προσρόφησης αερίου χρησιμοποιούνται συχνά για τον υπολογισμό των παραμέτρων που σχετίζονται με την ικανότητα προσρόφησης. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση Brunauer-Emmett-Teller (BET) στις ισοθερμικές που παράγονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας προσρόφησης, μπορεί κανείς να πάρει τη συγκεκριμένη επιφάνεια. Οι πιο δημοφιλείς μέθοδοι για την παραγωγή αυτών των ισοθερμικών είναι η προσρόφηση του αζώτου ( $N_2$ ) στους 77K ή του διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ ) στους 273K. Το γραμμικό εύρος της εξίσωσης BET στους ενεργούς άνθρακες περιορίζεται στο εύρος  $p/p_0$  από 0,05 έως 0,20.

#### 4.5.7. Αποτελέσματα ανάλυσης δειγμάτων με τις μεθόδους B.E.T.- B.J.H.

Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου, προσδιορίστηκε η ειδική επιφάνεια, η επιφάνεια που σχετίζεται με το βάρος, η κατανομή των εσωτερικών μεγεθών πόρων και η κατανομή της ειδικής επιφάνειας σε διαφορετικά μεγέθη πόρων. Στο σχήμα 3, μπορούμε να δούμε τις ισοθερμικές καμπύλες μαζί με τις καμπύλες κατανομής πόρων για τον αριθμό δείγματος 1.





Σχήμα 4.5.4: Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης εκρόφησης αζώτου για το δείγμα 1 (πρώτο σχήμα) και λογαριθμικές καμπύλες κατανομής μεγέθους των πόρων.

δείγμα	Ειδική Επιφάνεια	Ειδική Επιφάνεια	Ειδικός Όγκος Πόρων	Διάμετρος Πόρων	Μικροί πόροι
	BET (m <sup>2</sup> /g)	BJH (m <sup>2</sup> /g)	BJH (cm <sup>3</sup> /g)	BJH (nm)	<1,7nm (m <sup>2</sup> /g)
1	23,277	21,345	0,135	25,820	1,932
2	17,769	16,664	0,123	22,799	1,105
3	15,836	15,652	0,125	26,586	0,184

Πίνακας 4.5.3: Αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας, όγκου και διαμέτρου πόρων

Καθώς ανεβαίνουμε προς τα πάνω, παρατηρούμε ότι η συγκεκριμένη επιφάνεια των δειγμάτων κονιαμάτων, όπως καθορίζεται από την τεχνική BET, μειώνεται ελαφρώς, αλλά κατά τα άλλα παραμένει αρκετά σταθερή (16-23 m<sup>2</sup>/g). Η συγκεκριμένη επιφάνεια (16-21 m<sup>2</sup>/g) που υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την τεχνική BJH παρουσιάζει μια μικρή αναλογική πτώση με αυξανόμενο ύψος, ακολουθώντας ένα παρόμοιο μοτίβο. Η συγκριτικά μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια προκαλείται πιθανώς από την εμφάνιση χαλαζία και όχι ασβεστόλιθου.

Οι καμπύλες κατανομής μεγέθους πόρων υποδεικνύουν κυρίαρχο μέγεθος πόρων με μέση διάμετρο 25 Å. Αυτό το σχετικά μεγάλο μέγεθος πόρων επιτρέπει την είσοδο νερού (με διαμέτρους 4-6 Å), καθώς και αερίων. Η πορώδης δομή του υλικού διευκολύνει τη διάβρωση.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup> : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι μέθοδοι ανάλυσης για το χαρακτηρισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των κονιαμάτων είναι σύνθετες, ωστόσο μας βοηθούν να εξάγουμε συμπεράσματα για την επίδραση του υλικού σε εξωγενείς παράγοντες, αλλά και τη φυσική τους σύνθεση, ώστε με την εξέλιξη των τεχνολογιών και την πάροδο του χρόνου να δημιουργούνται όσο πιο ανθεκτικά υλικά, αλλά και η αποκατάσταση ιστορικών μνημείων να μην αλλοιώνει τον πολιτιστικό τους χαρακτήρα.

Στην εργασία αυτή, έχει γίνει προσπάθεια να μελετηθούν ορισμένα δείγματα υλικού από το Ρωμαϊκό Υδραγωγείο της Πάτρας, ώστε να προκύψουν ακριβέστερες εναλλακτικές και αποτελεσματικότερες μέθοδοι αποκατάστασης αντίστοιχων μνημείων. Επομένως, αφού πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακά πειράματα, από τα αποτελέσματα που προέκυψαν, αναλύθηκαν διάφορα στοιχεία για κάθε μέθοδο ανάλυσης.

Αρχικά, η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ, παρά το γεγονός ότι είναι μια σχετικά νέα τεχνική, έχει δραστική εξέλιξη στις μελέτες και εξακολουθεί να βρίσκει νέες χρήσεις. Η ανάλυση της σύνθεσης κονιάματος είναι μία χρήση της μεθόδου XRD. Ο ακριβής προσδιορισμός των δομικών στοιχείων ενός μνημείου είναι απαραίτητος για την κατάλληλη επισκευή και η προσέγγιση XRD παρέχει αυτές τις πληροφορίες. Στα αποτελέσματα XRD των δειγμάτων που μελετήθηκαν, φαίνεται πως πρόκειται για ένα μείγμα εδαφικού υλικού με κύρια την παρουσία του διοξειδίου του πυριτίου (σίλικας) και έντονη του ασβεστίτη.

Έπειτα, με τη συσκευή θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης – TGA, παρακολουθήσαμε την αλλαγή στη μάζα του δείγματος. Συμπεράναμε, λοιπόν, από τα διαγράμματα, ότι έως τους 100 βαθμούς το δείγμα φαίνεται να έχει το ίδιο βάρος, ενώ αμέσως μετά παρατηρείται μία ελάττωση του βάρους, λόγω της εξάτμισης του νερού στο εσωτερικό των πόρων του, το οποίο από το ποσοστό μείωσης φαίνεται να ήταν λιγιστό. Τέλος, η μεγαλύτερη μείωση, κατά 30%, υποδηλώνει την παρουσία του ανθρακικού ασβεστίου, η οποία και φαίνεται μεγαλύτερη όσο ανεβαίνουμε από το επίπεδο του εδάφους.

Συνεχίζοντας, με τα αποτελέσματα της μεθόδου BET, η οποία προσδιορίζει την επιφάνεια των δειγμάτων, παρατηρούμε πως ως επί το πλείστον παραμένει σταθερή, ενώ υπάρχει μια ελάχιστη μείωση. Η παρουσία χαλαζία είναι φανερή και εδώ και προκύπτει από τη συγκριτικά μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Αξιοσημείωτο να αναφερθεί, πως το υλικό είναι αρκετά πορώδες, διευκολύνοντας έτσι τη διάβρωσή του.

Η ανάλυση των κορυφών των διαγραμμάτων της μεθόδου της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FT-IR), υποδηλώνουν και πάλι την έντονη παρουσία του ανθρακικού ασβεστίου, όπως και η εμφάνιση ειδικών κορυφών την παρουσία του χαλαζία. Παράλληλα, η ομοιότητα μεταξύ των τριών φασματικών καμπυλών υποδεικνύει ότι η κύρια σύσταση του υλικού παραμένει σε μεγάλο βαθμό σταθερή, παρά τις διαφορές στο ύψος και τη θέση των δειγμάτων που συλλέχθηκαν από την επιφάνεια του μνημείου.

Ολοκληρώνοντας, με τη μέθοδο μικροηλεκτροφόρησης για τον προσδιορισμό του ζ-δυναμικού και τη μέθοδο pH ισορροπίας έγινε ο προσδιορισμός του επιφανειακού φορτίου και της οξύτητας των δειγμάτων, αποκαλύπτοντας ένα αφόρτιστο δείγμα, δηλαδή με λιγιστές δυνατότητες. Συνεπώς, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η επιφάνεια του υλικού δεν έχει την ικανότητα να προσροφά ιόντα, γεγονός που επιβεβαιώνει τη σταθερότητά του και την περιορισμένη διάβρωση. Επιπλέον, η μείωση του χαλαζία σε σχέση με τον ασβεστίτη πιθανώς ευθύνεται για την ελαφρά πτώση του pH που παρατηρείται καθώς προχωράμε προς τα επάνω και φτάνουμε στο ισοηλεκτρικό σημείο. Τέλος, γίνεται αντιληπτό ότι όσο χαμηλότερα τόσο μεγαλύτερη η διάβρωση.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Λυκουργιώτης, Σ., «Γεωγραφική διερεύνηση με GIS και χρήση υπολειμματικών πρώτων υλών σε συνδυασμό με την αξιοποίηση ελληνικών ορυκτών ως καταλυτών για την παραγωγή βιοκαυσίμων και πράσινων προϊόντων», (2020) [Διδακτορική Διατριβή], Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα.
2. Λυκουργιώτης, Σ., Καλαπόδης, Ν., Κακαβάς-Παπανιάρος, Π., Διάβρωση και φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ιστορικών κονιαμάτων: στοιχεία από ναό του 19<sup>ου</sup> αιώνα. Πανεπιστήμιο Πελοποννήσου, Ελληνικό ανοικτό πανεπιστήμιο, Πάτρα
3. Ι. Παπαγιάννη, Ν. Οικονόμου, Μ. Στεφανίδου, Δομικά Υλικά Ι, ΑΠΘ.  
Ανακτήθηκε από: <https://opencourses.auth.gr/modules/document/file.php/OCRS178/>
4. Ηλιάνα Σταυροπούλου, "Ανάλυση ιστορικών κονιαμάτων με XRF ", Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάς, 2020.  
Ανακτήθηκε από: <https://dias.library.tuc.gr/view/85233?locale=el>
5. Ι. Παπαγιάννη, Σ. Τσίμα, Π. Μοίρα, Χ. Μαλαμή, Σ. Παπαγιαννάκη, Σ. Ζήση, Ι. Σακελλάρη, ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ. Ανακτήθηκε από:  
[https://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL\\_GUIDES/P\\_KONIAMATA](https://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/P_KONIAMATA)
6. Σχετικά με την αλλαγή του κλίματος.  
Ανακτήθηκε από: <https://www.eea.europa.eu/el/themes/climate/about-climate-change>
7. Ευρωπαϊκή Επιτροπή, Συνέπειες της κλιματικής αλλαγής. Ανακτήθηκε από:  
[https://climate.ec.europa.eu/climate-change/consequences-climate-change\\_el](https://climate.ec.europa.eu/climate-change/consequences-climate-change_el)
8. WaterTeh.gr (2020), PH: Ορισμός, σημασία και μέτρηση pH. Ανακτήθηκε από:  
<https://www.watertech.gr/blog/posts/metrisi-ph-orismos-simasia>
9. ΤΕΕ Οδηγοί Δομικών Υλικών, 3.5. ΤΕΧΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ. Ανακτήθηκε από:  
[https://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL\\_GUIDES/XR\\_VERN\\_SIG\\_OUSIES/xr\\_3\\_5t.htm](https://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/XR_VERN_SIG_OUSIES/xr_3_5t.htm)
10. Ρωμαϊκό Υδραγωγείο Πάτρας - Ένα από τα σημαντικότερα ελληνικά αρχαιολογικά μνημεία! [δελτίο τύπου] (2018, Μάιος 6).  
Ανακτήθηκε από: <https://www.patrasevents.gr/article/344743-romaiko-idragogeio-patras-ena-apo-ta-simantikotera-ellinika-arxeologika-mnimeia>
11. ΥΔΡΑΓΩΓΕΙΟ ΠΑΤΡΑΣ THEBEST.GR, YouTube channel  
(<https://www.youtube.com/watch?v=26fOFIjMkvU>)



12. Νασόπουλος, Ν. (2020, Οκτώβριος 8). Γνωρίστε το Ρωμαϊκό Υδραγωγείο της Πάτρας μέσα από μια υπέροχη Αρχαιολογική Ταινία- BINTEO. THE BEST.  
Ανακτήθηκε από: <https://www.thebest.gr/article/595157-gnoriste-to-romaiko-ydragogeio-tis-patras-mesa-apo-mia-uperochi-archaiologiki-tainia-binteo>
13. ΕΦΟΡΕΙΑ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ ΠΡΕΒΕΖΑΣ, ΤΟ ΡΩΜΑΙΚΟ ΥΔΡΑΓΩΓΕΙΟ ΤΗΣ ΝΙΚΟΠΟΛΗΣ.  
Ανακτήθηκε από: <https://actianicopolisarchaeopark.gr/wp-content/uploads/2020/07/Ρωμαϊκό-Υδραγωγείο-Roman-Aqueduct.pdf>
14. Αντωνίου, Α. Λεγάκι (1997). ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ. Αθήνα: Ευγενίδειο Ίδρυμα
15. Τριανταφύλλου, Α. (2005). ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ (7<sup>η</sup> έκδοση). Πάτρα: GOTSIS
16. Jackson, M., Deocampo, D., Marra, F., & Scheetz, B. (2009). Mid-Pleistocene pozzolan volcanic ash in ancient Roman concretes. WILEY Online Library.  
Ανακτήθηκε από: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/gea.20295>
17. Κυροπούλου, Δ., Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη. Τεχνολογική εξέλιξη και παθογένειες ιστορικών κονιαμάτων.
18. (<https://eclass.uoa.gr/modules/document/file.php/CHEM128/Texnikes%20Thermikis%20Analysis.pdf>)
19. Ιωάννου, Α., ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ– ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΔΟΜΗ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ, Αθήνα, 2019. Ανακτήθηκε από:  
[https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/49602/Master\\_ANNA%20IΩANNOY.pdf](https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/49602/Master_ANNA%20IΩANNOY.pdf)
20. Φυσική Θετικών Σπουδών & Σπουδών Υγείας Γ' τάξη Γενικού Λυκείου (ΤΕΥΧΟΣ Γ'). Ανακτήθηκε από:  
[http://ebooks.edu.gr/ebooks/v/html/8547/2728/Fysiki-G-Lykeiou-ThSp\\_html-apli/index2\\_8.html](http://ebooks.edu.gr/ebooks/v/html/8547/2728/Fysiki-G-Lykeiou-ThSp_html-apli/index2_8.html)
21. BET (Brunauer-Emmett-Teller) Method for Surface Area Determination [Surface and Colloid Science]- YouTube Channel. (<https://www.youtube.com/watch?v=Z9ci6LXYiAk>)
22. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pieroti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska. Pure Appl. Chem. 57, (1985).  
Ανακτήθηκε από: <https://publications.iupac.org/pac/57/4/0603/index.html>
23. Γ. Στεργιούδης, «Ακτίνες X (XRD)», ΑΠΘ, 2007-2008.  
Ανακτήθηκε από: [http://amdelab.physics.auth.gr/index\\_htm\\_files/Domi1.pdf](http://amdelab.physics.auth.gr/index_htm_files/Domi1.pdf)

24. Ιωάννης Σιανούδης, Ανδρέας Καρύδας, Χαράλαμπος Ζαρκάδας, Ελένη Δρακάκη, «Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ (XRF): Μια πρόταση για αξιοποίησή της στην εκπαιδευτική διαδικασία», e-journal of science and technology.  
Ανακτήθηκε από: [http://ejst.uniwa.gr/issues/issue\\_2\\_2006/sianoudis.pdf](http://ejst.uniwa.gr/issues/issue_2_2006/sianoudis.pdf)
25. The powder method in X-ray Crystallography L. Azaroff Mc Graw Hill Company.  
Ανακτήθηκε από: [https://moodle2.units.it/pluginfile.php/374221/mod\\_resource/content/1/Powder-1.pdf](https://moodle2.units.it/pluginfile.php/374221/mod_resource/content/1/Powder-1.pdf)
26. Elements of X- Ray Diffraction B. D. Cullity Addison-Wesley Publishing Company.  
Ανακτήθηκε από: <file:///C:/Users/user/Downloads/B.D.CULLITY-ElementsofX-RAYDIFFRACTION-SECONDEDITION.pdf>
27. Α. Βραδής, ΑΣΚΗΣΗ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ- ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΣΚΕΔΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ( XRD, X RAYS DIFFRACTION).  
Ανακτήθηκε από: <https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/PHY1973/%CE%A7-RAYS>
28. ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ, [ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ \(Μεταπτυχιακό\)](#). Ανακτήθηκε από: <https://eclass.upatras.gr/modules/document/>
29. Φυσική (Β Λυκείου Γενικής Παιδείας)- 4.4 Ακτίνες Χ.  
Ανακτήθηκε από: [http://ebooks.edu.gr/ebooks/v/html/8547/2682/Fysiki\\_B-Lykeiou-GP\\_html-empl/index4\\_4.html](http://ebooks.edu.gr/ebooks/v/html/8547/2682/Fysiki_B-Lykeiou-GP_html-empl/index4_4.html)
30. Καζακόπουλος, Α. (2010). Μελέτη της ιοντικής αγωγιμότητας στερεών ηλεκτρολυτών (Διδακτορική διατριβή).  
Ανακτήθηκε από: <https://ikee.lib.auth.gr/record/122711/files/Kazakopoulos.pdf>
31. Luis F. Garcia-Herrera & Henry Price, MATERIALS CHARACTERIZATION FUNDAMENTALS, Franklin & Marchall College, 2024.  
Ανακτήθηκε από: [file:///C:/Users/user/Downloads/Full%20\(2\).pdf](file:///C:/Users/user/Downloads/Full%20(2).pdf)
32. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, «ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ, ΘΕΩΡΙΑ, ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ, ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ», ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΥ, 2006
33. Κανελίδου, Α. (2008). ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΑΣΙΚΗΣ ΥΛΗΣ ΜΕ ΤΙΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΣΗΣ (TGA) ΚΑΙ ΤΗΣ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC) (Διδακτορική διατριβή).  
Ανακτήθηκε από: <https://ikee.lib.auth.gr/record/113696/files/GRI-2009-3260.pdf>

34. Μ. Κουή, Ν. Αβδελίδης, Π. Θεοδωρακάας, Ε. Χειλάκου, «Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση», Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις, 2015.

Ανακτήθηκε από: <https://repository.kallipos.gr/handle/11419/6175?locale=el>

35. Χ. ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗ, «ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ-ΧΗΜΕΙΑΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ», ΕΜΠ, 2017. Ανακτήθηκε από:

[https://mycourses.ntua.gr/courses/CHEM1060/document/simeioseis\\_kolloeidi1019.pdf](https://mycourses.ntua.gr/courses/CHEM1060/document/simeioseis_kolloeidi1019.pdf)

36. Γούτου, Α. (2018). Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός λιποσωμικών φορέων για ενθυλάκωση βιογενών μεταλλικών ιόντων (Διδακτορική διατριβή).

Ανακτήθηκε από: <https://ikee.lib.auth.gr/record/336136/files>

37. Chattoraj, D.K., & Bull, H. B., Electrophoresis and Surface Charge, ACS Publications, 1959. Ανακτήθηκε από: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j150581a004>

38. J. Brame & C. Griggs, Surface Area Analysis Using the BrunauerEmmett-Teller (BET) Method, Environmental Laboratory- U.S. Army Engineer Research and Development Center, 2016.

Ανακτήθηκε από: <https://usace.contentdm.oclc.org/digital/collection/p266001coll1/id/3767>

39. Sinha, P., Datar, A., Jeong, C., Deng, X., Chung, Y.G., Lin, L., Surface Area Determination of Porous Materials Using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) Method: Limitations and Improvements.

Ανακτήθηκε από: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.9b02116>

40. C. Scherdel, G. Reichenauer, M. Wiener, Relationship between pore volumes and surface areas derived from the evaluation of N<sub>2</sub>-sorption data by DR-, BET- and t-plot, 2010.

Ανακτήθηκε από: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181110001034>

41. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol J., & Sing, K., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Ανακτήθηκε από:

[https://www.iitk.ac.in/che/PG\\_research\\_lab/pdf/resources/BET-TPX-Chemi-reading-material.pdf](https://www.iitk.ac.in/che/PG_research_lab/pdf/resources/BET-TPX-Chemi-reading-material.pdf)

