

## **Η φασματοσκοπία Raman σαν αναλυτικό εργαλείο για τη μελέτη της τεχνητής γήρανσης δειγμάτων πολιτιστικής κληρονομιάς**

A. Γ. Καλαμπούνιας,<sup>\*1,2</sup> A. Τρίπαλης,<sup>1</sup> A.S. Beobibe,<sup>2</sup> Γ. Α. Βογιατζής,<sup>2</sup> Ε. Καραντώνη,<sup>3</sup>  
A. Πούρνου,<sup>3</sup> Γ. Παναγιάρης<sup>3</sup> και Σ. Μπογοσιάν<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών,

<sup>2</sup> Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής / Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ)

<sup>3</sup> Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, ΤΕΙ Αθήνας

Η χρήση της φασματοσκοπίας Raman στην ανάλυση σε μικροσκοπικό επίπεδο δειγμάτων που έχουν προέλθει από την πολιτιστική κληρονομιά μπορεί να δώσει ένα πλήθος πληροφοριών για τη χημική σύσταση καθώς και για ένα πλήθος παραμέτρων που σχετίζονται με τις μηχανικές ιδιότητες και τη γήρανση των δειγμάτων με μη καταστροφικό τρόπο και χωρίς να έχει απαιτηθεί η παραμικρή χημική ή μηχανική προ-επεξεργασία.

Το φαινόμενο Raman είναι εξαιρετικά ασθενές και η ανίχνευση του σήματος εξαρτάται σημαντικά από τη χρήση laser υψηλής ισχύος σαν πηγή διέγερσης του φαινομένου. Πρέπει να δίνεται μεγάλη προσοχή στην ακτινοβολήση των δειγμάτων καθώς η απαίτηση για μεγάλο λόγο σήματος-προς-θόρυβο μπορεί να προκαλέσει ανεπανόρθωτη ζημιά (“cratering” and carbonization) στο υπό εξέταση δείγμα όπως δείγματα οστών και ξύλων, πράγμα το οποίο είναι υψίστης σημασίας σε δείγματα πολιτιστικής κληρονομιάς. Συνεπώς, πρέπει να γίνει προσεκτικός χειρισμός των υλικών και απαιτείται αρχική εκτίμηση της ευαισθησίας τους στις πειραματικές συνθήκες που πρόκειται να εκτεθούν. Ένα δεύτερο σημαντικό πρόβλημα που μπορεί να αντιμετωπιστεί συχνά στα δείγματα αρχαιολογικής σημασίας είναι η εμφάνιση του φθορισμού, ο οποίος είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος από το φαινόμενο Raman. Ο φθορισμός οφείλεται σε παράλληλη διέγερση από το χρησιμοποιούμενο laser, χαμηλής ενέργειας ηλεκτρονιακών επιπέδων ακαθαρσιών ή και άλλων υλικών που συνυπάρχουν στο υπό εξέταση δείγμα. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί χρησιμοποιώντας μεγάλο μήκος κύματος, χαμηλής ενέργειας κοντά στο υπέρυθρο laser, το οποίο δεν είναι ικανό να διεγείρει τα εν λόγω ενεργειακά επίπεδα.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας αναπτύχθηκε ένα νέο σύστημα επιβολής τεχνητής γήρανσης σε δείγματα οστών και ξύλων, φάσματα των οποίων είχαν ληφθεί πριν και μετά την επιβολή της γήρανσης ώστε να προσδιοριστούν επακριβώς οι φασματικές αλλαγές. Το πρωτόκολλο του πειράματος προβλέπει τη μεταβολή διαφόρων παραμέτρων, όπως ο χρόνος της γήρανσης, το ποσοστό της % σχετικής υγρασίας, η συγκέντρωση των επιβαλλόμενων ρύπων  $\text{NO}_x$  και  $\text{SO}_x$  και τέλος η σειρά με την οποία επιβάλλονται οι ρύποι. Αναπτύχθηκε ένα νέο πρωτόκολλο χειρισμού των φασμάτων, δειγματοληψίας και αποθήκευσης των δειγμάτων.

Η συστηματική ανάλυση των φασμάτων οδήγησε στο συμπέρασμα, ότι η φασματοσκοπία Raman μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό της επιβαλλόμενης γήρανσης σε δείγματα οστών και ξύλων με μεταβαλλόμενο μέγεθος και μορφή. Ένα πλήθος από φασματικές αλλαγές έχουν αποδοθεί στην τεχνητή γήρανση, στη μεταβολή μηχανικών ιδιοτήτων σαν συνέπεια της γήρανσης, στην ποιότητα του κολλαγόνου στα οστά, στη μεταβολή του λόγου ανόργανου προς οργανικό μέρος, ενώ ειδικότερα για την περίπτωση των ξύλων οι παρατηρούμενες φασματικές αλλαγές σχετίζονται με την υποβάθμιση της ποιότητας της λιγνίνης για κωνοφόρα και πλατύφυλλα ξύλα, την κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης (cellulose) κ.λ.π., ενώ είναι υπό εξέλιξη μελέτη φασματικών αλλαγών στο πλαίσιο διακυμάνσεων σε φάση και εκτός φάσης.