

کاربرد فن آوری سل-ژل در حوزه حفظ و مرمت آثار تاریخی-فرهنگی

سمیه نوغانی

استادیار دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر ایران، تهران، ایران

s.noghani@art.ac.ir، کد ارکید: ۵۲۲۶-۶۷۷۴-۳-۰۰۰۹-۰۰۰۹

چکیده

فن آوری سل-ژل در دهه‌های اخیر، به عنوان یکی از روش‌های نوین مبتنی بر فن آوری نانو، توجه پژوهشگران حوزه حفاظت و مرمت آثار تاریخی-فرهنگی را به خود جلب کرده است. ویژگی‌هایی مانند امکان تولید نانوکامپوزیت‌های آلی-معدنی، نفوذپذیری مناسب در بسترهای متخلخل، ایجاد پوشش‌های نازک و نسبتاً سازگار با مصالح تاریخی، و مقاومت در برابر رطوبت و تابش فرابنفش، سبب شده‌اند که این فن آوری در زمینه‌های مختلف مرمتی مورد مطالعه قرار گیرد. پرسش اصلی این پژوهش آن است که فن آوری سل-ژل چه قابلیت‌ها و کاربردهایی در حوزه حفاظت و مرمت آثار تاریخی دارد و مطالعات انجام شده در این زمینه، چه دستاوردها و محدودیت‌هایی را نشان می‌دهند. این مقاله با رویکردی مروری و برپایه بررسی منابع و پژوهش‌های انجام شده در حوزه کاربرد فن آوری سل-ژل در مرمت آثار تاریخی تدوین شده است. در این راستا، مطالعات مرتبط با استحکام بخشی آثار سنگی، پوشش‌دهی سطوح تاریخی، و همچنین کاربرد حسگرهای مبتنی بر سل-ژل در پایش شرایط محیطی موزه‌ها و فضاهای نگهداری آثار مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نتایج مطالعات نشان می‌دهد که ترکیبات آلکوکسی سیلانی، در استحکام بخشی سنگ‌ها و مصالح تاریخی، موجب افزایش انسجام ساختاری و کاهش نفوذ رطوبت شده‌اند. همچنین پوشش‌های مبتنی بر سل-ژل در حفاظت فلزات تاریخی در برابر خوردگی، در حفاظت شیشه‌ها، کاشی‌ها و کاغذهای تاریخی در برابر هوازدگی و رشد میکروارگانیسم‌ها، نتایج قابل توجهی ارائه کرده‌اند. افزون بر این، توسعه حسگرهای مبتنی بر شیمی سل-ژل برای آشکارسازی رطوبت، اسیدیته، آلاینده‌ها و شدت نور، نشان‌دهنده گسترش کاربرد این فن آوری در حوزه حفاظت پیشگیرانه است. با وجود نتایج امیدوارکننده، بسیاری از این پژوهش‌ها هنوز در مرحله آزمایشگاهی قرار دارند و بررسی عملکرد بلندمدت این مواد بر روی آثار تاریخی، همچنان ضروری است.

واژگان کلیدی: حفاظت و مرمت، فن آوری سل-ژل، استحکام بخشی، پوشش‌های محافظ، حسگرهای محیطی.

۱. مقدمه

توجه پژوهشگران به فن آوری‌هایی جلب شد که بتوانند ضمن سازگاری بیشتر با مواد تاریخی، امکان کنترل دقیق‌تر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مواد مرمتی را نیز فراهم آورند. یکی از مهم‌ترین حوزه‌هایی که در این مسیر مورد توجه قرار گرفت، فن آوری نانو و کاربرد مواد نانوساختار در حفاظت و مرمت آثار تاریخی بود. فن آوری نانو با ایجاد تحول در علم مواد، به عنوان فناوری جایگزین شونده و یا توانمندساز، از جمله علمی است که قابلیت‌های آن در عرصه مرمت شناخته شده و

نقطه آغازین به کارگیری عرصه‌های نوین دانش در حوزه حفظ و مرمت آثار تاریخی-فرهنگی به سیل فاجعه‌آمیز ساز ۱۹۶۶ میلادی در فلورانس و ونیز بازمی‌گردد (Baglioni et al., 2009). حجم وسیع آثار نیازمند عملیات نجات بخشی و مرمت، محدودیت‌های زمانی و همچنین توجه به بحث هزینه‌ها و امکانات مورد نیاز، پژوهش در کاربردی ساختن دانش‌های نوین را در این حوزه با اقبال مواجه نمود. در همین راستا،

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۷/۲۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۳/۳۰

تعداد صفحات: ۱۰

شناسه دیجیتال (doi): <https://10.66224/kcr.9.1.26>

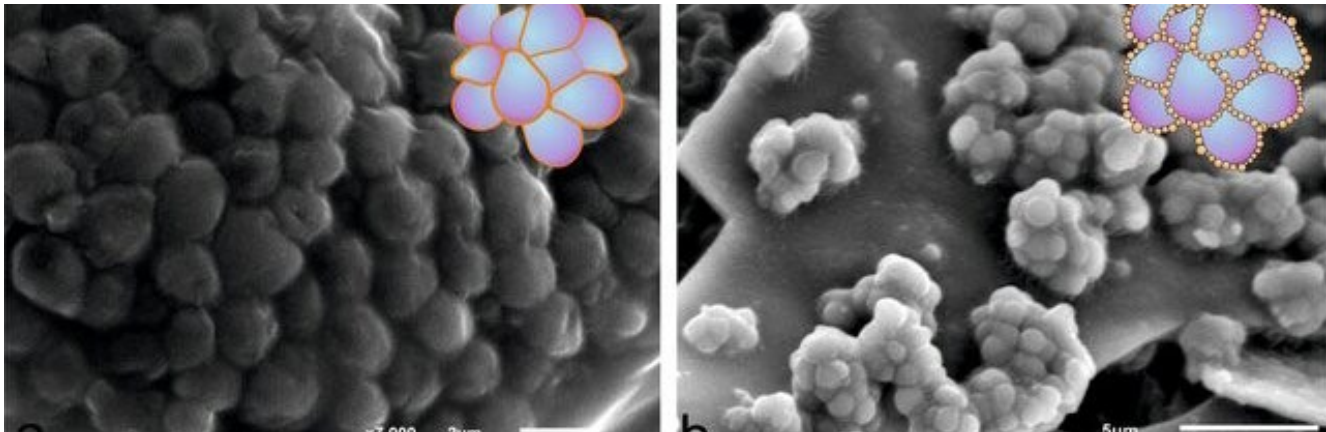
فصلنامه علمی - پژوهشی دانش حفاظت و مرمت

شاپای الکترونیکی: ۳۰۶۰-۶۲۱۷

شاپای چاپی: ۲۵۳۸-۶۰۹۳



این نشریه از قوانین Cope پیروی می‌کند. دسترسی به این مقاله برای همگان آزاد است. هرگونه استفاده غیرتجاری از آن در صورت ارجاع مناسب، مجاز شناخته می‌شود.



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از تشکیل ساختار سل-ژل سه بعدی (Ponamoreva et al., 2019).

با وجود گسترش روزافزون پژوهش‌های مرتبط با فن‌آوری سل-ژل در حوزه حفاظت و مرمت آثار تاریخی در دهه‌های اخیر، آشنایی نظام‌مند با مبانی، قابلیت‌ها و محدودیت‌های این فن‌آوری، به‌ویژه در ادبیات علمی مرمت در ایران، هنوز به اندازه کافی توسعه نیافته است. بسیاری از مطالعات انجام شده در این زمینه، بر ویژگی‌های مهم این فن‌آوری همچون امکان نفوذ مناسب در ساختارهای متخلخل، ایجاد پوشش‌های محافظ با ضخامت کم، مقاومت در برابر رطوبت، آلودگی‌ها و تابش فرابنفش، سازگاری نسبی با بسترهای تاریخی و همچنین قابلیت استفاده در تولید حسگرهای محیطی تأکید داشته‌اند؛ ویژگی‌هایی که سبب شده فن‌آوری سل-ژل به عنوان یکی از روش‌های نوین و قابل توجه در حفاظت آثار سنگی، فلزی، شیشه‌ای، کاغذی و سایر مواد تاریخی مطرح شود. با این حال، بخش قابل توجهی از دانشجویان و حتی برخی دست‌اندرکاران حوزه حفاظت و مرمت، آشنایی محدودی با مبانی این فن‌آوری، حوزه‌های کاربردی آن و ادبیات پژوهشی مرتبط دارند. از این رو، طرح و تبیین این فن‌آوری در قالب یک مقاله مروری، می‌تواند زمینه‌ای برای شناخت بهتر ظرفیت‌های آن، بررسی دستاوردهای پژوهش‌های انجام شده و آشنایی بیشتر پژوهشگران و مرمتگران با رویکردهای نوین مبتنی بر فن‌آوری نانو در حفاظت آثار تاریخی-فرهنگی فراهم آورد. بر همین اساس، این مقاله در پی پاسخ به این پرسش است که فن‌آوری سل-ژل چه قابلیت‌هایی در حوزه استحکام بخشی، پوشش‌دهی محافظ و پایش شرایط محیطی آثار تاریخی دارد. هدف از این مقاله، معرفی و مروری بر تعاریف و کاربرد فرایند سل-ژل به منظور توسعه مطالعات فن‌آوری‌های نوین در حوزه حفاظت و مرمت ایران است. بر همین اساس، مقاله حاضر کاربردهای فن‌آوری سل-ژل را در سه محور اصلی شامل استحکام بخشی آثار تاریخی، پوشش‌دهی و حفاظت سطوح، و توسعه حسگرهای محیطی در حوزه حفاظت و مرمت مورد بررسی قرار می‌دهد.

۲. فن‌آوری سل-ژل

در دهه ۱۹۸۰ میلادی هلموت اشمیت^۳ از آلمان و گارت ال. ویلکز^۴ از آمریکا به طور مستقل، آماده‌سازی موفق خانواده جدیدی از سل-ژل‌ها را گزارش دادند که به صورت ترکیبی از مواد آلی-غیرآلی (هیبریدهای ارگانیک-غیرارگانیک) بود. در این ترکیبات نوین، فرم جدیدی از پلیمرها به وسیله پیوند شیمیایی بین یک پلیمر آلی با یک شبکه اکسیدی غیرآلی، شکل می‌گیرد. ویژگی‌های این سیستم به نسبت بین اجزاء آلی-غیرآلی بستگی دارد (Mackenzie & Bescher, 2000). از مزایای این نانوکامپوزیت‌های آلی-معدنی می‌توان به بهبود خواص مکانیکی، افزایش پایداری حرارتی و خاصیت خودخاموش‌شوندگی، مانع از نفوذ گازهایی

به کارگرفته می‌شود. پیشرفت‌های گسترده در زمینه موادی برپایه نانوذرات و مطالعه پدیده‌های فیزیکی-شیمیایی در مقیاس نانو، نگرشی نوین در دانش حفظ و مرمت ایجاد کرده که به روش‌های جدیدی در کنترل و توقف فرایند تخریب و تجزیه اثر و حتی مرمت و استحکام بخشی آن منجر شده است (Giorgi et al., 2010). فن‌آوری نانو در زمینه استحکام بخشی آثار سنگی، نقاشی‌های دیواری و فرسک، و همچنین تقویت سازه‌های خاکی، اسیدزدایی از آثار سلولزی مانند کاغذ و چوب، حذف پلیمرهای فرسوده از سطح نقاشی‌های دیواری و سه پایه‌ای، و غیره، استفاده شده و البته پژوهش‌های گسترده‌ای را پیش رو دارد.

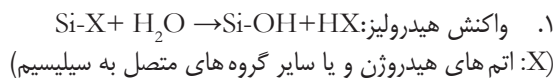
در میان فن‌آوری‌ها و مواد توسعه یافته در مقیاس نانو، برخی روش‌ها به دلیل قابلیت ایجاد ساختارهای پایدار، امکان نفوذ در بسترهای متخلخل و سازگاری نسبی با مواد تاریخی، توجه بیشتری را در حوزه مرمت به خود جلب کرده‌اند. فن‌آوری سل-ژل یکی از مهم‌ترین این روش‌ها است که در سال‌های اخیر در پژوهش‌های مرتبط با حفاظت و مرمت آثار تاریخی کاربردهای متنوعی یافته است.

ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی مواد حاصل از فرایند سل-ژل، سبب شده است تا این فن‌آوری نه تنها در صنایع پیشرفته، بلکه در حوزه حفاظت و مرمت نیز مورد توجه قرار گیرد. فن‌آوری سل-ژل^۱ و نانوسیلان یا نانومواد برپایه ارگانوسیلان‌ها^۲ از جمله محصولات حوزه مواد نانو هستند که در عرصه مرمت نیز به خدمت گرفته شده‌اند. فرایند سل-ژل در صنعت و به‌ویژه در حوزه مهندسی مواد و سرامیک، کاربرد گسترده‌ای دارد (Dimitriev et al., 2008; Bescher & Mackenzie, 2017; Baglioni et al., 2021). ویژگی‌هایی همچون امکان تولید پوشش‌های نازک و مقاوم، قابلیت نفوذ در ساختارهای متخلخل، ایجاد لایه‌های محافظ با ضخامت کم، مقاومت مناسب در برابر رطوبت و آلاینده‌ها، و همچنین امکان استفاده در ساخت حسگرهای محیطی، موجب شده است تا ترکیبات حاصل از فرایند سل-ژل در حوزه‌هایی مانند استحکام بخشی آثار سنگی (Bescher & Mackenzie, 2017; Baglioni et al., 2021; Salazar-) (Hernández et al., 2023)، پوشش‌دهی سطوح تاریخی (Bescher & Mackenzie, 2017; Coutinho et al., 2020; Baglioni et al., 2023; Sfamini et al., 2021)، حفاظت فلزات (Zucchi, 2013; De Ferri et al., 2013)، شیشه‌ها (Bescher & Mackenzie, 2017; Trovato et al., 2025)، پارچه (Bescher & Centenaro et al., 2025) و چوب‌های تاریخی (Andriulo et al., 2022)، و پایش شرایط محیطی موزه‌ها (Carmona et al., 2007; Carmona et al., 2008; Llorente-Alonso et al., 2013) مورد توجه قرار گیرند.

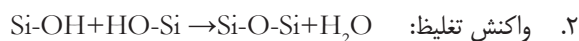
پایین، سبب نفوذ و حرکت مایع به درون شبکه بین دانه‌ای سنگ‌ها می‌شود و پیوندهای سیلوکسان هم از آنجایی که از نوع پیوندهای نسبتاً قوی به‌شمار می‌روند، پایداری گرمایی و مقاومت در برابر اکسیداسیون و همچنین مقاومت در برابر شکست پیوندها را در برابر اشعه ماوراء بنفش، سبب می‌شوند. ژل‌های تشکیل شده از آلکوکسی سیلان‌ها، تمایل کمی به تجزیه شدن و در نتیجه آرایش مجدد (کریستالیزاسیون مجدد)^۵ و تغییر رنگ دارند. پایداری ذاتی آن‌ها در برابر نور، که کاملاً با رزین‌های اکریلیک در تضاد است، استفاده از این ترکیبات را برای محیط‌های بیرونی، مطلوب می‌کند (Wheeler, 2005). استحکام بخشی در این روش با سیالاتی شامل آب، حلال آلی و یک کاتالیست ارگانومتالیک (ترکیبات آلی-فلزی) انجام می‌گیرد (Zárraga et al., 2010).

شیمی سل-ژل در حوزه استحکام بخش‌ها بر پایه سیلان (SiH₄) است. هر هیدروژن از این گروه می‌تواند با عنصر یا گروهی دیگر جایگزین شود. این گروه‌ها و یا عناصر متصل به اتم مرکزی سیلیسیم می‌توانند عواملی فعال و یا غیرفعال باشند. تعداد گروه‌های فعال، کاربردی بودن ترکیب را تعیین می‌کند. در واقع نقش کارکردی این گروه‌ها به میزان گرایش آن‌ها برای هیدرولیز باز می‌گردد (یعنی حذف شدن توسط آب و جانشین شدن با گروه هیدروکسیل (OH)). گروه‌های مرسوم فعال عبارتند از: H, F, RO, Cl, R: نشان عمومی برای گروه‌های آلکیل مانند متیل، اتیل و غیره (است). گروه‌های متصل غیرفعال مانند گروه‌های آلی، مستقیماً به سیلیکون متصل می‌شوند. اساس این پیوند از اتصال Si-C خواهد بود که اکسیژن در آن دخالتی نداشته و این پیوندها، به صورت غیرفعال یا پایدار در هیدرولیز باقی می‌مانند (Wheeler, 2005). با ترکیب و هماهنگ سازی گروه‌های فعال و غیرفعال، ویژگی‌های مطلوب و مدنظر در سیلوکسان‌های حاصل، ایجاد می‌شود.

اصلی‌ترین مراحل فرایند سل-ژل عبارت‌اند از (Wheeler, 2005) (شکل ۲):



سیلانول‌های ^{۱۶}(Si-OH) شکل گرفته در محلول، با یکدیگر وارد واکنش شده و پیوندهای سیلوکسان را تشکیل می‌دهند. این مرحله، شامل واکنش تغلیظ می‌شود.



درواقع از ترکیب گروه‌های آلکیل با اکسیژن، ترکیبات آلکوکسی مانند متوکسی (CH₃O)، اتوکسی (CH₃CH₂O) و غیره، حاصل می‌شود و در نهایت از اتصال این گروه‌ها به اتم مرکزی سیلیسیم، به عنوان جایگزین هیدروژن، آلکوکسی سیلان‌ها شکل می‌گیرند، مانند:

تترامتوکسی سیلان (TMOS): Si(OCH₃)₄ و تترااتوکسی سیلان (TEOS): Si(OCH₂CH₃)₄ (شکل ۳) و شبکه ژل تشکیل می‌شود (شکل ۴).

چون اکسیژن، بخار آب، هلیوم، کربن دی‌اکسید و بخارات آلی مانند اتیل استات، افزایش سرعت تبخیر پلیمرهای زیست تخریب پذیر (حدادی اصل و کریم خانی، ۱۳۸۶)، سهولت حمل و نقل، و هزینه کمتر اشاره کرد. این ترکیبات هیبریدی امکانات جدیدی را به عنوان ماده استحکام بخش در اختیار مرمتگران قرار دادند.

فن‌آوری سل-ژل، فرایند شکل‌گیری سل^۵ از یک محلول^۶ و مواد آغازگری^۷ است که پس از تغلیظ^۸ و تبخیر حلال، بافتی ژل مانند را شکل خواهند داد (شکل ۱). سل می‌تواند هم از آغازگرهای آلی و هم غیرآلی تشکیل شود. ویژگی شاخص این سیستم، شکل‌گیری آن در دمای اتاق است. مراحل این فرایند عبارت‌اند از: هیدرولیز آغازگرها، تغلیظ، خشک شدن، و زینترینگ^۹. در واقع سل، سوسپانسیونی کلوتیدی از ذرات جامد در یک مایع است. ابعاد این ذرات از ۱ تا ۱۰۰۰ نانومتر بوده و نیروی غالب پیوندهای شیمیایی بین آن‌ها (فارغ از نیروی جاذبه الکترواستاتیک)، از نیروهای کوتاه‌برد (مانند پیوندهای کووالانسی و هیدروژنی) است (Schiavon, 2000). در کل، ساختار نهایی ژل معمولاً با پیوندهای کووالانسی قوی تثبیت می‌شود، درحالی‌که نیروهای کوتاه‌برد دیگر نقش مکمل در پایداری و خواص فیزیکی دارند (Coradin, 2020). ژل، ساختاری جامد و پیوسته دارد و علاوه بر فاز جامد (ماکرومولکول‌ها یا پلیمر شبکه‌ساز)، شامل فاز مایع پیوسته‌ای است که پس از تبخیر آن، شبکه ژل شکل می‌گیرد (Schiavon, 2000).

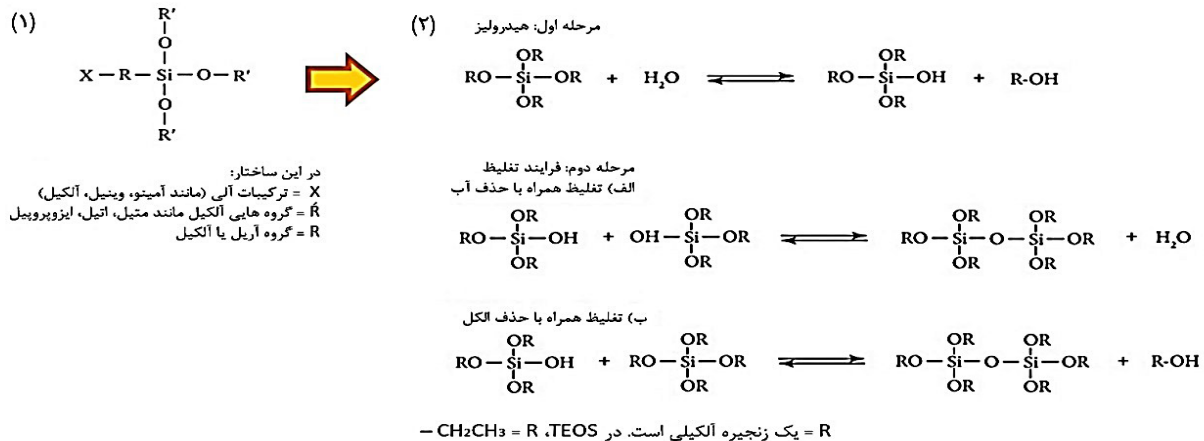
۳. استفاده از فن‌آوری سل-ژل در استحکام بخشی آثار تاریخی

درمان استحکام بخشی، درواقع بازگرداندن چسبندگی و پیوستگی^{۱۰} بین دانه‌های سنگ است که در اثر عواملی چون هوازدگی از بین رفته، بدون تغییر در ویژگی‌های مکانیکی و شیمیایی آن. استحکام بخشی همچنین می‌تواند به‌عنوان سدی در برابر نفوذ رطوبت خارجی به درون سنگ و یا سایر مصالح ساختمانی منظور شود که مهم‌ترین عامل در فرایند هوازدگی و تخریب سنگ به‌شمار می‌آید (Kim et al., 2009).

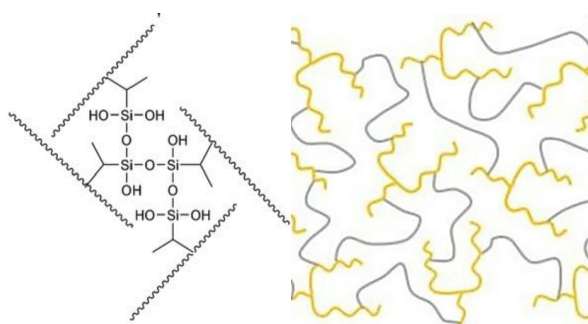
در شرایط مطلوب، استحکام بخش باید تا عمق کافی و مناسبی در سنگ نفوذ کند. این شاخص، به خواص ریزساختاری^{۱۱} ماده، به ویژه اندازه خلل و فرج و همچنین ویژگی‌های ذاتی استحکام بخش (مانند ویسکوزیته و کشش سطحی آن) بستگی دارد. مواد آب‌گریز هم با کاهش نفوذ آب به درون سنگ، از فرایند تخریب جلوگیری می‌کنند (اگر چه نباید مانع تنفس طبیعی سنگ شد) (Tulliani et al., 2011). از مهم‌ترین ویژگی‌های استحکام بخش مورد استفاده، می‌توان به سازگاری ضریب انبساط حرارتی، رطوبتی و همچنین مدول الاستیک (توانایی ماده در تحمل تنش و تغییر شکل) آن با سنگ بستر اشاره کرد (Schiavon, 2000).

در طی پنجاه سال گذشته، استحکام بخشی سنگ‌های طبیعی با استفاده از ترکیباتی بر پایه آلکوکسی سیلان^{۱۲}، تا حد زیادی مرسوم شده و تترااتوکسی سیلان^{۱۳} (TEOS) و الیگومرهای^{۱۴} آن یکی از متداول‌ترین محصولات تجاری مورد استفاده در استحکام بخشی هستند (Zárraga et al., 2010). آلکوکسی سیلان ترکیبی آلی-معدنی است که شامل یک اتم سیلیسیم متصل به گروه‌های آلکوکسی مانند متوکسی -OCH₃ یا اتوکسی -OC₂H₅ و معمولاً یک یا چند گروه آلی دیگر است. این ترکیبات در حضور آب و کاتالیزور (اسیدی یا بازی) هیدرولیز شده و سپس تغلیظ می‌شوند تا شبکه‌های سه‌بعدی سیلیکایی (ژل) تشکیل دهند (Brinker, 1988). بنابراین آلکوکسی سیلان‌ها حاصل فرایند سل-ژل هستند.

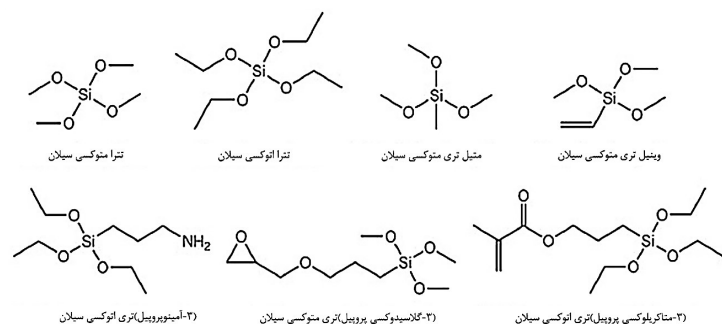
آلکوکسی سیلان‌ها تقریباً نزدیک به یک و نیم قرن است که به دلیل ویسکوزیته پایین و قابلیت تشکیل پیوندهای سیلوکسان (Si-O-Si)، به عنوان استحکام بخش سنگ‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند. ویسکوزیته



شکل ۲. (۱) ساختار مولکول ارگانوسیلان (Alkaya, 2013)؛ (۲) واکنش های هیدرولیز، تغلیظ و در نهایت تشکیل سل-ژل (Bokov et al., 2021)



شکل ۴. ساختار شماتیک ژل و شبکه به هم پیوسته آن (براساس Tambe, 2016)



شکل ۳. ساختار مولکولی تعدادی از آلکوکسی سیلان های پر کاربرد مانند تترا متوکسی سیلان، تترا اتوکسی سیلان، متیل تری متوکسی سیلان و... (Kudryavtsev & Figovsky, 2015)

و زاویه تماس، مورد ارزیابی قرار گرفت. آب گریزی قابل توجه این ترکیب، استفاده از آن را برای فضاهای بیرونی، به ویژه برای نمونه های گرانیته، مطلوب ارزیابی می کند (De Ferri et al., 2011).

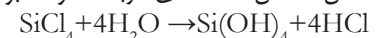
۲. استحکام بخشی سنگ های تاریخی متخلخل با استفاده از محلول اشباع ترکیبی از سیلیکا-اسید-استرها با استفاده از ماده ی آغازگر اتیل سیلیکات. این ماده پس از هیدرولیز و در مجاورت کاتالیزور، به سیلیکاژل تبدیل شده و شکل گیری این ترکیب ثانویه، با توجه به عمق نفوذ در خلل و فرج موین سنگ های متخلخل، نقش بستی مینرالی (کانی) را به عهده خواهد داشت که سبب اتصال دانه ها و در نتیجه استحکام بخشی در این روش، با توجه به نوع سنگ و شرایط محیطی، متفاوت خواهد بود (Gupta, 2011).

۳. بررسی استحکام بخشی سنگ های کلسیتی (با توجه به ضعف محصولات استحکام بخش موجود در تولید اسید هنگام هیدرولیز و در نتیجه اثر تخریبی آن ها بر ترکیبات کربناته)، با استفاده از شبیه سازی کامپیوتری کاربرد چهار محصول سیلامینوکربوکسیلات (SAAC)، سیلیل فسفونات (SAP)، تترا اتوکسی سیلان (TEOS)، و آمینواتیل آمینوپروپیل سیلان (AEAPS) نشان می دهد که انرژی پیوند بین سطح کانی و ماده ی استحکام بخش، به ترتیب عبارتند از: Brinker et al., SAAC > SAP > TEOS > AEAPS (1998). بنابراین متناسب با نوع کانی های تشکیل دهنده ی سنگ، می توان از ترکیبات استحکام بخش با قابلیت ایجاد پیوند مناسب با کانی استفاده کرد.

۴. از نکات قابل توجه در مورد استفاده از آلکوکسی سیلان ها، شکل گیری

برای اینکه این ترکیبات کارکرد استحکام بخشی داشته باشند، باید قابلیت ایجاد شبکه های سه بعدی پلیمری در آن ها ایجاد شود. این امکان از طریق حضور حداقل سه گروه فعال متصل به اتم مرکزی (سیلیسیم)، به وجود می آید (Wheeler, 2005). ریزساختار فیلم نهایی تشکیل شده با روش سل-ژل، به نوع مواد اولیه، آغازگرها و همچنین خصوصیات ساختاری آن ها نظیر اندازه و قطر ذرات، میزان واکنش پذیری ماده، غلظت و سرعت تجمع آن، مقیاس زمانی فرایند رسوب گذاری (مرتبط با سرعت تبخیر و ضخامت فیلم) و بزرگی نیروهای برشی و کشش موین متاثر از کشش سطحی، بستگی دارد (Brinker & Hurd, 1994).

مهم ترین معایب این نوع استحکام بخش ها، ایجاد ترک و شکست در شبکه پلیمری در حین فرایند خشک شدن (در نتیجه تبخیر حلال و تغلیظ پلیمر) و تاثیرات نامطلوب آن ها بر برخی کانی های کربناته و یا کانی های رسی است (Zárraga et al., 2010). به عنوان مثال استفاده از ترکیبات حاوی یون کلر، سبب ایجاد اسید کلریدریک در واکنش هیدرولیز می شود که خود عامل انحلال سنگ های کربناته خواهد بود (Wheeler, 2005):



بنابراین پژوهش های متنوعی جهت ارائه فرمولاسیون های جدید برای بهبود بخشی ویژگی این ترکیبات صورت گرفته است. در ادامه به بخشی از این پژوهش ها اشاره خواهد شد:

۱. استفاده از ترکیب ۱-تری متیل-۲-تری متیل سیلیل (سیلانامین^{۱۷} همراه با تترا اتوکسی سیلان (TEOS) به منظور استحکام بخشی نمونه هایی از سنگ آهک، ماسه سنگ و گرانیته. در این پژوهش ویژگی های بصری و خواص فیزیکی نمونه ها پس از اعمال روش با استفاده از آنالیزهای رنگ سنجی، جذب آب موینه

(PMC)، و سیلیکا ($\text{SiO}_2\text{-PMC}$)، نشان می‌دهد ریسک ترک خوردن سنگ در طی دوره‌های گرمایی کاهش یافته است (Miliani et al., 2007).

۹. افزودن نانومواد به TEOS به افزایش حجم خلل و فرج در زمان شکل‌گیری ژل می‌انجامد و در نتیجه کاهش یا عدم ترک خوردگی حین فرایند خشک شدن را به دنبال خواهد داشت. در این پروژه استحکام بخشی برپایه TEOS حاوی (۳-گلاسیسیداکسی پروپیل) تریمتیل اکسیلان^{۳۳} یا GPTMS شامل اجزای انعطاف پذیر و اندازه‌های مختلف نانوذرات سیلیکا، انجام شده و نتایج پژوهش حاکی از کاهش ترک و افزایش مقاومت در برابر نفوذ آب بوده است (Kim et al., 2009).

۱۰. در پژوهشی نیز استحکام بخشی پلاستر (گچ) با استفاده از تترااتوکسی سیلان در ترکیب با اپوکسی پلی‌سیلوکسان، همراه با اعمال حرارت و افزودن یوتیریوم^{۳۳} (به عنوان کاتالیست اسیدی) معرفی شده است. با کاربرد این ترکیب، جذب آب، تغییرات رنگی و زردشدگی، حتی با پیرسازی تسریعی نیز به حداقل رسیده است (شکل ۶) (Tulliani et al., 2011).

۱۱. اگرچه نتایج یک پژوهش در رابطه با استفاده از نانوذرات مرسوم مانند سیلیکا، آلومینا، اکسید تیتانیوم و اکسید قلع در ترکیب با دو استحکام بخش Rhodorsil 224 و Porosil VV حاکی از آن است که استفاده از این نانوذرات در ترکیب با استحکام بخش‌های تجاری یاد شده، برای ایجاد پوشش‌های محافظ بر سنگ‌ها در برابر جذب رطوبت، تاثیر آشکاری نداشته، اما از لحاظ بصری و زیبایی شناسانه اثرات قابل توجهی در بر داشته است (Manoudis et al., 2009).



شکل ۶. کاهش نفوذپذیری نسبت به نفوذ آب در سطح گچ استحکام بخشی شده با ترکیب تترااتوکسی سیلان و یوتیریوم (Tulliani et al., 2011).

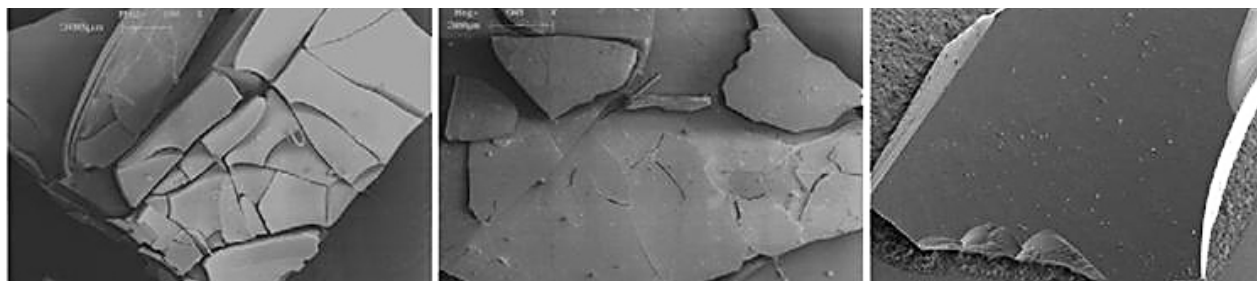
فیلم‌های ژل با همگنی (هموژنیته) قابل قبول به منظور تاثیر یکنواخت بر کل سطح و ماده‌ای است که این مواد ترکیبی، موظف به استحکام بخشی و پوشش دهی آن‌ها هستند. برای مثال در مقایسه بین استفاده از محلول‌های برپایه اتانول و متیل-اتیل-کتون (MEK) به عنوان واسطه (مدیوم) اولیه، تحقیقات نشان می‌دهد فیلم حاصل از محلول اتانول، شکننده است و بنابراین طول دوره استحکام بخشی آن کوتاه‌تر خواهد بود. اما فیلم حاصل از محلول MEK ساختاری یکنواخت‌تر داشته و در برهم کنش ماسه سنگ و آلکوکسی سیلانی مانند تترااتوکسی سیلان، نتایج مناسب‌تری به دست می‌دهد (Zárraga et al., 2010).

۵. نتایج آنالیزها در استفاده از زیرکونیوم-ان پروپوکسید^{۱۸} به عنوان ژلاتور اصلاح شده به همراه تری متیل متوکسی سیلان (TMS) نشان می‌دهد پیوندهای جدیدی پس از اعمال روش بین کلسیت و استحکام بخش شکل گرفته‌اند که سبب تحکیم اتصالات درون ساختاری سنگ شده است. آلکوکسیدهای زیرکونیوم به دلیل ایجاد فیلمی محافظ در برابر آلودگی‌های جوی، استحکام ساختار سنگ، و عدم ایجاد تغییرات بصری در نمونه، از مواد مورد توجه در حفاظت سنگ‌ها هستند (Wheeler et al., 2003).

۶. تاثیر کاتالیست^{۱۹} بر پایداری ژل حاصل نیز یکی دیگر از حوزه‌های مطرح در توسعه کاربرد سل-ژل به عنوان استحکام بخش است. پایداری ژل به مقدار و نوع کاتالیست بستگی دارد. البته نوع مایع مورد استفاده در ساخت ژل نیز حائز اهمیت است. به عنوان مثال ژل‌های فرآوری شده با تغلیظ پلیمر آلکوکسی سیلان با کاتالیست اسیدی، پایداری از کاتالیست دی بوتیل تیندورات (DBTDL) است. همچنین استفاده از مقادیر بیشتر DBTDL سبب ناپایداری بیشتر و تجزیه سریع‌تر ژل در اتانول، آب و استون می‌شود و در نتیجه دوره‌های استحکام بخشی را کوتاه‌تر می‌کند (Brus & Kotlík, 1996).

۷. ترکیبی از تترااتوکسی سیلان و آلفا، امگا-هیدروکسیل پلی دی متیل سیلوکسان^{۲۰} (PDMS-OH) جهت بهبود بخشی فرمولاسیون تترااتوکسی سیلان به منظور کاهش احتمال ترک و شکست (در داخل سنگ بر اثر انقباض و جمع شدگی در حین خشک شدن) و در نتیجه تخریب فاز سیلیکاژل شکل گرفته، ارائه شده و آنالیزها نشان می‌دهد که میزان شکست پذیری ژل، با افزودن پنج درصد وزنی PDMS و در واقع بهینه سازی ترکیب، کاهش یافته است (شکل ۵) (Zárraga et al., 2010).

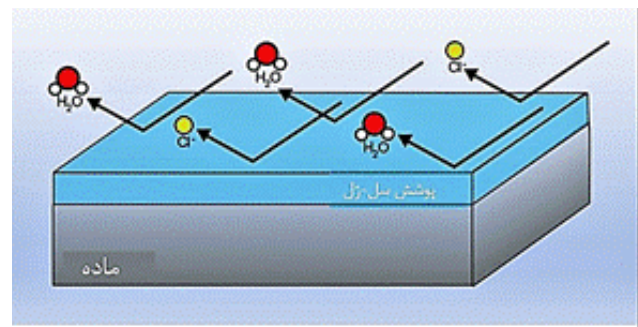
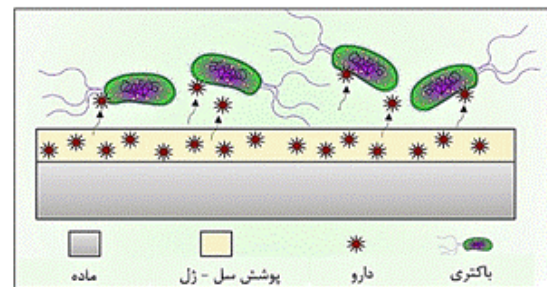
۸. کاهش ضریب انبساط حرارتی استحکام بخش و نزدیک کردن آن به ضریب انبساط حرارتی سنگ، از طریق ذرات استحکام بخش اصلاح شده با پُرکننده‌های چون تیتانیا ($\text{TiO}_2\text{-PMC}^n$)، آلومینا (Al_2O_3 -



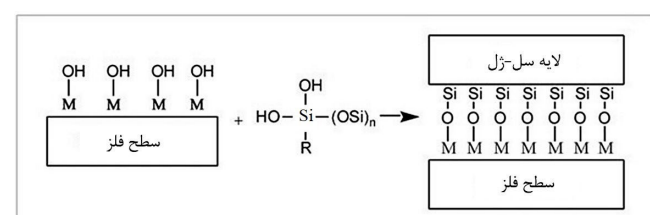
شکل ۵. تصویر SEM در مقیاس ۳۰۰ میکرومتر از ژل‌های تشکیل شده با TEOS (سمت چپ)، TEOS + 1% DBTL (مرکز)، TEOS + 5% PDMS-OH (سمت راست). میزان ترک ایجاد شده در ترکیب نهایی بسیار کاهش یافته است (Zárraga et al., 2010).

۴. فن آوری سل-ژل و پوشش دهی سطوح

از مهم ترین کاربردهای فن آوری سل-ژل، ایجاد پوشش (پوشش های اکسیدی و هیبریدهای آلی-غیرآلی) بر روی سطوح است (شکل ۷). این امکان به دلیل کاربرد پوشش های اکسیدی با همه انواع ترکیبات شیمیایی در دمای پایین (عدم نیاز به اعمال حرارت و دماهای بالا) بر روی سطوح مختلف، با شکل ها و اندازه های متفاوت از طریق استفاده از یک محلول مایع اولیه، فراهم می شود. این پوشش ها معمولاً در دمای اتاق آمورف بوده و برخی از آن ها با اعمال حرارت، قابلیت تبدیل شدن به فازهای کریستالین را دارند (متناسب با سطح و خواص مدنظر، حرارت دهی با دما و زمان محاسبه شده، اعمال خواهد شد) (Mackenzie & Bescher, 2000). پوشش های اعمال شده با این روش، ویژگی هایی چون ایجاد خاصیت ضدانعکاسی، مقاومت نسبت به خراش، مقاومت در برابر خوردگی، مانع انتخابی برای جلوگیری از نشت گازها، مقاومت در برابر سایش، مقاومت حرارتی، آبگریزی، مقاومت خوردگی در برابر تهاجم نمک ها، و مقاومت شیمیایی را در سطح ایجاد می کنند (Mackenzie & Bescher, 2000). (Nikkola et al., 2008). ایجاد این خواص ویژه در سطوح مختلف و همچنین آماده سازی سطح جهت پذیرش پوشش های بعدی، با توجه به اهمیت اقتصادی حفاظت از سطوح فلزات در برابر خوردگی و سایش، بسیار حائز اهمیت است (شکل ۸). در این روش ذرات کلئیدی در نانوکامپوزیت هایی برپایه آلومینا-سیلیکا در یک ماتریکس آلی واقع می شوند (Blohowiak et al., 2003).



شکل ۷. طرح شماتیک از کاربرد پوششی از نوع سل-ژل بر روی سطح و خاصیت آبگریزی و آنتی باکتریالی آن (Fernández-Hernán et al., 2022).



شکل ۸. آماده سازی سطح فلز و تشکیل لایه سل-ژل (Metroke et al., 2001)

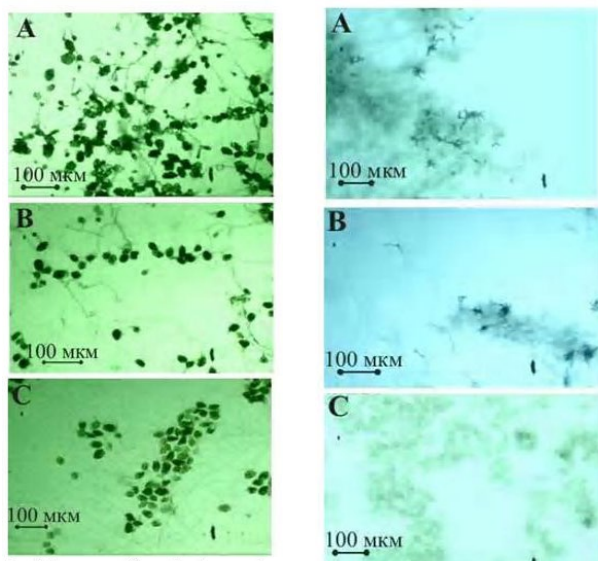
خوردگی زمانی رخ می دهد که یک واکنش شیمیایی بین سطح فلز و محیط پیرامون آن رخ دهد. طی این واکنش فلز به ساختار معدنی اولیه خود تبدیل خواهد شد. روش های بازدارنده خوردگی، شامل اعمال پوشش یا لایه ای بر سطح فلز می شود و امکان واکنش بین فلز و محیط اطراف آن را از بین می برد. یکی از روش های مناسب پوشش دهی، استفاده از فن آوری سل-ژل است. فیلم ایجاد شده توسط فرایند سل-ژل در سطح فلز، سدی محافظ در برابر نفوذ اکسیژن، کلر و یا سایر واکنش های سطح با محیط، ایجاد می کند (Metroke et al., 2001). چندین روش برای رسوب دهی پوشش مقاوم در برابر خوردگی در صنعت برای فلزات وجود دارد، شامل رسوب دهی بخار فیزیکی، رسوب دهی بخار شیمیایی، رسوب دهی الکتروشیمیایی، اسپری پلاسما و فرایند سل-ژل. مزایای روش سل-ژل نسبت به سایر روش ها، پایین بودن دمای این فرایند (نزدیک به دمای اتاق) و در نتیجه به حداقل رسیدن تبخیر گرمایی و تجزیه ترکیبات آلی یا بازدارنده های خوردگی آلی است. همچنین از آنجایی که آغازگرهای مایع در این روش برای قالب گیری پوشش روی شکل های پیچیده و انواع سطوح و ایجاد فیلمی نازک بدون نیاز به عملیات ماشینی یا ذوب استفاده می شوند، این فرایند مناسب بوده و به ویژه برای آثار تاریخی حائز اهمیت خواهد بود. علاوه بر این فیلم های سل-ژل با «فن آوری پوشش سبز» ایجاد می شوند؛ یعنی ترکیباتی که در نهایت، مواد زایدی به عنوان زباله های مخرب زیست محیطی ایجاد نمی کنند (Wang & Bierwagen, 2009).

برای مثال محصول تجاری (MacDermid Inc) METEX PE E5 به عنوان پوشش محافظ در اشیاء مسی در صنعت، با توجه به ویژگی افزایش آبگریزی و تمیزکاری آسان سطح، مطرح شده است. دستیابی به نتیجه بهینه در این محصول با اعمال حرارتی بین ۱۲۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی گراد، حاصل می شود. دمای اعمال حرارت بر این پوشش ها، سبب تغییرات در مورفولوژی، چسبندگی و توپوگرافی پوشش های سل-ژل می شود (Nikkola et al., 2008) که مسلماً برای آثار تاریخی فلزی بایستی با دقت نظر مورد بررسی قرار گیرد (به دلیل احتمال ایجاد تغییر در ریزساختارها با اعمال حرارت).

استفاده از محلول هیبریدی GPTMS/MTMS^{۳۳} با ذرات سیلیکای کلئیدی یا ترکیبات چندلایه، و کاربرد آسان آن ها به عنوان پوشش محافظ و به وسیله استفاده از بُرس، مقاومت مناسبی در برابر اشعه ماوراء بنفش و همچنین خوردگی فلزات و هوازگی شیشه ایجاد می کند. این سیستم ها همچنین نتایج قابل قبولی در مرمت شیشه های رنگی، موزاییک ها و سایر آثاری که در محیط بیرونی قرار می گیرند، داشته اند (Bescher & Mackenzie, 2003).

روش سل-ژل برپایه کربوکسیلات-آلوموکسان، به عنوان روشی مناسب در ایجاد پوشش محافظ در کاغذهای تخریب شده نیز معرفی شده است. در پژوهشی، کاغذهای واتمن (کاغذ صافی) و دست نوشته هایی از موزه ملی لیتوانی، مورد بررسی قرار گرفته اند. پس از اعمال روش و پیرسازی تسریعی کاغذهای واتمن، نتیجه مطالعه نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی، حاکی از عدم مشاهده تغییرات ظاهری (مانند تفاوت بصری در نمونه های درمان شده نسبت به نمونه های درمان نشده) و همچنین عدم مشاهده تخریب در ماده سلولزی نمونه ها پس از درمان با این روش بوده است. میزان یون های مس، سرب و آهن، پس از اجرای روش در نمونه کاغذهای سستی، تقریباً بدون تغییر باقی مانده و این نتیجه، تاییدی بر عدم ایجاد تغییر در ترکیب شیمیایی کاغذها با انجام این روش است (شکل ۹) (Kiuberis et al., 2005).

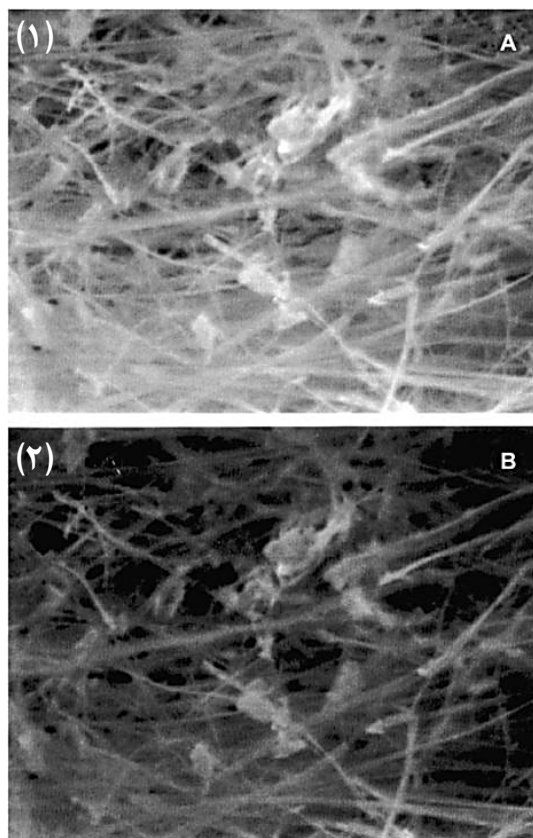
شیشه و ورق طلای به کار رفته در تزئین آن، نکته‌ای بسیار مهم است. این نوع خاص از موزاییک شیشه‌ای متشکل از ماده یا بستر شیشه‌ای سودا-آهکی (که معمولاً به دلیل وجود ناخالصی آهن سبز رنگ هستند)، پوشیده شده با ورق طلا و لایه رویی با عنوان "cartellina" به عنوان لایه ورنی است. هوازدگی سطح این نوع موزاییک با حذف همین لایه کوچک از شیشه، اتفاق می‌افتد. محافظت ورق طلا در این نوع خاص از موزاییک، با لایه نازکی از سل-ژل ایجاد شده با آغازگر تترااتوکسی سیلان به همراه کاتالیست H^+ ، پیشنهاد شده است (Bianco & Bertoncello, 2008). همچنین تحقیقات نشان می‌دهد اصلاح سطح شیشه و مرمت آن به وسیله پوشش‌های سیلیکاته و اپوکسی سیلیکاته با مقدار کمی افزودنی در ابعاد نانومتر، پایداری بیولوژیکی آن‌ها را در مقابله با رشد میکروارگانیسم‌ها افزایش می‌دهد. به عنوان مثال پوشش سطح با ترکیبی از TEOS و دی‌گلاسیسیدیل اتر بیس فنل A (DGEBA)^{۲۶}، به نسبت ۱:۱ در واسط همگنی از حلال‌های آلی (البته همراه با مواد افزودنی دیگری مانند SO_3 -LuPc₂) تاثیر قابل توجهی بر محافظت سطح از رشد میکروارگانیسم‌ها داشته است (Shilova et al., 2009) (شکل ۱۰). این تحقیقات می‌تواند در نمونه‌های آثار تاریخی به ویژه آثاری که در محیط‌های بیرونی واقع شده‌اند، با توجه به مزیت‌هایی چون کاهش هزینه‌ها، افزایش طول دوره درمان، سازگاری با اثر و غیره مورد توجه قرار گیرد.



شکل ۱۰. رشد میکروارگانیسم‌ها بر روی شیشه بدون پوشش (تصاویر سمت چپ) و کاهش و حذف میکروارگانیسم‌ها پس از اعمال پوشش سل-ژل با نسبت‌های مختلف مواد آنتی‌باکتریال (تصاویر سمت راست). سل اپوکسی سیلیکاته با نسبت ۰/۲۵ وزنی نانوذرات (Shilova et al., 2009).

اخيراً ترکیبات جدیدی از مواد آنتی‌باکتریال با نسبت‌های مختلف اتمی Al/Ag در ترکیب با آلکوکسی سیلان‌هایی مانند TEOS در حوزه پزشکی مطرح شده‌اند که موادی بی‌رنگ بوده و از لحاظ شیمیایی پایدار هستند و به آرامی یون‌های نقره را (که ویژگی ضدباکتریایی دارند) آزاد می‌کنند (Kawashita et al., 2000). این نوع ترکیبات جدید، که در پزشکی نتایج قابل قبولی از کاربرد آن‌ها حاصل شده است، می‌توانند در زمینه مرمت موادی با ساختار آلی مانند منسوجات، کاغذ و غیره به کار گرفته شوند.

یکی دیگر از زمینه‌های مورد توجه در نانوکامپوزیت‌های هیبریدی آلی- معدنی، امکان‌سنجی کاربرد آن‌ها در حذف نوشتارها (مواد گرافیتی،



شکل ۹. ۱. تصویر SEM از کاغذ، پیش از اعمال روش؛ ۲. تصویر SEM نمونه پس از اعمال مواد و حذف آن‌ها. هیچ گونه تغییری در بافت کاغذ و مورفولوژی الیاف مشاهده نمی‌شود (Kiuberis et al., 2005).

از دیگر استفاده‌های روش سل-ژل، پوشش‌دهی شیشه‌های تاریخی تخریب شده در اثر عوامل محیطی و هوازدگی، با ایجاد لایه‌های فیلمی از سیلیکا بر سطح آن‌هاست که به دلیل سازگاری ترکیب شیمیایی لایه فیلم پوشاننده و شیشه، نتایج قابل توجهی حاصل شده است. به عنوان مثال می‌توان به این موارد اشاره کرد: استفاده از محلول پیش‌پلیمر شده و رسوب‌دهی شده TEOS (با پوشش‌دهی به روش غوطه‌وری^{۲۷}) بر روی شیشه‌های سودا-آهکی در ترکیب با محلول‌هایی از کلسیم هیدروکسید و یا منیزیم هیدروکسید (Bertoncello et al., 2003)؛ استفاده از ترکیب جدید سیلیسیم-زیرکونیوم آلکوکسیدها در مرمت شیشه‌های رنگی و مشاهده افزایش پایداری و مقاومت فیزیکی و شیمیایی شیشه‌های مورد آزمایش (Carmona et al., 2009)؛ استفاده از TEOS اصلاح شده با برخی ترکیبات فلئوئوریده و همچنین نانوذرات سیلیکا، و ایجاد پوششی همگن و یکنواخت و شفاف، همچنین مقاوم در برابر خوردگی و آب‌گریز که نتایج کاربرد آن تحت هوازدگی مصنوعی، بسیار عالی گزارش شده است (Ershad-Langroudi & Rahimi, 2009)؛ استفاده از کاتالیست $Pb(NO_3)_2$ به همراه محلول TEOS و اتیل الکل (اتانول) در درمان شیشه‌های تاریخی حاوی سرب بالا (بین ۶/۷ تا ۱۴/۳ درصد) و در نتیجه تشکیل فیلم شفاف و با کیفیت سیلیکا بر سطح (Bertoncello et al., 2006).

در پژوهشی نیز پوششی براساس شیمی سل-ژل حاوی طلا و تیتانیوم به منظور بررسی اتصال H^+ از پوشش سل-ژل به سطح عناصر فلزی، مورد بررسی قرار گرفته است. این تحقیق در حقیقت در مورد موزاییک‌های شیشه‌ای موسم به "golden leaf tessera" صورت گرفته که اتصال



شکل ۱۱. حسگر CORRLOG جهت پایش خوردگی در آثار فلزی (Bacci et al., 2008).

برخی از این حسگرهای جدید، قابلیت آشکارسازی اشعه‌های ماوراء بنفش، نور مرئی و مادون قرمز نزدیک (Near IR) را دارند. در پژوهشی، طراحی، آماده‌سازی، بررسی و ویژگی‌سنجی چهار ترکیب متفاوت از هیبریدهای آلی-معدنی از آلکوکسید TEOS و آلکیل‌آلکوکسید GLYMO^{۳۱} به عنوان آغازگر با نسبت مولی ۱:۰، ۱:۱، ۱:۴ و ۱:۱۰ آماده و رنگینه‌های آلی فتوکروم و حساس نسبت به طیف‌های مختلف نور در آن‌ها قرار داده شدند. حساس‌ترین نمونه نسبت به اشعه نور، برای سل‌های با نسبت مولی ۱:۱ TEOS:GLYMO بوده است. زمان پاسخ آشکارسازها در حدود ۱۰ دقیقه شناسایی شده و طول عمر عملکردی آن‌ها حدود چهار ماه گزارش شده است. این آشکارسازها قابلیت شناسایی طیف‌های مضر نور در شرایط موزه‌ای و محیط‌های مدنظر برای حفاظت از آثار تاریخی حساس به نور را دارند (البته متناسب با شدت اشعه‌های در حدود کمتر از ۶۰۰ لوکس) (Herrero et al., 2007).

۶. جمع‌بندی

بررسی پژوهش‌های انجام شده نشان می‌دهد که فن‌آوری سل-ژل، به دلیل قابلیت کنترل ویژگی‌های شیمیایی و ساختاری مواد در مقیاس نانو، به یکی از رویکردهای قابل توجه در حوزه حفاظت و مرمت آثار تاریخی-فرهنگی تبدیل شده است. نتایج مطالعات مختلف گویای آن است که این فن‌آوری توانسته در سه حوزه استحکام بخشی آثار تاریخی، پوشش‌دهی و حفاظت سطوح، و همچنین توسعه حسگرهای محیطی، کاربردهای مؤثری ارائه کند. در زمینه استحکام بخشی، ترکیبات مبتنی بر آلکوکسی‌سیلان‌ها به ویژه در آثار سنگی و مصالح ساختمانی، با ایجاد پیوند میان ذرات سست شده و کاهش نفوذ رطوبت، سبب بهبود ویژگی‌های مکانیکی و پایداری اثر شده‌اند. در حوزه پوشش‌دهی نیز پژوهش‌ها نشان داده‌اند که پوشش‌های حاصل از فرایند سل-ژل، قابلیت ایجاد لایه‌هایی با ضخامت کم، شفافیت مناسب، مقاومت در برابر خوردگی و تابش فرابنفش، رطوبت، آلودگی‌ها و رشد میکروارگانیسم‌ها را دارند و به همین دلیل در حفاظت فلزات، شیشه‌های تاریخی، موزاییک‌ها، آثار کاغذی، منسوجات و دیگر مواد تاریخی مورد توجه قرار گرفته‌اند. افزون بر این، استفاده از سامانه‌های سل-ژل در ساخت حسگرهای شیمیایی و نوری، امکان پایش شرایط محیطی موزه‌ها و شناسایی تغییرات رطوبتی، اسیدی و آلاینده‌های مخرب را فراهم کرده است.

مرور مطالعات این حوزه همچنین نشان می‌دهد که گرایش پژوهش‌ها از

رنگ‌های اسپری شده) از سطح آثار تاریخی است. این ترکیبات با ایجاد یک پوشش ضد رنگ بر سطح، علاوه بر جلوگیری از نفوذ رنگ به درون بافت متخلخل مصالح ساختمانی، شرایط مناسبی برای تمیزکاری بهتر آن‌ها را فراهم خواهند کرد. برای مثال دو محصول تجاری فلوئوروآلکیل-سیلوکسان پروتکتوسیل^{۳۲} و ماده ترکیبی آلی-معدنی ارموسیل^{۳۳} بر روی پنج ماده متفاوت سنگ آهک، گرانیت، ملات سیمان، ملات آهکی و آجر، آزمایش شده و نتایج آنالیزها، نوع مصالح، میزان خلل و فرج و ترکیب ماده پوشش‌دهنده را بر تاثیرپذیری روش موثر دانسته است. ترکیب فلوئوروآلکیل سیلوکسان پروتکتوسیل نسبت به ارموسیل در مورد گرافیت مناسب‌تر تشخیص داده شده است (Carmona-Quiroga et al., 2010).

۵. فن‌آوری سل-ژل و حسگرها

عوامل فیزیکی و شیمیایی زیادی مانند نور، دما، رطوبت نسبی، و آلاینده‌ها می‌توانند بر روی آثار تاریخی در معرض نمایش، موثر واقع شوند. هر عاملی ممکن است در ترکیب با عوامل دیگر نیز سبب تخریب شود. بنابراین ارزیابی شرایط محیط قرارگیری آثار از جمله ضروریات برای حفظ آثار به‌شمار می‌رود. در سال‌های اخیر راهنمایی‌هایی جهت حفاظت پیشگیرانه، براساس پروژه‌های علمی تحت حمایت کمیسیون اروپا (EC) (که در راستای توسعه ابزار نوین و ابداعی جهت استانداردسازی روش‌های پایش در محیط موزه‌ها فعالیت می‌کنند)، ارائه شده است. این پژوهش‌ها، نسل جدیدی از حسگرهای غیرفعال (پسیو) را فراهم کرده که قابلیت بررسی تمام تاثیرات محیط را دارد. یکی از این روش‌ها استفاده از حسگرهای برگشت پذیر برپایه شیمی سل-ژل است (شکل ۱۱). سل-ژل قابلیت نگهداری ترکیبات کروموفور را دارد. این ترکیبات می‌توانند با مواد شیمیایی خارجی مانند گازهای آلاینده، حلال‌ها، و رطوبت، وارد واکنش شده و حضور آن‌ها را آشکار سازند. اخیراً دو حسگر اپتیکی به منظور شبیه‌سازی پایش (مونیتورینگ) رطوبت نسبی (RH%) و اسیدیته (pH) در محیط موزه‌ها، برپایه فن‌آوری سل-ژل پیشنهاد شده‌اند. دو رنگینه آلی بنفش کریستال^{۳۴} (CV) و قرمز کلروفل^{۳۵} (CR) در داخل ماتریکسی از سل-ژل قرار گرفته‌اند. هر یک از این رنگینه‌ها، برای شناسایی شرایط خاصی انتخاب شده‌اند. تست‌های آزمایشگاهی نشان داده‌اند که پوشش حاوی CV نسبت به رطوبت نسبی (با محدوده بین ۲۰ تا ۹۰ درصد) و تغییرات اسیدیته برپایه تعادل (H₃O+OH)، حساس بوده، با تغییر رنگ از سبز به آبی تیره، تغییرات محیطی را آشکار می‌سازد. پوشش حاوی CR در برابر تغییرات رطوبت نسبی ثابت و بدون تغییر باقی مانده، درحالی‌که نسبت به حضور SO₂ (با محدوده بین 10-50 ppm) حساس بوده و در این شرایط، دچار تغییر رنگ از بنفش به نارنجی شده است (Bacci et al., 2008).

دو ویژگی بسیار مهم این حسگرها زمان واکنش سریع آن‌ها (در حدود ۱۰ دقیقه پس از در معرض قرار گرفتن) و برگشت پذیری آن‌ها است، یعنی زمانی که شرایط بهینه شده و معضل برطرف گردد، این ترکیبات مجدداً به ظاهر اولیه خود تغییر خواهند کرد. بنابراین حسگرهای CV و CR، زمانی که در مجاورت اثر تاریخی-هنری قرار گیرند، می‌توانند پایش شرایط رطوبت نسبی محیط و اسیدیته را فراهم آورند. علاوه بر این در صورت وجود آلاینده‌های اسیدی هر دو حسگر تغییر رنگ خواهند داد. همچنین زمانی که تنها رطوبت نسبی مطرح باشد، حسگر CV تغییر رنگ می‌دهد درحالی که دیگری بدون تغییر رنگ باقی مانده است. این حسگرها در حال حاضر در مرحله آزمایش هستند و هنوز به صورت نهایی و با استانداردهای تعریف شده برای موزه‌ها ارائه نشده‌اند (Carmona et al., 2008)، (Bacci et al., 2007).

- alkaline-earth ions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 324(1-2), 73-78.
- Bescher, E., & Mackenzie, J. D. (2003). Sol-gel coatings for the protection of brass and bronze. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26(1-3), 1223-1226.
- Bianco, B. D., & Bertoncello, R. (2008). Sol-gel silica coatings for the protection of cultural heritage glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 266(10), 2358-2362.
- Blohowiak, K. Y., Anderson, R. A., & Stephenson, R. R. (2003). *Sol-gel technology for surface preparation of metal alloys for adhesive bonding and sealing operations*.
- Bokov, D., Turki Jalil, A., Chupradit, S., Suksatan, W., Javed Ansari, M., Shewael, I. H., ... & Kianfar, E. (2021). Nanomaterial by sol-gel method: Synthesis and application. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021(1), 5102014.
- Brinker, C. J., Ashley, C. S., Sellinger, A. S., Cygan, R. T., Nagy, K. L., Assink, R., Alam, T., Rao, S., Prabaker, S., & Scotto, C. S. (1998). Sol-gel preservation of mankind's cultural heritage in objects constructed of stones.
- Brinker, C. J. (1988). Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100, 31-50.
- Brinker, C. J., & Hurd, A. J. (1994). Fundamentals of sol-gel dip-coating. *Journal de Physique III*, 4, 1231-1242.
- Brus, J., & Kotlík, P. (1996). Cracking of organosilicone stone consolidants in gel form. *Studies in Conservation*, 41(1), 55-59.
- Carmona-Quiroga, P. M., Martínez-Ramírez, S., Sánchez-Cortés, S., Oujja, M., Castillejo, M., & Blanco-Varela, M. T. (2010). Effectiveness of antigraffiti treatments in connection with penetration depth determined by different techniques. *Journal of Cultural Heritage*, 11, 297-303.
- Carmona, N., Herrero, E., Llopis, J., & Villegas, M. A. (2007). Chemical sol-gel based sensors for evaluation of environmental humidity. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 126(2), 455-460.
- Carmona, N., Wittstadt, K., & Rörmich, H. (2009). Consolidation of paint on stained glass windows: Comparative study and new approaches. *Journal of Cultural Heritage*, 10, 403-409.
- Coradin, T. (2020). Sol-gel process, structure, and properties. In G. Thouand (Ed.), *Handbook of Cell Biosensors*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-47405-2_141-1
- de Ferri, L., Lottici, P. P., Lorenzic, A., Montenero, A., & Salvioli-Mariani, E. (2011). Study of silica nanoparticles-polysiloxane hydrophobic treatments for stone-based monument protection. *Journal of Cultural Heritage*, In press.
- Ershad-Langroudi, A., & Rahimi, A. (2009). Synthesis and characterisation of nano silica-based coatings for

استفاده صرف از ترکیبات سیلیکاتی ساده، به سوی توسعه نانوکامپوزیت‌ها و سامانه‌های هیبریدی آلی-معدنی با عملکردهای چندگانه حرکت کرده است. این روند، بیانگر تلاش پژوهشگران برای افزایش سازگاری مواد مرمتی با بسترهای تاریخی، کاهش آسیب‌های جانبی و بهبود دوام و عملکرد حفاظتی این ترکیبات است.

با وجود نتایج امیدوارکننده، بخش قابل توجهی از پژوهش‌های انجام شده همچنان در مرحله آزمایشگاهی یا مطالعات کوتاه‌مدت قرار دارند و ارزیابی عملکرد این مواد در شرایط واقعی و در دوره‌های زمانی طولانی، همچنان ضروری است. همچنین تفاوت ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آثار تاریخی، شرایط اقلیمی گوناگون و پیچیدگی فرایندهای تخریب، لزوم انجام مطالعات بومی و میان‌رشته‌ای را در این زمینه آشکار می‌سازد.

در مجموع، فن‌آوری سل-ژل را می‌توان یکی از زمینه‌های رو به گسترش در مرمت علمی آثار تاریخی دانست که آشنایی بیشتر پژوهشگران، دانشجویان و متخصصان حفاظت و مرمت با مبانی، قابلیت‌ها و محدودیت‌های آن، می‌تواند زمینه‌ساز توسعه پژوهش‌های کاربردی و استفاده آگاهانه‌تر از این فن‌آوری در حفاظت میراث تاریخی- فرهنگی ایران باشد.

استفاده از ابزارهای هوش مصنوعی

در نگارش و بازبینی بخش‌هایی از این مقاله، به ویژه در تدوین چکیده مبسوط انگلیسی، و ویرایش و بازآرایی بخش جمع‌بندی، از ابزارهای مبتنی بر هوش مصنوعی به عنوان ابزار کمکی استفاده شده است. مسئولیت نهایی بررسی علمی، صحت مطالب و ویرایش نهایی متن بر عهده نویسنده بوده است.

تعارض منافع

نویسنده اعلام می‌دارد که هیچ گونه تعارض منافی در خصوص انتشار این مقاله وجود ندارد.

دسترسی به داده‌ها

تمامی مواد و داده‌های تحلیل شده در این پژوهش، در متن مقاله و منابع ارجاع شده آن در دسترس هستند.

References/منابع

- Alkaya, E. (2013). *Diffusion of sustainable production approach into turkish manufacturing industry: pilot applications and sectoral assessments* (Doctoral dissertation, Middle East Technical University (Turkey)).
- Bacci, M., Cucci, C., Mencaglia, A. A., & Mignani, A. G. (2008). Innovative sensors for environmental monitoring in museums. *Sensors*, 8(3), 1984-2005. <https://doi.org/10.3390/s8031984>
- Baglioni, P., Dei, L., Carretti, E., & Giorgi, R. (2009). Gels for the conservation of cultural heritage. *Langmuir*, 25(15), 8373-8374.
- Bertoncello, R., Milanese, L., Dran, J. C., Bouquillon, A., & Sada, C. (2006). Sol-gel deposition of silica films on silicate glasses: Influence of the presence of lead in the glass or in precursor solutions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(4), 315-321.
- Bertoncello, R., Milanese, L., Negro, R., Saragoni, L., & Barison, S. (2003). Sol-gel preparation of non-hygroscopic siliceous thin films enriched with

- effectiveness. *Journal of Cultural Heritage*, 8, 1–6.
- Nikkola, J., Mannila, J., Mahlberg, R., Siivinen, J., Kolari, M., & Mahiout, A. (2008). Sol-gel based protective coatings for copper products. *Surface Coatings Technology*, 1390.
- Ponamareva, O. N., Lavrova, D. G., Kamanina, O. A., Rybochkin, P. V., Machulin, A. V., & Alferov, V. A. (2019). Biohybrid of methylotrophic yeast and organically modified silica gels from sol-gel chemistry of tetraethoxysilane and dimethyldiethoxysilane. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 92(2), 359–366.
- Schiavon, G. (2000). *Sol-gel derived nanocomposites – synthesis, spectroscopy, atomic force microscopy* (Doctoral dissertation). Technische Universität München, Germany.
- Shilova, O. A., Khamova, T. V., Vlasov, D. Y., Ryabusheva, Y., Mikhailchuk, V. M., Frank-Kamenetskaya, O. V., Marygin, A. M., & Dolmatov, V. Y. (n.d.). Sol-gel synthesis and investigation of nanocomposite protective biostable coatings. Retrieved August 20, 2011, from <http://printfu.org/biostable>
- Tambe, C. (2016). *Process and application development of biobased materials: Silylated natural oils and thermosets from fumaric acid* (Doctoral dissertation, Michigan State University). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.17861.65769>
- Tulliani, J.-M., Formia, A., & Marco-Sangermano. (2011). Organic-inorganic material for the consolidation of plaster. *Journal of Cultural Heritage*, In press.
- Wang, D., & Bierwagen, G. P. (2009). Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 64(4), 327–338.
- Wheeler, G. (2005). *Alkoxysilans and the consolidation of stones*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.
- Wheeler, G., Méndez-Vivar, J., & Fleming, S. (2003). The use of modified Zr-n-propoxide in the consolidation of calcite: A preliminary study focused on the conservation of cultural heritage. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26, 1233–1237.
- Zárraga, R., Cervantes, J., Salazar-Hernandez, C., & Wheeler, G. (2010). Effect of the addition of hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane to TEOS-based stone consolidants. *Journal of Cultural Heritage*, 11, 138–144.
- protection of antique articles. *International Journal of Nanotechnology*, 6(10–11), 915–925.
- Fernández-Hernán, J. P., Torres, B., López, A. J., & Rams, J. (2022). The role of the sol-gel synthesis process in the biomedical field and its use to enhance the performance of bioabsorbable magnesium implants. *Gels*, 8(7), 426. <https://doi.org/10.3390/gels8070426>
- Giorgi, R., Baglioni, M., Berti, D., & Baglioni, P. (2010). New methodologies for the conservation of cultural heritage: Micellar solutions, microemulsions, and hydroxide nanoparticles. *Accounts of Chemical Research*, 43(6), 695–704.
- Gupta, S. P. (2011). Consolidation of historic porous stone by impregnation with silica acid esters. *World Journal of Science and Technology*, 1(3), 17–21.
- Hadadi-Asl, V., & Karimkhani, V. (2007). *A primer on the application of nanotechnology in polymers* [Persian]. Tehran: Research & Technology Petrochemical Company.
- حدادی اصل، وحید، کریم خانی، وحید. (۱۳۸۶). مقدمه‌ای بر کاربرد نانوفن‌آوری در پلیمرها، تهران، شرکت پژوهش و فن‌آوری پتروشیمی.
- Herrero, E., Carmona, N., Llopis, J., & Villegas, M. A. (2007). Sensitive glasslike sol-gel materials suitable for environmental light sensors. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(16), 4589–4594.
- Kawashita, M., Tsuneyama, S., Miyaji, F., Kokubo, T., Kozuka, H., & Yamamoto, K. (2000). Antibacterial silver-containing silica glass prepared by sol-gel method. *Biomaterials*, 21, 393–398.
- Kim, E. K., Won, J., Do, J.-Y., Kim, S. D., & Kang, Y. S. (2009). Effects of silica nanoparticle and GPTMS addition on TEOS-based stone consolidants. *Journal of Cultural Heritage*, 10, 214–221.
- Kiuberis, J., Tautkus, S., Kazlauskas, R., Pakutinskiene, I., & Kareiva, A. (2005). Protective coating for paper: New development and analytical characterization. *Journal of Cultural Heritage*, 6(3), 245–251.
- Kudryavtsev, P., & Figovsky, O. (2015). Nanocomposite organomineral hybrid materials. *Scientific Israel: Technological Advantages*, 17.
- Mackenzie, J. D., & Bescher, E. P. (2000). *Physical properties of sol-gel coatings*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 19, 23–29.
- Manoudis, P. N., Karapanagiotis, I., Tsakalof, A., Zuburtikudis, I., Kolinkeová, B., & Panayiotou, C. (2009). Superhydrophobic films for the protection of outdoor cultural heritage assets. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 97(2), 351–360.
- Metroke, T. L., Parkhill, R. L., & Knobbe, E. T. (2001). Passivation of metal alloys using sol-gel derived materials a review. *Progress in Organic Coatings*, 41(4), 233–238.
- Miliani, C., Velo-Simpson, M. L., & Scherer, G. W. (2007). Particle-modified consolidants: A study on the effect of particles on sol-gel properties and consolidation

پی‌نوشت

1. Sol-gel technology
2. Nanosilane/Organosilane-based nanomaterials
3. Helmut Schmidt
4. Garth L. Wilkes
5. Sol
6. Solution
7. Initiators
8. Condensation

9. Sintering
10. Adhesion and Cohesion
11. Microstructure
12. Alkoxysilane
13. Tetraethoxysilane
۱۴. الیگومر: پلیمری با تعداد مونومرهای کم.
15. Recrystallization
16. Silanol group
17. 1,1,1-Trimethyl-N-(trimethylsilyl)silanamine
18. Zr-npropoxide
۱۹. کاتالیست‌ها: ترکیباتی اسیدی، بازی و یا نوکلئوفیلی، که موجب افزایش سرعت هیدرولیز و هیدرولیز کامل ترکیب در اولین مرحله فرایند سل-ژل می‌شوند. نکته قابل توجه آن است که ماهیت ژلی که شکل می‌گیرد به وسیله نوع کاتالیست تعیین می‌شود.
20. α,ω -hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane
21. particle-modified consolidants (PMCs)
22. (3-glycidoxypropyl) trimethoxysilane
23. Ytterbium
24. 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) and methyltrimethoxysilane (MTMS)
25. Dipping؛ روش‌های ایجاد فیلم (و درواقع رسوب‌دهی پوشش) با استفاده از فرایند سل-ژل بر روی سطح عبارتند از: dip coating, spin coating, spraying coating
26. diglycidyl ether of Bisphenol A
27. fluoroalkyl siloxaneprotectosil
28. Ormosil
29. Crystal Violet
30. Chlorophenol Red
31. 3-glycidoxypropyl-trimethoxysilane (Si(OCH₃)₃)
(C₅H₁₁O₂): GLYMO



Application of Sol-Gel Technology in the Conservation and Restoration of Cultural Heritage

Somayeh Noghani

Assistant Professor, Faculty of Conservation and Restoration, Iran University of Art, Tehran, Iran

s.noghani@art.ac.ir , Orcid: 5226-6774-0003-0009

Received: 2025.10.17

Accepted: 2026.06.20

doi: <https://10.66224/kcr.9.1.26>



Knowledge of Conservation and Restoration

pISSN: 2538-6093 eISSN: 3060-6217

This journal adheres to COPE guidelines.

Access to this article is free for all. Any non-commercial use of it is permitted, provided appropriate attribution is given.

In recent decades, sol-gel technology has attracted considerable attention in the conservation and restoration of cultural heritage as a nanotechnology-based approach. Features such as the production of organic-inorganic nanocomposites, suitable penetration into porous substrates, formation of thin protective coatings, and resistance to moisture and ultraviolet radiation have expanded its applications in conservation studies. This review examines the capabilities and limitations of sol-gel technology in stone consolidation, protective coatings for historical materials, and environmental monitoring sensors. The reviewed studies indicate that alkoxysilane-based compounds improve the structural cohesion of historical stones and reduce moisture penetration. In addition, sol-gel coatings have shown promising results in protecting metals, glass, tiles, and paper against corrosion, weathering, and microbial growth. Sol-gel-based sensors have also been applied for monitoring humidity, acidity, pollutants, and light in museum environments. Despite these advances, further long-term studies remain necessary.

Keywords: Conservation and Restoration, Sol-Gel Technology,

Stone Consolidation, Protective Coatings, Environmental Sensors.

Introduction

In recent decades, the introduction of emerging technologies into the field of cultural heritage conservation has significantly transformed approaches to the preservation of historical materials. One of the turning points in this process was the 1966 flood in Florence and Venice, which revealed the limitations of conventional restoration methods when confronted with large-scale damage to artworks and historic structures. Since then, increasing attention has been directed toward interdisciplinary scientific approaches capable of improving the efficiency, compatibility, and durability of conservation treatments (Baglioni et al., 2009). Within this context, nanotechnology and advanced material sciences have opened new possibilities for the stabilization and protection of cultural heritage objects (Giorgi et al., 2010).

Among these developments, sol-gel technology has gained particular importance because of its ability to produce organic-inorganic hybrid materials with controllable physical and chemical properties. The versatility of this process has enabled the development of

consolidants, hydrophobic coatings, corrosion-resistant layers, and environmental sensors suitable for use in conservation practice. Research conducted over the past two decades demonstrates that sol-gel derived materials can improve the cohesion of deteriorated stone substrates, reduce water penetration, and form thin protective coatings on metals, glass, paper, wood, and textiles while maintaining a relatively compatible interaction with historic materials (Wheeler, 2005; Zucchi, 2013; Bescher & Mackenzie, 2017; Coutinho et al., 2020; Trovato et al., 2020; Baglioni et al., 2021; Andriulo et al., 2022; Salazar-Hernández et al., 2023; Sfameni et al., 2023; Centenaro et al., 2025).

This review article aims to introduce the principles of sol-gel technology and examine its major applications in the conservation of cultural heritage. The study particularly focuses on stone consolidation, protective surface coatings, and sol-gel based environmental sensors used in museums and heritage sites. The main research question concerns the capabilities, advantages, and current limitations of sol-gel technology in conservation studies, as reflected in the existing scholarly literature. The article is based on a review and investigation of published studies related to the application of sol-gel materials in cultural heritage conservation.

Results and Discussion

The reviewed studies indicate that the most extensive application of sol-gel technology in conservation has been related to the consolidation of stone and porous historic building materials. Alkoxysilane-based compounds, especially TEOS-derived systems, have been widely investigated because of their ability to penetrate porous structures and form siloxane networks within deteriorated stone matrices. Several studies reported improvements in cohesion and mechanical stability, as well as reduced water absorption after treatment (Gupta, 2011; Kim et al., 2009). Researchers have also attempted to enhance the flexibility and compatibility of these consolidants through the incorporation of nanoparticles and hybrid organic-inorganic components (Zárraga et al., 2010). Nevertheless, some limitations remain unresolved, including cracking during gel formation, uneven penetration, and uncertainties regarding long-term durability under outdoor environmental conditions (Brus & Kotlík, 1996).

Another major area of application concerns protective coatings for historical surfaces. Sol-gel coatings have been examined for the protection of metals against corrosion, particularly copper alloys exposed to polluted or humid environments (Bescher & Mackenzie, 2003; Zucchi, 2013). Comparable approaches have been developed for historic glass and glazed surfaces, where silica-based thin films demonstrated promising resistance against weathering and biological colonization (Bianco & Ber-

toncello, 2008; Coutinho et al., 2020). Studies on paper, wood, and textile conservation further suggest that sol-gel derived coatings may provide hydrophobic and antimicrobial properties while preserving the visual appearance of delicate organic materials (Kiuberis et al., 2005; Trovato et al., 2020; Andriulo et al., 2022).

In addition to direct conservation treatments, sol-gel chemistry has also contributed to preventive conservation through the development of optical and chemical sensors. These sensors have been designed to monitor environmental humidity, acidity, pollutants, and light exposure in museums and storage environments (Carmona et al., 2007; Herrero et al., 2007). Such applications demonstrate that the role of sol-gel technology has expanded beyond material treatment into broader conservation management strategies.

The surveyed literature collectively shows that sol-gel technology offers considerable potential for conservation practice because of its adaptability and relatively broad compatibility with historic substrates. However, many studies remain experimental and laboratory-based. Questions concerning reversibility, aging behavior, re-treatability, and long-term interaction with original materials continue to require systematic investigation before these materials can be fully adopted in routine conservation practice.

Conclusion

The studies reviewed in this article demonstrate that sol-gel technology has become one of the significant material-based approaches in contemporary cultural heritage conservation. Its applications range from stone consolidation and protective coatings to environmental sensing systems for preventive conservation. The versatility of sol-gel derived materials, combined with their tunable chemical and structural properties, has encouraged their use in the conservation of stone, metal, glass, paper, wood, and textile artefacts.

Despite the promising results reported in many studies, the long-term performance and stability of these materials still require further evaluation under real environmental conditions. Future interdisciplinary research will therefore be essential, particularly in relation to compatibility, durability, and ethical conservation standards. Greater familiarity with these emerging technologies may also help conservation students and professionals in Iran engage more effectively with current international research and develop locally adapted conservation strategies.

Use of Artificial Intelligence Tools

Artificial intelligence tools were used as supportive instruments in the preparation, linguistic editing, and revision of the extended English abstract and conclusion of this article. Final scientific evaluation, content verifica-

tion, and editorial responsibility remain with the author.

Conflict of Interest

The author declares that there is no conflict of interest regarding the publication of this article.

Access to Materials and Data

All materials and data analyzed in this study are available within the article and its referenced sources.