

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

*Strategie di conservazione per bronzi esposti
all'aperto: studio di metodologie di pulitura,
patinazione e consolidamento*

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Anna Sangiorgi

RELATORE

Chiar.ma Prof. Carla Martini

CORRELATORE

Dott.ssa Elena Bernardi
Dott. Ing. Iuri Boromei
Dott.ssa Cristina Chiavari
Dott.ssa Giulia Masi

Sessione III

Anno Accademico 2014-2015

Abstract

Con l'aumento dell'acidità e degli inquinanti nelle deposizioni umide, la corrosione atmosferica dei bronzi esposti all'aperto è stata accelerata e la stabilità della patina di prodotti di alterazione, che solitamente protegge parzialmente il substrato metallico, risulta compromessa. La patina costituisce il supporto reale nelle condizioni d'impiego dell'inibitore o del protettivo, il quale viene applicato in seguito ad una pulitura del manufatto corrosivo che non espone il metallo nudo. L'inibitore attualmente più utilizzato, benzotriazolo (BTA), risulta non totalmente adeguato nei confronti del bronzo, tossico per l'ambiente e sospetto cancerogeno per l'uomo. Occorre quindi sviluppare soluzioni alternative per la conservazione dei bronzi all'aperto: a questo scopo, il presente lavoro di tesi si è sviluppato in tre fasi:

(i) patinazione via invecchiamento artificiale accelerato, simulando la pioggia battente (*dropping test*) e la pioggia stagnante (*wet&dry*) su campioni di bronzo quaternario Cu-Sn-Zn-Pb, al fine di produrre un substrato rappresentativo, diversificando le patine prodotte dalle due geometrie di esposizione, sul quale possa essere applicato un inibitore o protettivo. La patinazione artificiale ha permesso di riprodurre efficacemente le due tipologie di patine naturali: le superfici patinate in pioggia battente hanno mostrato il tipico arricchimento in Stagno dovuto alla decuprificazione, mentre le superfici patinate in pioggia stagnante hanno presentato la comparsa dei tipici prodotti precursori dei solfati basici.

(ii) pulitura di una patina naturale su bronzo quaternario (fontana del XVII sec.) mediante sabbatura criogenica (*dry-ice blasting*), al fine di verificare l'efficienza di questa tecnica per preparare le superfici patinate all'applicazione di un inibitore o protettivo e il suo eventuale utilizzo in sostituzione alle tecniche tradizionali. La sabbatura criogenica si è tuttavia dimostrata non selettiva nei confronti dei depositi calcarei, dimostrandosi non utilmente applicabile.

(iii) protezione di superfici di bronzo quaternario, patinate artificialmente simulando la pioggia battente, mediante un trattamento innovativo di biopatinazione ottenuto applicando il ceppo fungino *Beauveria Bassiana*, potenzialmente in grado di convertire in ossalati i prodotti di corrosione della patina naturale. Lo scopo è quello di valutare l'efficienza protettiva della biopatina in seguito ad un invecchiamento accelerato simulante la pioggia battente. La biopatinazione è risultata applicabile anche a superfici arricchite in Stagno artificialmente (*dropping test*), ma la biopatina ottenuta non si è mostrata in grado di limitare i fenomeni corrosivi. Si ritengono necessarie ulteriori prove per valutarne l'efficienza a più lungo termine.

Parole chiave

Bronzo

Quaternario

Biopatina

Ghiaccio secco

Patinazione

Abstract

With the increase of acidity and pollutants in humid depositions, the atmospheric corrosion of outdoor bronzes is quicker and the stability of the corrosion layers called patina, that usually partially protecting the metallic substrate, is compromised. Patina is the actual substrate in the operating condition of an inhibitor or protective coatings, which is applied after a cleaning process of the artifact, which never reaches the bare metal.

The most commonly used inhibitor, benzotriazole (BTA), is not completely suitable for bronzes, is toxic for the environment and suspicious human carcinogen. For these reasons, there's a need to develop alternative solutions for the conservation of outdoor bronzes: to this aim, this work is developed in three parts:

(i) artificial patination of a quaternary bronze Cu-Sn-Zn-Pb by accelerated ageing tests, simulating the precipitation runoff (*dropping test*) and the stagnant rain water (*wet&dry test*), with the goal of producing a representative substrate, diversifying patinas produced by both kinds of exposure geometry, on which it's possible to apply an inhibitor or a protective coating. The artificial patination showed the efficient reproduction of both kinds of natural patinas: patinas from precipitation runoff showed the typical Tin enrichment due to decuprification, whereas patinas from stagnant rainwater showed the presence of typical precursor of basic sulphates.

(ii) cleaning process of a quaternary bronze natural patinas (XVII fountain) by *dry-ice blasting*, with the goal of verifying the efficiency of this technique for the preparation of patinas to the application of an inhibitor or protective coatings and of its potential use to replace more conventional techniques. However, *dry-ice blasting*, did not prove to allow selective removal of the calcareous deposits, showing to be not suitable for this aim.

(iii) Protection of a quaternary bronze, artificially patinated by simulating the precipitation runoff, with an innovative biological treatment achieved by the application of a fungi strain called *Beauveria Bassiana*, potentially able to mutate the corrosion product of the existing patina into oxalate. The aim is to evaluate the protective behaviour of this biopatina after an accelerating ageing process simulating the precipitation runoff. The biopatina showed its applicability on artificially Tin enriched bronze (*dropping test*), but it's not able to decrease the corrosion phenomenon. Other tests are necessary to evaluate the efficiency in long-term exposure conditions.

Parole chiave

Bronze

Quaternary

Biopatina

Dry ice

Patination

SOMMARIO

1. INTRODUZIONE E SCOPO	8
PARTE INTRODUTTIVA	
2. BRONZO E BRONZO QUATERNARIO	10
1. 2.1 Generalità	10
2. 2.2 Diagramma di stato Cu-Sn	13
3. 2.3 Morfologia	16
4. 2.4 Microstruttura e segregazioni	17
5. 2.5 Bronzo quaternario Cu-Sn-Zn-Pb	18
3. CORROSIONE ATMOSFERICA DEL BRONZO	20
3.1 Corrosione atmosferica delle leghe di rame	20
3.2 Corrosione atmosferica del bronzo quaternario	23
4. PULITURA MEDIANTE SABBIATURA CRIOGENICA (<i>DRY-ICE BLASTING</i>)	30
4.1 Metodi di pulitura tradizionali	30
4.2 Pulitura mediante sabbiatura criogenica (<i>dry-ice blasting</i>)	31
5. METODI DI PROTEZIONE PER BRONZI ESPOSTI ALL' APERTO	41
5.1 Metodi tradizionali di protezione	41
5.2 Metodo di protezione mediante applicazione di biopatina da <i>Beuveria Bassiana</i>	44
6. MATERIALI E METODI	47
6.1 Patinazione artificiale di campioni di bronzo	47
6.1.1 Metodo di patinazione <i>Dropping Test</i>	49
6.1.2 Metodo di patinazione <i>Wet & Dry</i>	51
6.2 Pulitura di patina naturale di un rubinetto seicentesco mediante sabbiatura criogenica (<i>dry-ice blasting</i>)	54
6.3 Protezione mediante biopatina di <i>Beuveria Bassiana</i> in seguito a prepatinazione artificiale	55
7. RISULTATI	57
7.1 Patinazione artificiale di campioni di bronzo	57
7.1.1 Caratterizzazione dei campioni di bronzo quaternario tal quale	57
7.1.2 Metodo di patinazione <i>Dropping Test</i>	60
7.1.3 Metodo di patinazione <i>Wet & Dry</i>	69
7.2 Pulitura di patina naturale di un rubinetto seicentesco mediante sabbiatura criogenica (<i>dry-ice blasting</i>)	77

7.2.1 Caratterizzazione patina naturale prepulitura mediante sabbiatura criogenica	77
7.2.2 Caratterizzazione patina dopo pulitura mediante sabbiatura criogenica	86
7.3 Protezione mediante biopatina di <i>Beauveria Bassiana</i> in seguito a prepatinazione artificiale	94
7.3.1 Caratterizzazione campioni prepatinati mediante dropping test	95
7.3.2 Caratterizzazione campioni biopassivati non invecchiati	97
7.3.3 Caratterizzazione campioni biopatinati e invecchiati	100
7.3.4 Confronto della variazione di colore dei campioni nelle varie fasi analizzate	106
8. CONCLUSIONI	109
9. BIBLIOGRAFIA	111
10. APPENDICE: SPETTRI ATR-FTIR	116
11. RINGRAZIAMENTI	117

1. INTRODUZIONE E SCOPO

I bronzi esposti all'atmosfera si corrodono naturalmente formando uno strato di prodotti di alterazione comunemente chiamato "patina", che offre una parziale protezione del substrato metallico [1-6]. Negli ultimi decenni, a seguito dell'aumento dell'acidità e degli inquinanti nelle deposizioni umide, il fenomeno della corrosione atmosferica è stato accelerato e la stabilità della patina risulta compromessa [7,8,9]. Per questo motivo, è divenuto fondamentale indagare i meccanismi della corrosione dei bronzi esposti all'aperto e individuare eventuali strategie di conservazione di tali manufatti.

La corrosione del bronzo è stata frequentemente paragonata a quella del rame, presupposto secondo il quale la patina del bronzo risulta simile in morfologia e composizione a quella del rame esposto all'atmosfera. Tuttavia, studi recenti hanno indicato che gli elementi di lega comunemente presenti nei bronzi quaternari esposti all'aperto (Sn, Zn e Pb) hanno un ruolo specifico nel fenomeno corrosivo, determinando la morfologia e la composizione tipica della patina del bronzo [8,9]. Tra questi elementi, lo stagno, in particolare, sembra essere determinante nella crescita della patina, grazie alla formazione di prodotti insolubili che si accumulano nella zona superficiale [6,8,9].

I parametri che influenzano la formazione della patina del bronzo sono molteplici. Tra questi, la geometria di esposizione della patina rispetto al fenomeno delle precipitazioni atmosferiche è determinante nello sviluppo della patina [1,6,9,10]. Si distinguono, infatti, aree esposte alla pioggia battente, sottoposte all'azione meccanica e liscivante delle precipitazioni, da aree riparate, sulle quali si vengono a formare strati acquosi stagnanti [1,6,9,10]. In corrispondenza delle aree sottoposte alla pioggia battente, oltre al processo elettrochimico di corrosione, si verifica il fenomeno del dilavamento (runoff) che è di natura sia chimica che meccanica [1,6,9].

In virtù di questo, le patine che si formano in zone esposte e in zone riparate mostrano caratteristiche morfologiche e composizionali differenti: sulle prime prevale la perdita di materiale (es. decupificazione) mentre sulle seconde prevale l'accumulo di composti di corrosione [1,6,9,10]. Sulla base di queste considerazioni, l'attività di ricerca nell'ambito della corrosione del bronzo si è recentemente focalizzata sullo studio di inibitori di corrosione efficaci e non tossici da applicare su superfici già corrose [11]. La necessità di applicare inibitori su superfici già corrose piuttosto che su metallo nudo è motivata dal fatto che la patina costituisce il supporto reale nelle condizioni d'impiego dell'inibitore o del protettivo, solitamente applicato in situ sul manufatto corroso e sottoposto a trattamenti di pulitura che non arrivano ad esporre il metallo nudo). Attualmente, l'inibitore più impiegato nelle procedure di conservazione è il benzotriazolo (BTA), la cui

efficienza di inibizione è alta nei confronti del rame ma non altrettanto nei confronti del bronzo, specie se patinato, a causa della sua scarsa reattività con il piombo e lo stagno presenti nella lega [11]. Inoltre, il BTA ha effetti tossici sull'ambiente e sugli animali ed è considerato sospetto cancerogeno per l'uomo. Per questi motivi, l'obiettivo di numerose ricerche è quello di identificare inibitori non tossici alternativi al BTA [12-14], in grado di proteggere adeguatamente i bronzi esposti all'aperto [11].

Il presente lavoro di tesi è stato quindi organizzato in tre parti principali: (i) riproduzione di patine naturali con metodi di invecchiamento artificiali simulando sia la pioggia battente (*dropping test*) che quella stagnante (*wet&dry test*), (ii) pulitura di una patina reale con metodo di sabbiatura criogenica (*dry-ice blasting*) e (iii) studio dell'efficienza di un bioinibitore su patina artificiale.

La riproduzione di patine naturali con metodi di invecchiamento artificiale accelerato, svolta nell'ambito del progetto B-IMPACT (Bronze-IMproved non-hazardous PAtina CoaTings, <http://www.b-impact.eu>), è stata effettuata simulando pioggia battente (*dropping test*) [9] e pioggia stagnante (*wet&dry*) [10] su campioni di bronzo quaternario Cu-Sn-Zn-Pb in modo da produrre un substrato rappresentativo sul quale possa essere applicato un eventuale inibitore o strato protettivo.

La pulitura di patine reali mediante la tecnica di sabbiatura criogenica (*dry-ice blasting*), ha come fine la verifica dell'efficienza di questa tecnica innovativa di pulitura e il suo eventuale utilizzo in sostituzione alle tecniche tradizionali quali *walnut blasting* e *glass bead peeling*. La tecnica di pulitura tramite sabbiatura criogenica è stata quindi applicata sulla patina naturale di un rubinetto da una fontana seicentesca, caratterizzato dal punto di vista chimico e morfologico prima e dopo la pulitura..

Infine è stato svolto uno studio dell'efficienza di un bioinibitore generato dalla colonia di funghi *Beauveria Bassiana* [15-17], applicato su patine artificiali generate su campioni di bronzo quaternario tramite una prova d'invecchiamento accelerato che riproduce l'azione della pioggia battente (*dropping test*).

2. BRONZO E BRONZO QUATERNARIO

2.1 Generalità

Comunemente con il termine bronzo viene indicata una lega di rame e stagno con rapporto in peso 90-80/10-20 anche se la composizione può variare notevolmente [18]. Alla vista un bronzo appena sottoposto a pulizia meccanica si presenta di colore rosa-salmone; tuttavia comunemente si presenta di colore nero-verdastro a seguito di fenomeni superficiali ossidativi che dipendono da diversi fattori tra cui le condizioni di esposizione all'ambiente (clima, posizione, livelli d'inquinamento) ed eventuali trattamenti manutentivi e protettivi della superficie [1-5].

L'aggiunta dello stagno migliora notevolmente le proprietà del rame aumentandone la durezza, le proprietà elastiche, la resistenza all'usura e la resistenza alla corrosione [18]; essendo inoltre più bassofondente del rame, lo stagno riduce la temperatura di fusione della lega e ne facilita la colabilità.

Tuttavia, i bronzi costituiti soltanto da rame e da stagno sono oggi impiegati raramente e di conseguenza, con il termine bronzo, si è ormai soliti intendere una lega composta da rame come elemento predominante e un altro metallo, dove l'elemento aggiuntivo può essere lo stagno o/e un altro elemento ottenendo così leghe diverse con proprietà specifiche [19].

Il campo di applicazione dei bronzi e delle leghe di rame è oggi vasto e va dalle applicazioni meccaniche fino ad arrivare al campo artistico ed architettonico. Il suo largo impiego è dovuto alle vantaggiose proprietà delle leghe di rame, che presentano buona tenacità, duttilità e resistenza alla fatica, elevata resistenza alla corrosione (soprattutto in acqua di mare) ed elevata conducibilità elettrica e termica, trovando così numerosi utilizzi nel campo dell'ingegneria navale, elettrica, negli scambiatori di calore e nella statuaria [18,20].

Gli elementi addizionati alle leghe a base di bronzo che ne migliorano le proprietà chimico-fisiche sono [18]:

- il piombo: migliora la colabilità e la lavorabilità della lega alle macchine utensili in virtù della sua insolubilità nella matrice di Cu, ma peggiora le proprietà meccaniche resistenziali. In % elevate (> 30%) è impiegato nelle leghe Cu-Sn antifrizione per la produzione di cuscinetti [18];
- lo zinco (ottone): migliora la tenacità e la colabilità [18] e al contempo svolge un ruolo da disossidante in virtù della sua alta affinità per l'ossigeno [20].

- l'alluminio: aumenta la resistenza meccanica, la durezza e la resistenza alla corrosione. Migliora la fluidità della lega ma la sua solubilità nel rame è limitata [18].
- il nichel: migliora notevolmente le proprietà meccaniche (durezza e carico di rottura) e la resistenza al creep e fornisce ottima resistenza alla corrosione [18].
- il berillio: aumenta fortemente le proprietà meccaniche per la formazione di un precipitato interdendritico [18].
- il silicio: migliora la lavorazione a freddo, fornisce grande fluidità alla lega di Cu e aumenta la resistenza alla corrosione. Peggiora la conduttività elettrica [18].
- il manganese: aumenta la resistenza a caldo e a freddo e la resistenza alla corrosione (in acqua di mare e in presenza di vapore surriscaldato) [18].
- il fosforo: è aggiunto per migliorare la lavorabilità a freddo ma abbassa notevolmente la conduttività elettrica del rame [18]. Ha anche ruolo disossidante [20].

Per la designazione del rame e delle sue leghe si fa riferimento al sistema a cinque cifre Unified Numbering System (UNS), in cui ogni numero indica una composizione specifica della lega [20].

La classificazione fa riferimento a due gruppi di leghe:

- le leghe da lavorazione per deformazione plastica (*wrought alloys*), con designazione numerica da C1XXXX a C7XXXX (tab.2.1), che indicano le leghe che dopo solidificazione sono soggette ad ulteriori operazioni di formatura per deformazione plastica (es. stampaggio, estrusione o forgiatura);
- le leghe in getto (*cast alloys*), con designazione numerica da C8XXXX a C9XXXX (tab.2.2), che indicano i manufatti che vengono realizzati per colata, versando la lega metallica all'interno di uno stampo che riproduce la geometria dell'oggetto da ottenere. Non subiscono, di solito, lavorazioni per deformazione plastica.

10100-C15760	Rame (>99%)
C16200-C19600	Leghe ad alto contenuto di rame (>96%)
C21000-C28000	Ottoni (Cu-Zn)
C31200-C38500	Ottoni di piombo (Cu-Zn-Pb)
C40400-C48600	Ottoni di stagno (Cu-Zn-Sn-Pb)
C50100-C52400	Bronzi al fosforo (Cu-Sn-P)

C53400-C54400	Bronzi al fosforo e piombo (Cu-Sn-Pb-P)
C55180-C55284	Rame al fosforo e leghe rame-argento al fosforo (Cu-P-Ag)
C60800-C64210	Bronzi di alluminio e bronzi alluminio-silicei (Cu-Al-Ni-Fe-Si-Sn)
C64700-C66100	Bronzi di silicio (Cu-Si-Sn)
C66400-C69900	Altre leghe di rame e zinco
C70100-C72950	Cupro-nickel (Cu-Ni-Fe)
C73500-C79800	Alpacche (Cu-Ni-Zn)

Tab.2.1-Designazione UNS per alcune leghe di rame da lavorazione plastica [20].

C80100-C81200	Rame (>99%)
C81400-C82800	Leghe ad alto contenuto di rame (>94%)
C83300-C84800	Ottoni rossi e rossi al piombo (Cu-Zn-Sn-Pb, 75-89% Cu)
C85200-C85800	Ottoni gialli e gialli al piombo (Cu-Zn-Sn-Pb, 57-74% Cu)
C86100-C86800	Bronzi al manganese e bronzi al manganese e piombo (Cu-Zn-Mn-Fe-Pb)
C87300-C87800	Bronzi ed ottoni al silicio (Cu-Zn-Si)
C90200-C94500	Bronzi allo stagno semplici e con piombo (Cu-Sn-Zn-Pb)
C94700-C94900	Bronzi al nickel-stagno (Cu-Ni-Sn-Zn-Pb)
C95200-C95900	Bronzi di alluminio (Cu-Ni-Fe)
C96200-C96800	Cupro-nickel (Cu-Ni-Fe)
C97300-C97800	Alpacche (Cu-Ni-Zn-Pb-Sn)
C98200-C98800	Rame al piombo (Cu-Pb)
C99300-C99750	Miscele di leghe

Tab.2.2-Designazione UNS per alcune leghe di rame in getto [20].

Le leghe di rame sono spesso utilizzate per la produzione di getti, specialmente nei casi in cui siano richieste resistenza all'usura da contatto, lavorabilità a freddo, un buon aspetto estetico e resistenza alla corrosione. Il motivo di tale scelta risiede nel fatto che le leghe del rame godono dell'enorme vantaggio di poter essere immediatamente utilizzate dopo la colata e questo aspetto è valido per qualsiasi composizione della lega, sia per i classici bronzi allo stagno sia per le più moderne leghe di rame-magnesio per impieghi speciali [21].

A differenza delle leghe di rame da fonderia per applicazioni meccaniche, le leghe per fusioni artistiche non dispongono di normative specifiche per la classificazione, la designazione e

l'impiego. Nella scelta e nello studio delle leghe adatte per queste applicazioni, gli aspetti che devono essere presi in considerazione sono numerosi, in particolare quelli che determinano le proprietà di colabilità, lavorabilità e resistenza alla corrosione della lega. Inoltre, le leghe utilizzate per la produzione di manufatti artistici devono soddisfare ulteriori requisiti che riguardano l'aspetto superficiale del getto tra i quali l'assenza di difetti superficiali, la patinabilità e il colore [22].

Per usi artistici, sin dal 1700 cominciano ad essere usate leghe metalliche quaternarie ottenute aggiungendo al rame elementi alliganti come Sn, Zn e Pb. Dal 1900 sono stati introdotti largamente sul mercato i bronzi al silicio rimpiazzando la tradizionale lega quaternaria per le statue di bronzo 85-5-5-5 contenente il 5% di Sn, Pb e Zn. Oggi la maggior parte dei bronzi impiegati per usi industriali ed artistici è una lega rame-silicio in virtù delle ottime proprietà di lavorabilità a caldo e freddo e, soprattutto, per le eccellenti proprietà anticorrosive [23,24].

2.2 Diagramma di Stato Cu-Sn

Il diagramma di stato è uno strumento fondamentale nello studio delle microstrutture di una lega metallica grazie alle numerose informazioni che esso fornisce. Infatti, oltre ad indicare il numero e il tipo di fasi presenti all'interno di una lega, fornisce informazioni molto importanti riguardanti il processo di colata e gli eventuali trattamenti termici subiti ed altri fenomeni legati alle transizioni di stato [25].

Il diagramma di stato binario Cu-Sn è piuttosto complesso soprattutto per quanto riguarda le trasformazioni allo stato solido; è uno dei diagrammi che ha presentato le maggiori difficoltà nella determinazione sperimentale a causa di fenomeni diffusivi molto lenti per i quali le condizioni di equilibrio si raggiungono solo con eccezionale difficoltà [26].

Data l'estrema difficoltà nel raggiungere le condizioni di equilibrio, è utile considerare i diagrammi di stato nelle condizioni reali. In fig.2.1 sono riportati i diagrammi a velocità di raffreddamento crescenti: a sinistra il diagramma di equilibrio, al centro il diagramma alle condizioni di ricottura (*annealing*) con raffreddamento lento in forno e a destra il diagramma alle condizioni di colata (*casting*) cioè in condizioni di raffreddamento veloce [19]. I diagrammi mostrano solo la zona con Sn fino al 40%, dal momento che dal punto di vista industriale sono impiegate solo leghe con un contenuto fino al 30% [18].

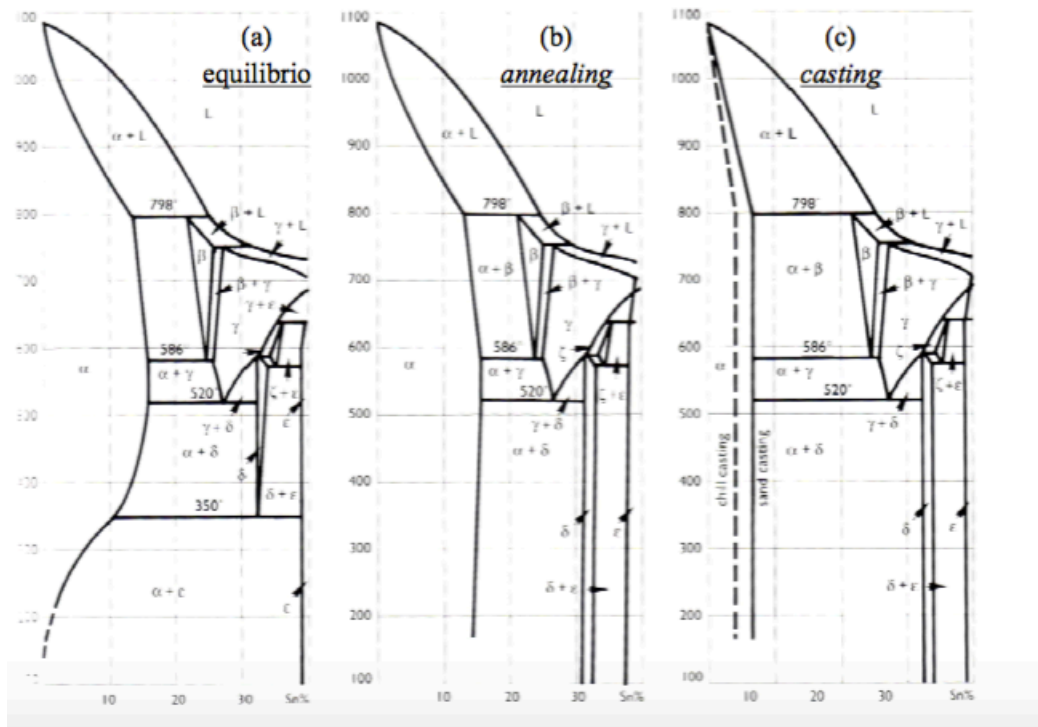


Fig.2.1- Diagramma di stato binario Cu-Sn (a) all'equilibrio; (b) alle condizioni di ricottura e (c) alle condizioni di colata [19].

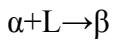
Come si può osservare in fig.2.1a, le leghe a tenore di stagno inferiore al 15,8 % solidificano tra 1084,5°C e 799°C dando luogo alla soluzione solida sostituzionale α (Cu) [26].

Tale soluzione solida α (Cu) mantiene la struttura cubica a facce centrate (FCC) del rame puro [26]: in essa gli atomi di stagno èsostituiscono parte degli atomi di rame nelle loro posizioni reticolari. La concentrazione massima di atomi di stagno che possono entrare nel reticolo del rame per dare origine alla soluzione solida α è definita dal limite di solubilità: un'aggiunta di stagno oltre questo limite porta alla formazione di una diversa soluzione solida o di un composto stechiometrico.

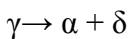
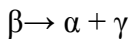
Come indica il diagramma di equilibrio, il limite teorico di solubilità dello stagno nel Cu- α corrisponde al 15,8% a 520°C e, mano a mano che la temperatura decresce, la solubilità tende a ridursi fino a azzerarsi a temperatura ambiente [26].

Tuttavia, già a raffreddamenti molto lenti (ricottura) questa forte riduzione di solubilità non si verifica a causa dell'estrema lentezza di diffusione degli atomi di Sn e in pratica il limite di solubilità a temperatura ambiente è intorno al 14%. Nonostante questo, la microstruttura di un bronzo con un tale contenuto di Sn non si presenta quasi mai come unica fase omogenea ma mostra segregazioni riconducibili al microcostituente eutettoidico $\alpha + \delta$ [31].

Per tenori di stagno superiori al 13,5%, si verifica a 799°C una trasformazione peritettica tra la soluzione solida α (FCC) ed il liquido che porta alla formazione della fase β con reticolo cubico a corpo centrato (CCC):



Continuando con il raffreddamento, la fase β subisce a 586°C una reazione eutettoidica che porta alla formazione di una nuova fase γ la quale a sua volta decompone a 520°C attraverso un'altra trasformazione eutettoidica con formazione della fase δ [26]:



La fase β è una fase metastabile (nel bronzo si può trovare solo se la colata è seguita da raffreddamento rapido) e, come la fase α , è duttile e si può lavorare per deformazione plastica.

La fase δ invece è un composto intermetallico con formula $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ che aumenta la durezza e la resistenza ad usura ma peggiora la resistenza meccanica e la lavorabilità per deformazione plastica [19].

Passando dal primo all'ultimo diagramma di fig.2.1 (aumentando cioè la velocità di raffreddamento), si osserva che il campo di esistenza della fase α si restringe mentre, al contrario, il campo dell'eutettoide $\alpha + \delta$ si estende [26]. Il diagramma di equilibrio (fig.2.1a) mostra anche la reazione eutettoidica di decomposizione $\delta \rightarrow \alpha + \epsilon$ a 350°C ; tuttavia questa trasformazione è molto lenta e non si verifica nelle condizioni di raffreddamento tipiche del processo di colata. Esaminando infatti i diagrammi *annealing* e *casting*, tale variazione di fase non si osserva e i campi di esistenza delle fasi α , $\alpha + \delta$ e δ sono separati da rette perpendicolari all'asse delle concentrazioni [19,26].

Ai fini pratici è quindi possibile trascurare la fase ϵ considerando i campi $\alpha + \delta$ e δ estesi in basso fino alla temperatura ordinaria [26].

Riassumendo, nella maggior parte dei bronzi a basso tenore di stagno (fino al 15,8%, limite teorico di solubilità) è possibile osservare a temperatura ambiente due tipi di microstrutture [19]:

1. monofasica, con soluzione solida α perfettamente omogenea;
2. bifasica, con soluzione solida α ed eutettoide $\alpha + \delta$ (fig.2.2).

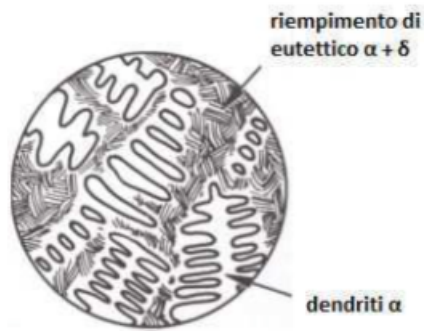


Fig.2.2- Schema di una microstruttura dendritica bifasica $\alpha + \delta$ [19].

2.3 Morfologia

La solidificazione è la prima trasformazione che determina la microstruttura di un materiale metallico e le proprietà che ne condizionano l'impiego.

Durante tale processo, la morfologia di crescita di un cristallo dipende innanzitutto dalla distribuzione delle temperature.

Il rame puro sottoposto a raffreddamento estremamente lento (condizioni all'equilibrio) può solidificare in una struttura a grani esagonali orientati casualmente e hanno tutti approssimativamente le stesse dimensioni (fig.2.3a). Questo tipo di struttura è ideale e alle normali velocità di raffreddamento (condizioni di non equilibrio) non si ottiene [19]. La struttura che si genera invece, comune per la maggior parte delle leghe, è una struttura dendritica (fig.2.3b e fig.2.3c), in cui i cristalli sviluppano una specie di scheletro arborescente costituito da rami principali da cui si dipartono altri rami. Durante il raffreddamento le singole dendriti si accrescono e nel contempo riempiono gli spazi tra di esse finché tale accrescimento è impedito dalla vicinanza di altre dendriti: si ha così la completa solidificazione dell'intero cristallo [26].

La rapida velocità di raffreddamento e l'impossibilità di operare secondo le condizioni di equilibrio generano un sottoraffreddamento che fa sì che il liquido antistante l'interfaccia di solidificazione si raffreddi in misura maggiore di quanto previsto dall'equilibrio. Si crea quindi un gradiente termico all'interfaccia solido-liquido che porta ad una rapida crescita dei cristalli con morfologia dendritica lungo la direzione di estrazione del calore [25,26].

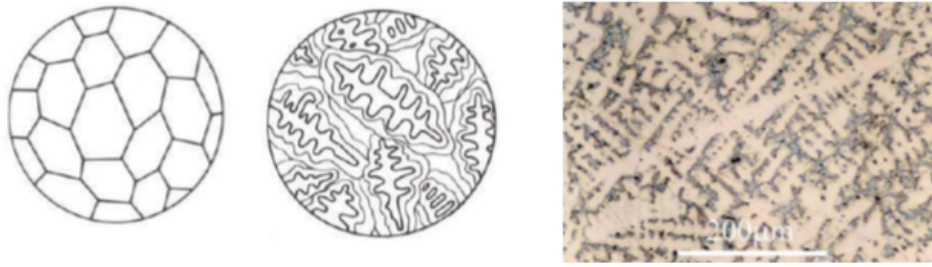


Fig.2.3- Schema di una struttura a) a grani esagonali e b) dendritica [19] e c) struttura dendritica di un bronzo 15% in Sn al microscopio ottico a luce riflessa [27].

2.4 Microstruttura e segregazioni

Durante la solidificazione si manifestano spesso numerosi difetti (cavità da ritiro, porosità da gas, micro-segregazione). Tra questi molto comuni nella struttura dendritica sono le micro-segregazioni (*coring*), per effetto delle quali, verificandosi la solidificazione in condizioni fuori equilibrio, le regioni che solidificano per ultime risultano di composizione differente rispetto alle prime [19].

Un getto di bronzo allo stato grezzo solidifica attraverso una struttura α dendritica fortemente eterogenea in composizione dal centro al bordo dendrite, come dimostrato dalla differente colorazione assunta dalle varie zone delle dendriti dopo attacco metallografico (fig.2.4).

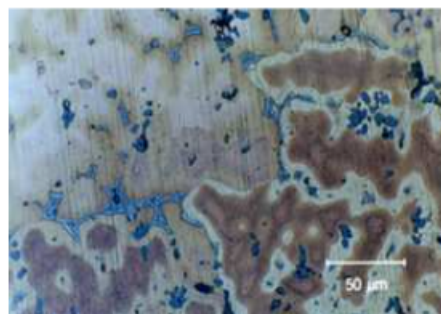


Fig.2.4-Microstruttura cored di un getto di bronzo grezzo dopo attacco metallografico: il centro delle dendriti (marrone) è ricco in Cu mentre il bordo (biancastro) è ricco in Sn. Al bordo è visibile anche l'eutettoide $\alpha + \delta$ (azzurro) [28].

Le micro-segregazioni si spiegano considerando i meccanismi di solidificazione di una lega metallica. Le leghe metalliche (ad eccezione di quelle eutettiche) solidificano in un intervallo di temperatura i cui estremi corrispondono alla curva del liquido (al di sopra della quale la lega è completamente liquida) e alla curva del solido (al di sotto della quale la lega è completamente solida). Durante la solidificazione, all'interno dell'intervallo di temperatura, si ha la coesistenza

della fase liquida e della fase solida e la progressiva variazione della composizione chimica delle due fasi col diminuire della temperatura. Se si opera un raffreddamento rapido, la distribuzione degli elementi, legata essenzialmente a fenomeni diffusivi, non avviene in modo completo e determina una differenza di composizione chimica tra le prime e le ultime porzioni di metallo solidificato [19].

La micro-segregazione dello Sn (fig.2.4) è perciò dovuta ad una solidificazione di non equilibrio: dato che il Cu solidifica a 1083 °C e lo Sn a 232 °C, la prima parte delle dendriti in accrescimento è più ricca in Cu poiché questo solidifica prima, mentre la parte esterna delle dendriti sarà più ricca in Sn [19]. La velocità di raffreddamento influenza anche le dimensioni delle dendriti: più bassa è la velocità di raffreddamento più grandi saranno le dendriti [19].

Il *coring* non è l'unico fenomeno che determina la microstruttura di un metallo o di una lega.

Quando due o più metalli sono miscelati assieme per formare una lega si possono verificare diverse possibilità riguardanti la loro mutua solubilità [19,26]:

1. Completa solubilità reciproca (leghe Cu-Ni).
2. Parziale solubilità reciproca, indicata da tre tipi di diagramma:
 1. Diagrammi con eutettici (leghe Ag-Cu e Sn-Pb);
 2. Diagrammi con eutettoi (leghe Cu-Sn e Fe-C);
 3. Diagrammi con peritettici (leghe Cu-Zn).
3. Completa immiscibilità reciproca (leghe Cu-Pb e Zn-Pb).

Nel caso di completa solubilità reciproca, se non avvengono fenomeni di micro-segregazioni di tipo *coring*, la microstruttura ha composizione uniforme in ogni suo punto e non si hanno precipitazioni di fase [19].

Nel caso della parziale solubilità reciproca si osservano precipitazioni bifasiche nelle soluzioni solide. Prendendo ad esempio la lega di bronzo in fig.2.4, si osserva la precipitazione dell'eutettoide $\alpha+\delta$ (blu) al bordo dei bracci dendritici, la cui quantità aumenta all'aumentare del tenore di Sn [19]. Per quanto riguarda il caso di completa immiscibilità, durante la solidificazione uno degli elementi precipita per ultimo come globuli a bordo grano. Se si considera il caso di una lega Cu-Pb, tutto il rame solidifica prima che l'eutettoide Pb-Cu (al 99,9% di Pb) si formi e il piombo viene quindi segregato come globuli sferici al bordo dei grani [19,26].

2.5 Bronzo quaternario Cu-Sn-Zn-Pb

Il bronzo quaternario è una lega molto impiegata nelle sculture all'aperto, di solito con una composizione al 90% in Cu e il restante 10% diviso tra Sn, Zn e Pb.

La microstruttura della lega, riportata in fig.2.5, riassume gli aspetti morfologici e strutturali discussi finora. La lega solidifica con una struttura dendritica di tipo microsegregato, nella quale il cuore delle dendriti (marrone chiaro) è arricchito in Cu mentre il bordo (marrone scuro) è arricchito in Sn. Lo Zn è solubile nella fase α (Cu) e non mostra fenomeni di segregazione, mentre il Pb insolubile viene espulso al bordo grano sotto forma di globuli (neri). Inoltre, sebbene lo Sn sia presente in % inferiore al limite di solubilità di equilibrio (15,8%), si osserva la precipitazione dell'eutettoide $\alpha+\delta$ (blu), dove la fase δ corrisponde al composto intermetallico $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$.

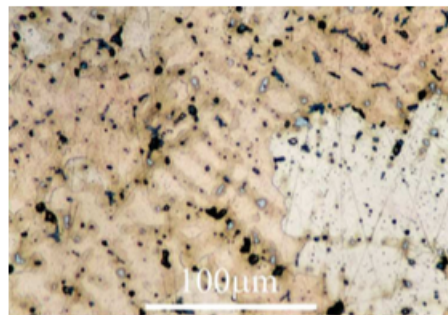


Fig.2.5-Microstruttura di un bronzo quaternario 85% Cu, 5% Sn, 5% Zn e 5%Pb. Il Pb è segregato come globuli (neri) al bordo delle dendriti insieme all'eutettoide $\alpha+\delta$ (blu). Sono individuabili inoltre diversi difetti di porosità [29].

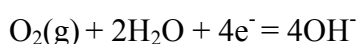
3 CORROSIONE ATMOSFERICA DEL BRONZO

3.1 Corrosione atmosferica delle leghe di rame

La corrosione atmosferica è il risultato dell'interazione tra un metallo e l'ambiente di esposizione ed è responsabile del progressivo decadimento tecnologico ed estetico delle maggior parte delle strutture metalliche esposte all'aperto (edifici, ponti, automobili, navi, manufatti storico-artistici) [30].

La corrosione atmosferica, come la corrosione in acqua di mare e la corrosione nel sottosuolo, è un processo elettrochimico che avviene in presenza di un sottile film di umidità, che agisce come mezzo conduttivo per il passaggio delle cariche elettriche.

La corrosione delle superfici metalliche ricoperte di uno strato acquoso neutro, è un processo in cui il metallo si ossida rilasciando nella soluzione ioni metallici e l'ossigeno, disciolto nello strato acquoso, si riduce a ioni OH⁻ come mostrato nelle seguenti reazioni:



Con l'evaporazione dello strato acquoso, si ha poi la precipitazione di idrossidi o di ossidi metallici e la formazione di una patina di diversi composti di corrosione [1,30].

In presenza di ambienti fortemente inquinati il fenomeno della corrosione viene accelerato e diventa più complesso. Tra tutti gli inquinanti, gli ossidi SO_x ed NO_x hanno un effetto importante perché reagendo con l'umidità atmosferica, formano i relativi acidi forti che abbassano molto il pH delle deposizioni umide (in condizioni naturali il pH della pioggia è ~ 5.6).

La natura dello strato dei prodotti di corrosione ha un'importanza fondamentale perché determina la protettività o la non protettività del substrato metallico rispetto ad ulteriori fenomeni corrosivi [1,30]. Se lo strato di prodotti che si forma è ben aderente e non poroso esso può fungere da barriera protettiva nei confronti dell'umidità e degli inquinanti ostacolando ulteriori processi di corrosione. Al contrario, la formazione di prodotti non compatti, dall'aspetto polverulento e poroso non garantiscono un'efficace azione protettiva e la corrosione del substrato metallico può continuare fino alla completa dissoluzione del metallo (a meno di opportune misure protettive) [1,30].

Nel caso specifico del rame e delle sue leghe, quando queste si corrodono sviluppano una ricca gamma di prodotti di corrosione considerati piacevoli dal punto di vista estetico tanto che la maggior parte degli impieghi di questi materiali nell'architettura e nella scultura prevedono, talvolta, l'applicazione iniziale di una patina artificiale [1,2].

La patina del rame è una complessa struttura chimica e metallurgica e la sua composizione è legata a quella chimica dell'atmosfera [1,2]. Dal punto di vista strutturale essa è spazialmente eterogenea e contiene numerosi pori e discontinuità. Questa porosità si riflette sulla capacità della patina di assorbire significativi quantitativi di umidità [4].

Il fenomeno della corrosione del rame in condizioni outdoor inizia con la formazione di un sottile strato cuprite Cu_2O [1-5]. I primi studi sulla corrosione hanno mostrato che la velocità di corrosione del rame e delle sue leghe è elevata nei primi anni di esposizione e poi gradualmente diminuisce. Tale comportamento è stato attribuito allo strato di cuprite in patina: con l'aumentare del tempo di esposizione all'ambiente, tale strato di cuprite diventa sempre più spesso e compatto fornendo una maggiore protezione al substrato metallico [2,4,5].

In seguito, sopra allo strato di cuprite viene a formarsi uno strato di prodotti di corrosione costituito da sali di rame di colore blu-verdastro, con una composizione chimica che dipende dall'ambiente di esposizione (urbano, marino, industriale) [3-5]. Il tempo necessario per la formazione della patina varia localmente con le condizioni ambientali ed in Europa è compresa tra i 20 e i 70 anni [4,5].

In tab.5.1 sono riportati i principali prodotti di corrosione che tipicamente si riscontrano su manufatti bronzei esposti all'aperto.

Composto	Formula
Cuprite	Cu_2O
Tenorite	CuO
Posnjakite	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \text{H}_2\text{O}$
Brochantite	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$
Strandbergite	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_3 2\text{H}_2\text{O}$
Antlerite	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_4$
Langite	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \text{H}_2\text{O}$
Nantokite	CuCl
Atacamite	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
Paratacamite	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
Malachite	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
Gerhardite	$\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$

Tab.5.1-Principali prodotti di corrosione delle leghe di rame identificati su manufatti outdoor [1].

In ambiente urbano, dove nell'atmosfera prevalgono gas e aerosol a base di zolfo (introdotti da una serie di attività di origine antropica quali industrie, trasporti, riscaldamento domestico, attività

artigianali, agricoltura, incenerimento dei rifiuti, ecc.) e dove non c'è una significativa presenza di cloruri, i prodotti di corrosione che vengono formati sono principalmente i solfati basici di rame. A partire dalla cuprite, si forma un solfato di rame amorfo che, successivamente si trasforma in diversi solfati cristallini a seconda delle diverse concentrazioni di inquinanti atmosferici presenti e delle condizioni di esposizione. In alcuni casi specifici si può osservare la formazione di antlerite, composto del rame che si costituisce quando nello strato acquoso il pH è inferiore a 3,5 e quando si raggiungono elevate concentrazioni di ione rame e ioni solfato [1,6]. Tipicamente queste condizioni si raggiungono laddove il velo di umidità ristagna per lungo tempo sulle superfici metalliche [6].

In ambienti marini o in ambienti urbani e industriali con alta concentrazione di Cl^- si osserva la formazione degli idrossi-cloruri di rame, tipicamente atacamite, a partire dal precursore nantokite.

In fig.5.1 è riportato uno schema globale dell'evoluzione dei costituenti della patina.

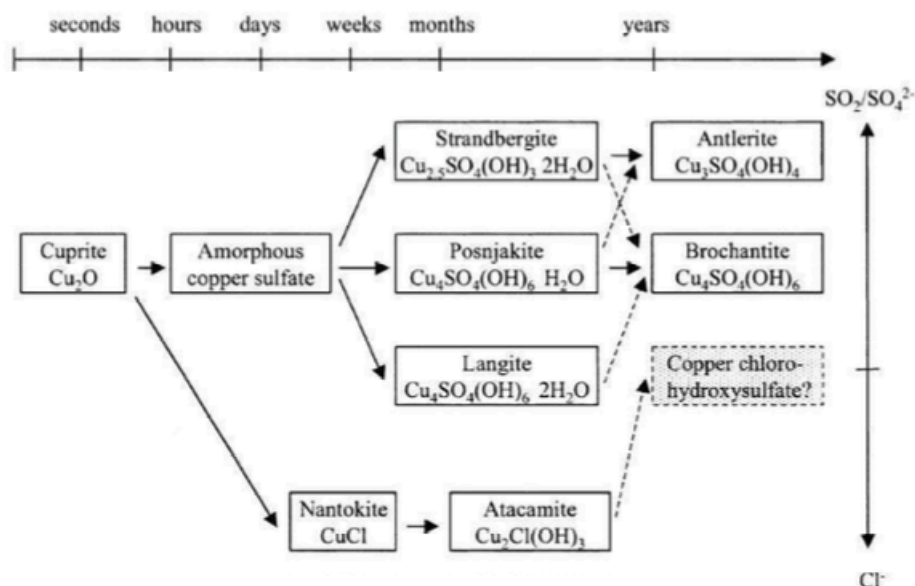


Fig.5.1-Sequenze di evoluzione della patina di rame durante l'esposizione atmosferica. Le sequenze più comuni osservate sono quelle indicate dalle righe continue [1].

Oltre ai solfati e ai cloruri di rame, numerosi altri composti vengono rilevati seppur in minore quantità, tra i quali sono da menzionare la tenorite, la gerhardite e la malachite [1,3]. Inoltre, vengono rilevati, sempre in piccole quantità, composti organici come formiati e acetati di rame; infatti, gli acidi organici presenti nell'atmosfera sembra abbiano un ruolo complessante all'interno del fenomeno della corrosione atmosferica dei manufatti metallici [31].

La composizione di una patina esposta ad un certo ambiente aggressivo può essere spiegata valutando la stabilità dei differenti sali di rame. Graedel e altri [3,4] hanno studiato la stabilità termodinamica dei diversi composti della patina in termini di solubilità e digrammi E-pH e hanno

dimostrato che, in generale, gli idrossisolfati di rame sono 100 volte più stabili (meno solubili) degli equivalenti cloruri e carbonati e 10000 volte più stabili dei composti nitrato. Per questo motivo la brocantite risulta quasi sempre essere il prodotto di corrosione più comune nello strato esterno della patina [3,4].

3.2 Corrosione atmosferica del bronzo quaternario

Considerando che i principali prodotti di alterazione del bronzo sono i prodotti di corrosione del rame, si era inizialmente pensato che il bronzo si comportasse come il rame puro nei confronti della corrosione e che la patina del bronzo fosse simile a quella del rame. In realtà gli elementi di lega quali stagno, piombo e zinco, modificano le proprietà chimiche della patina: ciascuno si comporta in modo differente nei confronti della corrosione [8,9].

L'aumento dell'inquinamento dell'aria e la conseguente acidità delle precipitazioni dell'ultimo secolo, hanno portato a una significativa trasformazione nella composizione e nella struttura delle patine dei bronzi esposto all'aperto. Prima, infatti, le proprietà della patina di uniformità, insolubilità e compattezza erano in grado di proteggere la lega da ulteriori attacchi corrosivi. Oggi, queste proprietà si stanno perdendo e il bronzo è soggetto ad un continuo processo di corrosione che solo un efficace rivestimento protettivo o una ricollocazione in un ambiente circoscritto e controllato può interrompere [7-9,32].

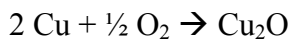
In particolare, dagli studi effettuati sulle patine verdi dei monumenti in bronzo, è emerso che il processo corrosivo è legato alla dissoluzione selettiva del rame e dello zinco (decuprificazione e dezincificazione), sottolineando il ruolo particolare dello stagno nel comportamento del bronzo [6,8,9]. Le quantità di rame e zinco dissolti risultano essere proporzionali alla rispettive quantità iniziali nella matrice. La parte non soggetta a dissoluzione è invece parzialmente stabilizzata nella patina grazie alla presenza degli ossidi di stagno insolubili, i quali agiscono da barriera protettiva rallentando il processo di corrosione [6,8,9].

Il meccanismo di formazione della patina di un bronzo esposto per lunghi periodi di tempo agli agenti atmosferici è complesso e può essere riassunto nei seguenti passaggi:

1) Ossidazione

In questo primo stadio tutti gli elementi della lega si ossidano ad opera dell'ossigeno atmosferico. Il bronzo, originariamente di colore rosa-salmone, forma uno strato di corrosione marrone-nerastro che in parte funziona da barriera protettiva [1-5]. La composizione di questo film dipende dal tipo e dalla concentrazione degli inquinanti nell'atmosfera e dal tempo di "bagnamento" della superficie

(time of wetness, TOW). La formazione della cuprite, costituente principale della patina in questo stadio, avviene secondo la reazione [4,5]:



la velocità di reazione è controllata dalla diffusione degli ioni Cu^+ attraverso lo strato di cuprite [4]. L'ossidazione dello stagno sembra portare principalmente alla formazione di ossidi idrati amorfi nano-cristallini del tipo $\text{SnO}_x(\text{OH})_y$ insolubili nell'intervallo di pH caratteristico delle precipitazioni atmosferiche [6,8,9,33,34].

Il Pb, presente nella lega sotto forma di globuli segregati, si ossida, inizialmente, a PbO [1][9] mentre lo Zn, completamente dissolto nella matrice di Cu, viene ossidato a idrossido $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e ossido ZnO [1][35].

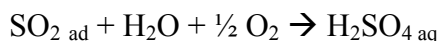
2) Conversione degli ossidi in sali

La conversione ha inizio sulle superfici orizzontali, poiché queste sono più facilmente ricoperte da un film di umidità continuo e più esposte alla deposizione di gas e aerosol.

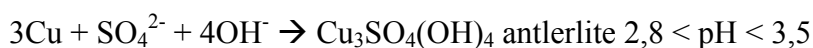
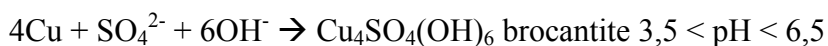
In presenza del film acquoso sulla superficie metallica, gli ioni Cu^+ della cuprite vengono ulteriormente ossidati a Cu^{2+} , ad opera dell'ossigeno disciolto, secondo la semi-reazione:



Contemporaneamente, l' SO_2 atmosferico, assorbito nelle deposizioni umide, viene ossidato a solfato secondo la reazione [1,4,5]:

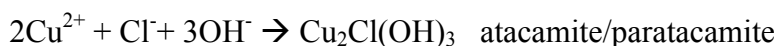


A questo punto si ha la precipitazione dei solfati basici di rame ed a seconda del pH dello strato acquoso [6], si potrà ottenere brocantite o antlerite, secondo le reazioni:

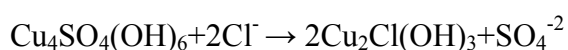


Nei primi anni di esposizione è rilevata talvolta la presenza di posnjakite [4], il composto idrato della brocantite, ritenuto da molti il composto precursore [1].

In presenza di elevate concentrazioni di cloruri, si ha la formazione anche di atacamite e paratacamite (composti tra loro isomorfi), secondo la reazione:



I cloruri sono tipicamente situati negli strati più interni della patina, solitamente a contatto con la lega base [7,33,36] e sono responsabili della corrosione localizzata di tipo pitting che si riscontra comunemente nei bronzi esposti all'aperto [33][37]. È stato inoltre riportato che quando la concentrazione dei cloruri è molto elevata, la brocantite può reagire con questi per formare idrossi-cloruri di rame [5]:



Parallelamente, gli ossidi di piombo e di zinco reagiscono per dare i rispettivi sali. Il Pb forma composti poco solubili tra cui il solfato denominato anglesite (PbSO_4) ed i carbonati come cerussite (PbCO_3) e idrocerussite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) [1,9,10], mentre lo Zn forma composti solubili e soggetti al dilavamento da parte della pioggia come il solfito ZnSO_3 e l'idrossi-solfato $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ [1][35]. L'elevata solubilità dei composti dello zinco fa sì che questi siano difficilmente identificabili nelle patine.

3) Lisciviazione dei prodotti di corrosione (*run-off*)

L'effetto lisciviante delle precipitazioni interessa in particolar modo i composti di rame, presenti in frazione maggiore nella patina, i composti solubili dello zinco e quelli poco solubili del Pb.

Al contrario lo Sn, formando ossidi insolubili, è meno soggetto al fenomeno del dilavamento. L'allontanamento degli altri elementi di lega dalla patina comporta un arricchimento relativo superficiale in Sn [6,8,9,33,38]. Secondo Sougrati e altri [39], sebbene gli ossidi di stagno non formino uno strato continuo sulla superficie del bronzo, questi mostrano un'azione passivante e sono in grado di rallentare il fenomeno della lisciviazione del rame rispetto a quanto accade su manufatti di rame puro.

Il comportamento degli elementi di lega del bronzo nei confronti della lisciviazione è stato studiato in diversi lavori riguardanti l'invecchiamento accelerato dei bronzi. In questi studi, la presenza di Cu, Zn e Pb nelle soluzioni di lisciviazione è stata confermata da indagini mediante spettroscopia atomica [9,40]. Contemporaneamente è stato evidenziato come lo Sn fosse sempre presente in quantità inferiori al limite di rilevabilità strumentale.

In aggiunta, il fenomeno di allontanamento del rame, chiamato decuprificazione, è facilmente osservabile anche nei basamenti delle statue di bronzo [5,6,8] (fig.5.2) e sulle patine più scure, dove si possono chiaramente osservare i percorsi di percolamento dei sali di rame di colore verdastro.



Fig.5.2-Statua equestre di Luigi XIV a Versailles con i composti verdi di rame lisciviati sul basamento [41].

Il fenomeno di decuprificazione è aumentato negli ultimi anni a seguito dell'aumento dell'acidità delle precipitazioni atmosferiche; è stato dimostrato, infatti, che gli ioni idrogeno catalizzano l'allontanamento degli ioni rame presenti sulla superficie metallica [1,4]. Inoltre, a parità di pH delle precipitazioni, le superfici soggette per più tempo all'azione meccanica della pioggia perdono maggiori quantità di rame per lisciviazione e formano meno solfati o cloruri rispetto a superfici soggette a piogge di durata più breve o riparate dall'azione diretta della pioggia [4].

4) Formazione della patina blu-verde

Con il passare degli anni tutte le superfici bronzee esposte all'atmosfera arrivano ad ottenere la colorazione blu-verdastra tipica delle statue in bronzo esposte all'aperto e dovuta ai composti di corrosione del rame [1-5]. Oltre ai prodotti di corrosione della lega, nella patina possono essere presenti anche sostanze organiche o carboniose di origine biologica o derivanti da precedenti trattamenti fatti a scopo di conservazione o di pulitura.

Superficialmente, oltre ad eventuali residui organici o sostanze carboniose, possono essere presenti incrostazioni calcaree, grani silicei o diverse altre sostanze provenienti dall'atmosfera [1,4-6]. La patina è, dunque, un complesso sistema mineralogico la cui composizione chimica e strutturale dipende dal tipo di metallo o lega del manufatto e dalla tecnologia impiegata per la sua realizzazione [1]. Dipende, inoltre, dall'ambiente in cui il manufatto stesso è esposto [1].

Il fenomeno corrosivo del bronzo si manifesta quindi, nell'accumulo di prodotti di corrosione insolubili o poco solubili sulla superficie metallica, come la cuprite e gli ossidi di stagno, e la lisciviazione dei prodotti solubili del rame e dello zinco.

In generale, la patina di un bronzo esposta all'atmosfera può essere descritta come costituita da almeno tre strati [1,4-6]:

1. uno strato interno, a contatto con il substrato metallico, costituito da cuprite e ossidi di Sn amorfi (ed eventualmente cloruri);
2. uno strato intermedio di colore verde costituito da sali di Cu e composti di Pb;
3. uno strato esterno più scuro, e più o meno spesso, che si forma con la deposizione delle particelle provenienti dall'atmosfera (quarzo, gesso, ossidi metallici, composti organici e particolato).

Nell'ambito degli studi riguardanti il meccanismo della corrosione atmosferica del bronzo, Robbiola e altri [6,8] hanno distinto tra due tipi di patina: una patina "nobile" che protegge la lega sottostante da successivi attacchi corrosivi ed una patina non protettiva che si forma rispettivamente in zone del manufatto protette dall'azione diretta della pioggia e zone del manufatto esposte all'azione diretta della pioggia.

Come schematizzato in fig.5.3, si possono perciò presentare due casi:

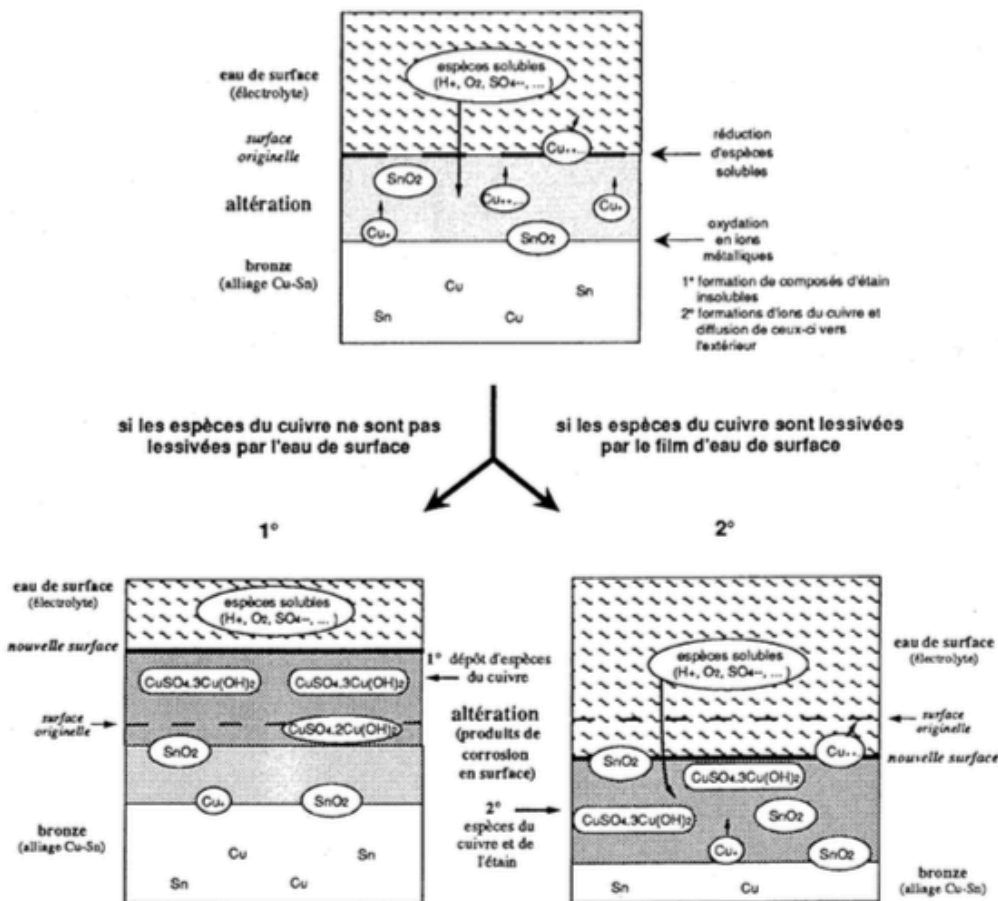


Fig.5.3-Rappresentazione schematica della corrosione dei bronzi all'aperto: 1) formazione della patina protettiva e 2) formazione della patina non protettiva [6].

- a. formazione della patina “nobile”: sulle superfici riparate gli ioni rame raggiungono concentrazioni sufficientemente elevate per far sì che altri sali possano precipitare depositandosi sullo strato iniziale di ossidi di rame già presente. Questo secondo strato di sali diventa protettivo a partire da un certo spessore e la dissoluzione della lega viene così rallentata. In una zona riparata l’acqua viene fortemente trattenuta sulla superficie creando film acquosi stagnanti nei quali è favorito il deposito dei costituenti atmosferici [1,6,10]. Così, in condizioni di pioggia stagnante, si ha la formazione di uno strato di prodotti più spesso che rallenta il fenomeno corrosivo, in cui sono presenti sia i prodotti di alterazione della lega base sia prodotti riconducibili alle deposizioni atmosferiche. Per questo motivo, le patine riparate sono soggette a condizioni di corrosione meno aggressive rispetto alle patine esposte.
- b. formazione della patina non protettiva: nelle zone esposte gli ioni rame vengono lisciviati nell’ambiente dalla pioggia battente e di conseguenza lo strato più esterno della patina sarà poroso e poco compatto. L’azione liscivante delle precipitazioni previene la ritenzione superficiale dei costituenti dell’aria e dissolve i composti più solubili della patina [1]. In queste condizioni, la patina si forma più lentamente ed è meno spessa rispetto a quella di una zona riparata. Infatti, pur essendo rilevabile la crescita di prodotti di corrosione, l’asportazione di materiale metallico da parte della pioggia prevale sulla formazione di prodotti di corrosione [9]. La patina sarà costituita principalmente dai prodotti di corrosione amorfi e nano cristallini dello stagno. Tuttavia, non potendo questi ultimi arrestare o limitare la dissoluzione degli elementi di lega, si attiveranno dei processi ciclici di corrosione con conseguente perdita di altro materiale metallico.

Dunque, un fattore importante che influenza le caratteristiche della patina è la geometria di esposizione del manufatto (inclinazione e orientazione), in particolare è importante distinguere se la formazione della patina avviene in condizioni di diretta esposizione alle precipitazioni o avviene in condizioni riparate [1,6,9,10,42]. Come visto, in queste due condizioni si hanno effetti diversi: la superficie è nel primo caso sottoposta all’azione meccanica e liscivante delle precipitazioni mentre nel secondo caso è soggetta a strati acquosi stagnanti. Per questa ragione, le patine formatesi in corrispondenza di queste due aree presentano caratteristiche morfologiche e composizionali profondamente differenti [6,9]. In fig.5.4 è riportato come esempio di questa differenziazione un dettaglio della scultura in bronzo de ‘Il pensatore’ di Rodin [6].

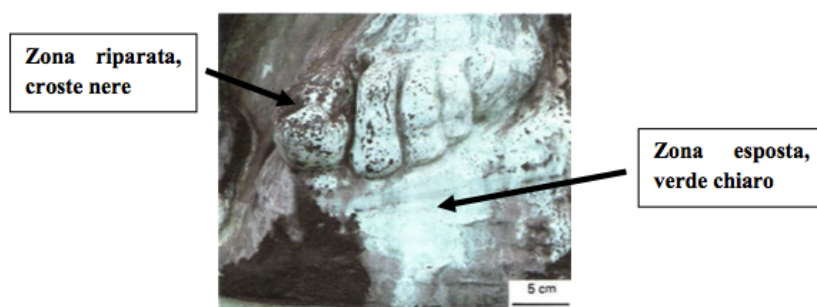


Fig.5.4-Dettaglio della scultura bronzea 'il Pensatore' (Rodin Museum, Parigi) con indicato la differenziazione tra zona esposta (sulla destra) e riparata (sinistra) [6].

Per quanto riguarda la composizione della patina, la principale differenza tra le due tipologie sviluppatesi nelle due modalità di esposizione è l'arricchimento superficiale di stagno nelle zone esposte. Infatti, a seguito della lisciviazione da parte della pioggia dei prodotti di rame, si ottiene un arricchimento superficiale relativo negli ossidi di stagno insolubili, i quali vanno a costituire un'importante frazione delle patine esposte [6,9].

Altra differenza importante nella composizione delle patine è la significativa presenza di elementi di origine atmosferica (gesso, quarzo, particolato, ossidi metallici) e di composti di corrosione dei cloruri (atacamite, paratacamite) nelle zone riparate, mentre in condizioni esposte questi prodotti vengono di solito rilevati in tracce solo dopo lunghi tempi di esposizione [1,6,42]. Questo fenomeno di accumulo si traduce nella formazione delle tipiche 'croste nere' osservabili nelle zone riparate (fig.5.4) [6,42].

Per quanto riguarda invece i solfati di rame, che sono i principali prodotti di corrosione delle leghe di rame, la principale differenza che si riscontra è che nelle patine riparate è favorita la formazione di antlerite piuttosto che di brocantite [5,6,8,42]. Infatti, la formazione di un solfato di rame piuttosto che di un altro dipende dal pH dello strato acquoso. Durante l'evaporazione degli strati acquosi stagnanti in condizioni riparate, il pH diminuisce e la concentrazione di ioni rame aumenta. In queste zone riparate l'evaporazione è abbastanza lenta, la riduzione di volume del film acquoso porta ad una soluzione altamente concentrata e acida rendendo possibile la formazione di antlerite [1,6,42].

Diversamente, nelle zone esposte l'evaporazione è più rapida e lo strato acquoso non raggiunge pH sufficientemente bassi per poter formare l'antlerite; in queste zone perciò è favorita la formazione di brocantite [1]. Tuttavia, sulle superfici esposte gli eventi piovosi continui ostacolano la formazione di quest'ultima e di solito essa non viene rilevata o viene rilevata in tracce o al suo posto viene rilevato il composto precursore posnjakite [4,9].

4. PULITURA MEDIANTE SABBIATURA CRIOGENICA (*DRY-ICE BLASTING*)

4.1 Metodi di pulitura tradizionali

Le tecniche tradizionali utilizzate nella rimozione di prodotti di corrosione, nel caso specifico di questo studio per i bronzi esposti all'esterno, sono numerose e ognuna di esse presenta i propri vantaggi a seconda delle applicazioni.

Tra le metodologie utilizzate più frequentemente si possono citare: abrasione, impiego di sostanze chimiche ed acqua ad alta pressione [43].

- Le tecniche di abrasione prevedono l'utilizzo di getti d'aria contenenti perline di vetro o gusci di noce.

L'aria compressa e le particelle in esso disperse, delle dimensioni comprese tra i 20 e i 200 grit, vengono utilizzate ad una pressione tra i 20 e gli 80 psi.

Un'importante variabile che influenza il risultato ottenibile, insieme con la dimensione delle particelle utilizzate, è la distanza di applicazione del getto che varia tra i 1000 e i 175 micrometri.

La scelta dei valori di questi parametri dipende da alcune caratteristiche dello strato di corrosione sul quale il trattamento agisce, come la rugosità, la durezza e lo spessore.

Recentemente è stato valutato l'utilizzo di acqua come mezzo di dispersione per l'ottenimento di una sospensione dei corpi abrasivi, nel caso dell'impiego di perle di vetro. La seguente formulazione rimane comunque inusuale [43].

- Le tecniche che prevedono l'utilizzo di sverniciatori chimici (*chemical strippers*), utilizzano degli agenti chelanti o complessanti i quali rimuovono i sali di rame più solubili lasciando una superficie ricca di ossidi di rame, successivamente patinata.

Tra gli esempi si trovano: poltiglia a base di EDTA e soluzioni di ammoniaca concentrata in acqua nel caso siano presenti incrostazioni difficili.

L'utilizzo di soluzioni acide, considerato una tecnica non adatta nell'ambito della conservazione dei metalli di interesse storico-artistico, viene evitato per i bronzi esposti

all'aperto poiché queste dissolvono il metallo in superficie e possono stimolare la corrosione localizzata (*pitting*).

Lavaggi con acqua e o con detergente, seguiti dall'applicazione di un inibitore come BTA, fanno sì che alcuni componenti, in particolare i solfati di rame meno basici ed i cloruri, vengano parzialmente complessati. Nonostante ciò, questi vengono spesso completamente eliminati dalla superficie durante il trattamento.

Alcuni anioni aggressivi possono tuttavia rimanere sulla superficie, disciolti in acqua, influenzando le prestazioni del coating applicato successivamente [43].

- La pulizia con acqua ad alta pressione viene spesso utilizzata in associazione con tecniche di abrasione e di stripping chimico, come trattamento preliminare. Le pressioni utilizzate variano tra i 50 e i 1000 psi con velocità dipendenti dalla pompa utilizzata. Con questa tecnica si ottiene l'eliminazione dei componenti più solubili dello strato di prodotti di corrosione [43].

Ognuna di queste metodologie di rimozione di prodotti di corrosione prevede eventuali aggiustamenti e accorgimenti per il singolo problema trattato. Inoltre, rimangono di fondamentale importanza l'abilità e l'esperienza dell'operatore, determinanti per il successo della procedura. [43] Le tecniche tradizionali sopracitate prevedono alcuni svantaggi: costi di smaltimento dei reattivi chimici per le tecniche che prevedono il loro impiego, o danneggiamento dell'oggetto sottoposto al trattamento nel caso di utilizzo delle tecniche abrasive, infatti è frequente l'intrappolamento di sabbia nel pezzo trattato. [43, 44, 45, 46]

4.2 Pulitura mediante sabbiatura criogenica (*dry-ice blasting*)

La tecnologia di pulitura delle superfici mediante sabbiatura criogenica (*dry ice blasting*) ha suscitato interesse ed è stata industrialmente sviluppata a partire dai primi anni 80 [44,45,46], quando i tecnici della Lockheed Corp. cercavano un metodo che facesse fronte ai problemi associati alle tradizionali tecnologie di pulitura [46].

La caratteristica di maggior interesse di questa metodologia risiede nel fatto che i *pellets* di CO₂ solida scompaiono immediatamente in seguito all'impatto con la superficie trattata, tornando al loro stato naturale gassoso in atmosfera. Un altro vantaggioso aspetto di questa tecnica riguarda l'azione d'impatto dei pellets, che non danneggia e non altera la superficie dell'oggetto [44,45,46].

Tra le applicazioni di questa metodologia si trova la rimozione delle pitture, anche se spesso è necessaria un'azione più abrasiva rispetto a quella provocata dai pellets di CO₂. Nei casi in cui la

sabbatura criogenica si dimostri in grado di rimuovere il coating presente sulla superficie da trattare, rimane comunque una tecnica economicamente non vantaggiosa.

La validità dell'applicazione di questa metodologia di pulitura delle superfici, è dovuta alla crescente richiesta di processi ecosostenibili [46].

Recentemente sono state effettuate ricerche per testare l'applicabilità della sabbatura criogenica nel campo della conservazione degli oggetti in metallo di interesse storico-artistico [45].

Attrezzatura

Il processo prevede la conversione di CO₂ liquida in neve solida, ponendola a una pressione di 1 bar e alla temperatura di -78,5 °C. La CO₂ liquida viene ottenuta come sottoprodotto nei processi di produzione dell'ammoniaca e in quello di raffinazione del petrolio.

Una volta prodotta, la CO₂ solida, viene estrusa facendola passare attraverso una filiera, ottenendo in questo modo dei pellets cilindrici, conservati in un elemento di stoccaggio. La durezza di questi pellets si aggira intorno agli 1.5 Mohs (NaHCO₃ 2.5 Mohs, gusci di noce 2.5-3.5 Mohs) [45].

Per il processo di estrusione possono essere impiegati sia dei pistoni idraulici sia dei meccanismi a rotazione. In seguito all'estrusione, i pellets vengono alimentati, tramite una tramoggia, al sistema pressurizzato. Qui vengono diretti verso l'ugello dosatore ed accelerati da un getto d'aria.

La velocità del getto d'aria può variare tra i 75 ai 1000 ft/s, in base alle necessità richieste dall'applicazione. I parametri operativi che possono essere variati nel processo sono: le dimensioni dei pellets, la quantità dei pellets, la finitura superficiale dei pellets, la velocità e la temperatura del getto d'aria. Nel caso sia necessario, l'aria può essere sostituita con N₂ o CO₂. [46].

Il processo di produzione e i parametri dei pellets di CO₂ sono riassunti in Figura 4.1.

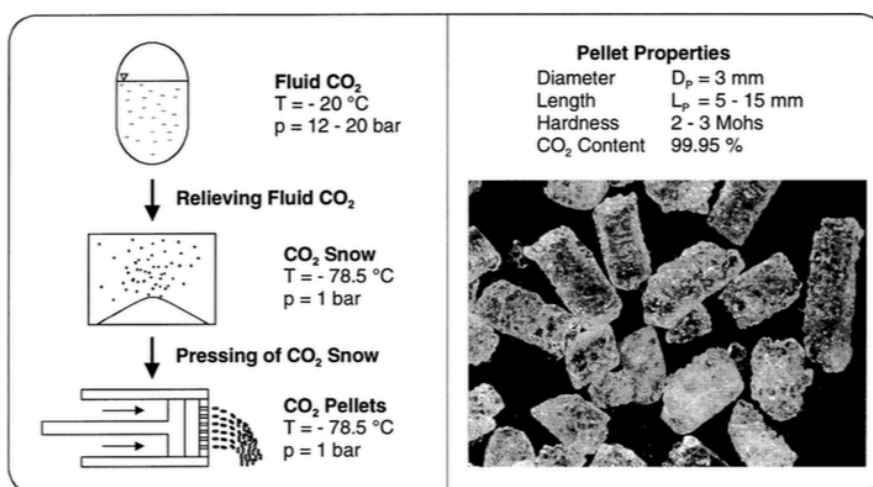


Figura 4.1- Processo di produzione e parametri dei pellets di CO₂ [44].

Meccanismo

La sabbiatura criogenica (*dry ice blasting*) utilizza un getto pneumatico di pellets di ghiaccio secco che sublima appena viene a contatto con la superficie trattata.

La CO₂ solida agisce rimuovendo gli strati più aderenti del coating su cui si applica il trattamento, sfruttando una combinazione di energia cinetica, di energia termica e di sublimazione.

L'energia termica fornita durante il processo di pulitura, porta ad un sottoraffreddamento delle zone colpite dai pellets a causa della loro bassa temperatura (-78.5 °C). Una conseguenza di questo sottoraffreddamento è la perdita di elasticità di queste aree, ed è per questo che il coating subisce contrazione e frattura fragile.

I differenti coefficienti di espansione termica tra coating e substrato, fanno sì che questo si stacchi dalla superficie quando l'energia di adesione tra di essi viene superata.

Un altro contributo alla rimozione del coating è dovuto all'energia cinetica dei pellets e del getto d'aria: il valore d'impatto può raggiungere fino a 150 N, con velocità fino a 300 m/s.

Anche l'aumento di volume dovuto alla sublimazione supporta il processo, perché questo porta ad un aumento della pressione, anche se studi più recenti [48] hanno provato la trascurabilità dell'effetto dovuto alla sublimazione.

La rimozione del materiale è quindi basata su una combinazione di effetti termo-meccanici: l'effetto termico contribuisce al 60% e quello cinetico-meccanico per il 40%.

La bassa durezza dei pellets di ghiaccio secco rispetto ad altri mezzi usati nelle tecniche tradizionali fa sì che i parametri possano essere settati per l'intervento su diversi materiali senza causare danneggiamento e contaminazione dell'oggetto trattato [44, 46].

Lunghi tempi di pulitura possono raffreddare troppo l'oggetto, diminuendo l'efficacia della tecnica a causa dell'abbassamento della differenza di temperatura (diminuzione del sottoraffreddamento). Per questo è stato provato che scaldare l'oggetto prima del trattamento funge da incentivo per il processo.

L'angolo di blasting varia in funzione del tipo di strato da rimuovere. Test effettuati da [44,48] hanno riportato che l'angolo più efficace per la rimozione di strati duttili è 90°.

I parametri variabili di questa tecnica possono essere suddivisi in tre gruppi: quelli riferiti alla macchina, quelli riferiti ai pellet e i parametri di processo (Fig.4.2).

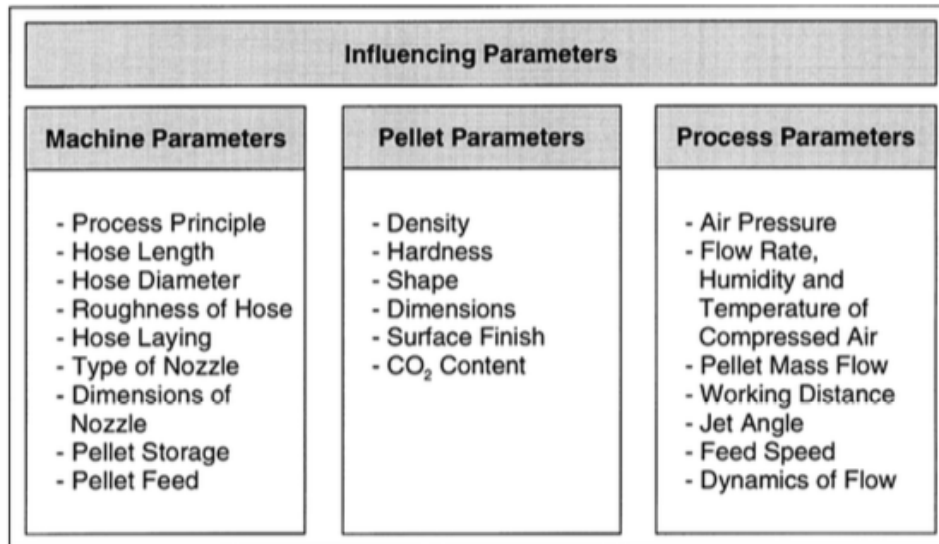


Figura 4.2-Parametri variabili che influenzano la tecnica di pulitura tramite sabbatura criogenica (*dry ice blasting*) [44].

Vantaggi

I vantaggi nell'utilizzo di questa tecnologia di pulitura risiedono principalmente nella sublimazione della CO₂ a contatto con il materiale, che non provoca distorsioni o variazioni dimensionali.

La sublimazione della CO₂ fa sì che la tecnica goda dei seguenti benefici: minimizzazione dello scarto (nessun residuo dovuto alle sostanze utilizzate nel trattamento), nessuna contaminazione del substrato, non è necessario proteggere o mascherare zone delicate del pezzo trattato, non prevede l'utilizzo di acqua ed è quindi sicuro nelle vicinanze di sistemi elettronici, i tempi sono sensibilmente più brevi rispetto a quelli di tecniche convenzionali come la sabbatura. Inoltre, grazie alla minore aggressività di questa tecnica, anche varie parti del macchinario, come lo stampo, hanno un periodo di utilizzo elevato. [44,45,46].

Svantaggi

Svantaggio di questo processo è l'elevato stress uditivo a cui sono sottoposti gli operatori: per questo motivo è d'obbligo il sigillo ermetico del macchinario e l'utilizzo di adeguate protezioni auricolari [46].

Applicazioni

I campi di applicazione della sabbatura criogenica comprendono: pulizia e decontaminazione di attrezzature nucleari, rimozione di ruggine, di involucri e pitture in applicazioni marine, di pitture di componenti riciclati, puliture di macchine per stampaggio, di condutture, rimozione di resine di adesivi, di grassi, di bitume e lacche. [44,45,46].

4.2.1 Sabbiatura criogenica (*dry ice blasting*) per la pulizia di metalli nel campo della conservazione dei beni culturali

Alcuni recenti studi effettuati da Rozemarijn van der Molen, Ineke Joosten, Tonny Beentjes e Luc Megens [45] hanno concentrato la propria attenzione nel testare l'applicabilità della sabbiatura criogenica come metodo per la conservazione di materiali metallici, in ambito beni culturali, più nello specifico per la rimozione di strati organici e vernici.

Introduzione

La ricerca è stata effettuata su campioni di alluminio, bronzo e acciaio esposti all'aperto.

Le superfici dei metalli sono state studiate prima e dopo il trattamento di pulitura dry-ice blasting usando varie tecniche d'indagine, tra le quali: microscopio ottico, microscopio a scansione elettronica (SEM).

Lo strumento usato nella prova è un i³Microclean (Coldjet ©) [45] in quanto questo può operare a basse pressioni di blasting, utilizzando piccoli pellets. Lo stesso strumento è stato utilizzato in altre applicazioni in ambito conservazione dei beni culturali [47].

Sono state effettuate tre tipologie di prove:

1. influenza della variazione di pressioni di blasting su campioni di metallo nudo
2. individuazione di parametri per la rimozione di cere e vernici spray su oggetti metallici esposti all'aperto
3. trattamento di metalli nudi sfruttando i parametri individuati nella fase 2

Materiali e metodi

Per effettuare le prove sono stati preparati i campioni tagliando una sezione circolare di un bronzo da fonderia (Cu 93/ Sn 5/ Pb 2) utilizzato per sculture contemporanee, incidendolo con sei aree rettangolari. In seguito al taglio, i campioni sono stati sgrassati.

Sei di questi campioni di bronzo sono stati prepatinati utilizzando una soluzione di nitrato di Cu (II) (BPat), creando due strati: il più interno nero e quello esterno verde. Altri sei campioni sono stati lasciati nudi (B).

Per ognuna delle tipologie (B, BPat), è stata effettuata una marchiatura con un'area circolare all'interno di quella rettangolare che individua il campione, in modo da analizzare la stessa zona

prima e dopo il trattamento di sabbiatura criogenica. Questi campioni sono stati utilizzati per i *prove 1 e 3*.

Per la *prova 2* sono stati usati i campioni patinati (BPat), pennellati con una cera microcristallina trasparente e fusa, e successivamente ricoperti con una cera nera.

Procedura

Per la *prova 1* l'angolo di blasting è stato fissato a 90° ed è stata trattata un'area alla volta, mentre le altre venivano protette.

La portata è stata fissata a 0.18 kg min⁻¹, mentre la pressione di blasting è stata variata a 1.5 bar, 4 bar e 7 bar.

Nella *prova 2*, le cere e le pitture spray sono state rimosse utilizzando manualmente l'applicatore, variando i parametri di pressione e portata, in base all'oggetto trattato e registrando i valori di tempo, angolo e distanza, oltre ai parametri della macchina.

Per la *prova 3*, i parametri ottimali ottenuti nella *prova 2* sono stati applicati al metallo nudo per simulare una situazione nella quale una zona da trattare si trovi in posizione adiacente ad una senza coating. L'applicatore è stato posizionato con l'ugello a 10 cm di distanza dal campione ad un angolo di 45° e la portata settata a 0 kg min⁻¹ (una piccola quantità di ghiaccio secco fuoriesce comunque). La pressione di blasting è stata fissata a 1.5 bar ed è stata trattata un'area alla volta, proteggendo le altre, per tempi successivi di 10 secondi, 30 secondi e 60 secondi.

Risultati

Prova 1: effetto della velocità delle particelle

Osservando i campioni ad occhio nudo non sono visibili danneggiamenti al bronzo tal quale (B) ed è visibile la rimozione dello strato di corrosione da esposizione all'aperto per il campione patinato (BPat).

Al microscopio ottico sono visibili alcuni piccoli danneggiamenti ai campioni di bronzo nudo (B), in oltre si osserva un aumento di lucentezza nella zona trattata. Osservando il campione è visibile una macchia chiara (Fig. 4.3 d) provocata probabilmente da un prodotto di corrosione creatosi dopo aver lasciato il campione bagnato per qualche ora.

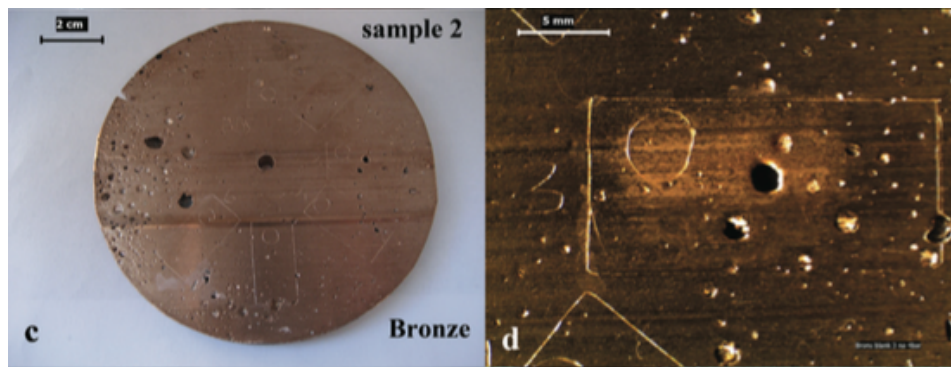


Figura 4.3-Immagini ad occhio nudo e al microscopio ottico del campione di bronzo (B).

Entrambi gli strati di patinazione sono stati parzialmente rimossi dai campioni patinati BPat a seguito del trattamento. Usando una pressione di 7 bar si produce un'area di metallo nudo al centro della zona trattata (Fig 4.3 f). Il bronzo patinato (BPat) non mostra danneggiamento dovuto all'azione meccanica.

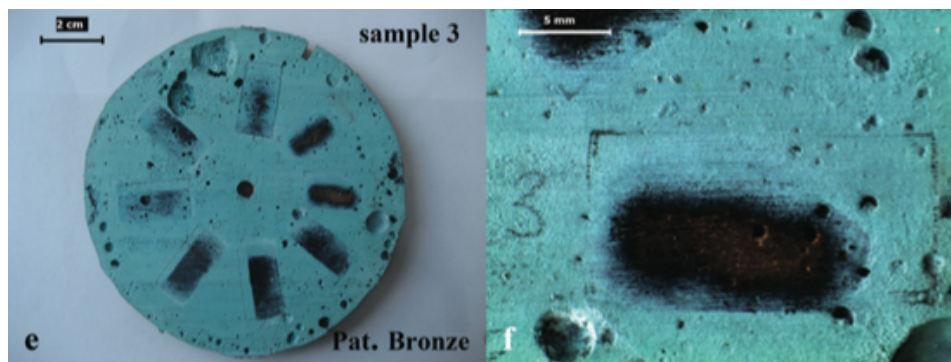


Figura 4.3-Immagini ad occhio nudo e al microscopio ottico del campione di bronzo patinato (BPat).

Osservando le superfici al microscopio a scansione elettronica (SEM) non risulta visibile nessun cratere da impatto e le incisioni effettuate durante la creazione dei campioni risulta ancora chiaramente visibile.

Osservando al SEM le sezioni dei campioni, il bronzo patinato (BPat) mostra alcune aree isolate in cui gli strati di corrosione non sono stati rimossi (Fig.4.4).

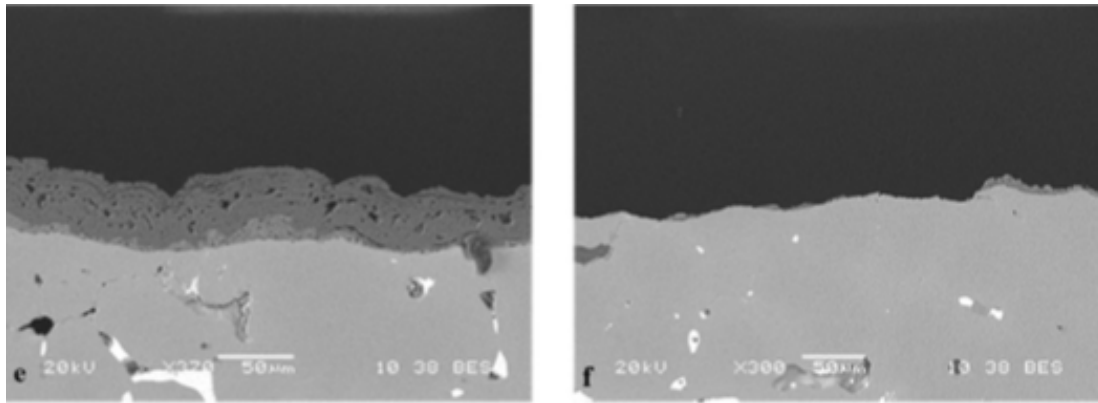


Figura 4.4- Sezioni al SEM del campione di bronzo patinato (BPat).

Prova 2: rimozione di strati organici

In seguito alla variazione dei parametri elencati in precedenza (Procedura), le condizioni ottimali si sono rivelate essere le seguenti: angolo di 45°, distanza di 10 cm e portata di 0 kg min.

È stato possibile rimuovere la cera nera dai campioni patinati (BPat), senza rimuovere la patina nera adesa alla superficie metallica (Fig.4.5).

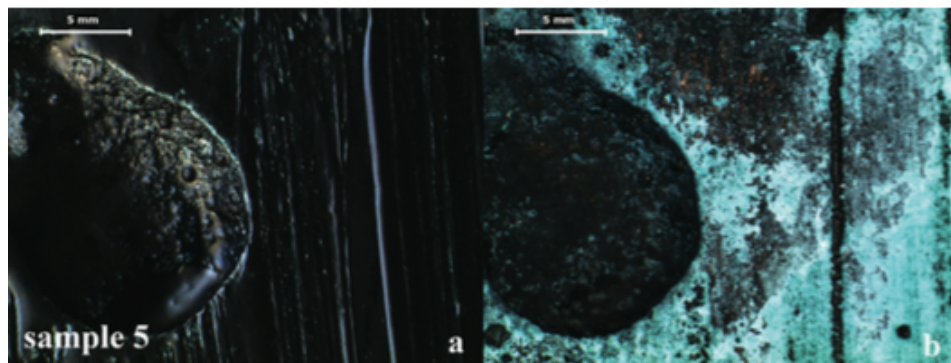


Figura 4.5-Immagini prima e dopo il trattamento del campione di bronzo patinato (BPat).

La rimozione della cera nera dal campione di bronzo proveniente da una scultura, provoca un leggero danneggiamento della patina sottostante. Nel caso in cui la cera abbia impregnato la patina, il trattamento rimuove entrambe (Fig.4.6).



Figura 4.6- Immagini prima e dopo il trattamento di un campione di bronzo esposto all'aperto.

Prova 3: variazione del tempo di blasting

Utilizzando i parametri individuati nella prova 2 si nota che per entrambi i campioni (B, BPat), la differenza di danneggiamento della superficie o della quantità di patina rimossa, tra l'applicazione per 10 secondi e quella per 60 è quasi irrilevante.

Per il bronzo nudo (B) dopo 60 secondi, l'incisione tracciata per individuare i campioni è visibile solo inclinandolo rispetto alla luce (Fig.4.7).

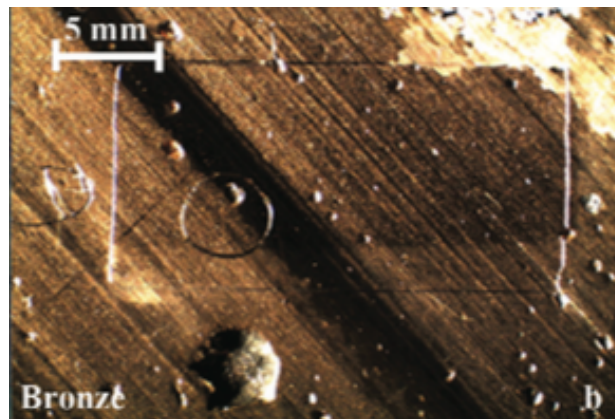


Figura 4.7-Bronzo nudo (B) dopo 60 secondi di trattamento.

Per il bronzo patinato (BPat), dopo 30 secondi di trattamento viene rimosso lo strato di patinazione verde più esterno ma non quello nero adesivo alla superficie (Fig.4.8).

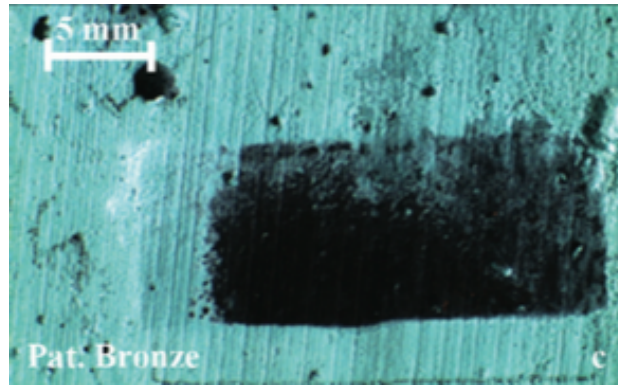


Figura 4.8- Campione di bronzo patinato (BPat) dopo 30 secondi di trattamento.

Discussioni e conclusioni

Durante il trattamento è stato osservato che piccoli oggetti, in seguito al trattamento, si sottoraffredano al punto da formare una condensa sopra la loro superficie. Con oggetti più grandi questo fenomeno non si osserva.

Scaldando gli oggetti o applicando la tecnica ad intermittenza, può essere prevenuta la formazione di condensa.

In conclusione la tecnica di sabbiatura criogenica (*dry-ice blasting*) si è dimostrata essere molto efficace nella rimozione di protettivi organici, escludendo le situazioni nelle quali il coating è assorbito nella porosità del metallo.

Questa tecnica può essere utilizzata come alternativa alla pulizia con solvente nei casi dove è accettabile una leggera abrasione della superficie o come primo passaggio di pulitura.

Come metodo abrasivo può essere utilizzato in aggiunta ad altre tecniche per il suo ampio range di parametri impostabili per la rimozione di strati più o meno duri.

Un vantaggio di questa tecnica è la sublimazione del ghiaccio secco, che fa sì che non ci siano inclusioni residue del materiale abrasivo nella superficie del materiale [45].

Tuttavia, in letteratura non sono riportati dati relativi all'applicazione di questa tecnica di pulitura a patine naturali del bronzo; di conseguenza, è stata svolta un'attività mirata a valutare l'efficienza della sabbiatura criogenica nel caso della pulitura di bronzi storici esposti all'aperto.

5. METODI DI PROTEZIONE PER BRONZI ESPOSTI ALL'APERTO

5.1 Metodi tradizionali di protezione

Nel campo dei beni culturali, la procedura più comune per limitare la corrosione del rame e delle sue leghe consiste nell'applicare uno strato protettivo sulla superficie del manufatto, anche se essa è già interessata da fenomeni di degrado (caso più comune). Prima dell'applicazione del protettivo, la superficie va pulita (v. 4) in modo da eliminare eventuali agenti aggressivi presenti nella patina, senza però asportare la frazione "nobile" della patina, cioè lo strato interno più stabile e maggiormente protettivo.

Le metodologie di conservazione attualmente impiegate, prevedono l'applicazione di un doppio strato protettivo in cui quello più interno è costituito da un inibitore di corrosione (solitamente il benzotriazolo, BTA) mentre lo strato più esterno è costituito da un rivestimento barriera di sostanze tradizionalmente utilizzate come protettivi delle superfici metalliche (cera, vernice, resina polimerica) [11].

Affinché il doppio strato protettivo sia duraturo quando esposto all'ambiente aggressivo, questo deve possedere diverse proprietà, non facili da ritrovare tutte contemporaneamente in un unico prodotto [49]. Queste proprietà sono:

- a) compatibilità chimica con la superficie metallica, che si traduce in buona adesione e buona resistenza chimica nei confronti dell'ambiente;
- b) bassa permeabilità all'ossigeno e all'acqua;
- c) buona resistenza ai raggi ultravioletti;
- d) adeguata flessibilità in modo da sopportare eventuali sollecitazioni termiche;
- e) capacità di non variare l'aspetto estetico della superficie bronzea (colore, lucentezza, opacità);
- f) reversibilità (possibilità di rimozione in caso di deterioramento del trattamento).

Sui manufatti bronzei già corrosi, l'applicazione di un qualsiasi trattamento superficiale prevede necessariamente la rimozione (con le tecniche viste nel capitolo 4) dei prodotti di corrosione più instabili che potrebbero continuare a reagire comportando ulteriore degrado del substrato metallico. Per quel che riguarda i rivestimenti tradizionalmente utilizzati per proteggere i metalli, questi includono anche olii (olio di limone, paraffina, lino e ricino) e cere naturali (come le miscele di carnauba e cera d'api). Tuttavia, questi rivestimenti presentano lo svantaggio di saturare facilmente

le patine già formate, provocandone l'incurimento. Inoltre, le cere naturali possono contenere acidi liberi in grado di attaccare la superficie metallica [49].

I restauratori attualmente preferiscono l'uso di cere microcristalline (lineari, cicliche o ramificate) ottenute dalla raffinazione del petrolio [50].

La capacità protettiva delle cere è generalmente attribuita all'attitudine di creare una superficie idrofoba. La loro applicazione comporta una significativa riduzione della formazione di prodotti di corrosione sui bronzi (in particolare negli ambienti fortemente inquinati) e un rallentamento nella variazione del colore della superficie metallica [1]. Uno svantaggio comune della cera è dato dalla sua fusione sui manufatti esposti ai raggi diretti del sole [51].

Nel campo delle vernici e delle resine, diversi composti polimerici (nitrocellulosa, polisilossani, poliuretano, resine poliestere e resine acriliche) sono stati proposti per la protezione e conservazione degli oggetti metallici corrosi [52,53]. Tra queste tipologie di rivestimento, il Paraloid B72, copolimero di etilmetacrilato e metilacrilato, è ampiamente usato nei trattamenti di conservazione nel campo dei beni culturali in virtù delle sue molteplici proprietà. Esso è infatti molto resistente alle condizioni ambientali più aggressive, all'azione della luce e di molti composti chimici. Inoltre, è flessibile, molto resistente nel tempo e non altera i colori della patina essendo trasparente [54].

In particolare, sono oggi largamente impiegati i formulati cere/vernici con aggiunta di un inibitore, in modo da unire le proprietà protettive dei tradizionali rivestimenti con la capacità degli inibitori di ostacolare la corrosione. Tra questi, c'è il formulato Incralac, una soluzione di Paraloid e derivati del BTA specifico per le leghe di rame. Una volta asciutto, esso forma un film trasparente e brillante molto elastico e resistente alle variazioni climatiche e alla luce [55]. Il Soter, anch'esso specifico per le leghe di rame, è una miscela di cere naturali cristalline, polimeri organici e derivati del BTA [56].

Gli inibitori, possono essere definiti come sostanze che, aggiunte in piccole quantità sul substrato metallico, ne riducono efficacemente la velocità di corrosione [57].

Il benzotriazolo (fig.5.1) e i suoi derivati sono gli inibitori comunemente impiegati nel campo della conservazione dei beni culturali grazie alla loro efficacia nell'inibire la corrosione del rame [11].

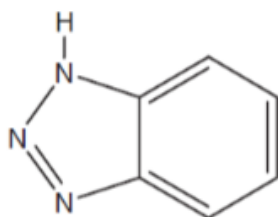


Figura 5.1-Struttura chimica del 1,2,3-benzotriazolo (BTA) [67].

Secondo diversi studi, il BTA rallenta sia la reazione catodica di riduzione dell'ossigeno sia la reazione anodica di ossidazione del rame ma il suo effetto è predominante sulla inibizione della reazione anodica. È certo che il rame e il BTA formino il complesso superficiale Cu(I)-BTA che coinvolge la formazione di legami Cu-N ma l'esatta struttura del complesso e la modalità con cui esso si lega alla superficie del metallo sono ancora in discussione [58]

Nonostante il BTA sia l'inibitore più impiegato nel trattamento delle leghe di rame, esso non è così efficace sui manufatti di bronzo a causa della sua scarsa reattività con il piombo e lo stagno presenti nella lega [59]. Inoltre, il BTA e molti dei suoi derivati hanno effetti tossici sull'ambiente e sugli animali [12][13] e c'è il sospetto che il BTA possa essere cancerogeno per l'uomo [14].

Per questi motivi, numerose sono le ricerche volte ad identificare inibitori non tossici alternativi al BTA in grado di proteggere adeguatamente i bronzi esposti nelle atmosfere urbane, industriali e marine [11]. Sebbene alcune di queste ricerche si siano focalizzate su inibitori inorganici, la maggior parte di queste è, attualmente, concentrata sui composti organici contenenti eteroatomi [60]. Infatti, è stato osservato che la presenza in una molecola di eteroatomi come azoto o zolfo migliora la sua efficienza come inibitore di corrosione nei confronti del rame. Ciò è dovuto alla presenza di orbitali vuoti nell'atomo di Cu, i quali formano legami coordinati con atomi donatori di elettroni e, talvolta, interagiscono con gli elettroni π degli atomi degli anelli coniugati [60].

Molta attenzione è stata rivolta ad alcuni composti silanici caratterizzati da un gruppo mercapto (-SH). Alcuni autori [61][62] hanno suggerito, infatti, che tali molecole reagiscono con il rame attraverso l'atomo di zolfo e infatti molti derivati del silano che presentano il gruppo -SH sono efficaci inibitori della sua corrosione .

Particolare attenzione è stata rivolta al trimetossisilano (PropS-SH, in fig.5.2) come sol-gel su rame, scoprendo che il rivestimento sol-gel ha migliorato la protezione dalla corrosione del metallo.

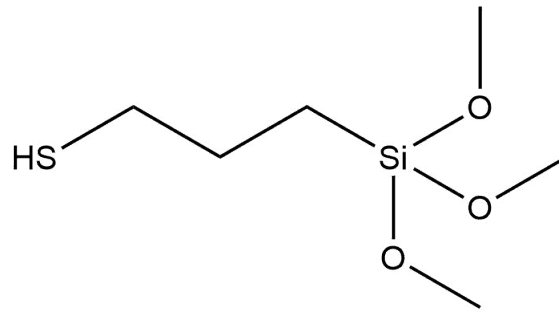


Figura 5.2-Struttura chimica del PropS-SH [64].

Il legame tiolato (-SR) permette un migliore ancoraggio del film di silano sulla superficie del rame e la presenza di una frazione carboniosa aromatica o alifatica favorisce la formazione di uno strato protettivo. [12]

In fig. 5.3 è rappresentato il legame tra le molecole di PropS-SH e la superficie metallica e la formazione dei legami tiolato [63].

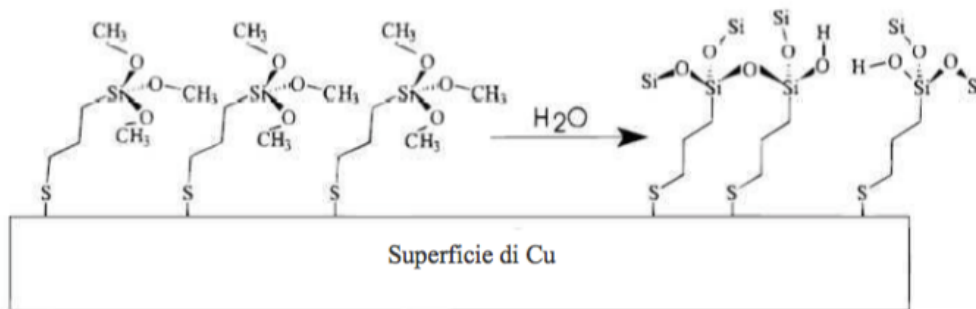


Figura 5.3-Legame tra le molecole di PropS-SH e la superficie metallica, formazione dei legami tiolato.

In un recente lavoro di tesi [64], sono stati testati su campioni preinvecchiati di bronzo quaternario (Cu-Sn-Zn-Pb) l'inibitore PropS-SH tal quale e PropS-SH con aggiunta di nanoparticelle di CeO_2 in modo da valutare l'influenza delle nanoparticelle sull'efficacia protettiva del film di inibitore. I risultati ottenuti sulle soluzioni di invecchiamento ha indicato che il PropS-SH addizionato con nanoparticelle di ceria è più efficiente nell'inibire la corrosione rispetto al PropS-SH tal quale.

5.2 Metodo di protezione mediante applicazione di biopatina da *Beauveria Bassiana*

I trattamenti protettivi attualmente più usati per i manufatti di bronzo come cere, resine acriliche e inibitori (paragrafo 5.1) presentano limitazioni prestazionali e ambientali. Per questa ragione esiste una necessità, espressa dai conservatori di beni culturali, di sviluppare trattamenti adeguati che tengano conto della natura inorganica delle superfici corrose. [15,16,17]

In letteratura è riportata l'abilità di alcune colonie di funghi a tollerare i metalli tossici e di trasformare composti metallici in complessi di ossalati di metallo. Questa peculiarità può essere sfruttata come metodo per la conservazione dei manufatti in metallo artistici e archeologici. Gli ossalati presentano infatti, un'elevata insolubilità e stabilità chimica anche in condizioni acide (pH 3).

Negli ultimi anni sono state studiate varie colonie di funghi per ottenere la conversione di patine di bronzi esposti all'aperto in ossalati di rame, con l'intento di sviluppare un trattamento biologico e alternativo.

L'interesse per queste colonie è incentivato dal fatto che la produzione di materiale inorganico da parte di microorganismi rappresenta un processo ecosostenibile, che non richiede l'utilizzo di materiali tossici.

Joseph e altri [15] hanno effettuato una ricerca al fine di identificare il ceppo fungino più adeguato per il rame e i bronzi, studiandone la capacità di crescita in differenti terreni, nei quali sono presenti diversi composti di rame (atacamite, brocantite, calcite, cuprite) e su campioni di bronzo corrosi naturalmente. È stata utilizzata una procedura analitica che permette di studiare i meccanismi di formazione e adesione degli strati di ossalato formati e di valutare la prestazione del trattamento su substrati già corrosi.

I risultati ottenuti hanno rivelato che la *Beauveria Bassiana* è in grado di crescere su tutti i terreni, dimostrando un'elevata tolleranza al rame (20 g L^{-1}), attribuibile al fatto che questa colonia di funghi è stata isolata dai terreni vinicoli trattati per secoli con fungicidi a base di solfati di rame. La formazione di cristalli di ossalati di rame da parte di questa colonia, su vari terreni, è stata osservata al microscopio a scansione elettronica SEM e confermata all'FTIR da alcune bande caratteristiche.

Un ulteriore risultato è rappresentato dalla minore produzione di ossalati da parte della *Beauveria Bassiana* nei terreni in cui è presente un'elevata concentrazione di cloro, riconducibile all'esposizione ad ambienti marini.

Successivi studi, sempre effettuati da Joseph e altri [17], trattano la capacità della *Beauveria Bassiana* di tollerare e immobilizzare il rame precipitando ossalati di rame.

Il ceppo fungino viene sottoposto all'esposizione di Cu(II) presente in differenti forme chimiche: ossido, idrossisolfato e idrossicloruro. L'efficienza di crescita degli ossalati è stata confrontata con quella su un terreno privo di Cu (II).

I risultati ottenuti mostrano che la *Beauveria Bassiana* presenta un'alterazione della crescita nei terreni in cui è presente il rame. In presenza di atacamite in concentrazione di 50 g L^{-1} la crescita è

completamente inibita. Nei terreni in cui sono presenti brocantite e cuprite fino a concentrazioni di 50 g L^{-1} , la colonia cresce, seppur moderatamente. Per i terreni con cuprite si ottiene una crescita inferiore, a causa dell'elevata solubilità dell'ossido di rame in acqua rispetto ad atacamite e brocantite.

Tramite analisi XRD sono state valutate le quantità di ossalati prodotti, le quali risultano dipendenti dalla concentrazione di rame presente nei terreni.

Con analisi HPLC è stato studiato il meccanismo di immobilizzazione utilizzato dalla *Beauveria Bassiana*, rivelando che questo ceppo produce elevate quantità di acido ossalico e nessun altro acido organico. In questo modo è possibile creare patine di ossalati senza formare altri carbossilati, come succede per altri ceppi fungini.

I differenti aggregati cristallini ottenuti sono stati caratterizzati con osservazioni al SEM, misure all'XRD e spettroscopia UV-VIS.

In seguito Joseph e altri [16] hanno effettuato ulteriori studi sfruttando la spettroscopia Raman per localizzare e caratterizzare gli ossalati prodotti da *Beauveria Bassiana* su campioni a base di rame invecchiati naturalmente in ambiente marino e urbano.

Il risultato ottenuto è rappresentato dalla graduale trasformazione della patina originale in ossalati di rame nelle zone dove la *Beauveria Bassiana* è cresciuta. Il ceppo è in grado quindi di produrre uno strato di ossalati omogeneo sui campioni esposti ad ambiente urbano.

6. MATERIALI E METODI

Questo lavoro di tesi è stato articolato secondo una sequenza di operazioni che richiamano quelle tipiche di un intervento conservativo su monumenti in bronzo:

1. patinazione artificiale
2. pulitura di una superficie con patina naturale (mediante sabbiatura criogenica)
3. protezione delle superfici patinate e pulite (mediante un sistema innovativo basato sulla biopatinazione)

1. Sui campioni tal quali di una lega quaternaria di bronzo, è stata effettuata una prepatinazione artificiale mediante invecchiamento accelerato, in modo da rendere la superficie il più possibile rappresentativa delle patine naturali di statue in bronzo esposte all'aperto.

I campioni in bronzo quaternario Cu-Sn6.5-Zn4-Pb2 sono quindi stati sottoposti ad invecchiamento accelerato, simulando sia l'azione della pioggia battente (mediante Dropping Test) che della pioggia stagnante (mediante Wet&Dry Test).

2. Su un bronzo quaternario esposto all'aperto, quindi patinato naturalmente (rubinetto di fontana del XVII sec.), è stata effettuata la pulitura con il metodo della sabbiatura criogenica (*dry-ice blasting*). L'operazione di pulitura viene comunemente svolta per preparare le superfici patinate ad una successiva applicazione di un inibitore o protettivo.

3. Su campioni di bronzo quaternario UNS C83600 Cu-Sn5-Zn5-Pb5 prepatinati artificialmente simulando la pioggia battente, è stato applicato un bioinibitore, generato dall'azione del ceppo fungino *Beauveria Bassiana*. L'efficienza di questo protettivo è stata valutata a seguito di un invecchiamento accelerato mediante *dropping test* (simulante la pioggia battente), usando come riferimento di confronto un campione analogo non protetto.

6.1 Patinazione artificiale di campioni di bronzo

La lega impiegata per questa attività è costituita da un bronzo quaternario per fusioni artistiche, nominalmente classificato come CuSn6.5Zn4Pb2. La composizione percentuale dei campioni di bronzo quaternario utilizzati è stata determinata tramite analisi GD-OES (Spectrums Analytik GDA 650 con lampada glow discharge di Grimm utilizzato in modalità DC, plasma generato applicando una ddp di 800V ed una corrente di 20mA) e analisi SEM (VP-SEM Zeiss EP EVO 50, P=80 Pa)

ed EDS (Oxford Instruments INCA ENERGY 350) utilizzando la media di almeno 3 aree osservate a 500 ingrandimenti, i cui risultati sono riportati nel capitolo 7.1.1.

I campioni di bronzo quaternario sono stati sottoposti all'azione di una pioggia acida artificiale che simula l'esposizione all'aperto.

Per entrambe le metodologie d'invecchiamento impiegate, Dropping Test e Wet&Dry Test, è stata utilizzata la medesima composizione di pioggia acida artificiale.

Questa pioggia artificiale è stata sintetizzata sulla base delle composizioni di piogge naturali raccolte a Bologna, durante i mesi invernali, da una stazione di monitoraggio di deposizioni atmosferiche.

I campionamenti sono stati effettuati dal 1995 al 2005 presso la stazione di monitoraggio delle deposizioni secche ed umide gestita dall'ENEA e dal Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali dell'Università di Bologna [64][65] e sono stati condotti seguendo le procedure stabilite dalla Rete RIDEP (Rete Italiana per lo studio delle DEPosizioni atmosferiche, coordinata dal Ministero dell'Ambiente ed attiva su tutto il territorio nazionale nel quinquennio 1988-1992) assieme ad altre più specifiche procedure, messe a punto da ENEA e dal Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali [66].

È stato impiegato un campionatore Wet & Dry del tipo DDAS²- MTX Italia che permette di raccogliere le deposizioni secche ed umide separatamente. La matrice di pioggia naturale è stata ottenuta miscelando campioni settimanali di deposizione umida raccolti nei mesi invernali dal gennaio 2001 al gennaio 2003. La scelta dei campioni è stata effettuata fra quelli aventi i valori di pH più dannosi per i manufatti metallici (pH<4,5) [67,68]. Dei campioni della pioggia naturale sono stati misurati i seguenti parametri: pH, conducibilità, concentrazione di NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCOO^- , CH_3COO^- e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ mediante cromatografia ionica e concentrazione dei metalli Cu, Zn e Pb mediante spettroscopia di assorbimento atomico AAS [68].

Per ottenere lo stesso pH (pH 4.3) e le stesse concentrazioni degli ioni inorganici e organici presenti in maniera preponderante nelle piogge naturali raccolte, la pioggia artificiale è stata sintetizzata con reagenti a purezza analitica e acqua deionizzata ultra-pura (18 M Ω) [68].

La composizione della pioggia artificiale utilizzata, mostrata in Tabella 6.1, è la stessa utilizzata da Bernardi, Chiavari, Martini e Morselli [67], molto simile a quella usata da Zhang, He, Odnevall Wallinder, Pan e Leygraf [69] per simulare eventi di pioggia continua.

Pioggia Artificiale	
Conduttività (20°C)	37,92 ± 0,09 µS/cm
pH	4,27 ± 0,01 mg/L
Cl ⁻	1,24 ± 0,04 mg/L
N·NO ₃ ⁻	1,02 ± 0,02 mg/L
SO ₄ ²⁻	1,94 ± 0,02 mg/L
C ₂ O ₄ ²⁻	<d.l.
HCOO ⁻	0,04 ± 0,02 mg/L
CH ₃ COO ⁻	0,23 ± 0,02 mg/L
N·NH ₄ ⁺	0,86 ± 0,03 mg/L
Na ⁺	1,75 ± 0,03 mg/L
Ca ²⁺	0,80 ± 0,02 mg/L

Tabella 6.1-Composizione della pioggia artificiale.

6.1.1 Metodo di patinazione *Dropping Test*

Il metodo di patinazione dropping test prevede un gocciolamento sui campioni con la soluzione di pioggia acida (Tab. 6.1) diluita 1000 volte, alternato a periodi di asciugatura.

La pioggia acida viene prelevata da serbatoi attraverso una pompa peristaltica.

Il sistema di gocciolamento (Fig.6.1), è composto da circuiti di erogazione diramati in quattro capillari in PEEK e da ripartitori per l'irrigazione. Le vie di flusso sono isolate con nastro in teflon e silicone.

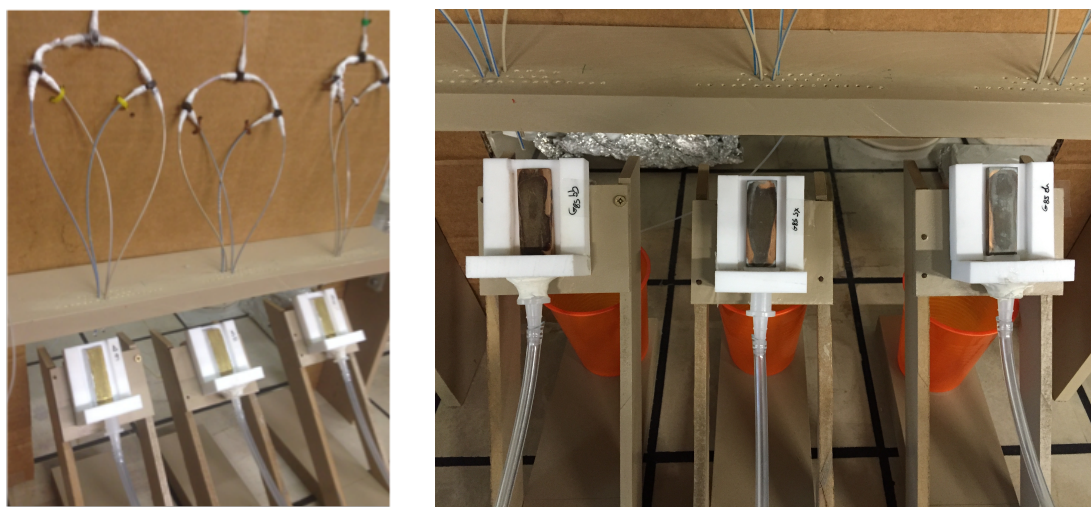


Figura 6.1.-Sistema di sgocciolamento e porta campioni.

I campioni, fissati su porta-campioni in PTFE (Fig.6.1), sono sostenuti da un piano inclinato in compensato. I porta-campioni sono provvisti di un tubo di raccolta che indirizza, in un serbatoio di plastica, la soluzione contenente i metalli lisciviati (*run-off*). L'inclinazione dei campioni è di 45° circa e il flusso di caduta della pioggia è 58 mL/h circa.

In figura 6.2 è stata riportata l'immagine macroscopica della tipologia di campione impiegato per il dropping test, delle dimensioni di 50x25 mm² e uno spessore di 3,5 mm.



Figura 6.2-Campione di bronzo impiegato nel dropping test.

Prima della prepatinazione, i campioni sono stati lucidati con carte abrasive a granulometria decrescente (da 400 a 1200 grit), sgrassati con acetone e asciugati per ottenere una superficie liscia e non contaminata. La lucidatura è stata terminata lasciando sui campioni una solcatura orizzontale, perpendicolare alla caduta della pioggia, che favorisce l'espansione del liquido sulla superficie e riduce i cammini preferenziali di scivolamento.

In seguito alla lucidatura i campioni sono stati protetti con lacca isolante V-66 DUE-CI ELETRONIC, lasciando scoperta solo la superficie interessata dal gocciolamento.

In seguito alla laccatura, i campioni sono stati misurati nelle loro dimensioni (lunghezza, larghezza e spessore) con un calibro millesimale e pesati alla bilancia KERN AGB210_4, ripetibilità ± 0.1 mg.

La prepatinazione è stata effettuata sottoponendo i campioni a cicli di 2 giorni di pioggia battente e di 1 giorno di asciugatura, alternati a cicli di 3 giorni di pioggia battente e di 1 di asciugatura, al fine di riprodurre le condizioni meteorologiche di bagnato-asciutto.

La durata totale del gocciolamento, corrispondente al *time of wetness* (TOW), è stata di 37,3 giorni. Fondamentale è riuscire ad ottenere una superficie di campione bagnata dalla pioggia acida il più possibile espansa su tutta l'area esposta del campione.

L'evoluzione dei campioni è stata monitorata raccogliendo i dati di peso (con bilancia KERN AGB210_4, ripetibilità ± 0.1 mg) ed eseguendo misure di colore e di brillantezza con spettrofotometro in riflettanza (Gretag-Macbeth Color I5, D65-Solar, 10°) e glossmetro (BYK-Gardner Micro-TRI-gloss, 20°, 60° e 85°).

Durante e al termine del ciclo di esposizione sono state svolte analisi della superficie corrosa tramite SEM (VP-SEM Zeiss EP EVO 50, P=80 Pa) ed EDS (Oxford Instruments INCA ENERGY 350) per ottenere informazioni riguardanti la microstruttura e la composizione elementare, oltre che mediante spettroscopia μ -Raman (Renishaw Invia, $\lambda=514,5$ nm, $P_{out}=2,5$ mW, $t=10$ s, $n=4$) per poter ottenere informazioni riguardanti la composizione di fase della patina.

Il sistema di dropping utilizzato per queste prove è stato implementato in modo da poter prepatinare un numero di campioni maggiore (52 campioni) rispetto a quelli trattabili con il sistema convenzionale impiegato per le prove descritte al paragrafo 6.3 (6 campioni). Questa significativa implementazione consente di disporre di un ampio numero di campioni contemporaneamente, accelerando le prove e la comparazione dei risultati degli studi successivi.

6.1.2 Metodo di patinazione Wet & Dry

Il metodo di patinazione Wet&Dry, simulante l'esposizione atmosferica a strati acquosi stagnanti tipici delle zone riparate di un monumento esposto all'aperto, prevede un'immersione dei campioni nella pioggia sintetica (Tab. 6.1) diluita 1000 volte, alternata a periodi di asciugatura in base a tempi programmati [10].

Il dispositivo è costituito da sei celle di vetro incamiciate, coperte da un tappo di teflon, all'interno delle quali il campione è sospeso tramite un filo di nylon, collegato ad una barra mobile. Il movimento verticale della barra permette l'immersione e la risalita dei campioni (Fig. 6.3).



Figura 6.3- Sistema *Wet&Dry*.

Le celle sono state riempite con 350 mL di soluzione artificiale diluita.

Un software specifico per lo strumento permette la programmazione del movimento della barra mobile in base ai tempi di immersione e asciugatura desiderati.

In figura 6.4 è stata riportata l'immagine macroscopica della tipologia di campione impiegato per il wet&dry test, delle dimensioni di 50x50 mm² e uno spessore di 3,5 mm.



Figura 6.4-Campione di bronzo impiegato per il wet&dry test.

Prima della prepatinazione i campioni sono stati lucidati con carte abrasive a granulometria decrescente (da 400 a 1200 grit) su tutte le superfici, sgrassati con acetone e asciugati per ottenere una superficie liscia e non contaminata.

La durata di un ciclo di esposizione in condizioni wet&dry è di 1 ora, corrispondente a 20 minuti di immersione (bagnato) e 40 minuti di emersione (asciutto), come mostrato in Figura 6.5. Questo rapporto di tempo wet/dry (1/2) è stato scelto perché simula il rapporto tra i giorni di pioggia e i giorni di asciutto durante la settimana nei mesi invernali a Bologna [10].

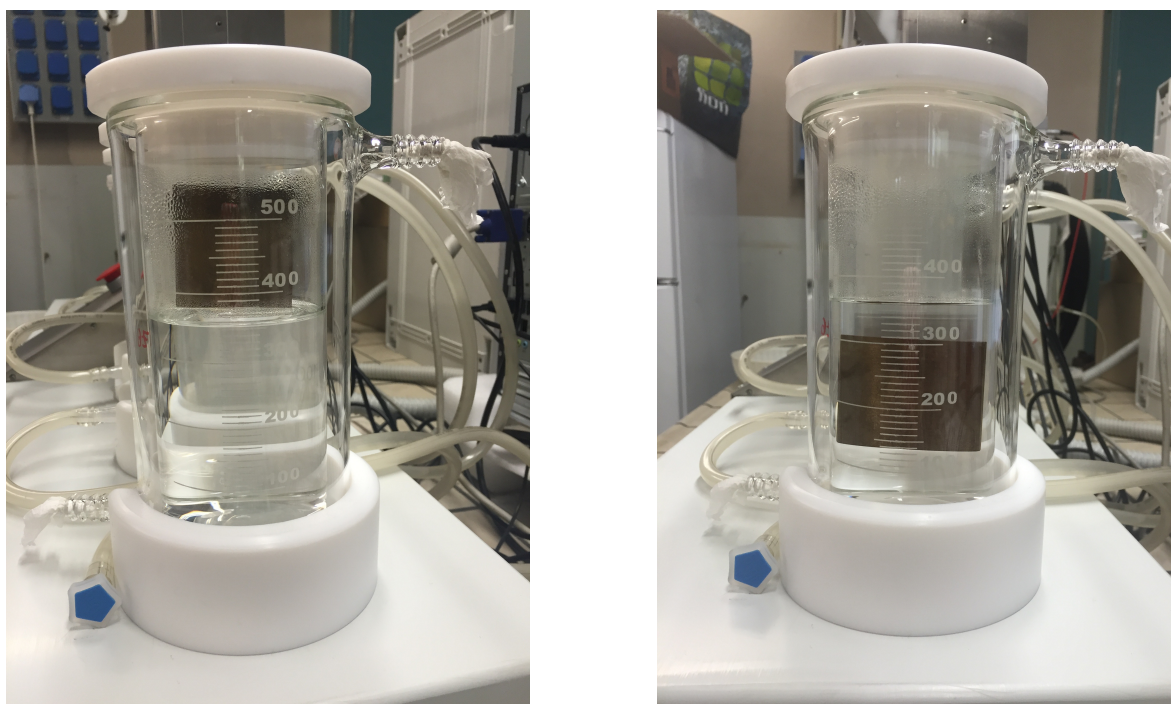


Figura 6.5-Campioni in posizione di asciugatura e di immersione.

Il ciclo di invecchiamento è stato fatto durare 87 giorni di TOW; la soluzione di pioggia sintetica è stata sostituita due volte a settimana, ogni tre e quattro giorni, previo controllo del pH della soluzione sostituita.

Il rinnovo della soluzione serve per simulare più da vicino la situazione reale in cui l'acqua piovana stagnante, a contatto con la superficie metallica, è naturalmente rinnovata da cicli di precipitazioni.

La procedura di analisi per l'invecchiamento via *wet&dry test* è analoga a quella adottata per il *dropping test*: l'evoluzione dei campioni è stata monitorata raccogliendo i dati di peso (con bilancia KERN AGB210_4, ripetibilità ± 0.1 mg), sono state eseguite misure di colore e di brillantezza con spettrofotometro in riflettanza (Gretag-Macbeth Color I5, D65-Solar, 10°) e glossmetro (BYK-Gardner Micro-TRI-gloss, 20° , 60° e 85°). Durante e al termine del ciclo di esposizione sono state effettuate analisi della superficie corrosa tramite SEM (VP-SEM Zeiss EP EVO 50, P=80 Pa) ed

EDS (Oxford Instruments INCA ENERGY 350) per ottenere informazioni riguardanti la microstruttura e la composizione elementare, oltre che mediante spettroscopia μ -Raman (Renishaw Invia, $\lambda=514,5$ nm, $P_{out}=2,5$ mW, $t=10$ s, $n=4$) per poter ottenere informazioni riguardanti la composizione di fase della patina.

6.2 Pulitura di patina naturale di un rubinetto seicentesco mediante sabbiatura criogenica (*dry-ice blasting*)

Un campione è stato prelevato da un rubinetto appartenente ad una fontana del XVII secolo situata ad Ancona (ambiente urbano/marino), mediante asportazione con seghetto da gioielliere, come mostrato in figura 6.6 a e b.

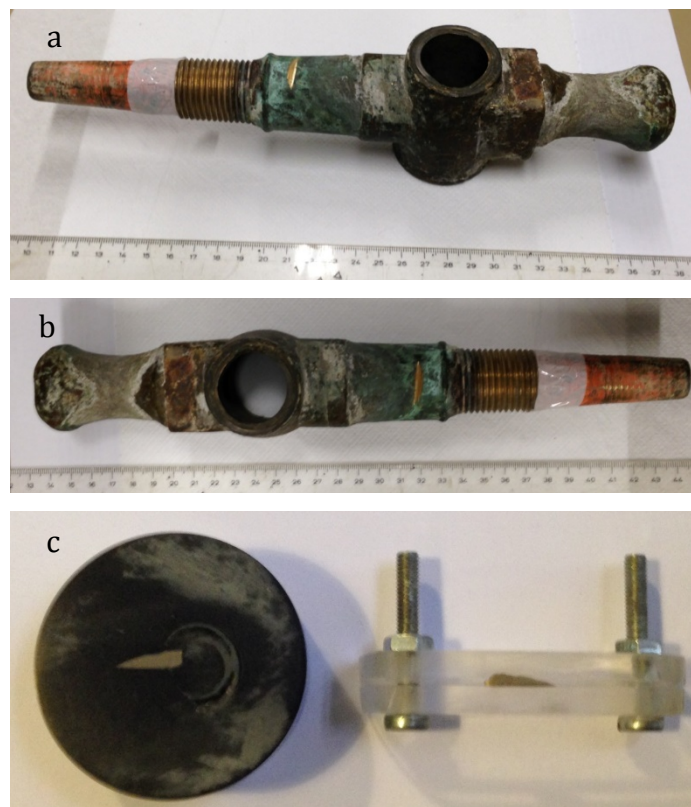


Figura 6.6- Immagini macroscopiche del rubinetto e dei campioni ottenuti per asportazione.

Una parte del campione asportato è stata lasciata tal quale, mentre una parte è stata inglobata (Fig.6.6 c). L'operazione è stata effettuata per facilitare le caratterizzazioni pre-pulitura del campione.

Per la caratterizzazione della superficie corrosa prima e dopo la pulitura del rubinetto mediante sabbiatura criogenica, sono state utilizzate le seguenti tecniche di indagine: osservazione al

microscopio ottico e al multifocale, analisi al microscopio digitale 3D Hirox KH-770, osservazione al microscopio a scansione elettronica SEM, analisi SEM/EDS ed analisi μ -Raman (Renishaw Invia, $\lambda=514,5$ nm, $P_{out}=2,5$ mW, $t=20$ s, $n=4$).

La fase di sabbiatura criogenica è stata svolta direttamente dal restauratore incaricato del restauro della fontana, in condizioni di riferimento per questa tecnologia.

6.3 Protezione mediante biopatina di *Beauveria Bassiana* in seguito a prepatinazione artificiale

La lega impiegata per questa attività è costituita da un bronzo quaternario per fusioni artistiche, nominalmente classificato come CuSn5Zn5Pb5. La composizione percentuale dei campioni di bronzo quaternario utilizzati è stata determinata tramite analisi GD-OES (Spectrums Analytik GDA 650 con lampada glow discharge di Grimm utilizzato in modalità DC, plasma generato applicando una ddp di 800V ed una corrente di 20mA) e analisi SEM (VP-SEM Zeiss EP EVO 50, P=80 Pa) ed EDS (Oxford Instruments INCA ENERGY 350) utilizzando la media di almeno 3 aree osservate a 500 ingrandimenti, i cui risultati sono riportati nel capitolo 7.3.1.

I campioni di bronzo quaternario (dimensioni identiche a quelli impiegati nel paragrafo 6.1.1, mostrati in figura 6.2), in seguito alla prepatinazione artificiale mediante invecchiamento accelerato simulando l'azione della pioggia battente (*dropping test*) della durata di 30 giorni di TOW, sono stati sottoposti, per un periodo di tre settimane, ad un trattamento biologico seguendo le procedure sviluppate al Laboratorio di Microbiologia dell'Università di Neuchâtel (Svizzera).

Questo trattamento prevede l'utilizzo di uno specifico ceppo di *Beauveria Bassiana* in un sistema gel, con il quale due campioni di bronzo prepatinati sono stati trattati applicando il ceppo fungino a contatto con la superficie del bronzo. Prima della biopassivazione tutti i campioni sono stati lavati con una soluzione di etanolo al 70% in acqua deionizzata. Dopo il trattamento tutti i campioni sono stati puliti con una soluzione al 70% di etanolo in acqua deionizzata, successivamente risciacquati con acqua deionizzata e infine asciugati con aria compressa.

In seguito alla biopassivazione, i campioni sono stati sottoposti ad un ciclo di invecchiamento artificiale simulante l'azione di pioggia battente (*dropping test*), della durata di 10 giorni di TOW.

In questo modo è stato possibile determinare l'efficienza del protettivo applicato.

L'evoluzione dei campioni durante le diverse fasi di prepatinazione, biopatinazione ed invecchiamento, è stata monitorata raccogliendo i dati di peso dei campioni (con bilancia KERN AGB210_4, ripetibilità ± 0.1 mg), misurando il pH (con pH-metro HANNA Instruments pH 211) delle soluzioni liscivate e misurando la variazione di colore e brillantezza con spettrofotometro in riflettanza (Gretag-Macbeth Color I5, D65-Solar, 10°) e glossmetro (BYK-Gardner Micro-TRI-

gloss, 20°, 60° e 85°) sia sui campioni biopassivati che sul campione non biopassivato, poichè l'aspetto estetico dei campione trattati è un parametro fondamentale nella conservazione di beni artistici.

Campioni della soluzione lisciviata sono stati raccolti al termine di ogni ciclo di *wet* e acidificati con alcune gocce di HNO₃ 65% suprapuro; l'acidificazione è stata effettuata per evitare che i metalli rilasciati in soluzione vengano adsorbiti sulle pareti dei contenitori (HDPE).

I campioni della pioggia lisciviata raccolta ai diversi TOW sono stati analizzati mediante spettrofotometria di assorbimento atomico in fornello di grafite (GF-AAS Perkin-Elmer AAnalyst 400 con atomizzazione in fornello di grafite HGA900, tubo di grafite pirolitico e piattaforma di L'vov) per determinare il contenuto dei metalli rilasciati ad ogni ciclo di esposizione e valutare l'andamento del rilascio nel tempo.

Durante e al termine dei cicli di esposizione sono state svolte analisi della superficie corrosa tramite SEM (VP-SEM Zeiss EP EVO 50, P=80 Pa) ed EDS (Oxford Instruments INCA ENERGY 350) per ottenere informazioni riguardanti la microstruttura e la composizione elementare, oltre che mediante spettroscopia μ -Raman (Renishaw Invia, $\lambda=514,5\text{nm}$, $P_{\text{out}}=2,5\text{mW}$, $t=10\text{ s}$, $n=4$) per poter ottenere informazioni riguardanti la composizione di fase delle patine.

7. RISULTATI

7.1 Patinazione artificiale di campioni di bronzo

Una lega quaternaria di bronzo per fonderia artistica è stata sottoposta a patinazione artificiale mediante invecchiamento accelerato con metodi che simulano l'azione di pioggia battente (*dropping test*) e stagnante (*wet&dry test*), in modo da riprodurre il più fedelmente possibile le caratteristiche principali delle patine naturali sui monumenti in bronzo esposti all'aperto.

7.1.1 Caratterizzazione dei campioni di bronzo quaternario tal quale

Analisi di superficie SEM

La microstruttura dei campioni di bronzo quaternario, la cui composizione (determinata mediante SEM-EDS e GD-OES) è riportata in Tabella 7.1, è stata osservata al microscopio elettronico a scansione (SEM) per caratterizzarne la superficie prima della fase di patinazione (Fig. 7.1).

GD-OES		SEM-EDS	
Elemento	% in peso	Elemento	% in peso
Cu	88,7 ±0,3	Cu	88,5±0,8
Zn	2,7 ±0,1	Zn	2,5±0,3
Mn	0,1± 0,1	Sn	7,6±0,4
Sn	6,7 ±0,1	Pb	0,5±0,3
Pb	1,8± 0,2	O	1,4±0,1
Al	0,1± 0,1	-	-

Tabella 7.1- Composizione del bronzo tal quale tramite analisi GD-OES e SEM-EDS (% in peso).

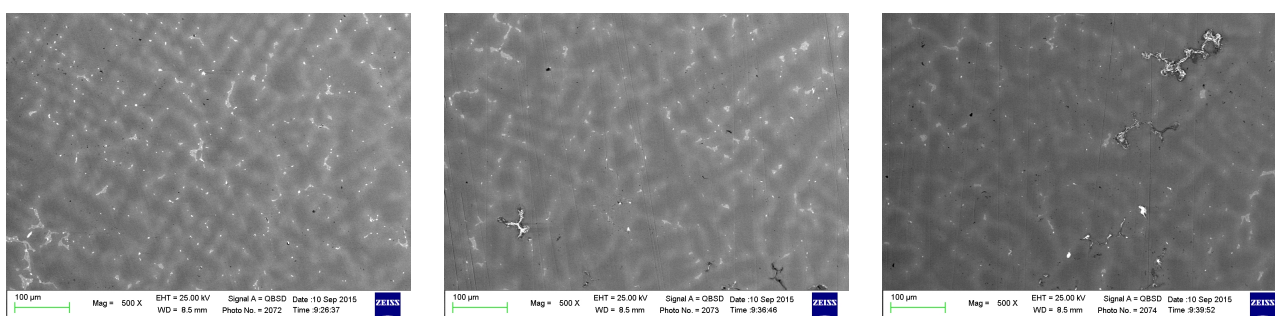


Figura 7.1- Immagini SEM della microstruttura del bronzo tal quale.

Dalle immagini SEM sulla superficie del campione (fig.7.1) è possibile osservare la tipica microstruttura dendritica bifasica, composta dalla soluzione solida α e dall'eutettoide $\alpha+\delta$, la cui presenza negli spazi interdendritici è osservabile anche in figura 7.2. Nelle immagini la matrice di ricca in Rame è più scura, mentre le zone ricche in Stagno risultano più chiare.

In figura 7.2 sono inoltre visibili le segregazioni di Piombo in globuli (di colore chiaro) confinati negli spazi interdendritici, fenomeno dovuto all'insolubilità del Piombo nella matrice di Rame.

Lo Zinco che agisce da disossidante e desolforante, si dissolve nella matrice abbondante in Rame.

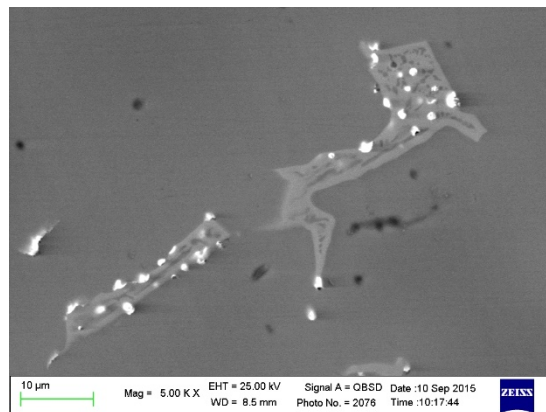


Figura 7.2- Eutettoide $\alpha+\delta$ e globuli di Piombo del bronzo tal quale.

Analizzando ulteriormente la superficie dei campioni è stata osservata la presenza di cavità da ritiro, visibili in Figura 7.3, tipico difetto dovuto alla solidificazione in seguito alla colata in stampo.

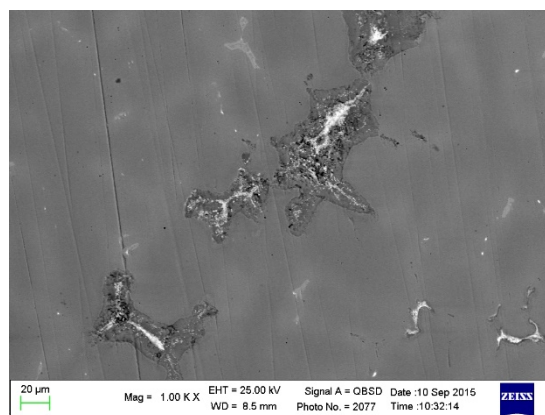


Figura 7.3- Particolare di cavità da ritiro del bronzo tal quale.

Sono state acquisite immagini in elettroni retrodiffusi (BSE) ed effettuate mappature RX mediante SEM-EDS (Fig. 7.4) dalle quali è possibile osservare come il Rame sia presente su tutta l'area

analizzata in maniera omogenea, assieme allo Zinco, sotto forma di soluzione solida α ricca in Rame, concentrata soprattutto al centro delle dendriti.

La presenza dello Stagno nelle zone interdendritiche (corrispondenti a quelle in cui è osservabile l'eutettoide $\alpha+\delta$, in cui la fase δ è costituito dal composto intermetallico $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$) è stata confermata, insieme alla presenza dei globuli di Piombo.

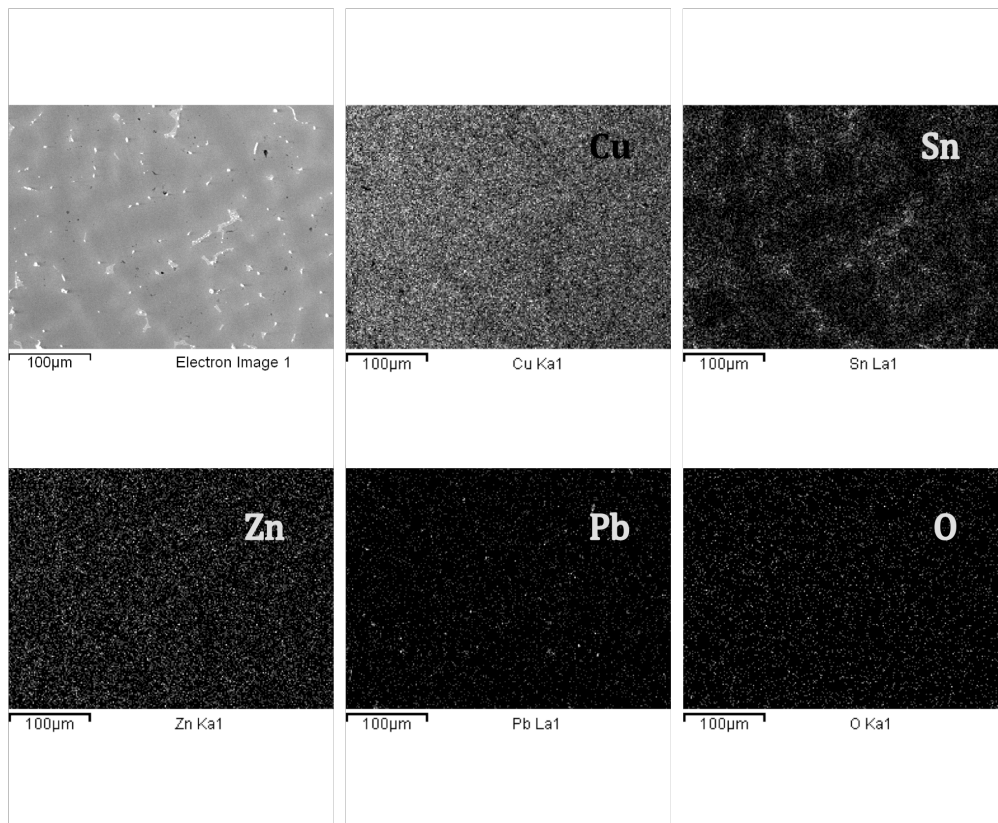


Figura 7.4- Mappatura RX mediante SEM-EDS (bronzo pre-esposizione).

Sono state effettuate delle microanalisi SEM-EDS su alcune aree specifiche del campione (Fig.7.5), la cui composizione percentuale è riportata in tabella 7.2.

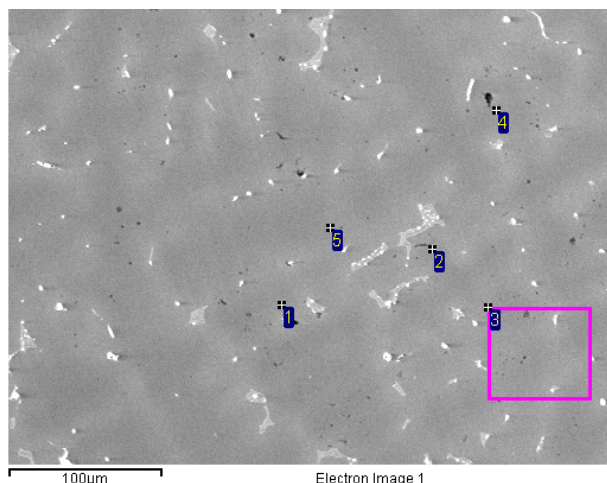


Figura 7.5- Immagine area interessata dalle microanalisi SEM-EDS (bronzo pre-esposizione).

Spettro	Elementi % in peso						
	C	O	S	Cu	Zn	Sn	Pb
1 - interdendrite	14,3	7,1	-	65,7	2,0	11,0	-
2 - cavità	58,4	2,1	0,09	34,3	1,2	3,8	-
3 - matrice	3,6	-	-	85,9	3,4	7,0	-
4 - globulo di Pb	2,8	-	-	22,7	-	9,9	64,6
5 - eutettoide	-	-	-	68,9	0,7	30,5	-

Tabella 7.2 - Composizione (percentuale in peso, analisi EDS) delle aree indicate in Fig. 7.5.

Da queste microanalisi sono state individuate alcune caratteristiche morfologiche della superficie del bronzo quaternario tal quale, che confermano le osservazioni precedenti: la zona interdendritica (Spettro 5, Tab.7.2), più ricca in Stagno e Rame, rappresenta l'eutettoide $\alpha+\delta$; la matrice (Spettro 2, Tab. 7.2) presenta elevate quantità di Rame e Zinco della soluzione α ; la cavità di ritiro, ricca in Carbonio dovuto ad inquinanti esterni (Spettro 2, Tab. 7.2) ed infine il globulo di Piombo in zona interdendritica (Spettro 1, Tab.7.2).

7.1.2 Metodo di patinazione *Dropping Test*

I campioni di bronzo quaternario sono stati patinati artificialmente con il metodo simulante l'azione della pioggia battente, *dropping test*.

Durante il periodo di patinazione sono state effettuate una serie di verifiche dell'evoluzione della patina sulla superficie dei campioni a tempo di esposizione crescente (dopo 13,5; 17,8; 23,4; 37,3 giorni di TOW (Time of Wetness)).

Variatione di peso

Per valutare il comportamento dei campioni sottoposti a prepatinazione artificiale nelle condizioni attuate, è stata determinata la variazione di massa dei campioni prima (0 giorni di TOW) e dopo la patinazione (37,3 giorni di TOW), in questo specifico caso, dovuta all'azione della pioggia battente (Tab.7.3).

Campione	Peso iniziale (0 giorni di TOW)	Peso finale (37,7 giorni di TOW)	$\Delta m/A$ (mg/cm^2)
1	38,3161	38,3123	-0,307
2	40,0904	40,0874	-0,240
3	40,7252	40,7258	0,051
4	38,3882	38,3872	-0,083
5	40,8212	40,8203	-0,075
6	38,2648	38,2645	-0,021
7	37,9404	37,9367	-0,296
8	41,7355	41,7328	-0,219
9	36,4039	36,4089	0,403
10	35,8594	35,8669	0,600
11	37,7167	37,7231	0,509
12	39,4990	39,4973	-0,136
13	41,0770	41,0752	-0,147
14	39,7227	39,7249	0,179
15	39,8007	39,7966	-0,331
16	36,1392	36,1376	-0,128
17	39,2499	39,2506	0,053
18	37,7684	37,7678	-0,048
19	40,1742	40,1711	-0,245
20	37,2932	37,2899	-0,261
21	39,3657	39,3638	-0,152
22	41,2932	41,2914	-0,141
23	39,2805	39,2797	-0,061
24	36,0607	36,0596	-0,085
25	38,9623	38,9583	-0,323
26	37,2962	37,2929	-0,267
27	37,6481	37,6463	-0,141
28	40,0400	40,0375	-0,203
29	40,3021	40,301	-0,088
30	38,5744	38,5733	-0,088
31	37,8449	37,8432	-0,139
32	38,4216	38,4221	0,040

33	36,3468	36,35	0,259
34	38,3734	38,3687	-0,373
35	39,5514	39,5546	0,256
36	35,2278	35,2286	0,061
37	40,4097	40,4098	0,011
38	39,5402	39,5402	-0,003
39	38,5380	38,538	0,000
40	38,8320	38,8421	0,808
41	38,6683	38,6671	-0,096
42	37,0209	37,0197	-0,093
43	38,7838	38,7614	-1,789
44	40,0063	40,0052	-0,088
45	38,2906	38,2895	-0,088
46	40,7864	40,7854	-0,083
47	37,5910	37,5904	-0,048
48	39,8365	39,8334	-0,248
49	37,9679	37,9645	-0,272
50	40,9337	40,932	-0,136
51	37,9370	37,9357	-0,104

Tabella 7.3- Variazione di peso (dopo 37,3 giorni di TOW) dei campioni sottoposti a *dropping test*.

La variazione di peso, per la maggior parte dei campioni, risulta essere negativa, quindi l'azione prodotta dalla pioggia battente fa sì che la lisciviazione prevalga sulla crescita dei prodotti di corrosione.

Misure di colore e brillantezza

Sono state acquisite foto macroscopiche (Tab.7.4) dei campioni tal quali (0 giorni di TOW) e in seguito alla patinazione mediante azione della pioggia battente (37,3 giorni di TOW), in modo da ottenere un confronto visivo immediato del loro aspetto.

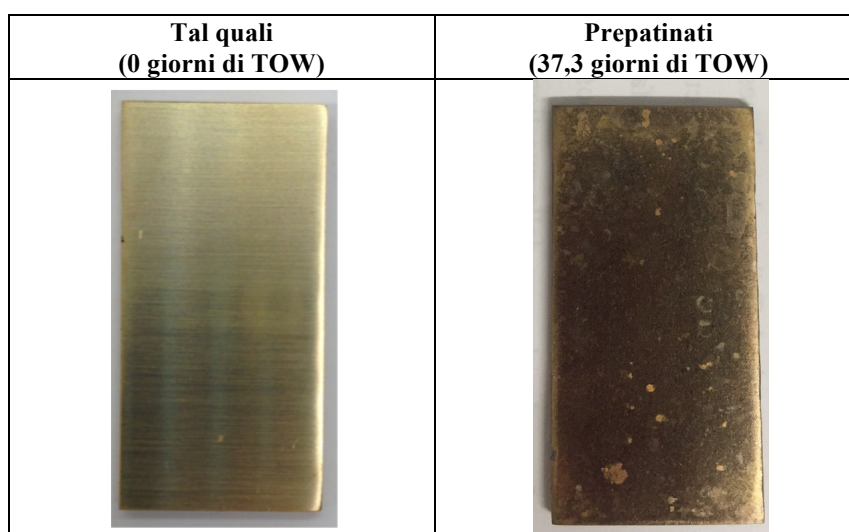


Tabella 7.4-Immagini macroscopiche dei campioni sottoposti a *dropping test* tal quali e prepatinati.

L'aspetto estetico dei campione trattati è un parametro fondamentale nella conservazione dei beni culturali: a questo fine sono state effettuate misure della variazione di colore e brillantezza con spettrofotometro in riflettanza (Gretag-Macbeth Color I5, D65-Solar, 10°) e glossmetro (BYK-Gardner Micro-TRI-gloss, 20°, 60° e 85°) sui campioni patinati confrontandoli con un campione di riferimento, ottenendo le variazioni riportati nella tabella 7.5.

Campione	ΔL	Δa	Δb	ΔE
D24	-26.96	0.18	-0.69	26.97
D25	-27.15	-0.18	-1.80	27.21
D26	-27.01	-0.07	-1.12	27.04
D27	-28.62	-0.24	-2.14	28.71
D28	-29.79	-0.52	-2.46	29.90

Tabella 7.5-Variazioni di colore e brillantezza di campioni prepatinati mediante *dropping test* per 37,3 giorni di TOW, rispetto ad uno standard.

I campioni patinati artificialmente simulando l'azione della pioggia battente presentano una variazione di colore (ΔE) molto rilevante, con una differenza rispetto allo standard tra 27 e 30 unità. In tabella 7.X è possibile osservare come questa differenza sia dovuta praticamente alla sola variazione di luminosità (ΔL), mentre i parametri riguardanti la differenza sull'asse cromatico rosso-verde (Δa) e giallo-blu (Δb) si discostino di poco da quelli del riferimento, con valori di differenza di non più di due unità.

Analisi di superficie SEM

La superficie dei campioni è stata caratterizzata mediante SEM/EDS prendendo in considerazione la media di almeno 3 aree osservate a 500 ingrandimenti, a tempo di esposizione crescente. In tabella 7.6 sono riportate le composizioni in peso percentuali medie degli elementi e in figura 7.6 le immagini SEM, nei diversi TOW di verifica.

Elementi	TOW, giorni				
	0	13,5	17,8	23,4	37,3
C	-	2,8±0,9	6,9±1,1	6,7±1,5	6,1±1,8
O	1,4±0,1	11,8±1,3	12,7±1,1	13,7±1,2	15,0±0,6
Na	-	0,5±0,3	-	-	-
Al	-	0,1±0,3	0,1±0,3	-	0,2±0,1
S	-	-	-	0,1±0,1	0,1±0,1
Cl	-	0,1±0,1	0,1±0,1	-	0,1±0,1
Cu	88,5±0,8	74,3±2	69,6±1,4	68,2±1,4	66,2±1,3
Zn	2,5±0,3	2,1±0,3	1,8±0,1	2,0±0,2	1,7±0,2
Sn	7,6±0,4	7,7±0,7	7,8±0,5	8,4±0,2	9,5±0,4
Pb	0,5±0,3	0,3±0,2	0,6±0,2	0,5±0,1	0,3±0,1
Si	-	0,4±0,3	-	0,6±0,1	0,8±0,1

Tabella 7.6-Composizione (% in peso, analisi EDS) media delle superfici esposte a *dropping test* a TOW crescente.

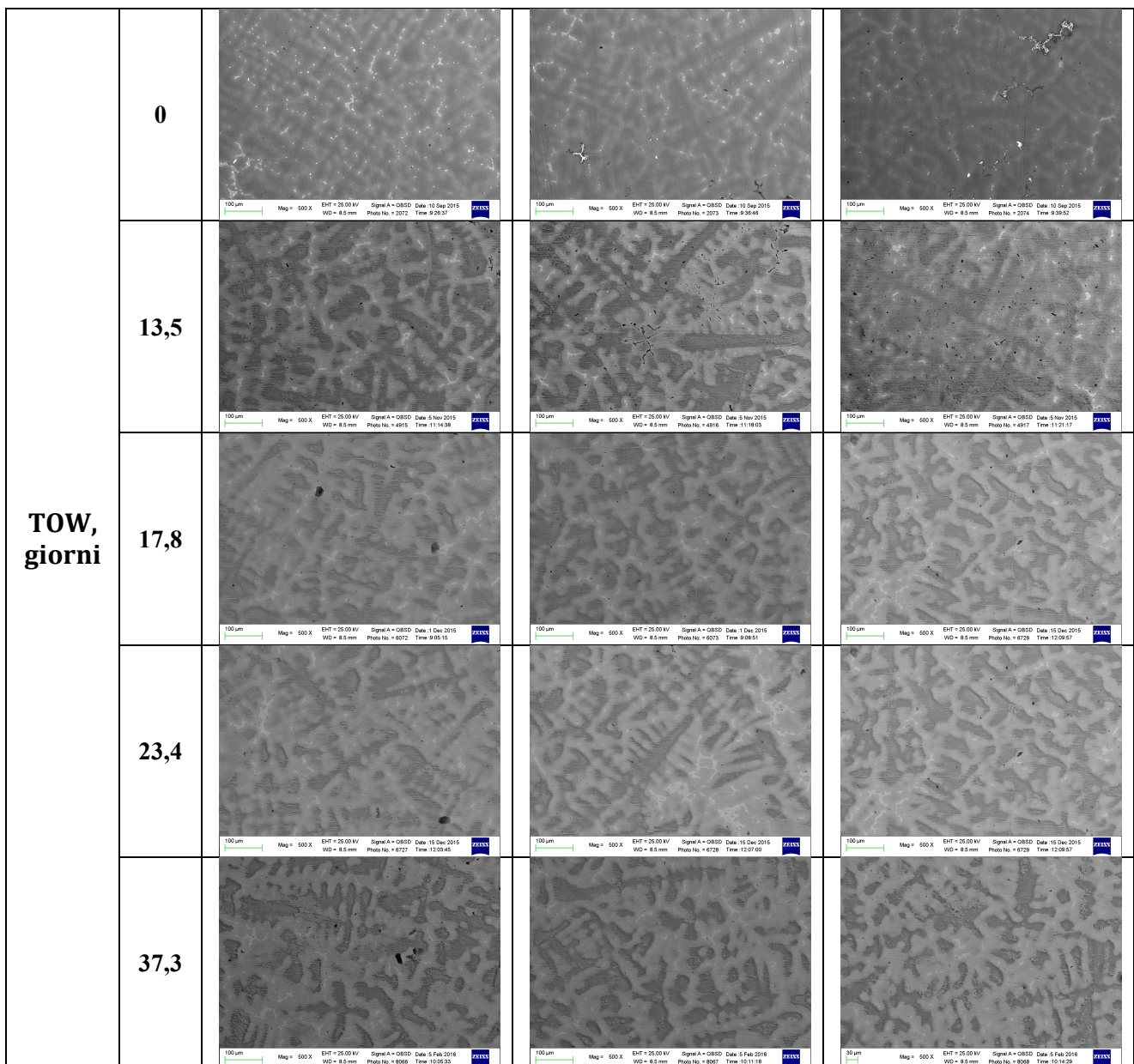


Figura 7.6-Immagine SEM della superficie del bronzo a TOW di esposizione crescente (*dropping test*).

Dalle immagini SEM riportate in figura 7.6 è possibile osservare come la corrosione segua la microstruttura della lega: le aree in rilievo sono le zone interdendritiche, ricche di prodotti di corrosione dello Stagno, insolubili nell'ambiente utilizzato, mentre le restanti aree sono ricche in Rame, che viene parzialmente dissolto dall'azione della pioggia.

Lo stesso risultato è stato ottenuto dagli studi di Chiavari *et al.* [65]: sottoponendo campioni di bronzo all'azione della pioggia battente (*dropping test*), le zone interdendritiche risultano in rilievo e composte da prodotti di corrosione dello Stagno, mentre le aree a centro dendrite, più ricche in Rame, risultano rientranti per effetto della prevalente dissoluzione del Rame. In Figura 7.7 è riportata un'immagine al microscopio digitale in 3D della patina, che mostra che il dislivello tra il

cuore della dendrite ricco in Rame e la zona a bordo dendrite ricca in Stagno, arriva a misurare circa 5,5 μm .

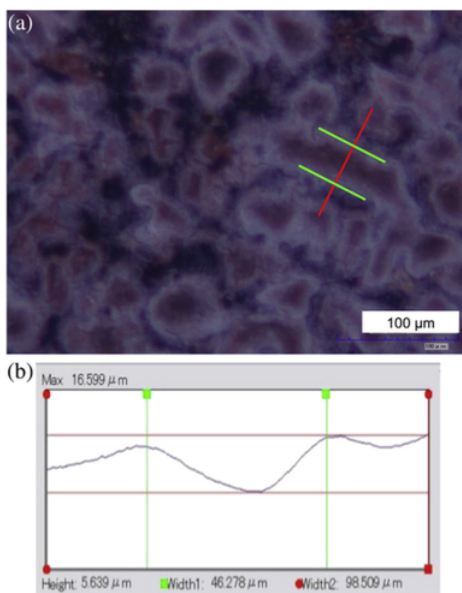


Figura 7.7-Immagine al microscopio digitale in 3D di un campione prepatinato mediante dropping test b) profilo della superficie lungo la linea rossa a) nell'immagine all'ottico [65].

Dai dati riportati in Tabella 7.4 sono stati ottenuti gli andamenti della concentrazione percentuale in peso di Stagno, Rame, Ossigeno, in funzione del TOW (Fig. 7.8) e del rapporto Stagno/Rame in funzione del TOW (Fig. 7.9).

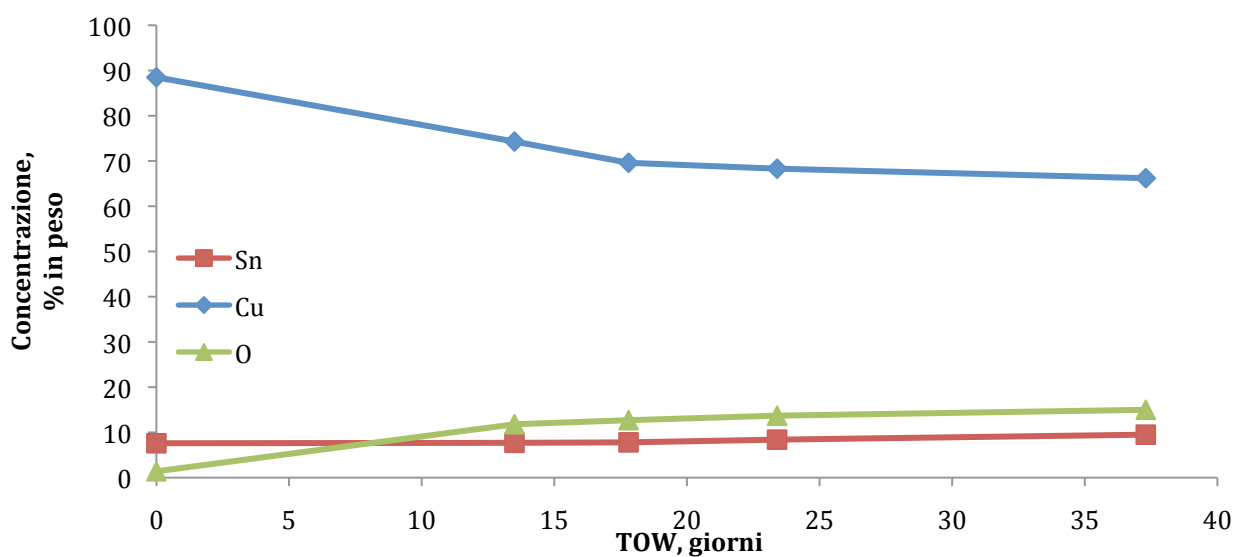


Figura 7.8-Andamento della concentrazione % in peso di Sn, Cu e O in funzione dei giorni di TOW.

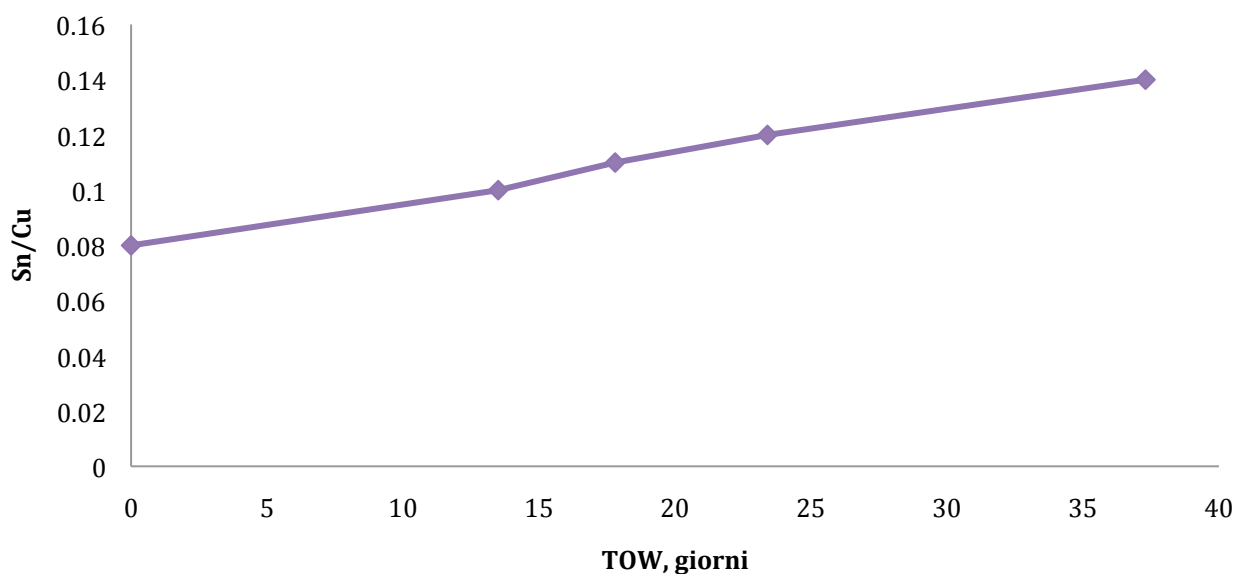


Figura 7.9-Andamento del rapporto Sn/Cu in funzione dei giorni di TOW.

Il grafico in figura 7.9, evidenzia un aumento del rapporto Stagno/Rame nel tempo, dovuto al fenomeno della decuprificazione, come mostrato anche dal calo della percentuale in peso di Rame nel tempo, osservabile nel grafico in figura 7.8.

L'azione della pioggia acida battente sottopone infatti i campioni al fenomeno di lisciviazione (*runoff*), sia di tipo chimico che meccanico: questo fenomeno si manifesta con un calo della concentrazione di Rame, Zinco e Piombo (Tab.7.4, Fig.7.8) dovuta alla dissoluzione dei cationi metallici nell'ambiente (parziale solubilità dei relativi prodotti di corrosione nell'ambiente utilizzato). Come conseguenza della dissoluzione del Rame, si ottiene un aumento percentuale relativo del contenuto di Stagno (Tab.7.4, Fig. 7.8), i cui prodotti di corrosione risultano insolubili nella pioggia acida artificiale. I prodotti insolubili a base di Stagno, solitamente formati all'interfaccia col metallo, emergono per effetto della lisciviazione degli altri metalli in lega.

L'aumento degli elementi come l'Ossigeno e meno marcatamente il Cloro, osservabili in Tabella 7.4 e in Figura 7.8, è attribuibile all'effetto degli agenti aggressivi contenuti nella pioggia artificiale.

Spettroscopia μ -Raman

Al termine della fase di prepatinazione, durata 37,3 giorni di TOW, è stata effettuata una caratterizzazione dei prodotti di patinazione con spettroscopia micro Raman (Fig. 7.10), per individuarne la composizione di fase.

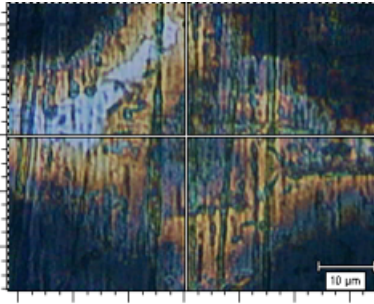
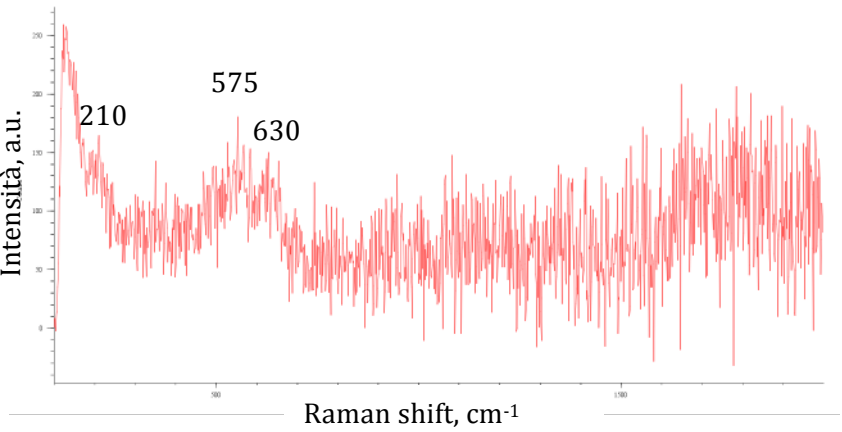
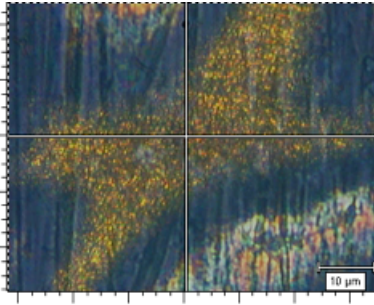
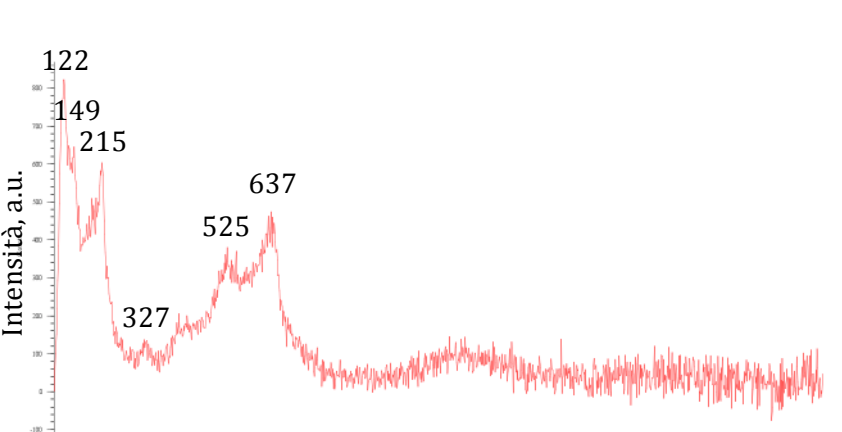
N°	Immagine	Spettro
1		 <p data-bbox="619 734 1241 813">Ossidrossido di Stagno SnOxHy (banda larga a 575 cm^{-1}) Cuprite Cu_2O ($210, 630 \text{ cm}^{-1}$)</p>
2		 <p data-bbox="619 1361 1161 1395">Cuprite Cu_2O ($122, 149, 215, 327, 525, 637 \text{ cm}^{-1}$)</p>

Figura 7.10-Spettri Raman dei campioni dopo 37,3 giorni di TOW di esposizione.

Nello spettro 1 in figura 7.10 si osserva la presenza dell'ossidrossido di Stagno SnOxHy , banda larga a 575 cm^{-1} [66], nelle zone interdendritiche. Questo prodotto di corrosione, insolubile nell'ambiente acido, giustifica l'aumento percentuale della quantità di Stagno osservata nelle analisi SEM-EDS. Nello stesso spettro sono visibili bande attribuibili a tracce di Cuprite Cu_2O ($210, 630 \text{ cm}^{-1}$).

Dallo spettro 2 in figura 7.10 è stata rilevata la presenza del principale prodotto di corrosione, la Cuprite Cu_2O ($122, 149, 215, 327, 525, 637 \text{ cm}^{-1}$), presente al centro delle dendriti.

Negli spettri è stata osservata inoltre la presenza del metallo nudo fenomeno dovuto all'elevato contributo della lisciviazione in questo tipo di prova, confermando il dato di perdita di peso.

7.1.3 Metodo di patinazione *Wet & Dry*

I campioni di bronzo quaternario sono stati patinati artificialmente con il metodo simulante l'azione della pioggia stagnante, *wet&dry test*.

Durante il periodo di patinazione sono state effettuate una serie di verifiche dell'evoluzione della patina sulla superficie dei campioni a tempo di esposizione crescente (dopo 41; 58; 67; 87 giorni di TOW (Time of Wetness)).

Variazione di peso

Per valutare il comportamento dei campioni sottoposti a prepatinazione artificiale nelle condizioni attuate, è stata determinata la variazione di massa dei campioni prima (0 giorni di TOW) e dopo la patinazione (87 giorni di TOW), in questo specifico caso, dovuta all'azione della pioggia stagnante (Tab.7.7).

Campione	Superficie (cm²)	Peso iniziale (0 giorni di TOW)	Peso finale (87 giorni di TOW)	$\Delta m/A$ (mg/cm²)
Z1	55,95±0,34	76,4092±0,0001	76,3859±0,0001	-0,416
Z2	54,19±0,65	73,3587±0,0001	73,335±0,0001	-0,437
Z3	56,23±0,66	81,3374±0,0001	81,3108±0,0001	-0,473
Z4	55,32±0,62	72,4746±0,0001	72,4517±0,0001	-0,414
Z5	55,26±0,22	75,4304±0,0001	75,385±0,0001	-0,822
Z6	54,74±0,09	70,2883±0,0001	70,2635±0,0001	-0,453

Tabella 7.7- Variazione di peso (dopo 87 giorni di TOW) dei campioni sottoposti a *wet&dry test*.

La massa dei campioni risulta essere diminuita di alcuni decimi di milligrammo per effetto dell'esposizione all'ambiente aggressivo, con valori in genere confrontabili (con la sola eccezione del campione Z5): la dissoluzione del bronzo ha prevalso sulla crescita dei prodotti di corrosione.

Misure di colore e brillantezza

Sono state acquisite foto macroscopiche (Tab.7.8) dei campioni tal quali e in seguito alla patinazione mediante azione della pioggia stagnante (87 giorni di TOW), in modo da ottenere un confronto visivo immediato del loro aspetto.

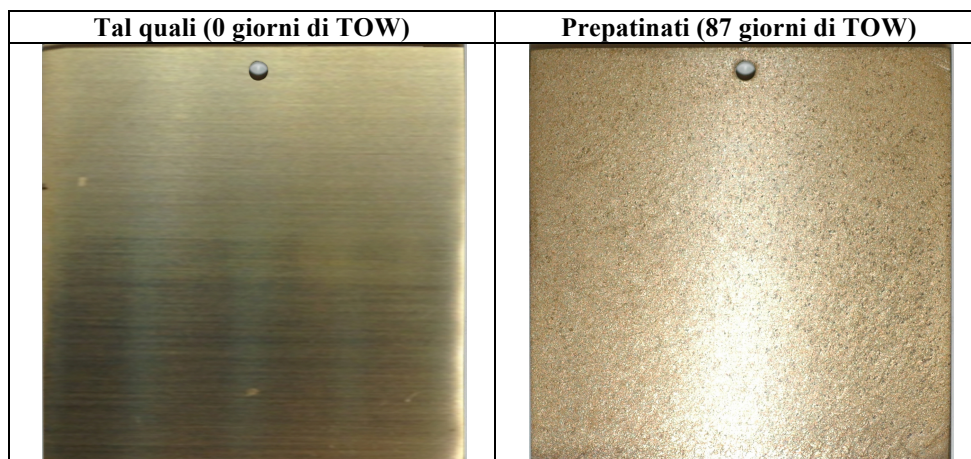


Tabella 7.8 -Immagini macroscopiche dei campioni sottoposti a *wet&dry test* tal quali e prepatinati.

L'aspetto estetico dei campione trattati è un parametro fondamentale nella conservazione dei beni culturali: a questo fine sono state effettuate misure della variazione di colore e brillantezza con spettrofotometro in riflettanza (Gretag-Macbeth Color I5, D65-Solar, 10°) e glossmetro (BYK-Gardner Micro-TRI-gloss, 20°, 60° e 85°) sui campioni patinati confrontandoli con un campione di riferimento, ottenendo le variazioni riportate nella tabella 7.9.

Campione	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Z2	-13.49	2.46	7.35	15.55
Z3	-10.94	2.95	8.69	14.28
Z4	-8.42	2.87	9.18	12.78
Z5	-9.46	2.89	8.78	13.22
Z6	-12.12	3.13	10.09	16.08

Tabella 7.9-Variazioni di colore e brillantezza di campioni prepatinati mediante *wet&dry test* per 87 giorni di TOW, rispetto ad uno standard.

I campioni patinati mediante l'azione della pioggia stagnante hanno subito una variazione di colore (ΔE) significativa, con valori compresi tra 12 e 16 unità (valori inferiori a quelli ottenuti per i campioni sottoposti all'azione della pioggia battente riportati in tabella 7.5 del paragrafo 7.1.2), oltre ad un viraggio verso toni più scuri, rappresentato dai valori negativi ottenuti per il parametro relativo alla differenze di luminosità (ΔL). Inoltre, rispetto al riferimento, i campioni risultano più rossi (Δa), ma soprattutto più gialli (Δb), con valori compresi tra 7 e 10 unità.

Analisi di superficie SEM

La superficie dei campioni è stata caratterizzata mediante SEM/EDS prendendo in considerazione la media di almeno 3 aree osservate a 500 ingrandimenti, a tempo di esposizione crescente. In tabella 7.10 sono riportate le composizioni in peso percentuali medie degli elementi e in figura 7.11 le immagini SEM, nei diversi TOW di verifica.

Elementi	TOW, giorni				
	0	41	58	67	87
C	-	7,8±0,8	9,0±1,1	9,3±0,5	8,5±0,7
O	1,4±0,1	10,2±1,4	11,5±0,6	13,2±1,5	16,5±1,2
Na	-	0,7±0,3	-	-	-
Al	-	0,4±0,1	0,5±0,1	0,5±0,1	0,4±0,1
S	-	0,2±0,1	0,3±0,1	0,3±0,1	0,2±0,1
Cl	-	0,1±0,1	0,1±0,1	0,1±0,1	0,2±0,1
Cu	88,5±0,8	70,8±2,1	69,0±1,2	67,0±2,1	63,4±1,5
Zn	2,5±0,3	1,9±0,3	1,7±0,2	1,6±0,3	1,4±0,3
Sn	7,6±0,4	7,4±0,5	7,5±0,3	7,7±0,3	8,4±0,5
Pb	0,5±0,3	0,6±0,2	0,6±0,3	0,6±0,2	1,0±0,3

Tabella 7.10- Composizioni medie (% in peso) dei campioni analizzati ai diversi TOW di verifica (*wet&dry test*).

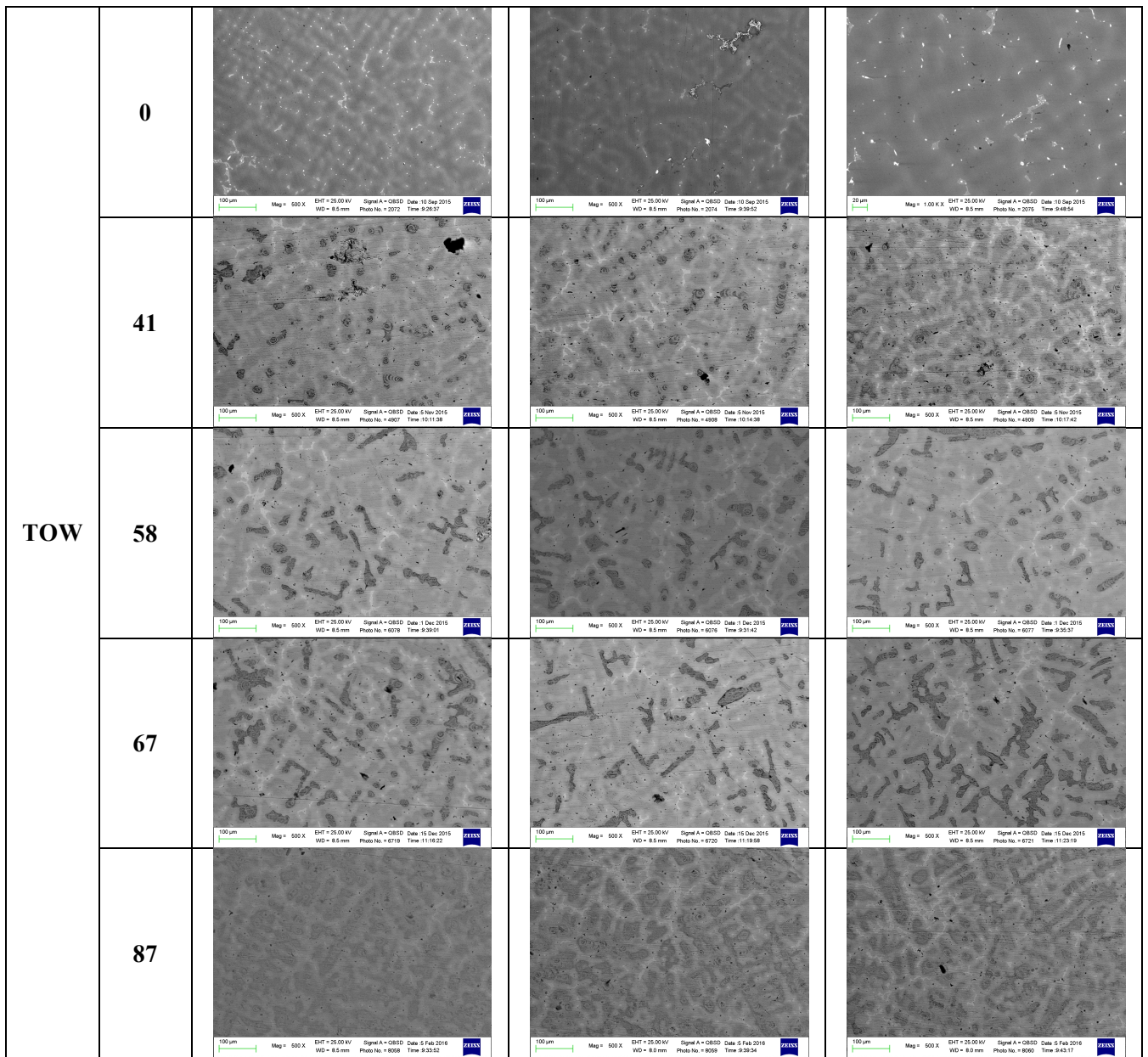


Figura 7.11- Immagini SEM del campione Z1 nei diversi TOW di esposizione (*wet&dry test*).

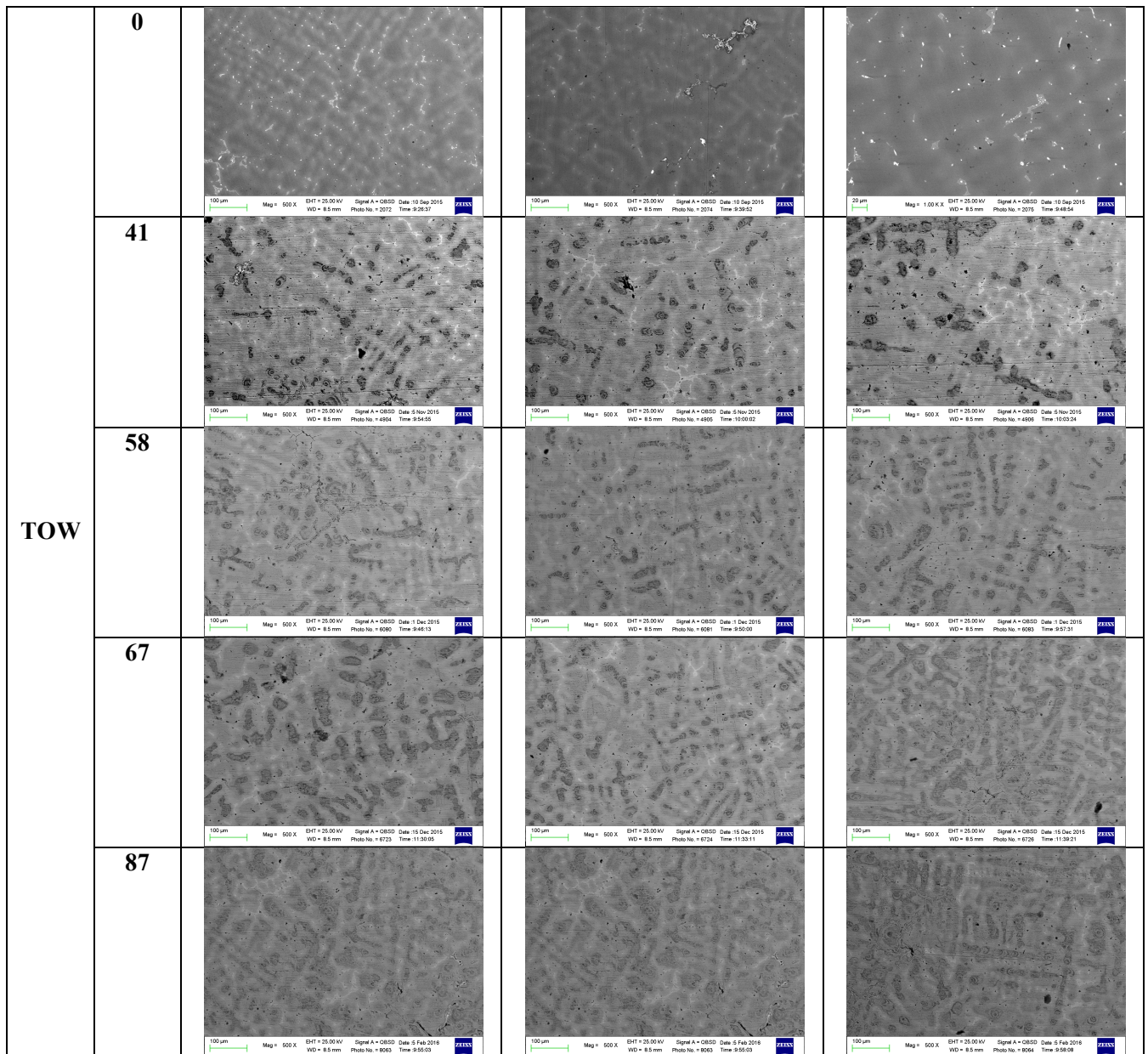


Figura 7.12- Immagini SEM del campione Z5 nei diversi TOW di esposizione (*wet&dry test*).

Dalle immagini SEM (Fig.7.11 e 7.12) è possibile osservare come la corrosione segua il profilo della microstruttura in maniera meno marcata rispetto ai campioni sottoposti all'azione della pioggia battente. Infatti la pioggia stagnante non presenta il fenomeno di lisciviazione meccanica, favorendo un maggiore accumulo dei prodotti di corrosione.

Dai dati riportati in Tabella 7.6 sono stati ottenuti gli andamenti della concentrazione percentuale in peso di Stagno, Rame, Ossigeno, Zolfo e Cloro (Fig. 7.13) e del rapporto Stagno/Rame (Fig. 7.14), in funzione del TOW.

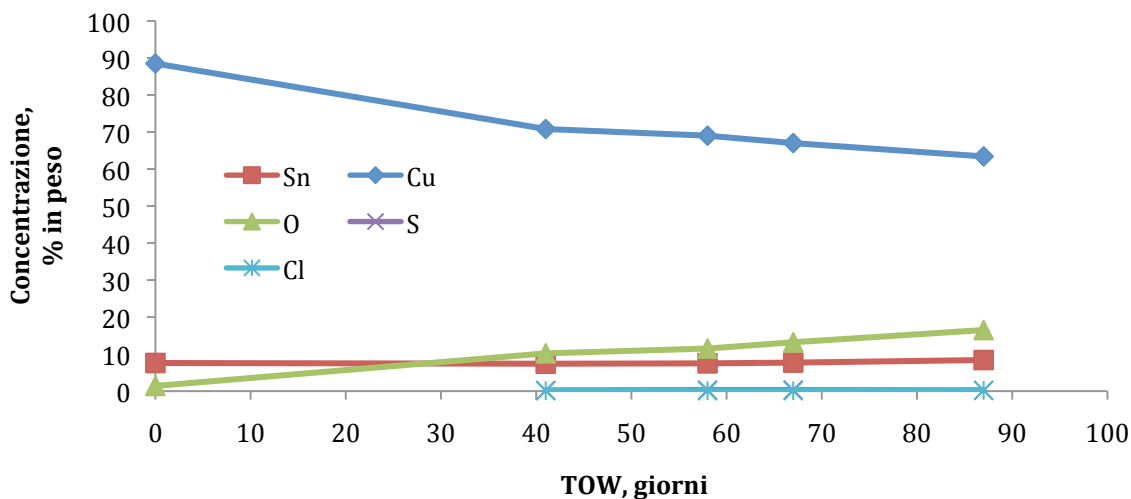


Figura 7.13-Andamento della concentrazione % in peso di Sn, Cu, O, Cl e S in funzione dei giorni di TOW.

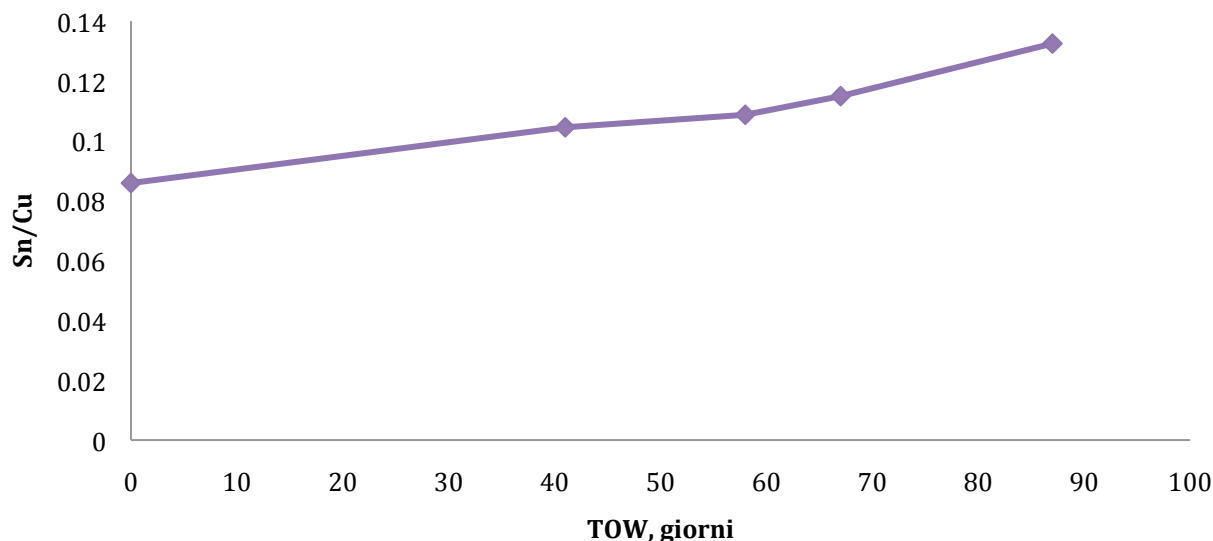


Figura 7.14-Andamento del rapporto Sn/Cu in funzione dei giorni di TOW.

Si osserva un calo della percentuale di Rame, con conseguente arricchimento in Stagno meno marcato di quello ottenuto per i campioni sottoposti a pioggia battente. Il calo apparente del contenuto di questi elementi è da attribuire alla progressiva incorporazione di altri, dovuti all'ambiente aggressivo in cui i campioni vengono immersi, come l'Ossigeno, la cui quantità tende ad aumentare (Fig.7.13). Il contenuto di Zinco cala rispetto a quello della iniziale, poiché i prodotti di corrosione sono solubili nell'ambiente acido utilizzato per le prove (Fig.7.13).

La concentrazione di Stagno presenta una tendenza all'aumento, attribuibile alla formazione di prodotti di corrosione insolubili nell'ambiente (Tab.7.13 e 7.14) [65].

Spettroscopia μ -Raman

Al termine della fase di prepatinazione, della durata di 87 giorni di TOW, è stata effettuata una caratterizzazione dei prodotti di patinazione con spettroscopia micro Raman (Fig.7.15), per individuarne la natura.

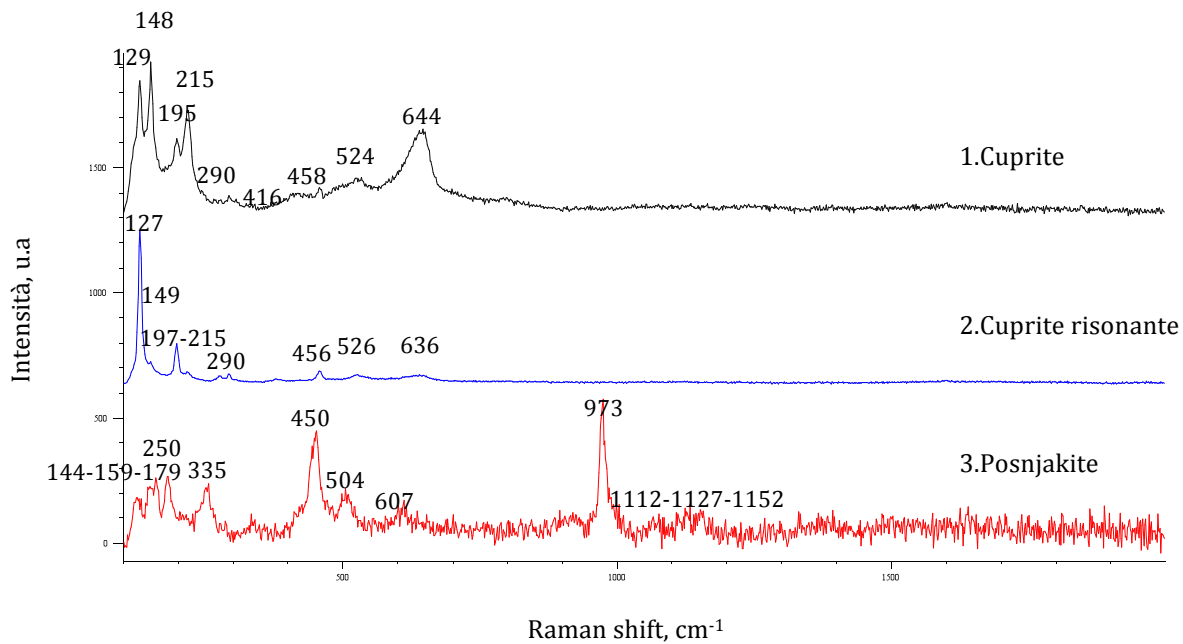


Figura 7.15-Spettro Raman dei campioni dopo 87 giorni di TOW.

Sui campioni è stata osservata la presenza di Cuprite (Cu_2O) e Cuprite risonante (Cuprite nella quale una faccia specifica del cristallo dà luogo un'interazione particolarmente favorevole con la radiazione impiegata), visibile in figura 7.15 spettro 1 e 2.

Dallo spettro 3 in figura 7.15 è stata individuata la presenza di Posnjakite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, precursore di Brocantite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ e Antlerite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_4$, tipici solfati basici presenti nelle patine da esposizione atmosferica del bronzo (v. capitolo 3).

Non sono stati individuati prodotti di corrosione dello Stagno, come l'ossidrossido (individuati invece nell'analisi Raman dei campioni sottoposti all'azione di pioggia battente), necessari per giustificare l'aumento del contenuto percentuale dell'elemento individuato dalle analisi SEM-EDS. Questa apparente contraddizione è giustificata dalla localizzazione dei prodotti di corrosione a base di Stagno nello strato più interno della patina, al confine col metallo, quindi non immediatamente accessibili all'analisi Raman di superficie, come confermato dagli studi stratigrafici delle patine discussi in Chiavari *et al.* [10].

Confronto tra patina artificiale e patina reale

Le patine artificiali prodotte mediante invecchiamento accelerato con *dropping* e *wet&dry* test possono essere confrontate con analisi precedenti effettuate su patine naturali, per valutare la capacità dell'invecchiamento artificiale di riprodurre le caratteristiche principali delle patine naturali. In particolare, per questo confronto si fa riferimento alle analisi sulle patine naturali del monumento a Bottego, pubblicate in [66] e riassunte in Tab. 7.11. Il monumento a Vittorio Bottego, esploratore e ufficiale italiano (1860 - 1897) reso famoso per le sue esplorazioni nel Corno d'Africa, è situato in Piazzale Dalla Chiesa a Parma (Italia). L'opera risale al 1907 ed è costituita da tre statue bronzee: l'Esploratore e due nativi africani, Omo e Giuba, che rappresentano i fiumi che lui stesso esplorò durante la spedizione in Africa (Fig.7.16).



Figura 7.16-Il monumento a Bottego a Parma (Italia): le statue dell'Esploratore e dei Fiumi Omo e Giuba [67].

Nome Composto	Area protetta	Area esposta
Brocantite	++	+
Antlerite		+/-
Langite		+
Posnjakite	++	+
Calcantite		+
Cuprite		+
Cassiterite		+
Atacamite		+/-
Calcite	+	
Silicati	+	

+/- (tracce) ; +(facilmente rilevabile) ; ++ (abbondante)

Tabella 7.11- Identificazione dei prodotti di corrosione in aree protette ed esposte del'Omo del Monumento a Bottego (Parma, Italia) tramite micro-Raman e spettroscopia ATR-IR [67].

La composizione riportata in tabella 7.11 è in accordo con i risultati ottenuti dagli spettri Raman dei capitoli precedenti.

Nelle aree protette del monumento, sottoposte all'azione della pioggia stagnante (confrontabili con le patine artificiali ottenute con il *wet&dry test*), è stata individuata la presenza, in maniera preponderante della posnjakite e della brocantite (suo derivato), identificata anche nei campioni prepatinati artificialmente (Spettro 3, Fig.7.15). Sempre nelle zone protette è stata identificata una prevalenza di prodotti di corrosione a base di Rame e Ossigeno e un arricchimento nei prodotti di corrosione derivanti dall'ambiente di esposizione, sia per la patina reale che per la patina artificiale. Nelle aree esposte del monumeto, sottoposte all'azione della pioggia battente (confrontabili con le patine artificiali ottenute con il *dropping test*), è stata individuata la presenza di Cuprite, insieme ad altri prodotti di corrosione non individuati dagli spettri Raman sulle patine artificiali (Tab.7.10). Sempre nelle zone esposte è stata identificata una prevalenza di prodotti di corrosione a base di Stagno, sia per la patina reale che per la patina artificiale.

Le piccole differenze rilevate tra le composizioni delle due patine artificiali sono attribuibili anche ai diversi tempi di esposizione alla pioggia acida (considerando che 10 giorni di TOW durante *dropping test* corrispondono a 15 anni di esposizione naturale [9]). Tuttavia, le caratteristiche principali delle due principali tipologie di patine artificiali sono confrontabili a quelle delle patine naturali corrispondenti, indicando che l'invecchiamento artificiale ha permesso di riprodurre efficacemente le patine naturali di monumenti in bronzo esposti all'aperto.

7.2 Pulitura di patina naturale di un rubinetto seicentesco mediante sabbiatura criogenica (*dry-ice blasting*)

Un rubinetto in bronzo quaternario da fonderia artistica proveniente da una fontana seicentesca è stato caratterizzato sia in superficie che in sezione trasversale per valutare se la sabbiatura criogenica a ghiaccio secco (CO₂) permette di rimuovere selettivamente i soli depositi calcarei senza asportare la frazione stabile della patina naturale.

7.2.1 Caratterizzazione patina naturale prepulitura mediante sabbiatura criogenica

I campioni prelevati dal rubinetto del XVII secolo (uno inglobato e uno non inglobato, come mostrato in figura 6.6 del capitolo 6.2), sono stati caratterizzati prima della pulitura mediante sabbiatura criogenica con varie tecniche di indagine i cui risultati sono riportati in seguito.

La composizione della lega è stata determinata mediante microanalisi SEM-EDS a cuore del campione inglobato, come media di due aree a 500 ingrandimenti (Tab.7.12).

Elementi % in peso					
C	Fe	Cu	Zn	Sn	Pb
2,7	0,6	79,8	9,1	6,4	1,8

Tabella 7.12-Composizione della lega rubinetto XVII sec. determinata mediante analisi SEM-EDS.

La composizione ottenuta dalla microanalisi SEM-EDS riportata in tabella 7.8, risulta essere quella di un bronzo quaternario, tipicamente utilizzato per manufatti artistici.

Microscopio ottico

Il campione inglobato è stato osservato al microscopio ottico.

La figura 7.17 rappresenta una vista generale del campione non attaccato chimicamente, in sezione trasversale.

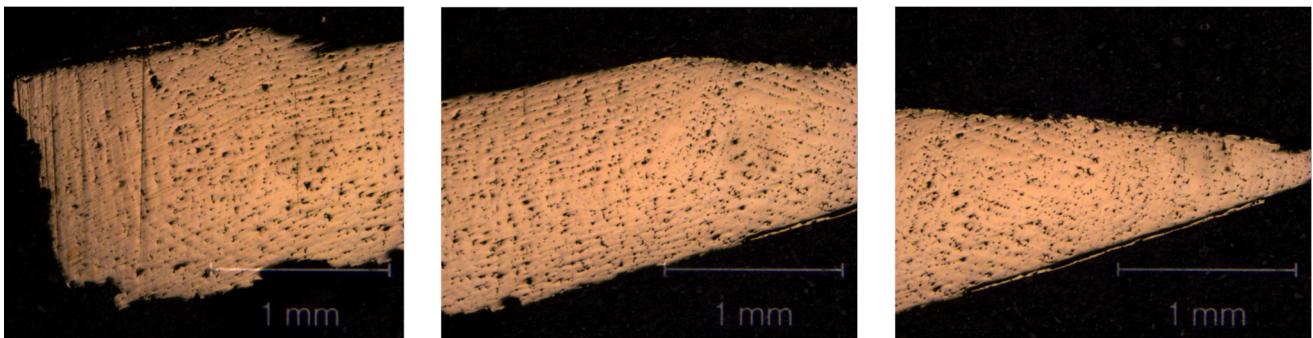


Figura 7.17.- Sezione trasversale al microscopio ottico del campione inglobato (rubinetto pre-pulitura).

Dalle immagini ottenute analizzando il campione al microscopio ottico a maggiori ingrandimenti, riportate in figura 7.18, è possibile osservare la tipica microstruttura dendritica bifasica, composta dalla soluzione solida α e dall'eutettoide $\alpha+\delta$. Risultano visibili le segregazioni di Piombo in globuli (di colore scuro) confinati negli spazi interdendritici, la matrice ricca in Rame (di colore rosato) e l'eutettoide $\alpha+\delta$ (zone grigio-azzurre). Questo tipo di microstruttura è tipico delle leghe quaternarie in bronzo per fonderia artistica ed è del tutto confrontabile a quella del bronzo usato nelle prove di patinazione mediante invecchiamento artificiale (par. 7.1).

Si osserva inoltre la patina di prodotti di corrosione (strato scuro sulla superficie) e come questi siano penetrati all'interfaccia con la matrice metallica, seguendo la struttura dendritica.

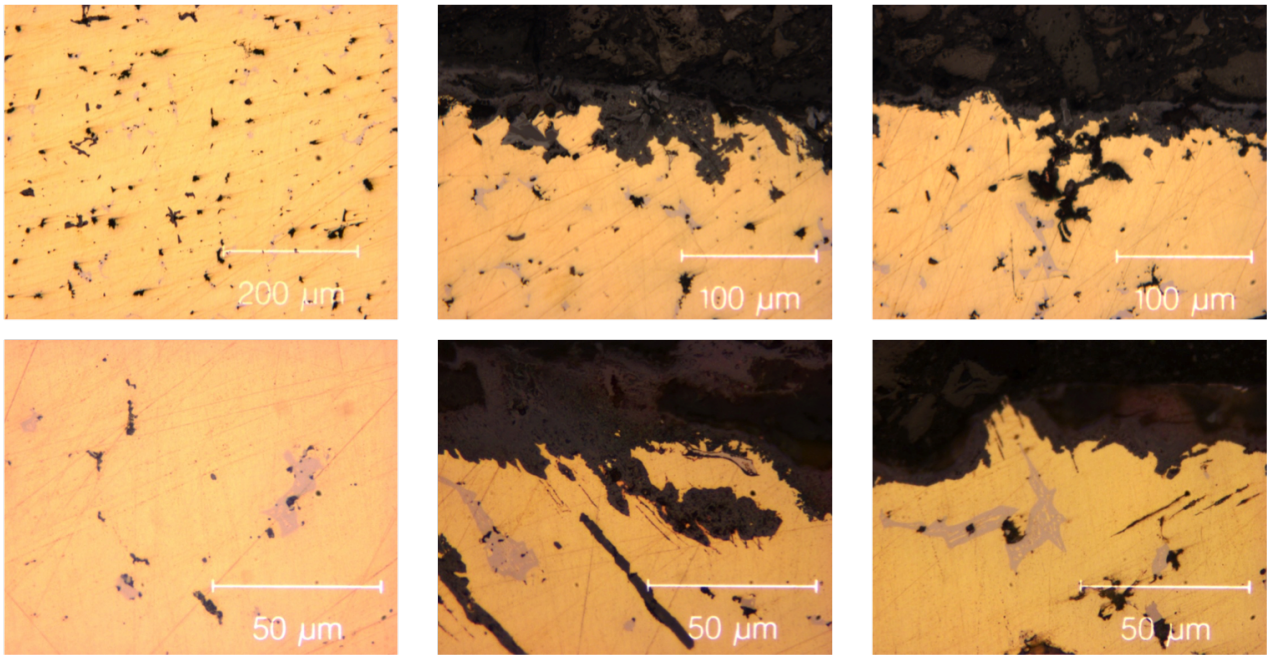


Figura 7.18.-Immagini al microscopio ottico del campione inglobato (rubinetto pre-pulitura).

Microscopio multifocale

Il rubinetto appartenente alla fontana del XVII secolo e il campione non inglobato sono stati osservati al microscopio multifocale per determinare in maniera più dettagliata la morfologia della patina.

La zona del campione interessata dall'osservazione è visibile in figura 7.19.



Figura 7.19- Zona del rubinetto interessata dall'osservazione al microscopio multifocale.

La figura 7.20 riporta le immagini ottenute sui due campioni, in cui si osserva per entrambi uno strato rossastro di Cuprite a contatto con il metallo e al di sopra di questa la patina verde e porosa.

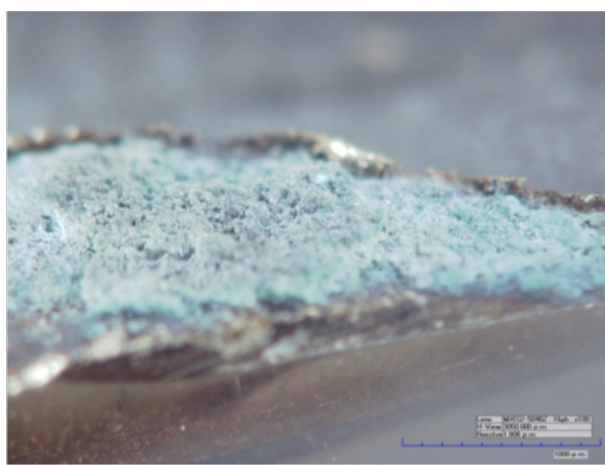
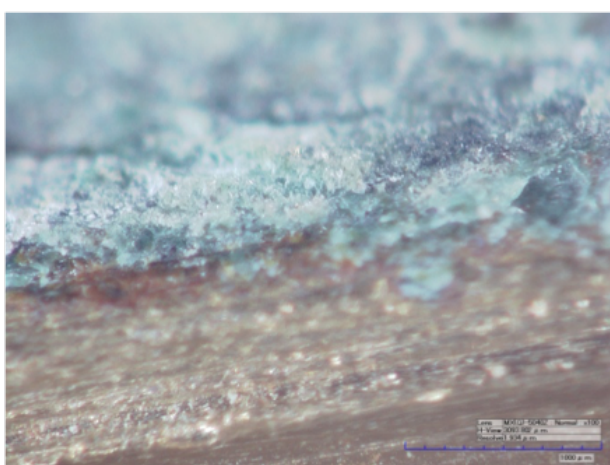
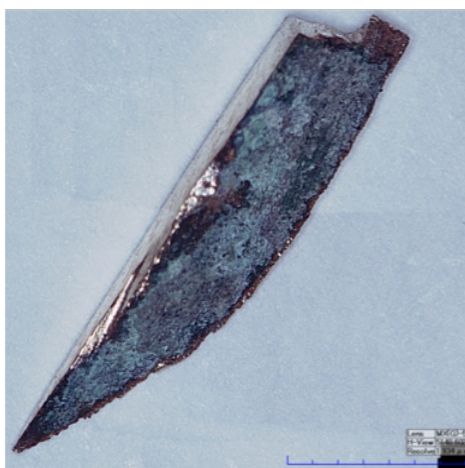


Figura 7.20- Immagini al microscopio multifocale del campione non inglobato.

Analisi di superficie SEM

Il campione non inglobato è stato osservato al microscopio elettronico a scansione (SEM) in modo da poter analizzare la superficie patinata del campione.

È stata condotta una microanalisi SEM-EDS sulle tre aree riportate in figura 7.21, ottenendo una composizione media percentuale in peso riportata in tabella 7.13.

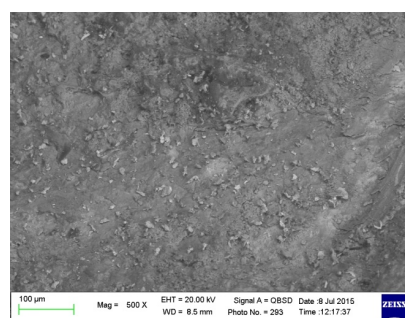
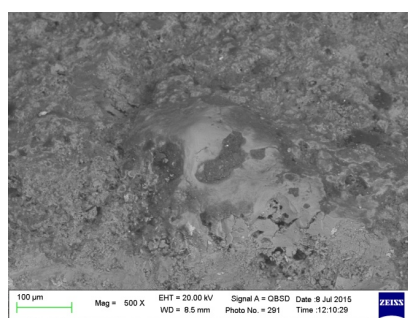
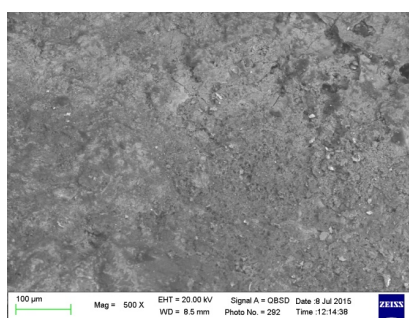


Figura 7.21-Immagini SEM del campione non inglobato (superficie patinata).

Elementi	C	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Cu	Zn	Sn	Pb
% in peso	23,8	30,6	0,5	1,3	6,1	0,2	1,0	7,4	0,4	1,5	0,4	37,4	1,7	1,2	2,1
Dev.St.	0,1	0,1	0,2	0,7	1,3	0,1	0,2	2,8	0,1	0,2	0,1	14,8	1,7	0,8	0,3

Tabella 7.13-Composizione media (% in peso, analisi EDS) della superficie corrosa del rubinetto.

Dalle analisi SEM-EDS (Tab.7.13) è possibile constatare la differente composizione della patina rispetto alla composizione di lega (Tab.7.12). In particolare, la quantità di Rame e Zinco è calata rispetto al contenuto in lega, per effetto della dissoluzione di questi elementi nell'ambiente e della formazione di prodotti di corrosione. Sono presenti infatti anche elementi riconducibili all'azione aggressiva dell'ambiente, come Carbonio, Ossigeno, Cloro, Fosforo ed elementi relativi a tipici contaminanti atmosferici (Silicio, Calcio, Magnesio, Alluminio).

Il campione è stato osservato in sezione trasversale (Fig. 7.22), confermando le osservazioni precedenti effettuate mediante microscopio ottico: anche in questo caso è possibile osservare come la crescita dei prodotti di corrosione abbia seguito la morfologia dendritica.

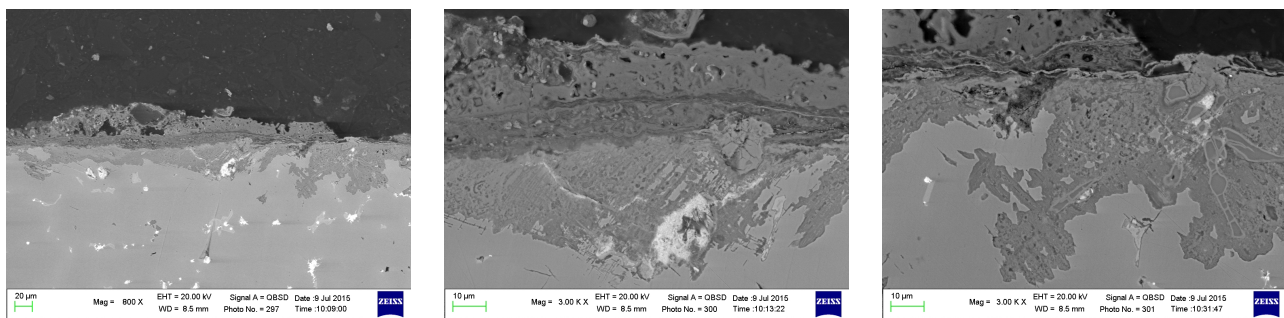


Figura 7.22- Sezione trasversale del campione inglobato (rubinetto pre-pulitura).

Sono state effettuate delle microanalisi SEM-EDS su alcune aree specifiche del campione (Fig.7.23), la cui composizione percentuale è riportata in tabella 7.14.

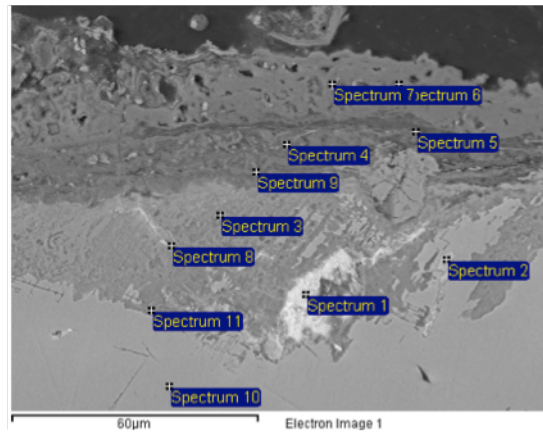


Figura 7.23-Immagini dell'area interessata dalle microanalisi SEM-EDS (sezione trasversale del rubinetto pre-pulitura).

Spettro	Elementi % in peso														
	C	O	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb
1	7,0	7,3	-	0,3	-	-	15,6	-	-	-	-	11,9	0,9	-	56,8
2	2,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	71,2	5,7	19,9	-
3	2,2	18,6	-	-	-	-	1,3	-	-	0,7	-	63,5	5,4	7,0	1,4
4	-	5,8	-	-	0,9	1,1	12,8	-	1,2	0,7	-	73,7	3,9	-	-
5	-	23,6	4,1	1,1	12,2	3,7	3,9	0,6	-	0,9	-	39,8	5,3	-	-
6	-	14,7	0,6	-	1,5	0,6	17,8	-	-	-	-	62,0	2,7	-	-
7	3,9	20,4	-	-	0,8	-	8,8	-	-	-	-	66,1	-	-	-
8	3,9	22,1	-	-	-	-	5,2	-	-	0,5	-	37,2	4,9	6,5	19,8
9	-	18,1	0,7	-	1,3	0,9	13,6	-	0,8	-	-	55,0	8,7	0,9	-
10	2,9	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7	-	82,3	9,6	4,5	-
11	2,4	26,8	-	-	-	-	2,6	-	-	0,4	-	32,7	12,3	16,9	5,9

Tabella 7.14- Composizione (% in peso, analisi EDS) delle zone in Fig. 7.23.

Dalle micro analisi SEM-EDS in sezione è possibile identificare alcune zone del campione.

La matrice, con un contenuto medio in peso di Rame del 82,3% (spettro 10).

La patina costituita da vari strati e prodotti di corrosione: la parte più esterna costituita prevalentemente da Ossigeno e Cloro (spettro 7 e 6). Lo strato successivo costituito

prevalentemente da Zolfo, Ossigeno, Silicio, Alluminio e Magnesio (spettro 5 e 4), tutti elementi attribuibili alle deposizioni atmosferiche.

Nello strato più interno sono invece presenti prodotti di corrosione dello Stagno (Spettro 11) e prodotti di corrosione del Piombo (spettro 1), visibile in forma di globulo in maniera distinta in figura 7.23 (zona chiara). L'eutettoide $\alpha+\delta$ è stato osservato nello spettro 2.

È stata effettuata una successiva micro analisi SEM-EDS ad un ingrandimento maggiore (Fig. 7.24 e Tab.7.15), che ha confermato le ipotesi effettuate nella precedente analisi: lo strato esterno presenta contaminazione di elementi come Cloro, Ossigeno, Calcio, Zolfo, Alluminio, Carbonio e Magnesio (spettro 1, 2 e 3). Lo strato più interno presenta prodotti di corrosione dello Stagno (spettro 4) e nuovamente elementi ambientali come il Carbonio.

Lo spettro 5 è attribuibile ad un solfuro di Zinco (tipica inclusione non metallica presente nella matrice del bronzo, non modificata dalla corrosione), presente anche negli spettro 8 insieme a prodotti di corrosione del Rame.

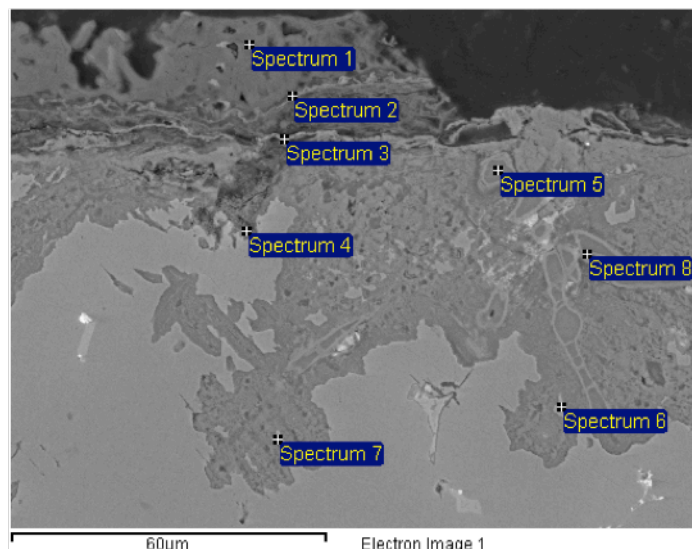


Figura 7.24-Immagini area interessata dalle microanalisi SEM-EDS (sezione trasversale del rubinetto pre-pulitura).

Spettro	Elementi % in peso												
	C	O	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Fe	Cu	Zn	Sn	Pb
1	-	15.2	0.5	-	1.0	0.5	18.0	0.4	-	59.2	3.8	-	1.3
2	5.2	18.5	1.1	0.4	4.3	1.1	6.2	0.9	0.5	56.6	3.5	-	1.6
3	16.4	19.6	-	-	0.8	0.3	2.3	0.3	0.7	57.7	1.1	0.3	0.5
4	6.0	15.3	-	-	-	-	0.8	-	0.6	57.3	9.6	9.6	0.9
5	5.8	-	-	-	-	31.7	-	-	1.2	3.4	57.8	-	0.3
6	3.3	1.8	-	-	-	-	-	-	0.7	79.2	9.6	5.4	-
7	3.4	2.5	-	-	-	-	-	-	0.5	79.6	9.8	4.1	0.5
8	-	7.1	-	-	-	17.7	0.7	-	0.9	54.1	17.6	0.2	1.7

Tabella 7.15-Composizione (% in peso, analisi EDS) delle zone indicate in Fig. 7.24.

Spettroscopia μ -Raman

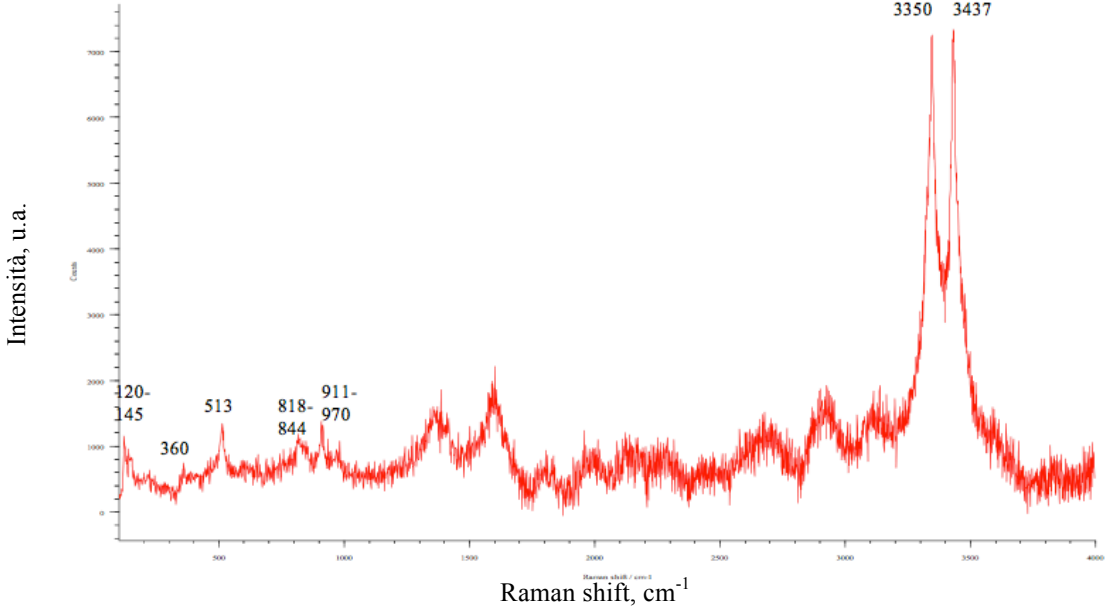
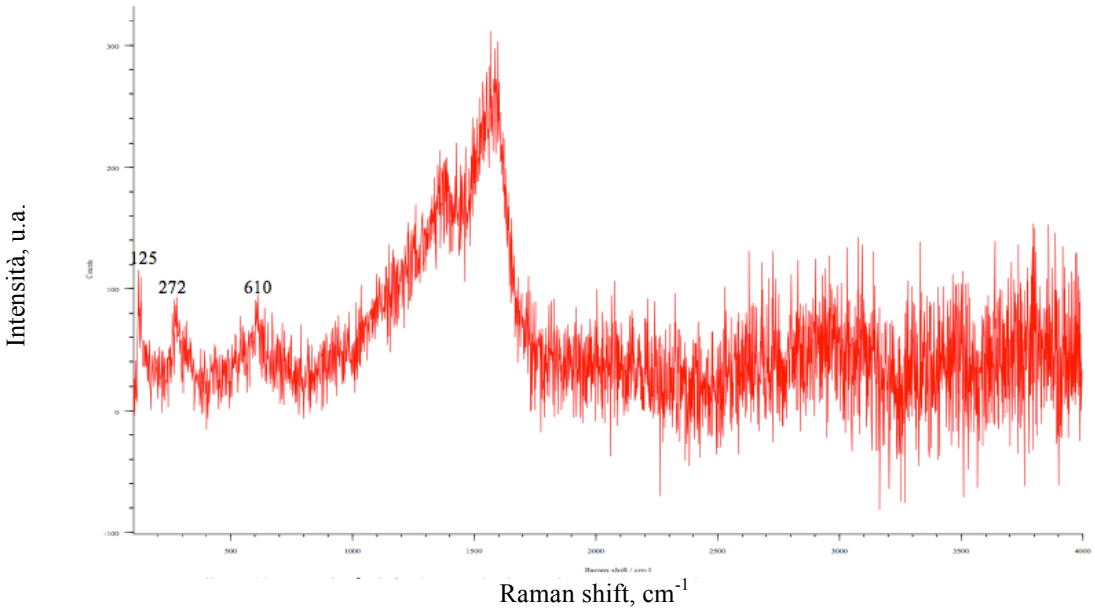
Per ottenere una caratterizzazione più dettagliata individuando i prodotti di corrosione presenti nella patina è stata effettuata un'analisi micro-Raman sul rubinetto: gli spettri ottenuti sono riportati in tabella 7.16.

È stata individuata la presenza dell'atacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ con i picchi a 3350 e 3437 cm^{-1} (spettro 1), correlabile alla diffusa presenza nella patina del Cloro; questo prodotto di corrosione è osservabile macroscopicamente come cristallo verde-azzurro.

Le zone rosse sono costituite da Cuprite Cu_2O (picchi a 125 e 610 cm^{-1}), tipico prodotto di corrosione del Rame, sempre presente negli strati più interni delle patine dei bronzi esposti all'aperto. Sono presenti diffusamente anche tipici depositi di Carbone (nerofumo), con picchi intorno ai 1300 e 1600 cm^{-1} (spettro 2).

Al Carbone e al Litargirio PbO con i picchi a 143 e 285 cm^{-1} , sono state attribuite le zone nere del campione (spettro 3); la presenza di questi elementi è stata confermata dalle precedenti analisi SEM-EDS.

Su tutta la patina sono stati individuati depositi superficiali composti da calcite CaCO_3 (picchi a 280 e 1082 cm^{-1} , spettro 4) ed incrostazioni di particolato atmosferico, come silicati e nerofumo.

N°	Spettro
1	 <p data-bbox="225 981 687 1014">Atacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (<u>3350 e 3437</u> cm^{-1})</p>
2	 <p data-bbox="225 1758 560 1792">Cuprite Cu_2O (125 e 610 cm^{-1})</p> <p data-bbox="225 1809 531 1843">Carbone (1300 e 1600 cm^{-1})</p>

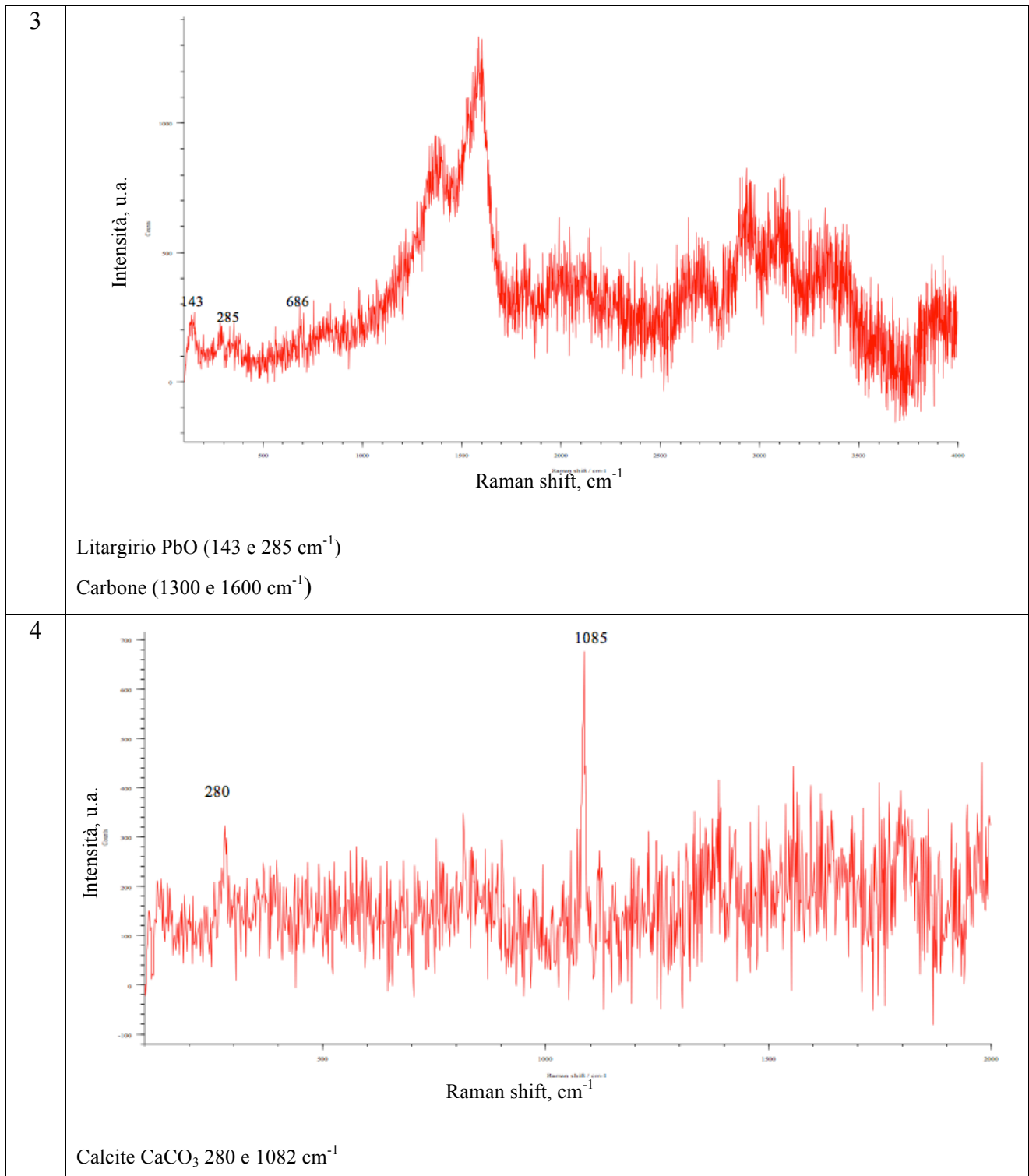


Tabella 7.16-Spettri Raman della superficie del rubinetto (pre-pulitura).

7.2.2 Caratterizzazione patina dopo pulitura mediante sabbatura criogenica

In seguito alla pulitura mediante sabbatura criogenica, la superficie del rubinetto ed un campione da esso prelevato per poter analizzare la stratigrafia della patina, sono stati osservati mediante varie tecniche di analisi riportate in seguito.

Microscopio ottico

La figura 7.25 è una visione generale del campione in sezione trasversale, non attaccato chimicamente.

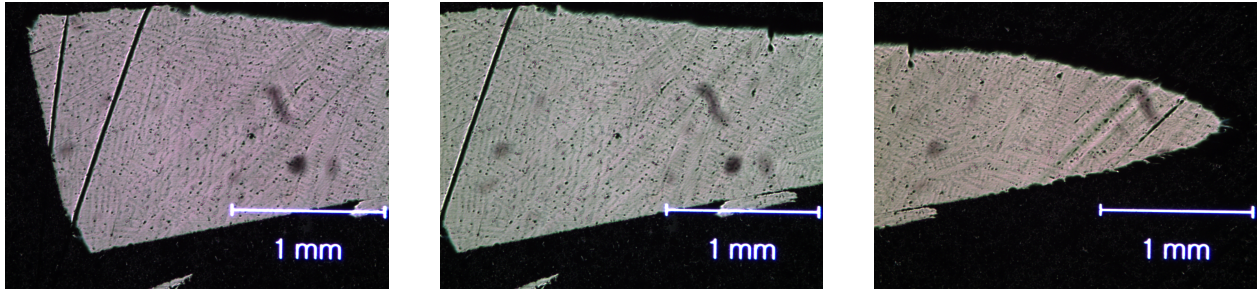


Figura 7.25- Sezione trasversale al microscopio ottico (rubinetto dopo pulitura).

Sono state ottenute immagini ad ingrandimenti maggiori (Fig.7.26) dalle quali è possibile osservare come la matrice non sia stata alterata in seguito all'operazione di pulitura: nell'immagine 7.26a è visibile la struttura dendritica bifasica e nell'immagine 7.26b un particolare dell'eutettoide $\alpha+\delta$.

Nelle immagini 7.26c e d è possibile osservare come la patina, presente nelle immagini pre-pulitura riportante in figura 7.18 del paragrafo precedente, sia stata quasi completamente asportata in seguito al trattamento di sabbiatura criogenica.

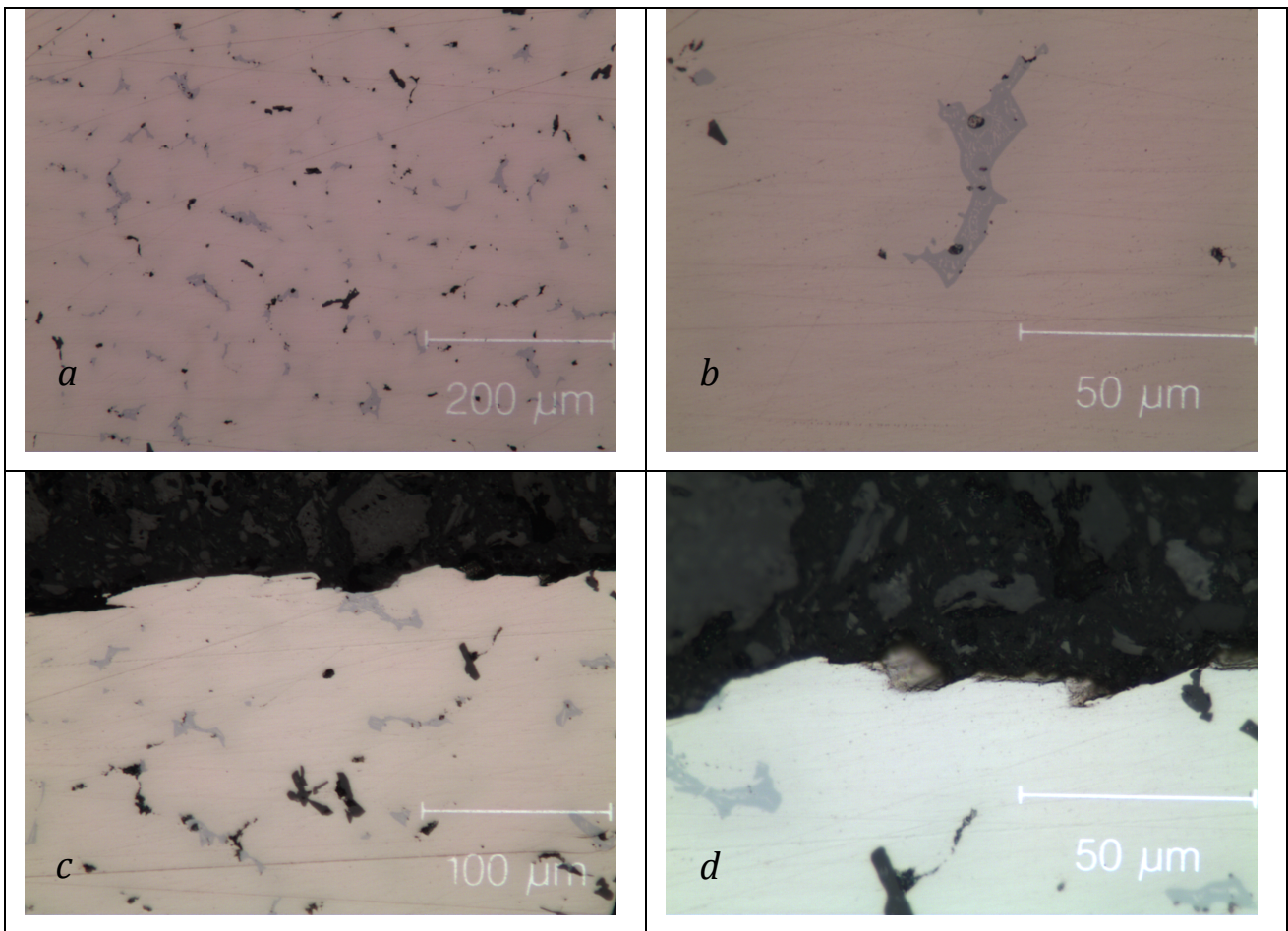


Figura 7.26-Immagini al microscopio ottico del campione postpulsatura.

Microscopio digitale 3D Hirox

Il campione è stato osservato al microscopio digitale 3D Hirox per determinare in maniera più dettagliata la morfologia della superficie interessata dalla sabbiatura criogenica con la possibilità di confrontarla con le zone non trattate, in cui è ancora presente la patina d'origine.

In figura 7.27 si osserva una netta differenza di morfologia superficiale e di colore tra le due zone: l'area trattata non presenta più la colorazione verde-azzurra tipica della patina di corrosione e presente nella prima del trattamento, ma appare rossastra (il tipico colore dello strato più interno della patina, a base di cuprite).

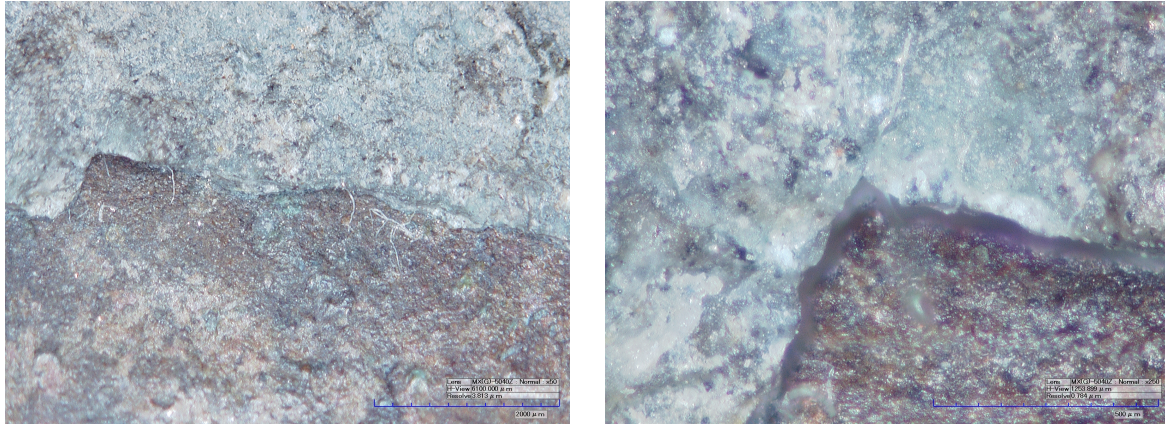


Figura 7.27- Immagine al microscopio digitale in 3D che mostra la differenza fra zona trattata (rossastra) e zona non trattata (verde-azzurra).

Per valutare il dislivello in altezza tra le due zone, trattata e non trattata, è stata effettuata una analisi del profilo della superficie lungo la linea rossa (Fig.7.28): questo risulta misurare fino a circa 0,5 mm di differenza.

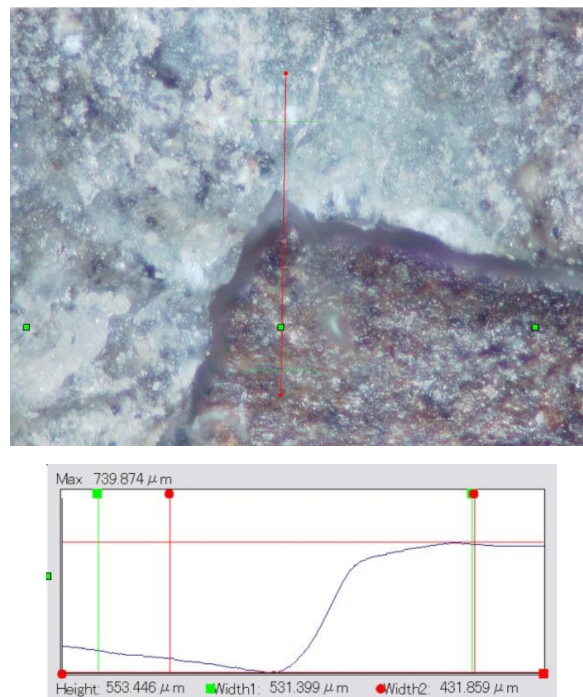


Figura 7.28- Profilo lungo la linea rossa al microscopio digitale in 3D.

Analisi di superficie SEM

Il campione sottoposto a sabbatura criogenica è stato osservato al SEM in modo da poter analizzare la superficie del campione, permettendo il confronto tra la zona trattata e quella non trattata.

È stata condotta una microanalisi SEM-EDS sulle tre aree riportate in figura 7.29, permettendo di determinare la composizione media percentuale in peso della superficie trattata, riportata in tabella 7.17.

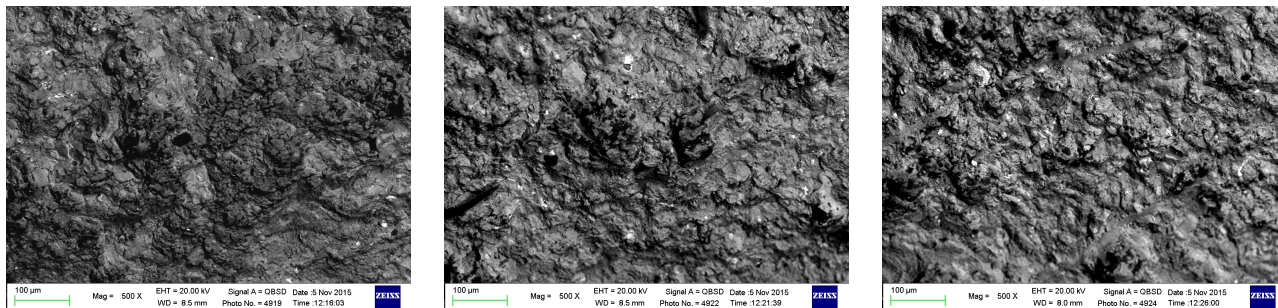


Figura 7.29-Immagini SEM della zona trattata con sabbiatura criogenica.

Elemento	C	O	Al	Si	S	Cl	Ca	Fe	Cu	Zn	Sn	Pb
% in peso	16,2±0,1	27,8±2,6	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	7,8±1,8	0,8±0,3	0,4±0,1	45,3±4,3	2,7±0,4	5,7±1,1	3,4±0,6

Tabella 7.17-Composizione media (% in peso, analisi EDS) della superficie sottoposta a pulitura mediante sabbiatura criogenica.

Rispetto alla composizione della patina prima della pulitura, riportata in tabella 7.8 del sottocapitolo 7.2.1, risulta diminuita la quantità di Alluminio, Silicio, Carbonio e Zolfo, indicando la rimozione dalla patina dei contaminati dovuti all'ambiente esterno.

Si nota una diminuzione di Rame, Stagno e Piombo, i cui prodotti di corrosione costituivano parte della patina prima della pulitura.

È stata inoltre effettuata una microanalisi SEM-EDS in una zona di frontiera, per favorire il confronto tra la zona trattata e quella non trattata (Fig.7.30 e Tab.7.18).

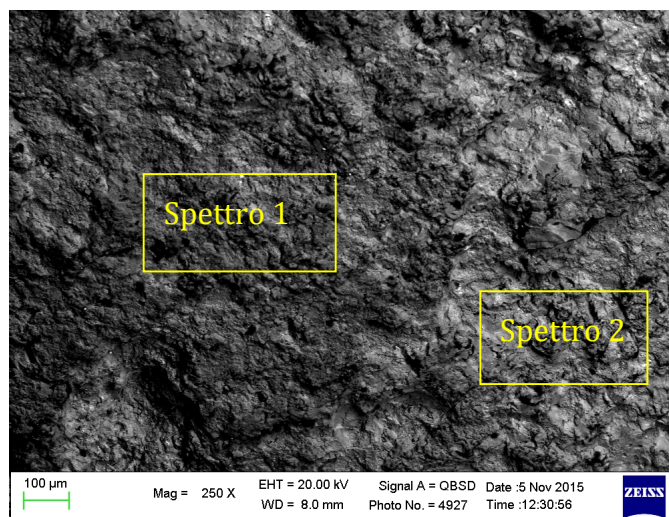


Figura 7.30-Immagine area interessata dalle microanalisi SEM-EDS (zona di transizione).

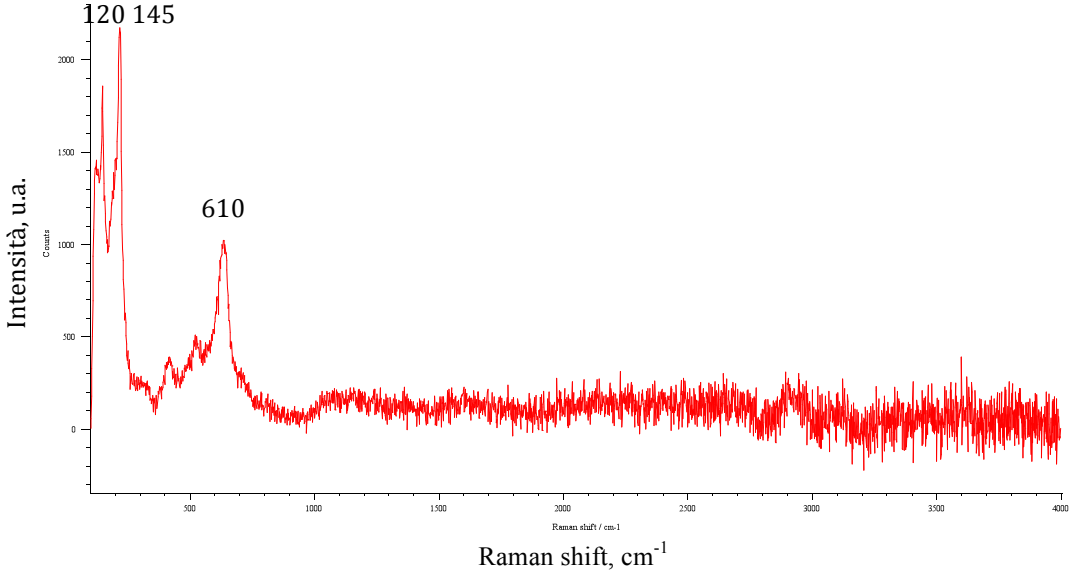
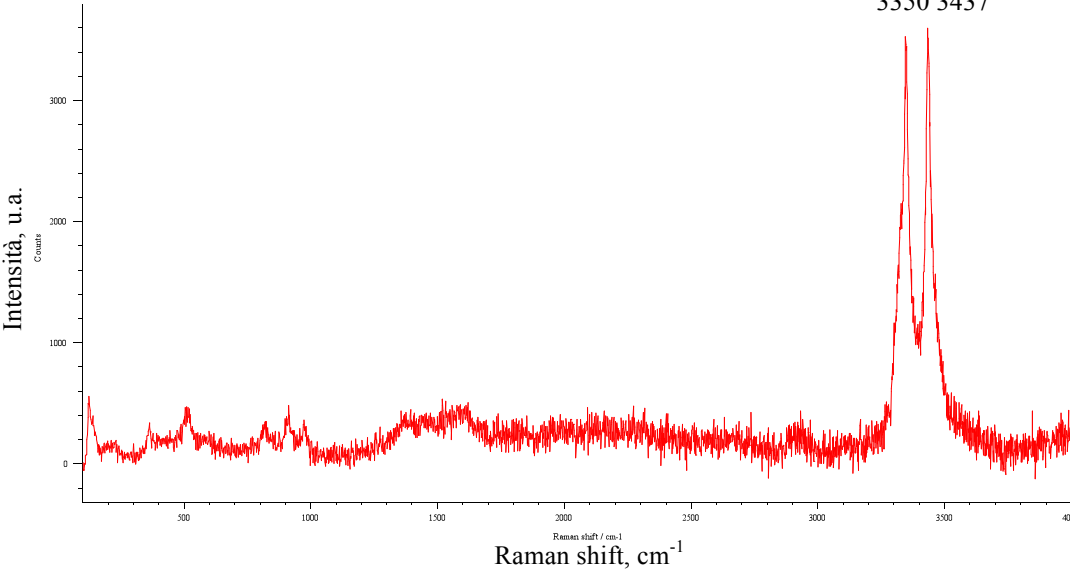
Spettro	C	O	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Fe	Cu	Zn	Sn	Pb
1-trattata	25.1	30.8	0.3	0.3	1.6	0.6	7.5	1.1	0.4	27.9	1.0	2.0	1.4
2-non trattata	-	31.8	-	-	-	0.4	11.2	1.2	-	40.3	2.5	8.2	4.4

Tabella 7.18-Composizione % in peso della zone indicate in figura 7.30.

Nella zona interessata dalla sabbiatura criogenica (spettro 1) è diminuita la concentrazione di Rame, Stagno, Piombo e Zinco rispetto alla zona non trattata (spettro 2) ed è aumentata in modo considerevole la concentrazione del carbonio.

Spettroscopia μ -Raman

Per ottenere una caratterizzazione più dettagliata della superficie post-pulitura e per individuare i prodotti di corrosione presenti sulla superficie, è stata effettuata un'analisi micro-Raman. Gli spettri ottenuti sono riportati in tabella 7.19.

N°	Spettro
1	 <p data-bbox="304 913 671 947">Cuprite Cu_2O (120, 145 e 610 cm^{-1})</p>
2	 <p data-bbox="304 1574 746 1608">Atacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (3350 e 3437 cm^{-1})</p>

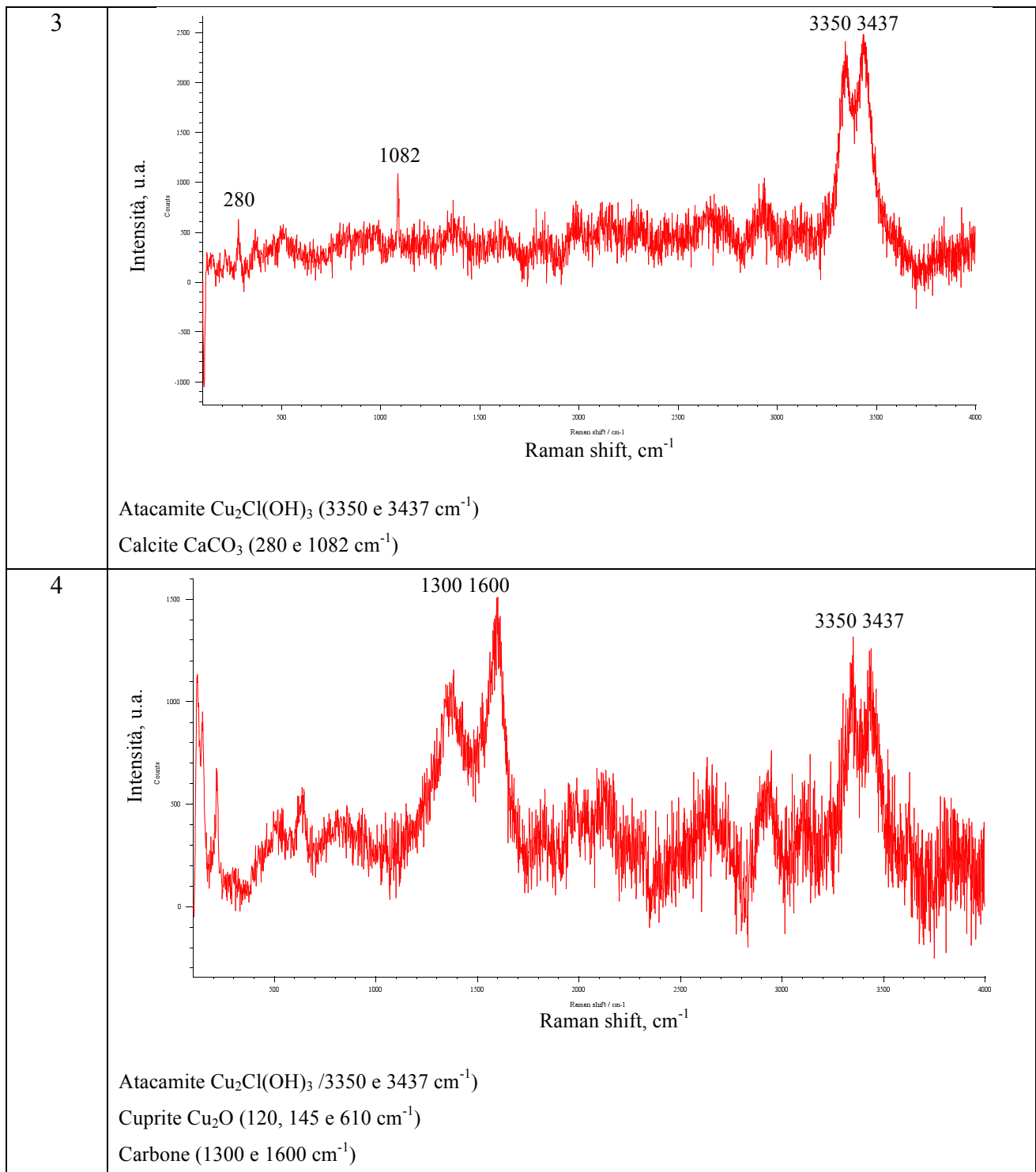


Tabella 7.19-Spettri Raman del campione prepulitura.

Dalle analisi è stata individuata la presenza di Cuprite Cu_2O con i picchi a 120, 145 e 610 cm^{-1} (spettro 1, spettro 4) come prodotto prevalente. In alcune zone si osservano anche tracce residue di Atacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ con i picchi a 3350 e 3437 cm^{-1} (spettri 2,3 e 4), calcite CaCO_3 con i picchi a 280 e 1082 cm^{-1} (spettro 3) e carbone, con i picchi a 1300 e 1600 cm^{-1} (spettro 4). Non è stato rilevato il Litargirio PbO .

La sabbiatura criogenica ha portato alla rimozione quasi completa della patina (con un calo di spessore di alcune centinaia di micron, valutato in base alle osservazioni in sezione trasversale e alle misure in microscopia multifocale), rendendo impossibile la rimozione selettiva dei soli depositi calcarei per effetto della sabbiatura criogenica, probabilmente a causa della scarsa differenza fra i coefficienti di espansione termica [44] dei diversi prodotti presenti sulla superficie del rubinetto.

7.3 Protezione mediante biopatina di *Beauveria Bassiana* in seguito a prepatinazione artificiale

Campioni di bronzo quaternario (lega da fonderia artistica analoga a quelle trattate nei paragrafi 7.1 e 7.2) sono stati sottoposti a invecchiamento artificiale mediante *dropping test* per simulare la presenza di una patina naturale, su cui applicare un trattamento protettivo innovativo basato sulla conversione della patina mediante l'azione biologica di un ceppo fungino (biopatinazione). Dopo l'applicazione del trattamento di biopatinazione, i campioni sono stati nuovamente sottoposti a invecchiamento mediante *dropping*, per valutare l'efficienza protettiva della biopatina.

Bronzo tal quale

La composizione del bronzo quaternario UNS C83600 Cu-Sn5-Zn5-Pb5 è stata determinata mediante SEM-EDS e GDOES ed è riportata in Tabella 7.20.

GD-OES		SEM-EDS	
Elemento	% in peso	Elemento	% in peso
Cu	90,3	Cu	91,2
Zn	0,3	Zn	0,3
Sn	5,7	Sn	6,1
Pb	3,3	Pb	2,1
Ni	0,4	O	0,4

Tabella 7.20-Composizione del bronzo tal quale tramite analisi GD-OES e SEM-EDS.

In seguito alla prepatinazione mediante *dropping test* (30 giorni di TOW), i campioni sono stati caratterizzati mediante l'utilizzo di varie tecniche di analisi.

Le indagini svolte sui campioni per tutte le fasi successive (pre-patinazione, biopatinazione, invecchiamento) sono state effettuate distinguendo i risultati ottenuti nelle zone centrali da quelli

ottenuti nei bordi, questo perché l'effetto di lisciviazione ottenuta nel centro risulta essere più intenso rispetto a quello ottenuto nelle zone periferiche (Fig.7.31).

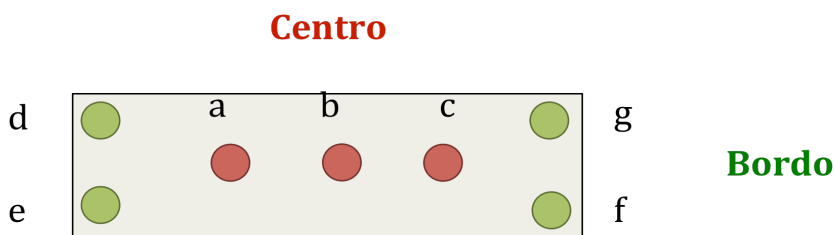


Figura 7.31-Aree di analisi dei campioni.

7.31. Caratterizzazione campioni prepatinati mediante dropping test

Analisi di superficie SEM

Dalle osservazioni al SEM i campioni prepatinati risultano aver sviluppato la tipica superficie generata dall'esposizione dell'azione della pioggia battente (Fig.7.32).

È possibile osservare come la corrosione segua la struttura dendritica della lega di partenza, lasciando in rilievo le zone dei prodotti di corrosione di Stagno insolubili e lisciviando il centro delle dendriti, ricco in Rame (come già discusso nel par. 7.1).

Ai bordi risultano accumulati più prodotti di corrosione a causa della minore azione di lisciviazione da parte della pioggia in queste aree. Il dato è confermato dalla microanalisi SEM-EDS (Tab.7.21) nella quale il rapporto Sn/Cu risulta maggiore, in maniera evidente, per il centro del campione rispetto al bordo.

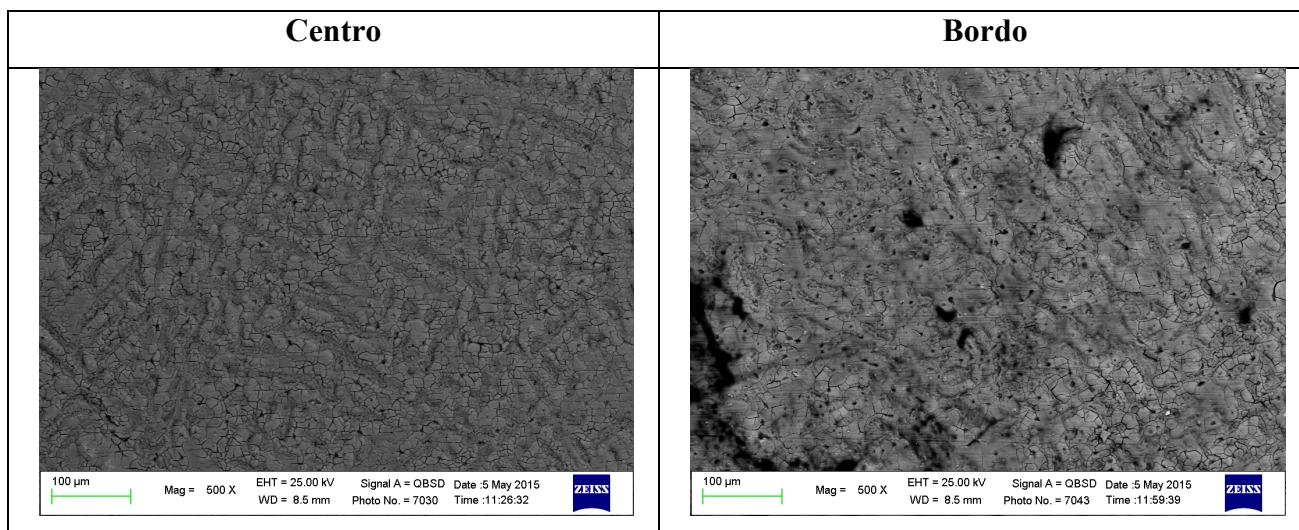


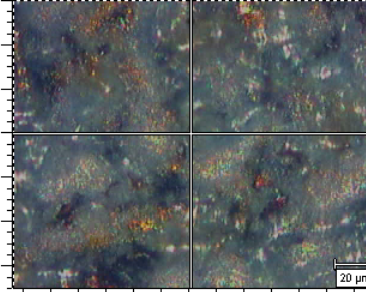
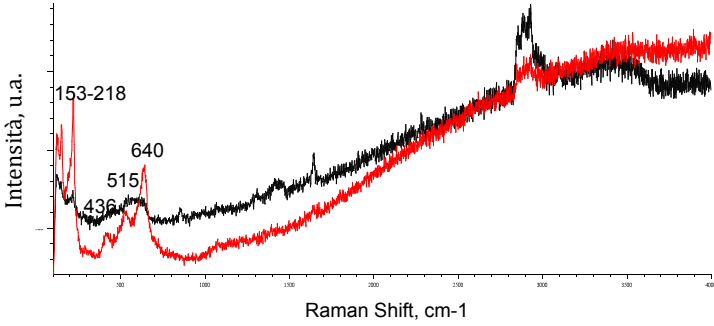
Figura 7.32-Immagine SEM dei campioni prepatinati.

Elemento in peso %	Media centro	Sn/Cu	Media bordo	Sn/Cu
C	7,2±1,2		15,1±8,1	
O	31,3±2,2		23,1±7,0	
N	-		-	
S	0,5±0,1		0,4±0,1	
Ni	0,3±0,1	1,13	0,5±0,1	0,31
Cu	27,4±6,4		44,3±17,9	
Sn	30,9±4,9		14,0±4,8	
Si	0,3±0,1		0,3±0,1	
Cl	-		0,2±0,1	
Pb	2,2±0,1		1,8±0,6	

Tabella 7.21- Composizione % media in peso del centro e del bordo di campioni prepatinati.

Spettroscopia μ -Raman

La superficie della patina è stata osservata mediante analisi μ -Raman (Tab.7.22) per determinare i prodotti di corrosione che la compongono dopo pre-patinazione.

N°	Immagine	Spettro
1		 <p>Cuprite Cu_2O (153, 218, 436, 515, 640 cm^{-1}) Composto organico non identificato Ossidrossido di Sn $\text{SnO}_x(\text{OH})_y$ (banda larga attorno a <u>565</u> cm^{-1})</p>

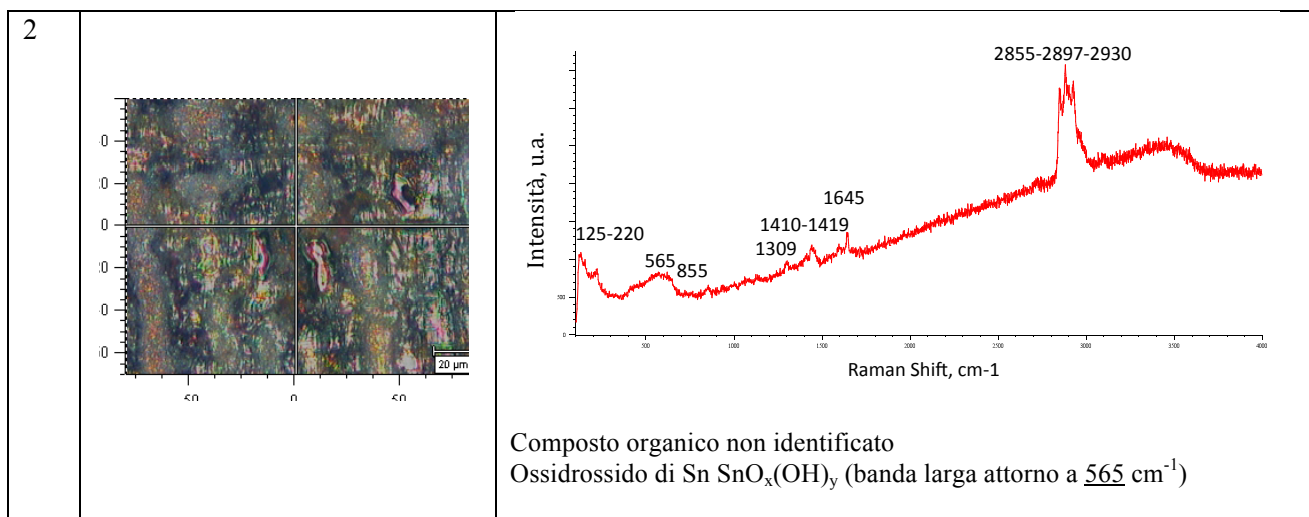


Tabella 7.22-Spettri Raman dei campioni prepatinati.

Dagli spettri in tabella 7.22 è possibile determinare la presenza dell'ossidrossido di Stagno $\text{SnO}_x(\text{OH})_y$ con la banda larga attorno ai 565 cm^{-1} e della cuprite Cu_2O con i picchi a 153, 218, 436, 515, 640 cm^{-1} . La composizione ottenuta è tipica di una superficie patinata ottenuta per *dropping test*, simile a quella determinata nel paragrafo 7.1.2.

7.3.2 Caratterizzazione campioni biopassivati non invecchiati

Analisi di superficie SEM

In seguito alla biopatinazione i campioni sono stati osservati al SEM (Fig.7.33) e la loro composizione è stata analizzata mediante microanalisi SEM-EDS (Tab.7.23), permettendo il confronto con il campione non trattato. La biopatinazione ha prodotto sia al centro che al bordo dei campioni un aumento della concentrazione di Carbonio, correlabile alla formazione di ossalati come già discusso in letteratura [15,16,17] e come mostrato dagli spettri Raman riportati in seguito (Tab. 7.24).

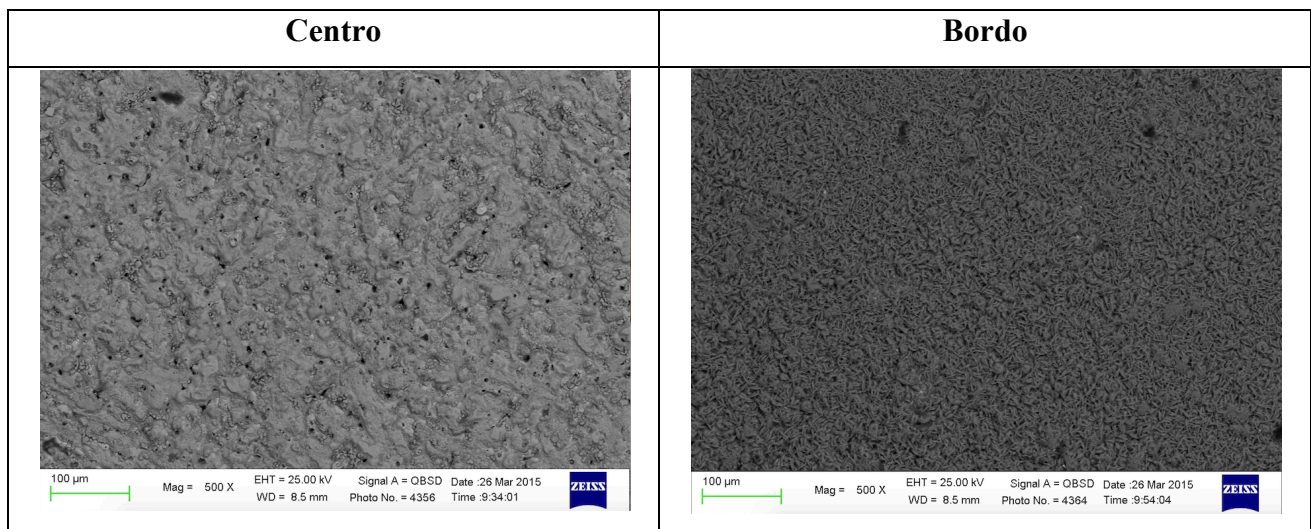


Figura 7.18-Immagini SEM dei campioni biopatinati non invecchiati.

Campioni biopatinati									
Elemento in peso %	Media centro	Sn/Cu	Media bordi	Sn/Cu	Elemento in peso %	Media centro	Sn/Cu	Media bordi	Sn/Cu
C	13,2±1,1		18,1±1,3		C	17,2±1,2		20,3±0,7	
O	18,9±2,2		42,4±2,4		O	13,3±1,6		43,0±0,3	
P	1,9±0,3		-		P	1,2±0,2		0,2±0,1	
S	0,2±0,1		0,1		S	0,2±0,1		0,1	
Ni	0,4±0,1		0,2±0,1		Ni	0,4±0,1		0,2±0,1	
Cu	51,7±4,6	0,24	36,5±3,4	0,03	Cu	59,3±3,5	0,13	34,2±0,2	0,02
Sn	12,4±2,2		1,2±0,6		Sn	7,7±0,9		0,7±0,2	
Ca	-		0,2±0,1		Ca	-		0,2±0,1	
K	-		0,4±0,1		K	-		0,4±0,1	
Cl	0,1		-		Cl	-		-	
Pb	1,3±0,1		1,0±0,2		Pb	0,7±0,1		1,2±0,1	

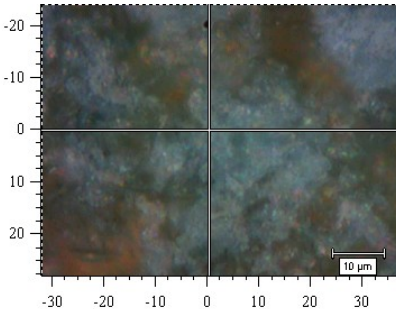
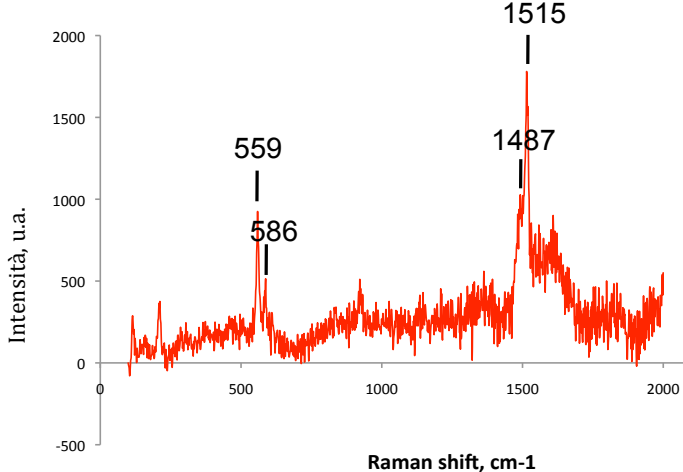
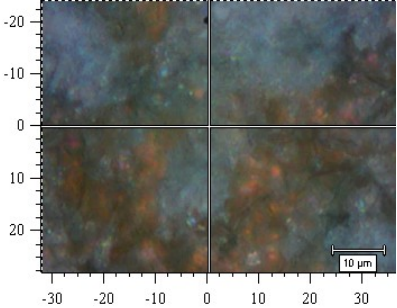
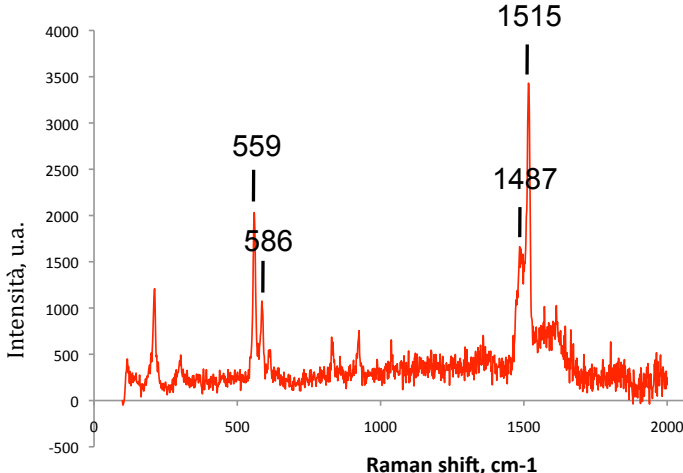
Tabella-7.23-Composizione % media in peso dei campioni biopatinati non invecchiati.

Dalle immagini SEM (Fig.7.33) delle zone centrali, la formazione degli ossalati sulla superficie biopatinata sembra seguire la morfologia dendritica, accentuandola e aumentando la rugosità rispetto alla superficie pre-patinata. Questa caratteristica può essere correlata allo pseudomorfismo, fenomeno nel quale un composto si presenta in una forma dovuta ad un processo di sostituzione [67]. Dalle immagini SEM (Fig.7.33) dei bordi invece, dove le condizioni di lisciviazione sono meno invasive, gli ossalati di Rame hanno assunto il loro tipico aspetto “a rosette”.

La microanalisi SEM-EDS (Tab.7.23) rivela un calo del rapporto Stagno/Rame dopo la biopatinazione: da questo dato è possibile ipotizzare una conversione parziale dello strato di corrosione ricco in Stagno in ossalati di Rame.

Spettroscopia μ -Raman

Per ottenere una caratterizzazione più dettagliata della superficie e per individuare i prodotti di corrosione presenti nella biopatina, è stata effettuata un'analisi micro-Raman. Gli spettri ottenuti sono riportati in tabella 7.24.

N°	Immagine	Spettro
1		 <p>Ossalato di Cu CuC_2O_4, Moolooite (210, 300, <u>559</u>, <u>586</u>, 610, 831, 923, <u>1487</u>, <u>1515</u>, 1615, 1657 cm^{-1})</p>
2		 <p>Ossalato di Cu CuC_2O_4, Moolooite (210, 300, <u>559</u>, <u>586</u>, 610, 831, 923, <u>1487</u>, <u>1515</u>, 1615, 1657 cm^{-1})</p>

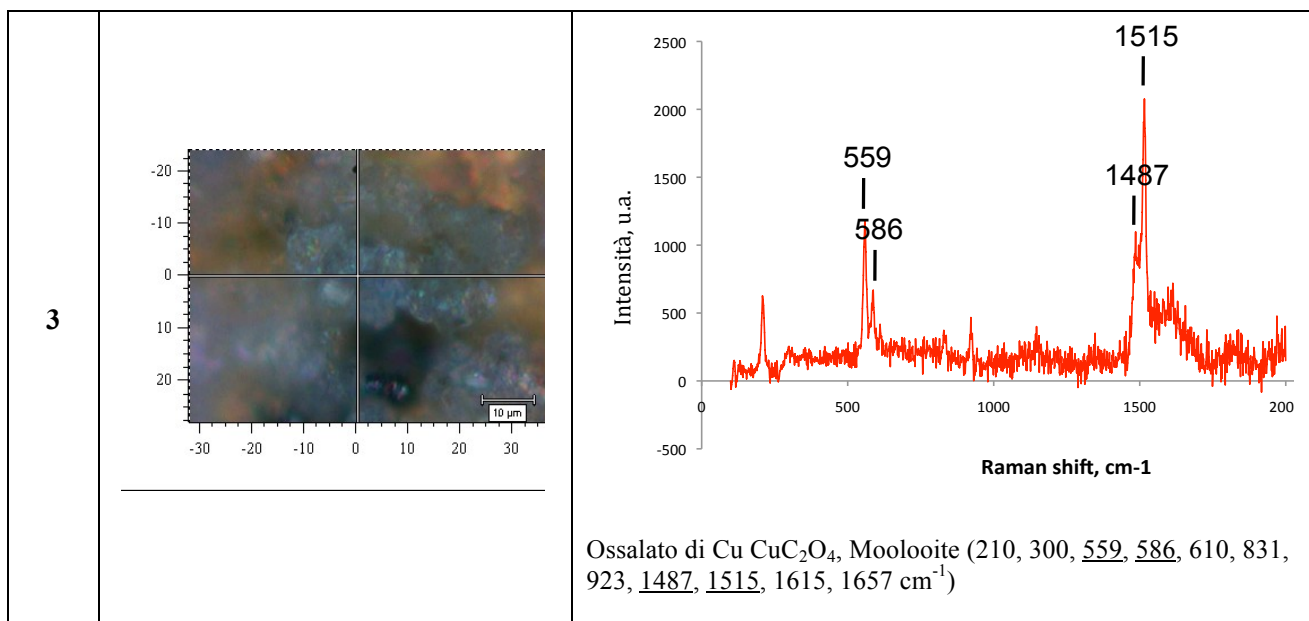


Tabella 7.24-Spettri Raman dei campioni biopassivati.

È stata determinata la formazione in prevalenza di ossalati di Rame, che giustifica l'aumento percentuale medio in peso del Rame ottenuto nelle analisi SEM-EDS. La presenza di ossalati di Stagno è stata individuata solo in una zona centrale del campione in corrispondenza di un'area ricca in Stagno: il dato è in accordo con le analisi SEM-EDS (confermate anche dai dati ATR-FTIR in Appendice, eseguiti presso l'Università di Neuchâtel (CH)).

7.3.3 Caratterizzazione campioni biopatinati e invecchiati

I campioni pre-patinati (per simulare un reale superficie corrosa) e sottoposti a biopatinazione sono stati invecchiati mediante *dropping test* per 10 giorni di TOW, in modo da valutare l'efficacia protettiva della biopatinazione. Dopo invecchiamento, i campioni biopatinati e non biopatinati sono stati caratterizzati per via gravimetrica oltre che con tecniche di microscopia e spettroscopia, per confrontarne le prestazioni.

Variatione di peso

Per ottenere un confronto diretto tra i campioni invecchiati biopatinati e non, è stata determinata la variazione in peso dei campioni, riportata nel grafico in figura 7.34.

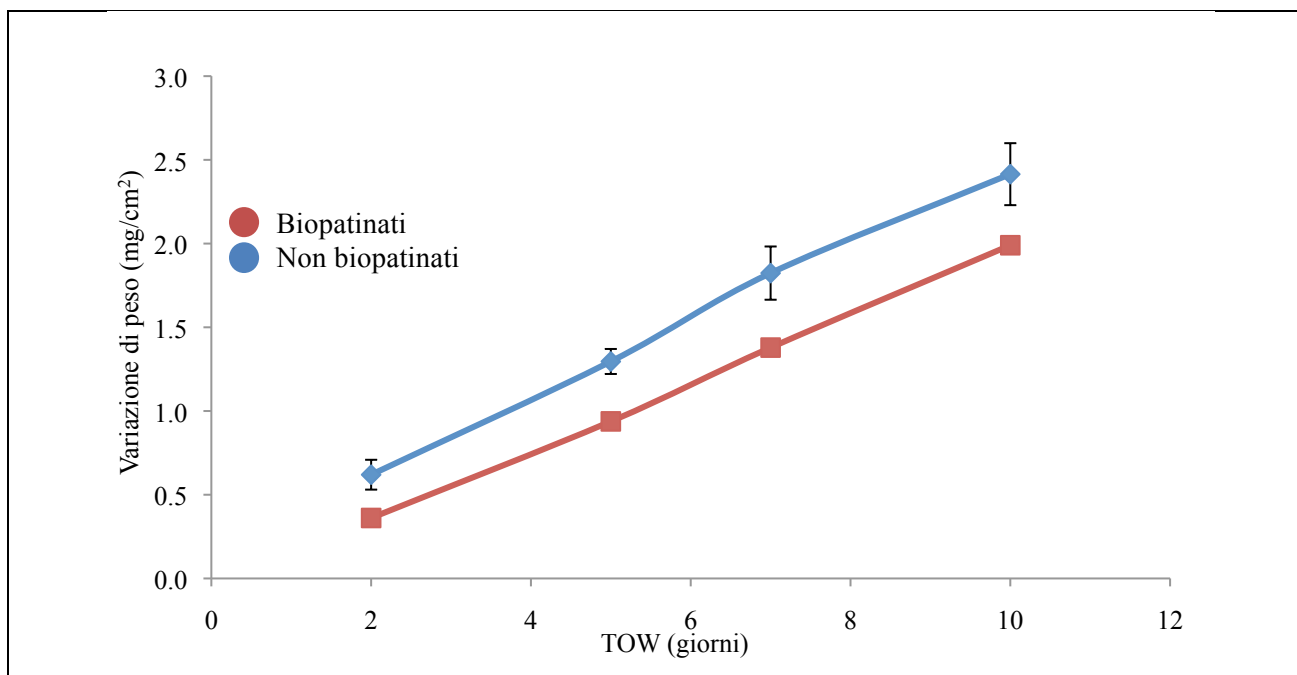


Figura 7.34-Variazione di peso in funzione dei giorni di TOW dei campioni biopatinati e non biopatinati.

Dal grafico (Fig.7.34) è stato osservato che entrambi i campioni presentano una tendenza all'aumento della perdita di peso con il tempo di esposizione all'azione della pioggia battente. I campioni biopatinati subiscono una variazione di peso maggiore rispetto ai non biopatinati.

Rilascio di metalli nelle soluzioni di invecchiamento

Al fine di studiare il diverso comportamento dei campioni biopatinati rispetto ai non biopatinati in seguito all'invecchiamento, sono state effettuate analisi mediante spettrofotometria di assorbimento atomico in fornetto di grafite (GF-AAS) sulle soluzioni di invecchiamento. In particolare sono stati riportati in grafico gli andamenti degli elementi Rame e Piombo (Fig.7.35).

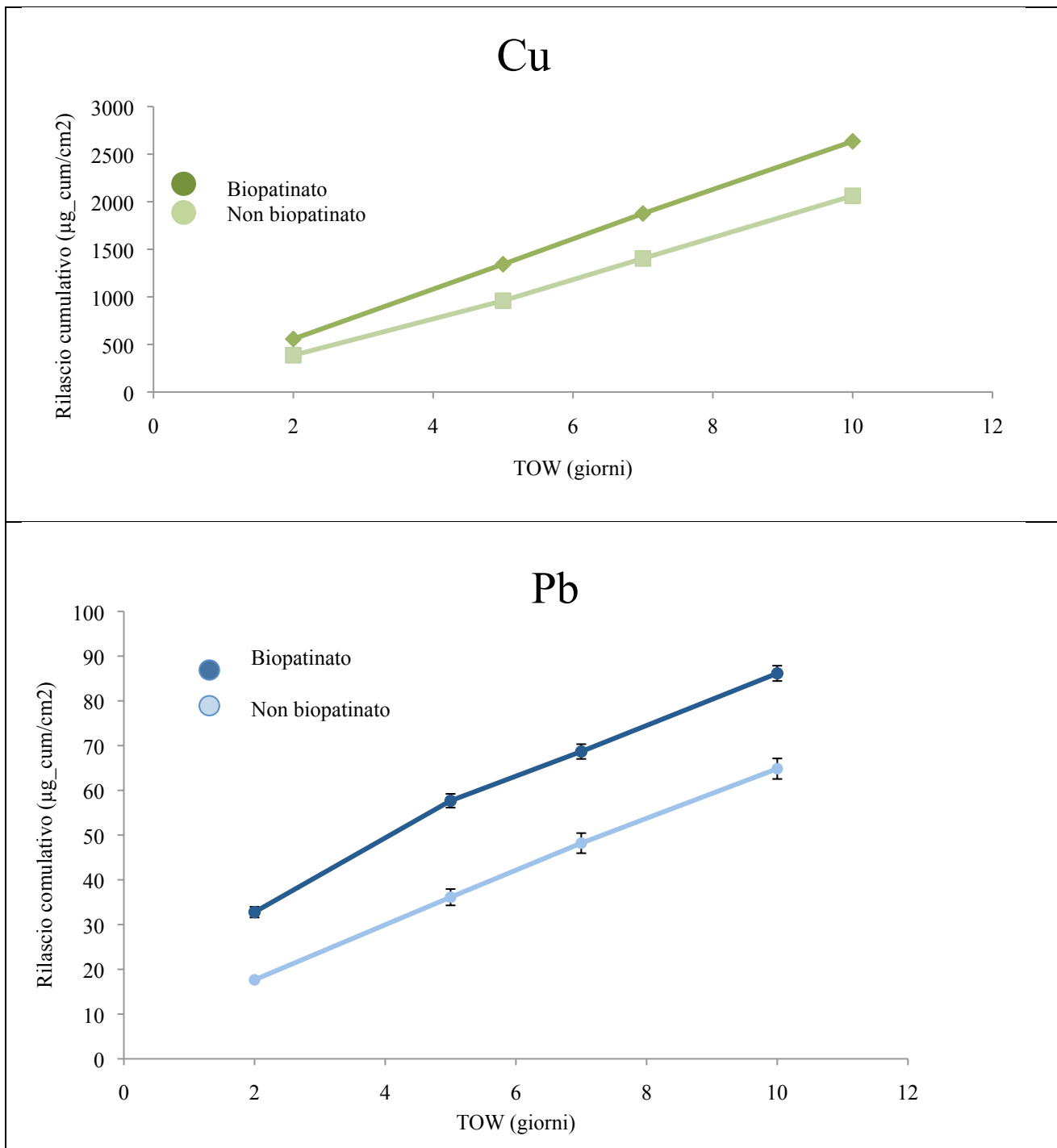


Figura 7.35-Grafici di rilascio cumulativo in funzione dei giorni di TOW.

Dai grafici in figura 7.35 è stato osservato che il rilascio di metalli nella soluzione di pioggia artificiale segue un andamento lineare crescente in funzione del tempo di esposizione.

Il rilascio del Piombo per i campioni biopatinati e non biopatinati segue un andamento analogo, con valori più alti per i campioni trattati.

Il rilascio del Rame per i campioni biopatinati e non biopatinati tende ad una leggera divergenza, con valori più alti per i campioni trattati.

Analisi SEM-EDS

In seguito all'invecchiamento mediante dropping test (10 giorni di TOW), i campioni sono stati osservati al SEM (Fig.7.36) e la loro composizione è stata analizzata mediante microanalisi SEM-EDS (Tab.7.25, 7.26). I dati ottenuti sono stati confrontati con il campione non biopatinato invecchiato.

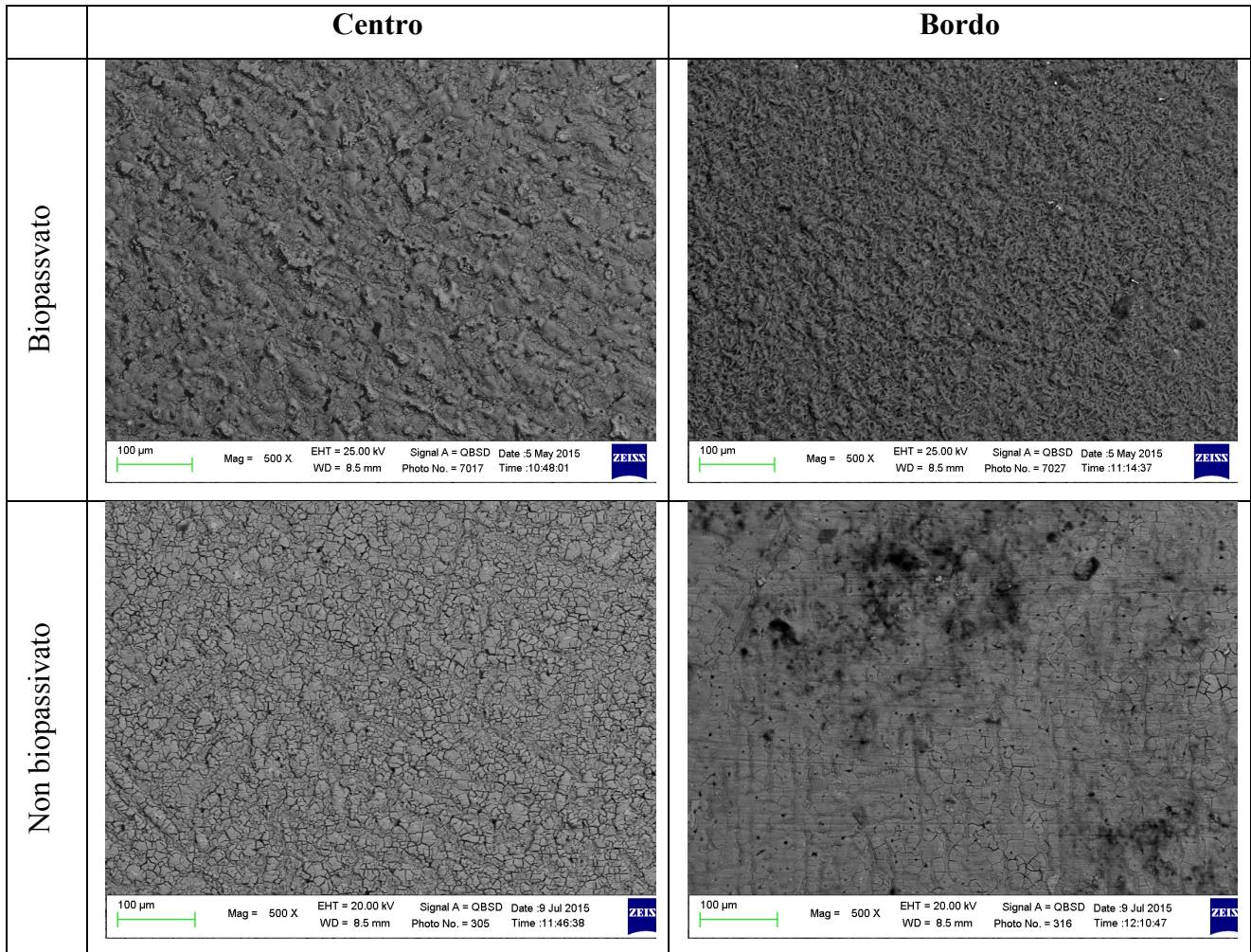


Figura 7.36-Immagini SEM dei campioni invecchiati, biopatinati e non biopatinati, a confronto.

Biopatinati									
Elemento in peso %	Media Centro	Sn/Cu	Media Bordo	Sn/Cu	Elemento in peso %	Media	Sn/Cu	Media	Sn/Cu
C	7,9±0,7	0,75	14,6±1,2	0,13	C	10,6±1,7	0,52	16,5±3,6	0,09
O	29,8±0,9		29,3±15,3		O	27,6±1,9		29,8±12,9	
P	1,3±0,4		0,8±0,5		P	1,0±0,2		0,3±0,1	
S	0,4±0,1		0,4±0,2		S	0,4±0,1		0,4±0,1	
Ni	0,3±0,1		0,5±0,1		Ni	-		0,4±0,1	
Cu	32,0±0,1		46,5±14,8		Cu	38,2±2,3		46,8±11,4	
Sn	24,1±0,3		5,8±3,3		Sn	19,6±2,5		4,0±3,2	
Ca	-		0,2±0,1		Ca	-		0,2±0,1	
N	0,4±0,1		-		N	0,2±0,1		0,2±0,1	
Cl	0,2±0,1		0,3±0,1		Cl	-		0,2±0,1	
Pb	3,5±0,6		2,4±0,7		Pb	2,8±0,4		2,0±0,7	
Si	-		0,3±0,1		Al	-		0,2±0,1	
Al	-		0,2±0,1		Si	-		0,4±0,1	
					K	-		0,2±0,1	

Tabella 7.25-Composizione % media in peso dei campioni biopatinati invecchiati.

Non biopatinato				
Elemento in peso %	Media Centro	Sn/Cu	Media Bordo	Sn/Cu
C	6,0±1,2	1,51	17,0±4,6	0,59
O	34,3±0,6		28,9±5,6	
S	0,5±0,1		0,3±0,2	
Cu	22,4±3,2		31,1±14,1	
Sn	34,0±3,6		18,6±6,8	
Zn	0,2±0,1		0,3±0,1	
Pb	2,6±0,3		1,9±0,6	
Si	0,3±0,1		0,3±0,1	

Tabella 7.26-Composizione % media in peso dei campioni non biopatinati invecchiati.

Dall'immagine SEM (Fig.7.36) delle zone centrali, la struttura dendritica degli ossalati di Rame osservata in precedenza risulta meno evidente: questa caratteristica è attribuibile al fenomeno di decuprificazione dovuto all'esposizione alla pioggia battente. Nei bordi del campione invece, l'aspetto morfologico degli ossalati risulta invariato.

Dai dati delle microanalisi SEM-EDS (Tab.7.25) è stato confermato l'arricchimento relativo in Stagno (e conseguente aumento del rapporto Sn/Cu), suggerendo un comportamento non del tutto protettivo della biopatina. È stato tuttavia osservato come il fenomeno di decuprificazione si presenti in maniera meno estesa nei campioni biopatinati che in quelli non biopatinati, suggerendo

che la biopatina, per quanto modificata dall'azione della pioggia battente, contribuisca a moderare leggermente l'arricchimento in stagno che si manifesta per effetto della decuprificazione. Il valore del rapporto Sn/Cu risulta infatti essere maggiore sia per le zone centrali che per i bordi del campione non biopatinato (Tab.7.26).

Spettroscopia μ -Raman

Per ottenere una caratterizzazione più dettagliata della superficie e per individuare i prodotti di corrosione presenti in seguito all'invecchiamento, è stata effettuata un'analisi micro-Raman. Gli spettri ottenuti sono riportati in tabella 7.27.

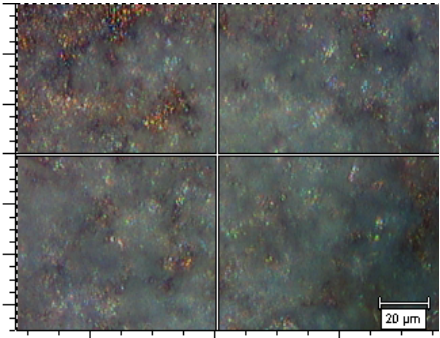
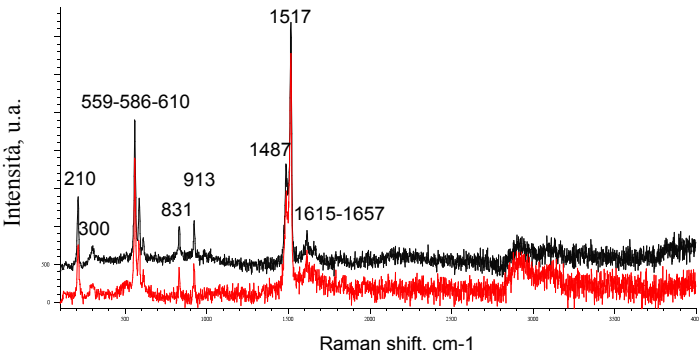
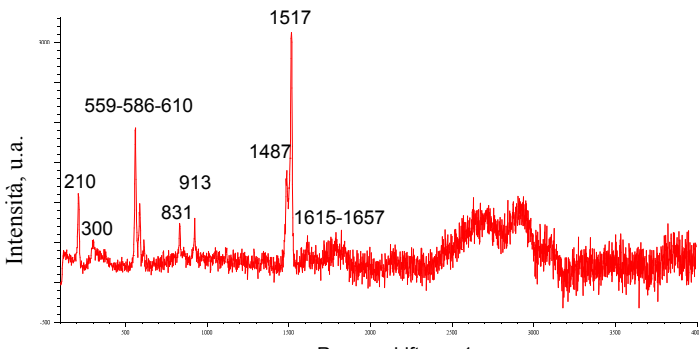
N°	Immagine	Spettro
1		 <p>Ossalato di Cu CuC_2O_4, Moolooite (210, 300, <u>559, 586, 610</u>, 831, 923, <u>1487, 1515</u>, 1615, 1657 cm^{-1})</p>
2		 <p>Ossalato di Cu CuC_2O_4, Moolooite (210, 300, <u>559, 586, 610</u>, 831, 923, <u>1487, 1515</u>, 1615, 1657 cm^{-1})</p>

Tabella 7.27-Spettri Raman dei campioni biopatinati invecchiati.

Dopo l'invecchiamento, è ancora possibile rilevare la presenza degli stessi prodotti individuati nei campioni biopatinati non invecchiati, suggerendo una loro parziale resistenza all'invecchiamento accelerato mediante dropping test.

7.3.4 Confronto della variazione di colore dei campioni nelle varie fasi analizzate

Sono state acquisite foto macroscopiche dei campioni tal quali e nelle fasi successive di patinazione, biopatinazione ed invecchiamento, riportate in tabella 7.28, in modo da ottenere un confronto visivo immediato del loro aspetto.

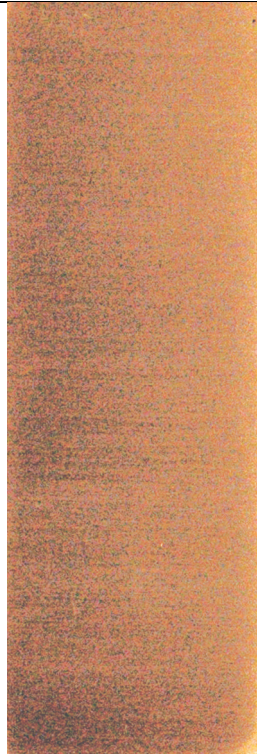



Tal quale	Prepatinato	Biopatina	Biopatina Invecchiata
			

Tabella 7.28-Immagine macroscopiche di un campione tal quale e nelle fasi di patinazione, biopatinazione ed invecchiamento.

L'aspetto estetico dei campione trattati è un parametro fondamentale nella conservazione dei beni culturali: a questo fine sono state effettuate misure della variazione di colore e brillantezza con spettrofotometro in riflettanza (Gretag-Macbeth Color I5, D65-Solar, 10°) e glossmetro (BYK-Gardner Micro-TRI-gloss, 20°, 60° e 85°) sia sui campioni biopatinati che sul campione non biopatinato, confrontandoli nelle fasi di pre-patinazione, biopatinazione e invecchiamento.

I risultati ottenuti sono riportati nelle tabelle 7.29 e 7.30.

Non biopatinato				
<i>Variazione prepatinato → invecchiato</i>				
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
<i>Alto</i>	3,1±0,4	0,6±0,1	0,0±0,1	3,1
<i>Centro</i>	2,0±0,3	0,6±0,1	0,2±0,2	2,1
<i>Basso</i>	6,6±0,8	-2,1±0,1	-4,1±0,4	8,0
Intervallo	2,0÷6,6	-2,1÷0,6	-4,1÷0,2	3,1÷8,0

Tabella 7.29-Variazione di colore dei campioni non biopatinati.

Biopatinato												
	<i>Variazione (pre)patina → biopatina</i>				<i>Variazione biopatina → biopatina invecchiata</i>				<i>Variazione (pre)patina → biopatina invecchiata</i>			
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
<i>Alto</i>	1,4±0,5	16,2±0,1	21,2±0,0	26,8	-	-	-	25,5	-	4,9±0,2	6,3±0,2	17,7
<i>Centro</i>	4,8±0,1	18,7±0,0	23,8±0,1	30,6	-	-	-	29,7	-	6,2±0,1	6,3±0,1	17,9
<i>Basso</i>	7,0±0,0	18,0±0,0	22,8±0,0	29,8	-	-	-	30,8	-	6,6±0,1	5,9±0,1	18,4
Intervallo	1,4-7,0	16,2-18,7	21,2-23,8	26,8-30,6	-23,1-(-17,2)	-12,5-(-11,3)	-17,5-(-15,0)	25,5-30,8	-16,1-(-15,8)	4,9-6,6	5,9-6,3	17,7-18,4
<i>Alto</i>	5,4±0,5	14,0±0,2	20,6±0,1	25,5	-	-	-	27,7	-	3,0±0,2	4,8±0,2	15,4
<i>Centro</i>	4,5±0,1	13,3±0,0	19,2±0,1	23,8	-	-	-	26,3	-	2,4±0,0	3,8±0,1	14,4
<i>Basso</i>	7,2±0,4	14,9±0,1	22,4±0,1	27,8	-	-	-	30,0	-	2,9±0,1	4,3±0,1	14,5
Intervallo	4,5-7,2	13,3-14,9	19,2-22,4	23,8-27,8	-20,7-(-18,2)	-12,0-(-10,9)	-18,1-(-15,5)	26,3-(-30,0)	-14,4-(-13,5)	2,4-3,0	3,8-4,8	14,4-15,4

Tabella 7.30-Variazione di colore dei campioni biopatinati.

Gli intervalli della distanza di colore (ΔE^*) pre-invecchiamento risultano meno dispersi per i campioni biopatinati rispetto a quelli non biopatinati, indicando che il trattamento biologico rende la superficie dei campioni esteticamente omogenea.

Rispetto alle superfici pre-patinate (caratterizzati da una colorazione verde chiara), la superficie dei campioni in seguito alla biopatinazione presenta una tendenza al colore arancio, probabilmente attribuibile al sottile strato di ossalati di Rame e Stagno non totalmente coprenti nei confronti della Cuprite sottostante.

In seguito all'invecchiamento, i campioni biopatinati presentano una colorazione tendente a quella dei campioni non biopatinati (grigiastri), confermando la parziale alterazione della biopatina a seguito dell'invecchiamento.

I risultati ottenuti hanno mostrato che la biopatinazione mediante applicazione del ceppo fungino *Beauveria Bassiana* è applicabile anche a superfici arricchite in stagno mediante pre-patinazione ottenuta via invecchiamento accelerato in pioggia battente. Tuttavia, la biopatinazione a base di ossalati di rame ottenibile in queste condizioni non risulta in grado di limitare l'arricchimento in stagno delle superfici esposte né il rilascio di Rame e Piombo dalle superfici biopatinate, a seguito di ulteriore invecchiamento in pioggia battente. Saranno necessarie ulteriori prove per valutare l'efficienza della biopatinazione a più lungo termine.

8. CONCLUSIONI

Il presente lavoro di tesi si è sviluppato in tre fasi:

a) una fase di patinazione artificiale mediante invecchiamento accelerato (simulando sia l'azione della pioggia battente, *Dropping Test*, che della pioggia stagnante, *Wet&Dry Test*) su campioni di una lega quaternaria di bronzo. Lo scopo perseguito è quello di rendere la superficie il più possibile rappresentativa delle patine naturali di statue in bronzo esposte all'aperto, in modo da produrre campioni su cui applicare in seguito protettivi innovativi di cui verrà valutata l'efficacia.

b) una fase di pulitura di una superficie di bronzo quaternario esposta all'aperto, quindi patinata naturalmente (rubinetto di fontana del XVII sec.), mediante sabbiatura criogenica (*dry-ice blasting*). L'obbiettivo è stato quello di valutare l'applicabilità della sabbiatura criogenica come tecnica di pulitura per preparare le superfici patinate alla successiva applicazione di un inibitore o protettivo.

c) una fase di protezione di superfici di bronzo quaternario, patinate artificialmente simulando la pioggia battente, mediante un trattamento innovativo basato sulla biopatinazione. Sui campioni patinati è stato infatti applicato il ceppo fungino *Beauveria Bassiana*, potenzialmente in grado di convertire in ossalati i prodotti di corrosione presenti nella patina naturale. Lo scopo è stato quello di valutare l'efficienza di questo trattamento in seguito ad un invecchiamento accelerato simulante la pioggia battente (*dropping test*), usando come riferimento di confronto un campione analogo non protetto.

L'elaborazione dei risultati ottenuti ha permesso di trarre le seguenti conclusioni:

a) Le superfici patinate ottenute mediante invecchiamento accelerato hanno mostrato le caratteristiche principali legate alla differenziazione delle patine in aree esposte (azione della pioggia battente, *Dropping Test*) e riparate (azione della pioggia stagnante, *Wet&Dry Test*) di monumenti in bronzo esposti all'aperto. Infatti, le superfici patinate in pioggia battente hanno mostrato il tipico arricchimento in stagno dovuto alla decuprificazione, mentre le superfici patinate in pioggia stagnante hanno presentato la comparsa di prodotti precursori dei solfati basici tipici di questa tipologia di patina. L'invecchiamento artificiale ha quindi permesso di riprodurre efficacemente le principali caratteristiche di queste due tipologie di patine naturali.

b) La sabbiatura criogenica ha causato la rimozione quasi completa della patina naturale del campione (con un calo di spessore significativo, valutato in base alle osservazioni in sezione trasversale e alle misure in microscopia multifocale), rendendo impossibile la rimozione selettiva dei soli depositi calcarei. Questa metodologia di pulitura, quindi, benché abbia dato risultati incoraggianti in altre applicazioni legate alla conservazione dei beni culturali riferite soprattutto all'arte contemporanea (rimozione di protettivi a base di cera da superfici metalliche, rimozione di vernici da alluminio), non è utilmente applicabile alla pulitura di patine naturali del bronzo.

c) I risultati ottenuti dalla biopatinazione dei campioni di bronzo quaternario hanno mostrato che la protezione mediante applicazione del ceppo fungino *Beauveria Bassiana* è applicabile anche a superfici arricchite in Stagno mediante pre-patinazione ottenuta via invecchiamento accelerato per azione di pioggia battente (*dropping test*). Tuttavia, la biopatina a base di ossalati di Rame che si ottiene in queste condizioni non si è mostrata in grado di limitare l'ulteriore arricchimento in Stagno delle superfici esposte né il rilascio di Rame e Piombo dalle superfici biopatinate, a seguito dell'invecchiamento a breve termine in pioggia battente eseguito dopo biopatinazione. Saranno necessarie ulteriori prove per valutare l'efficienza della biopatinazione a più lungo termine.

9. BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Leygraf, T. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, Wiley Interscience, New York (2000).
- [2] T. E. Graedel, K. Nassau, J. P. Franey, Copper patinas formed in the atmosphere 1: an Introduction, *Corrosion Science* 27 (1987) 639-657.
- [3] T. E. Graedel, Copper patinas formed in the atmosphere 2: a qualitative assessment of mechanisms, *Corrosion Science* 27 (1987) 721-740.
- [4] K. P. FitzGerald, J. Nairn, G. Skennerton, A. Atrens, Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper, *Corrosion Science* 48 (2006) 2480–2509.
- [5] D. De La Fuente, J. Simancas, M. Morcillo, Morphological study of 16-year patinas formed on copper in a wide range of atmospheric exposures, *Corrosion Science* 50 (2008) 268–285.
- [6] L. Robbiola, L. P. Hurtel, Nouvelle contribution à l'étude des mécanismes de corrosion des bronzes de plein air: caractérisation de l'altération de bronzes de Rodin, *Mémoires et études scientifiques revue de métallurgie* (1991) 809-824.
- [7] M. Matteini, A. Moles, M. C. Squarzialupi, I. Tosini, A study of soluble components in the surface alteration layers of outdoor bronzes, *Science and Technology for Cultural Heritage* 1 (1992) 143-152.
- [8] L. Robbiola, K. Rahmouni, C. Chiavari, C. Martini, D. Prandstraller, A. Texier, H. Takenouti, P. Vermaut, New insight into the nature and properties of pale green surfaces of outdoor bronze monuments, *Appl. Phys. A* 92 (2008) 161–169.
- [9] E. Bernardi, C. Chiavari, B. Lenza, C. Martini, L. Morselli, F. Ospitali, L. Robbiola, The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: the leaching action of acid rain, *Corrosion Science* 51 (2009) 159-170.
- [10] C. Chiavari, E. Bernardi, C. Martini, F. Passarini, F. Ospitali, L. Robbiola, The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: the action of stagnant rain water, *Corrosion Science* 52 (2010) 3002-3010.
- [11] A. Balbo, C. Chiavari, C. Martini, C. Monticelli, Effectiveness of corrosion inhibitor films for the conservation of bronzes and gilded bronzes, *Corrosion Science* 59 (2012) 204–212.
- [12] D. A. Pillard, J. S. Cornell, D. L. Dufresne, M. T. Hernandez, Toxicity of benzotriazole and benzotriazole derivatives to three aquatic species, *Water Research*, 35 (2001) 557–560.

- [13] J. W. Kim, K. H. Chang, T. Isobe, S. Tanabe, Acute toxicity of benzotriazole ultraviolet stabilizers on freshwater crustacean (*Daphnia pulex*), *Journal of Toxicological Science*, 36 (2011) 247–251.
- [14] Health Council of the Netherlands: Dutch expert committee on occupational standards (DECOS), 1,2,3-Benzotriazole, The Hague: Health Council of the Netherlands, (2000) pubblicazione14OSH.
- [15] Joseph, E., Cario, S., Simon, A., Wörle, M., Mazzeo, R., Junier, P., & Job, D. (2012). Protection of Metal Artifacts with the Formation of Metal–Oxalates Complexes by *Beauveria bassiana*. *Frontiers in Microbiology*, 2(January), 1–8.
- [16] Joseph, E., Simon, A., Mazzeo, R., Job, D., & Wörle, M. (2012). Spectroscopic characterization of an innovative biological treatment for corroded metal artefacts. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43(11), 1612–1616.
- [17] Joseph, E., Simon, A., Prati, S., Wörle, M., Job, D., & Mazzeo, R. (2011). Development of an analytical procedure for evaluation of the protective behaviour of innovative fungal patinas on archaeological and artistic metal artefacts. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399(9), 2899–2907.
- [18] W. Nicodemi, Acciai e Leghe non ferrose, Zanichelli 2° edizione (2008).
- [19] W. Nicodemi, Acciai e Leghe non ferrose, Zanichelli 2° edizione (2008).
- [20] D. E. Tyler and W. T. Black, Introduction to Copper and Copper Alloys, in Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, Vol.2 , ASM Handbook, ASM International, (1990) 216–240.
- [21] P. Piccardo, R. Amendola, A. Adobati, C. Faletti, Studio della fluidità di leghe a base di rame, *La Metallurgia Italiana*, (Maggio 2009) 31-38.
- [22] G. L. Garagnani, F. Piasentini, G. Venturi Pagani Cesa, Caratterizzazione micro strutturale e meccanica di leghe di rame da fonderia per applicazioni artistiche, *La Metallurgia Italiana*, 1 (2006) 39-46.
- [23] C. Chiavari, A. Colledan, A. Frignani, G. Brunoro, Corrosion evaluation of traditional and new bronzes for artistic casting, *Materials Chemistry and Physics* 95 (2006) 252-259.
- [24] A. Cigada, G. Re, *Metallurgia*, vol.2, Ed. Clup-Milano (1984).
- [25] D.R. Askeland, *The Science and Engineering of Materials*, Ed. Nelson Thornes Ltd (1995).
- [26] W. Nicodemi, *Metallurgia*, Zanichelli 2° edizione (2007).
- [27] <http://www.doitpoms.ac.uk/miclib/micrograph.php?id=485>
- [28] M. Leoni, *Elementi di metallurgia applicata al restauro delle opere d'arte*, Corrosione e conservazione dei manufatti metallici, ed. Opus Libri (1984).

- [29] <http://www.doitpoms.ac.uk/miclib/micrograph.php?id=514>.
- [30] F. Mazza, G. Bianchi, Corrosione e protezione dei metalli, AIM (2000).
- [31] T. E. Graedel, C. McCrory-Joy, J. P. Franey, Potential Corrosion of Metals by Atmospheric Organic Acids, *Journal Of The Electrochemical Society* 133 (1986) 452- 453.
- [32] L. Morselli, E. Bernardi, C. Chiavari, G. Brunoro, Corrosion of 85-5-5-5 bronze in natural and synthetic acid rain, *Appl. Phys. A* 79 (2004) 363–367.
- [33] L. Robbiola, J.M. Blengino, C. Fiaud, Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloy, *Corr. Sci.* 40, (1998), 2083 – 2111.
- [34] F. Ospitali, C. Chiavari, C. Martini, E. Bernardi, F. Passarini, L. Robbiola, The characterization of Sn-based corrosion products in ancient bronzes: a Raman approach, in press, *Journal of Raman Spectroscopy*, (2012) DOI: 10.1002/jrs.4037 (wileyonlinelibrary.com).
- [35] J. G. Castano, C. Arroyave, M. Morcillo, Characterization of atmospheric corrosion products of zinc exposed to SO₂ and NO₂ using XPS and GIXD, *J Mater Sci*, 42 (2007) 9654–9662.
- [36] I. Constandinides, A. Andriaens, F. Adams, Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference materials, *Applied Surface Science*, 189 (2002) 90-101.
- [37] http://www.ctseurope.com/contentimages/news2010-21.3%20_cancro%20bronzos_.pdf.
- [38] S. Jouen, B. Hannoyer, A. Barbier, J. Kasperek, M. Jean, A comparison of runoff rates between Cu, Ni, Sn and Zn in the first steps of exposition in a French industrial atmosphere, *Materials Chemistry and Physics* 85 (2004) 73-80.
- [39] M.T. Sougrati, S. Jouen, B. Hannoyer, A. Barbier, A study of copper and copper alloys runoff in urban atmosphere, in: *Proceedings of the International Conference Copper'06*, UTC Compiègne (France) September 12–15, Wiley-VCH, (2006) 130–136.
- [40] E. Bernardi, C. Chiavari, C. Martini, L. Morselli, The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: an evaluation of the dissolution rate of the alloying elements, *Appl. Phys. A* 92 (2008) 83–89.
- [41] http://it.123rf.com/photo_907743_la-statua-di-luigi-xiv-re-di-francia-a-versailles.html.
- [42] K. Polikreti, V. Argyropoulos, D. Charalambous, A. Vossou, V. Perdikatsis, C. Apostolaki, Tracing correlations of corrosion products and microclimate data on outdoor bronze monuments by Principal Component Analysis, *Corrosion Science* 51 (2009) 2416–2422.
- [43] Lins, A., 'The cleaning of weathered bronze monuments: a review and comparison of current corrosion removal techniques', *Dialogue/89 The conservation of bronze sculpture in the outdoor environment: A dialogue among conservators, environmental scientists and corrosion engineers*, July 11–13 1989, Johns Hopkins University, Baltimore. Houston: National Association of Corrosion Engineers, ed. T. Drayman-Weisser (1992) 209-230.

- [44] Spur, G., Uhlmann, E., & Elbing, F. (1999). Dry-ice blasting for cleaning: Process, optimization and application. *Wear*, 233-235, 402–411. [http://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00204-5](http://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00204-5).
- [45] van der Molen, R., Joosten, I., Beentjes, T., & Megens, L. (2011). Dry ice blasting for the conservation cleaning of metals. *Metal 2010: Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metal Working Group, October 11-15, 2010, Charleston, South Carolina, USA*, 135–143.
- [46] Stratford, S. (1999). Dry ice blasting for paint stripping and surface preparation. *Metal Finishing*, 97(5), 481–487. [http://doi.org/10.1016/S0026-0576\(99\)80815-0](http://doi.org/10.1016/S0026-0576(99)80815-0).
- [47] Lemons, M., Tissot, I., Tissot, M., Pedroso, P., Silvestre, P. Conservation of a Portuguese 15th-century iron cannon: the advantages of dry-ice blasting methodology METAL07.
- [48] Krieg, M., *Analyse der Effekte beim Trockeneisstrahlen*, PhD thesis, Technische Universität Berlin, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart (2008).
- [49] L. B. Brostoff, Coating strategies for the protection of outdoor bronze art and ornamentation, Doctoral thesis, University of Amsterdam (2003).
- [50] A. E. Wener. *Museums Journal*, 57 (1971) pag. 3.
- [51] T. Kosec, A. Legat, I. Milošev, The comparison of organic protective layers on bronze and copper, *Progress in Organic Coatings* 69 (2010) 199–206.
- [52] H. Lane, *The conservation and restoration of metals*, SSCR, Edinburgh, UK (1979) pag. 50.
- [53] L. Green, *Conservation of metals*, Ed. M. Jaro, Veszprem, Hungary, (1989) 121– 130.
- [54] Scheda Tecnica Paraloid B72 www.antichitabelsito.it.
- [55] Scheda Tecnica Incralac www.antichitabelsito.it.
- [56] Scheda Tecnica Soter www.brescianisrl.it.
- [57] T. Kosec, H. Otmačić Ćurković, A. Legat, Investigation of the corrosion protection of chemically and electrochemically formed patinas on recent bronze, *Electrochimica Acta*, 56 (2010) 722–731.
- [58] M. Finšgar, I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review, *Corrosion Science* 52 (2010) 2737–2749.
- [59] A. Galtayries, A. Mongiatti, P. Marcus, C. Chiavari, Surface characterisation of corrosion inhibitors on bronzes for artistic casting, *Corrosion of Heritage Artefacts*, European Federation of Corrosion, Libro 48 (2006) 335–350.
- [60] S. M. Milić, M. M. Antonijević, Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions, *Corrosion Science* 51 (2009) 28–34.
- [61] A.M. Beccaria, C. Bertolotto, Inhibitory action of 3-trimethoxysilylpropanethiol-1

on copper corrosion in NaCl solutions, *Electrochimica Acta*, 42 (1997) 1361-1371.

[62] R. Tremont, H. De Jesus-Cardona, J. Garcia-Orozco, R. J. Castro, C. R. Cabrera, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000) 737.

[63] W. R. Thompson, M. Cai, M. Ho, J. E. Pemberton, Hydrolysis and condensation of self-assembled monolayers of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane on Ag and Au surfaces, *Langmuir*, 3 (1997) 2291–2302.

[64] J. H. M. Espejo, Atmospheric corrosion of quaternary bronzes (Cu–Sn–Zn–Pb): Laboratory tests (accelerated ageing in wet & dry conditions) and field studies (the Bottego monument in Parma, Italy), *Tesi di laurea in Advanced Spectroscopy in Chemistry*, Università di Bologna (2011).

[65] Chiavari, C., Bernardi, E., Martini, C., Morselli, L., Ospitali, F., Robbiola, L., & Texier, A. (n.d.). Predicting the corrosion behaviour of outdoor bronzes: assessment of artificially exposed and real outdoor samples, *Proceedings of METAL 2010*, 218-226.

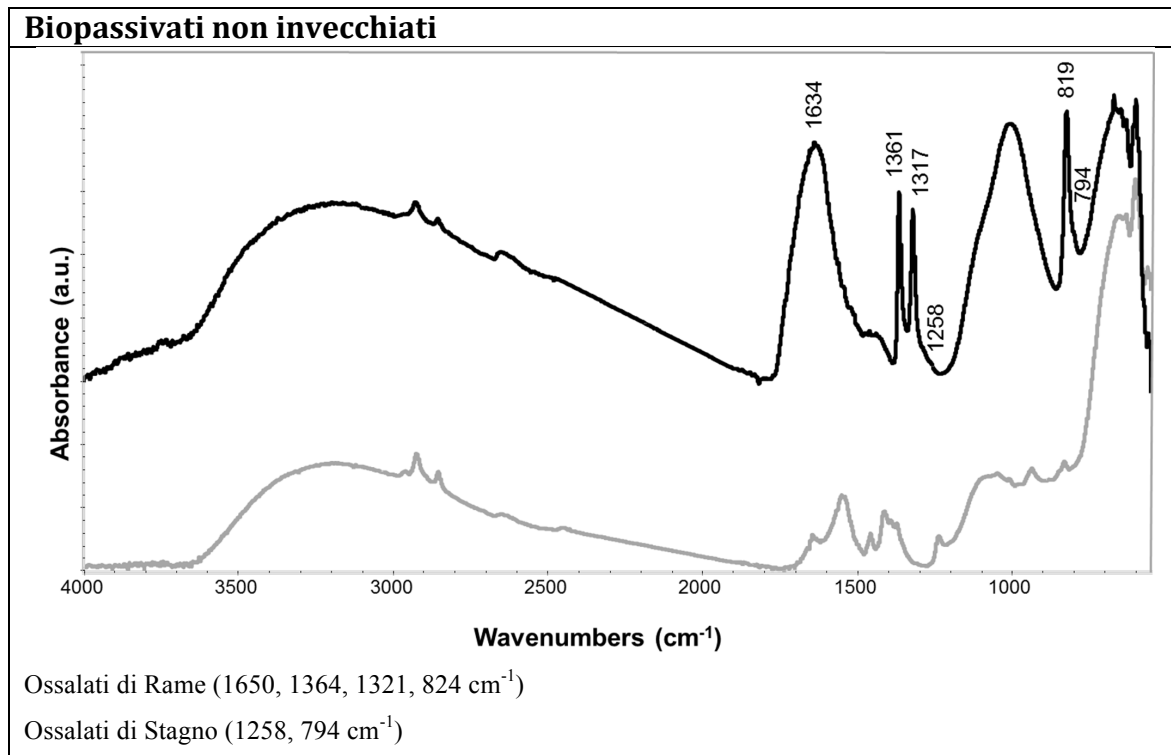
[66] F. Ospitali, C. Chiavari, C. Martini, E. Bernardi, F. Passarini, L. Robbiola, The characterization of Sn-based corrosion products in ancient bronzes: a Raman approach, in press, *Journal of Raman Spectroscopy*, (2012) DOI: 10.1002/jrs.4037 (wileyonlinelibrary.com).

[67] Chiavari, C., Bernardi, E., Cauzzi, D., Bignozzi, M.C., Lenza, B., Montalbani, S., Robbiola, L., Martini, C., Influence of natural patinas of outdoor quaternary bronzes on conservation treatments, *Proceedings of METAL 2013*, 159-168.

[67] Hurlbut Jr., C.S. (1971). *Dana's manual of mineralogy*, John Wiley & sons.

APPENDICE: SPETTRI ATR-FTIR

Campioni prepatinati mediante dropping test (riferimento cap. 7.3.2), spettri ATR-FTIR eseguiti presso l'Università di Neuchâtel (CH).



RINGRAZIAMENTI

Ringrazio la mia Relatrice, la Dottoressa Carla Martini e i miei Correlatori, Elena Bernardi, Iuri Borromei, Cristina Chiavari e Giulia Masi, per avermi accompagnata in questo percorso di tesi magistrale e per tutto il tempo che mi hanno dedicato.

Ringrazio la Dottoressa Francesca Ospitali e la Dottoressa Lara Nobili per il prezioso aiuto e per la disponibilità.

Ringrazio i restauratori Giovanni e Lorenzo Morigi per avermi dato la possibilità di studiare una tecnica innovativa e per il contributo che hanno dato a questo lavoro.

Ringrazio la Dottoressa Edith Josphe e la Dottoressa Monica Albini del Laboratorio di Microbiologia dell'Università di Neuchâtel (Svizzera).

Ringrazio soprattutto la mia famiglia e Giacomo per avermi sempre sostenuta, spronata e sopportata.