Efficienza inibitrice di basi di schiff come inibitori di corrosione del bronzo

C. Monticelli, A. Balbo, J. Esvan, C. Chiavari, C. Martini, F. Zanotto, L. Marvelli, L. Robbiola

Nell'ambito di un progetto M-ERA.NET denominato B-IMPACT, sono state sintetizzate alcune basi di Schiff polidentate che sono state usate come inibitori della corrosione del bronzo. Le prove consistevano in esposizioni ad una soluzione di pioggia acida artificiale concentrata, in cui le sostanze erano presenti in concentrazioni di saturazione (< 10^{-3} M). Il loro effetto inibitore è stato valutato durante 20 giorni di immersione tramite prove elettrochimiche non distruttive (Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica) e attraverso la registrazione di curve di polarizzazione. Osservazioni al microscopio elettronico a scansione accoppiato ad una microsonda a dispersione di energia hanno permesso di confrontare la morfologia dell'attacco corrosivo in assenza e in presenza di inibitori. Le migliori proprietà inibitrici sono state rilevate in presenza di 2-salicilideneimmino tiofenolo (SITP). L'aggiunta di ioni fosfato al SITP induce la formazione di film superficiali particolarmente resistenti nei confronti di fenomeni di corrosione localizzata. Sono inoltre state applicate la spettroscopia Raman ed XPS per meglio investigare il meccanismo di inibizione del SITP, sia in assenza che in presenza di ioni fosfato.

PAROLE CHIAVE: BRONZO - INIBITORI DI CORROSIONE - BASI DI SCHIFF - PIOGGIA ACIDA ARTIFICIALE - MISURE ELETTROCHIMICHE - SEM-EDS - RAMAN - XPS

INTRODUZIONE

La salvaguardia del patrimonio artistico è molto importante per la conservazione dell'identità storica e culturale di una società. Le opere d'arte in bronzo sia antiche che moderne sono una parte importante di questo patrimonio culturale e la produzione di trattamenti protettivi efficaci, accettabili per l'ambiente, è un problema centrale ancora irrisolto. Il progetto M-ERA.NET denominato B-IMPACT (Bronze-IMproved non-hazardous PAtina CoaTings) opera in questo contesto e si propone di sviluppare nuovi rivestimenti non pericolosi per l'ambiente e per la salute degli operatori, per la protezione di superfici in bronzo patinato esposte all'aperto.

Questa ricerca ha l'obiettivo di individuare nuovi inibitori della corrosione del bronzo, esposto a pioggia acida artificiale. In uno stadio successivo della ricerca si procederà all'intrappolamento di queste sostanze in rivestimenti superficiali, al fine di incrementarne la durabilità.

Molti composti organici si sono rivelati buoni inibitori della

C. Monticelli, A. Balbo
Centro di Studi sulla Corrosione e Metallurgia "A. Daccò", Università di Ferrara

J. Esvan
Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, Université de Toulouse, France

C. Chiavari
Dipartimento di Beni Culturali, Università di Bologna

C. Martini
Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università di Bologna

F. Zanotto
Terra&Acqua Tech, Tecnopolo di Ferrara, Rete dell'Alta Tecnologia della Regione Emilia Romagna;
Centro di Studi sulla Corrosione e Metallurgia "A. Daccò", Università di Ferrara

L. Marvelli
Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, Università di Ferrara

L. Robbiola
TRACES lab (CNRS UMR5608), Université de Toulouse, France.

corrosione del rame [1-5], ma come inibitori della corrosione del bronzo sono stati valutati soprattutto azoli, e in particolare triazoli [6-8], tetrazoli [6,9], imidazoli [10] e tiadiazoli [6,9,11]. Nel campo, poi, della conservazione dei beni culturali in bronzo [6,8], sono stati per lo più applicati il benzotriazolo (BTA) e derivati triazolici, sebbene per il BTA vi siano preoccupazioni di tossicità a seguito di lisciviazione nell'ambiente [12] e sospetta cancerogenicità nei confronti degli esseri umani [13]. Alcune sostanze, appartenenti alla classe delle basi di Schiff ritenute non tossiche per l'ambiente [1], si sono dimostrate efficienti inibitori della corrosione del rame in soluzioni acide e neutre di cloruri [1,3,14,15]. Per queste ragioni, nel nostro laboratorio sono state espressamente sintetizzate alcune basi di Schiff, la cui effettiva innocuità è in corso di valutazione, di cui è stata misurata l'efficienza inibitrice nei confronti della corrosione del bronzo durante esposizioni a pioggia acida concentrata. Poiché poi, secondo informazioni di letteratura [16], alcuni fosfonati mescolati a sostanze amminiche hanno rivelato un effetto di inibizione sinergica nei confronti della corrosione dell'acciaio, si è ritenuto interessante verificare la presenza di un effetto sinergico analogo anche per la base di Schiff più efficiente (ovvero il 2-salicilideneimmino tiofenolo, SITP), in presenza di ioni fosfato. Il meccanismo di inibizione del SITP, in assenza e in presenza di ioni fosfato, è stato studiato oltre che con tecniche elettrochimiche anche tramite microscopio elettronico a scansione, associato a spettroscopia a dispersione di energia (SEM-EDS), spettroscopia Raman e spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS). Il bronzo utilizzato nel corso delle prove ha composizione e microstruttura riconducibili a quelle di un bronzo rinascimentale [9] ed è stato scelto perché a contatto con ambienti aggressivi può sviluppare una patina molto simile a quelle effettivamente riscontrate su opere antiche in bronzo.

PARTE SPERIMENTALE

La lega di bronzo utilizzata in questo studio (91.9 Cu, 2.4 Sn, 1.0 Pb, Zn 2.9, 0.8 Sb, % in peso) mostra una microstruttura dendritica di soluzione solida alfa, tipica di bronzi in getto, con precipitati ricchi in Sn e globuli di Pb, distribuiti nelle regioni interdendritiche (Fig. 1). La porosità residua è contenuta ed è uniformemente distribuita in tutti i campioni.

Gli elettrodi di bronzo, con superficie esposta di circa 1 cm^2, sono stati inglobati in resina epossidica per isolare la zona del contatto elettrico. La loro superficie è stata preparata alle carte abrasive fino alla n. 1000 e poi lucidata al panno con pasta diamantata fino alla rugosità di 1 µm. Infine sono stati lavati con acqua deionizzata e sgrassati con acetone, prima dell'esposizione all'ambiente aggressivo.

La soluzione di prova consisteva in una pioggia acida artificiale concentrata 10 volte, a pH 3.3 (ARX10, Tab. 1 [17]), mantenuta alla temperatura di 30 °C, in assenza e in presenza di alcune basi di Schiff, alla concentrazione di saturazione (sempre inferiore a 10^{-3} M). Le sostanze, elencate in Tab. 2, sono state sintetizzate espressamente per questa ricerca. L'efficienza inibitrice della sostanza più efficace (il 2-(salicilideneimmino) tiofenolo, SITP) è stata valutata anche in presenza di ioni fosfato, aggiunti come diidrogeno fosfato di sodio (NaH_2PO_4, indicato nel seguito con l'acronimo P), alla concentrazione 10^{-2} M. La soluzione di SITP+P ottenuta mostrava un trascurabile aumento del pH, rispetto a quello della soluzione di ARX10 non inibita (da 3.3 a 3.6). Prove di riferimento sono state anche condotte in ARX10, in presenza di solo P, alla concentrazione 10^{-2} M. Le immersioni nella soluzione aggressiva contenente o meno gli inibitori erano della durata di 20 giorni. Tale durata è stata scelta per differenziare l'effetto inibitore delle diverse sostanze e per valutarne l'evoluzione per un tempo sufficientemente lungo.

Le velocità di corrosione sono state monitorate tramite Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS), utilizzando le seguenti condizioni sperimentali: $\Delta V_{rms} = \pm$ 10 mV; intervallo di frequenze = 100 kHz – 1 mHz; 5 frequenze/decade. Da ciascuno spettro EIS, è stata stimata la resistenza di polarizzazione dell'elettrodo (R_p), valutata come il limite della parte reale dell'impedenza, per frequenza che tende a 0 Hz.

Al termine dei 20 giorni di immersione in ARX10 contenente o meno l'inibitore SITP e ioni fosfato, sui campioni sono state registrate le curve di polarizzazione (sempre a partire da E_{cor}, velocità di scansione 0.167 mV/s). Campioni dello stesso tipo (20 giorni in immersione), ma non polarizzati, sono stati osservati con tecnica SEM-EDS e sono stati sottoposti ad analisi con spettroscopia Raman ed XPS.

Lo spettrometro Raman utilizzato era un Renishaw InVia collegato ad un Renishaw SCA (Structural and Chemical Analyser). Gli spettri sono stati raccolti con un laser ad Ar+ (λ= 514.5 nm) e potenza in uscita minore o uguale a 5 mW, per evitare degrado delle superfici.

La caratterizzazione mediante XPS è stata realizzata utilizzando uno spettrometro equipaggiato con una sorgente a raggi–X Al Kα ($h\nu$ = 1486.6 eV, sistema ThermoScientific K-Alpha). Nell'analisi, la risoluzione laterale era di 400 µm, mentre in profondità era di alcuni nm. Negli spettri di Survey, l'intervallo delle energie analizzate era di 130 eV con risoluzione di 1 eV, mentre negli spettri di core levels l'intervallo delle energie era di 40 eV con una risoluzione di 0.1 eV. La scala delle energie di legame (BE) è stata calibrata prendendo come riferimento il segnale C1s del carbonio grafitico (BE = 284.8±0.2 eV). Prima delle prove, la superficie dei campioni è stata conservata in atmosfera di azoto per evitare qualsiasi alterazione superficiale.

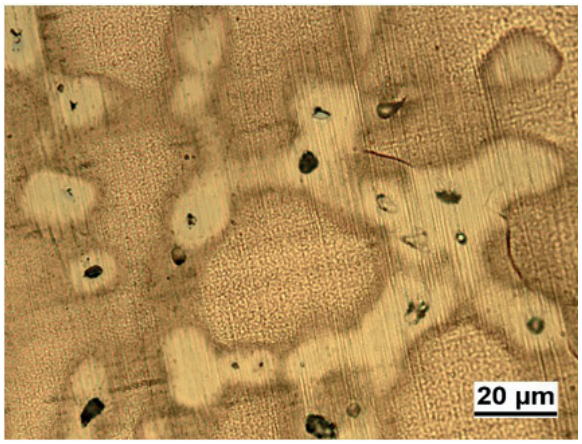


Fig. 1 - Microstruttura del bronzo (attacco metallografico con soluzione di $FeCl_3$, osservazione al microscopio ottico).
Bronze microstructure (metallographic attack by $FeCl_3$ solution, optical microscope observation).

Tab. 1 - Proprietà e composizione della pioggia acida artificiale concentrata 10 volte (ARX10).
Characteristics and composition of the tenfold concentrated artificial acid rain (ARX10).

Conducibilità (25°C)	345 µS/cm
pH	3.30
$CaSO_4$ $2H_2O$	14.4 mg/L
$(NH_4)_2SO_4$	15.0 mg/L
NH_4Cl	19.1 mg/L
$NaNO_3$	15.1 mg/L
HNO_3 (65% in peso)	39.3 µL/L
CH_3COONa	3.19 mg/L
HCOONa	0.8 mg/L

RISULTATI E DISCUSSIONE

Prove elettrochimiche

La Tab. 3 raccoglie i valori dei potenziali di corrosione (E_{cor}) e delle resistenze di polarizzazione (R_p) misurati durante 20 giorni di immersione del bronzo in ARX10.

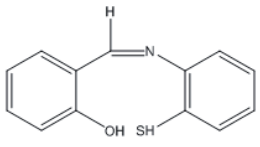
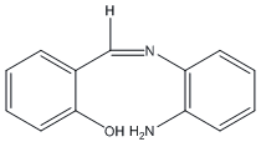
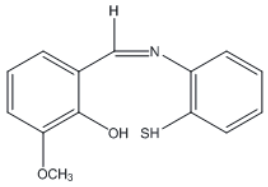
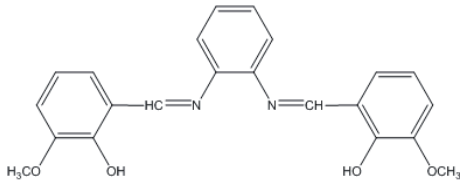
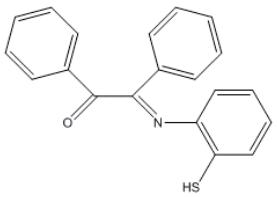
Si nota che in assenza di inibitori il comportamento a corrosione del bronzo cambia con il tempo. I valori di E_{cor} sono inizialmente molto negativi (circa -0.10 V_{SCE}) ed R_p è relativamente elevata (9.2×10^3 Ω cm^2). Poi dopo 1 giorno, E_{cor} cresce fino a -0.001V_{SCE} e il corrispondente valore di R_p si attesta attorno ad 1-2 k Ω cm^2. Al crescere del tempo di esposizione, E_{cor} aumenta con continuità (fino a 0.043 V_{SCE}), ma solo al termine dei 20 giorni si registra un piccolo aumento di R_p (fino a 4.6 Ω cm^2).

Questa evoluzione nel tempo del comportamento a corrosione è probabilmente conseguenza della variazione delle caratteristiche del film di prodotti di corrosione sulla superficie del bronzo. In particolare, a tempi di immersione molto brevi (inferiori o uguali ad 1 h), prove precedenti hanno mostrato che il film di ossido è molto protettivo, poiché ostacola in modo significativo la reazione di riduzione catodica dell'ossigeno [18]. A tempi di immersione più lunghi la reazione catodica risulta stimolata, mentre verso il termine dei 20 giorni di immersione si nota un rinforzo della protettività del film superficiale che inizia ad ostacolare la reazione anodica di dissoluzione della lega [19].

La maggior parte delle basi di Schiff ha evidenziato effetti inibitori apprezzabili, ovvero con valori di R_p maggiori o molto maggiori di quelli del bianco. Solo nel caso della soluzione contenente SIAP, il monitoraggio elettrochimico ha rilevato valori di R_p abbastanza elevati solo dopo 1 h di immersione (1.3×10^4 Ω cm^2), mentre successivamente i valori sono risultati minori di quelli nel bianco. Per questo motivo, il monitoraggio è stato interrotto dopo un solo giorno di immersione.

Nel caso delle altre basi di Schiff, gli andamenti di E_{cor} sono risultati sempre molto simili a quelli nel bianco: inizialmente sono stati registrati valori abbastanza negativi (spesso più negativi di quelli nel bianco) che si nobilitavano nel tempo fino a raggiungere valori vicini o leggermente più positivi di quelli registrati nel bianco.

Tab. 2 - Nomenclatura, acronimi e strutture molecolari delle basi di Schiff studiate come inibitori di corrosione del bronzo.
Names, acronyms and molecular structures of the Schiff bases studied as bronze corrosion inhibitors.

Base di Schiff	Acronimo	Struttura molecolare
2-(Salicilideneimmino) Tiofenolo	**SITP**	
2-(Salicilideneimmino) Amminofenolo	**SIAP**	
2-(3-Metossi- Salicilideneimmino) Tiofenolo	**MSITP**	
N,N0-O-fenilen-Bis(3-Metossi Salicilideneimmina)	**PMSI**	
[2-(2-Tiofenil)immino]-1,2-Difeniletanone	**TPIE**	

In presenza di SITP+P i valori di E_{cor} hanno subito variazioni analoghe nel tempo, mentre in presenza di solo P le variazione di E_{cor} sono state molto modeste (da -0.002 a +0.022 V_{SCE}).
Fra i diversi inibitori, SITP è stato quello che ha mostrato i valori di R_p più elevati. Infatti, già dopo 7 giorni di prova, R_p era circa 3 ordini di grandezza maggiore di quella misurata nel bianco. Anche MSITP e, soprattutto, TPIE producevano un significativo aumento della resistenza alla corrosione del bronzo, mentre efficienze inibitrici inferiori sono state ottenute con PMSI. La Tab. 4 riporta le efficienze inibitrici (EI%), calcolate con la formula seguente:

$$EI\ \% = \frac{R_{p\ inib} - R_{p\ bianco}}{R_{p\ inib}} \times 100 \quad (1)$$

sulla base dei valori di R_p ottenuti dopo 20 giorni di immersione. La Tab. 3 evidenzia che l'aggiunta di P al SITP non incrementa in modo significativo i valori di R_p e dunque non riduce la velocità di corrosione del bronzo, rispetto a quella che si ottiene in presenza di solo SITP. Tuttavia, le curve di polarizzazione registrate al termine dei 20 giorni di immersione (Fig. 2) hanno mostrato che il P determina un certo miglioramento della stabilità del film superficiale sul bronzo, rispetto a quello formato in soluzioni di SITP. In particolare, la Figura evidenzia che il SITP è un inibitore misto, in grado di rallentare la velocità sia del processo anodico che di quello catodico, riducendo la velocità di corrosione del bronzo di circa 3 ordini di grandezza rispetto a quella nel bianco (in accordo con quanto evidenziato dalla Tab. 3).

Tab. 3 - Valori di R_p ed E_{cor} del bronzo registrati durante 20 giorni di immersione in pioggia acida artificiale concentrata (ARX10), alla temperatura di 30 °C, in assenza e in presenza di inibitori. Basi di Schiff a concentrazioni di saturazione (sempre inferiori a 10^{-3} M). P alla concentrazione di 10^{-2} M.

R_p and E_{cor} values of bronze recorded during 20 days of immersion in concentrated artificial acid rain (ARX10) at 30 ° C, in the absence and in the presence of inhibitors. Schiff bases used under saturation conditions (always lower than 10^{-3} M). P at the concentration of 10^{-2} M.

Inibitore		1 h	1 day	3 days	7 days	14 days	20 days
Bianco	E_{cor} / V_{SCE}	-0.10	-0.001	0.003	0.005	0.015	0.043
	R_p / Ω cm^2	9.2×10^3	1.6×10^3	1.4×10^3	1.2×10^3	1.3×10^3	4.6×10^3
SITP	E_{cor} / V_{SCE}	-0.17	-0.072	0.037	0.043	0.061	0.069
	R_p / Ω cm^2	3.2×10^4	4.6×10^5	8.1×10^5	1.2×10^6	1.7×10^6	2.7×10^6
SIAP	E_{cor} / V_{SCE}	-0.13	0.008	--	--	--	--
	R_p / Ω cm^2	1.3×10^4	1.0×10^3	--	--	--	--
MSITP	E_{cor} / V_{SCE}	-0.057	-0.021	-0.003	0.008	0.056	0.077
	R_p / Ω cm^2	1.3×10^4	1.6×10^4	5.2×10^3	2.1×10^3	1.8×10^4	3.4×10^4
PMSI	E_{cor} / V_{SCE}	-0.11	0.009	0.009	0.049	0.051	0.051
	R_p / Ω cm^2	2.0×10^4	9.9×10^3	5.5×10^3	2.4×10^3	2.4×10^3	1.3×10^4
TPIE	E_{cor} / V_{SCE}	-0.057	0.022	0.021	0.031	0.036	0.074
	R_p / Ω cm^2	2.3×10^4	3.3×10^4	4.5×10^4	7.2×10^4	2.2×10^5	1.7×10^5
P (NaH_2PO_4)	E_{cor} / V_{SCE}	-0.002	0.010	0.016	0.027	0.023	0.022
	R_p / Ω cm^2	8.9×10^2	1.4×10^3	9.5×10^2	1.3×10^3	3.5×10^3	5.7×10^3
SITP + P	E_{cor} / V_{SCE}	-0.015	0.035	0.044	0.044	0.055	0.068
	R_p / Ω cm^2	1.5×10^4	4.3×10^5	3.5×10^6	1.6×10^6	2.1×10^6	3.5×10^6

Tab. 4 - Efficienze inibitrici delle basi di Schiff nei confronti della corrosione del bronzo, dopo 20 giorni di immersione in ARX10, a 30 °C.

Inhibiting efficiencies of the studied Schiff bases against bronze corrosion, after 20 days of immersion in ARX10, at 30 ° C.

Inibitore	IE%
SITP	100
MSITP	86
PMSI	65
TPIE	97

La Figura inoltre mostra che l'aggiunta di P a SITP, pur non modificando la velocità di corrosione del bronzo, rinforza il film passivo impedendo l'innesco della corrosione per punti almeno fino a 0.5 V_{SCE}, con correnti di passività attorno a 0.1 μA cm^{-2}. Al contrario, nel bianco e in presenza di SITP si osserva un rapido aumento delle correnti anodiche a potenziali superiori a circa 0.2 V_{SCE}. La sola aggiunta di P in ARX10 non inibisce la corrosione del bronzo, ma sopprime la corrosione localizzata del bronzo al crescere della polarizzazione anodica, confermando il contributo dello ione fosfato nella miscela SITP + P.

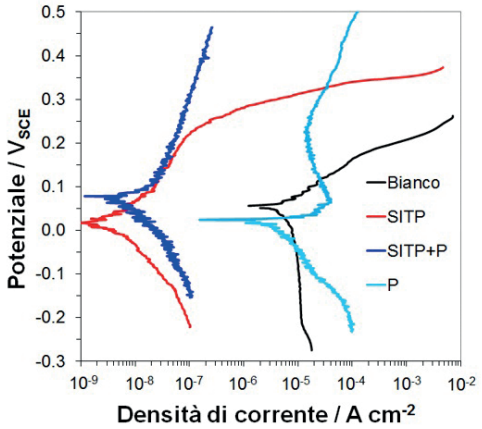
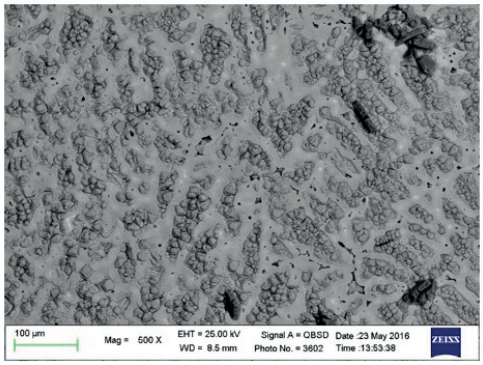


Fig. 2 - Curve di polarizzazione registrate su elettrodi di bronzo dopo 20 giorni di immersione in ARX10, in assenza di inibitori e in presenza di SITP saturo, SITP saturo + 10^{-2} M P e in presenza di 10^{-2} M P.
Polarization curves recorded on bronze electrodes after 20 days of immersion in ARX10, in the blank solution and in the presence of saturated SITP, saturated SITP + 10^{-2} M and in the presence of 10^{-2} M P.

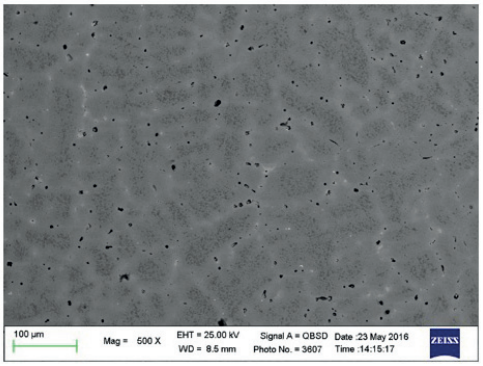
Analisi superficiali

La Fig. 3 raccoglie le micrografie al SEM ottenute su campioni di bronzo dopo 20 giorni di immersione in soluzione ARX10, sia in assenza di inibitori che in presenza di SITP o SITP+P. La Fig. 3a mostra chiaramente che nel bianco la corrosione del bronzo è significativa ed è principalmente localizzata sulle regioni dendritiche, dove la spettroscopia Raman evidenzia la presenza di grandi cristalli di cuprite (Cu_2O), e alcuni cristalli isolati di posniachite ($Cu_4(SO_4)(OH)_6 \cdot (H_2O)$). Nelle regioni inter- dendritiche sono presenti ancora cuprite e probabili tracce di SnO_xH_y nanocristallino. La Fig. 3b, relativa ad esposizioni in soluzione di SITP, mostra che l'attacco corrosivo è molto limitato ed è localizzato sui globuli di Pb, la cui dissoluzione ha lasciato piccoli buchi.

a.



b.



c.

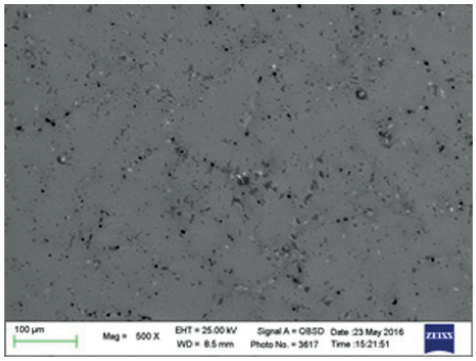


Fig. 3 - Immagini al SEM ottenute con elettroni retrodiffusi su campioni di bronzo dopo immersioni in ARx10, sia in assenza di inibitori (a) che in presenza di SITP (b) o SITP+P (c).
SEM images obtained with backscattered electrons on bronze samples after exposure to ARx10, both in the absence (a) and in the presence of SITP (b) or SITP + P (c).

Gli spettri Raman su bronzo protetto con SITP evidenziano bande di fluorescenza molto pronunciate, probabilmente dovute alla presenza di un film superficiale contenente l'inibitore organico. In presenza della miscela di inibitori SITP + P, la Fig. 3c evidenzia che l'attacco corrosivo è molto leggero e ha lasciato, oltre a piccoli buchi dovuti alla parziale dissoluzione del Pb, anche microscopici precipitati che l'analisi SEM-EDS rivela essere probabilmente costituiti da fosfato di Pb. Anche in questo caso gli spettri Raman sono scarsamente leggibili per la presenza di intense bande di fluorescenza.

Complessivamente, l'analisi SEM-EDS dopo 20 giorni di immersione rivela che sulla superficie del campione esposto a soluzione non inibita i cloruri sono presenti in concentrazione pari allo 0.3±0.1% (in peso), mentre in presenza di SITP e SITP+P questi anioni non vengono incorporati nella patina superficiale. Inoltre, in assenza di inibitori, si verifica il fenomeno della decuprificazione con riduzione del rapporto fra le % in peso Cu/Sn da 34.3 (campione non esposto) a 15.1 (20 giorni in ARX10). Invece dopo 20 giorni in presenza di inibitori, tale rapporto si mantiene uguale a 34.3, in presenza di SITP e si riduce leggermente a 29.4, in presenza di SITP + P.

Allo scopo di ottenere informazioni sul meccanismo di inibizione, la tecnica XPS è stata applicata su campioni non esposti e campioni esposti per 20 giorni ad ARX10, sia in assenza di inibitori che in presenza di SITP o SITP+P. Tramite l'analisi delle aree dei picchi negli spettri ad alta risoluzione (core levels), è stato possibile risalire all'analisi elementare delle superfici in percentuale atomica (Tab. 5).

Per quanto riguarda il bronzo non esposto, l'analisi XPS superficiale (survey) ha rilevato la presenza di Cu, Pb, Sn, fra gli elementi in lega, e C e O come contaminanti ambientali. La presenza di Zn non è stata evidenziata. Gli spettri core levels mostrano che sulla superficie gli elementi in lega sono presenti sia allo stato metallico che ossidato, suggerendo la presenza di un sottile film di prodotti di corrosione, dovuto al processo di lucidatura.

Dopo immersione in ARX10, la superficie del bronzo quaternario è caratterizzata da un aumento della concentrazione di Sn e Sb, presenti in forma ossidata (forse come idrossidi). Questi incrementi sono probabilmente dovuti alla contemporanea dissoluzione del Pb e del Cu (Tab. 5). In Tab. 5, la riduzione della concentrazione di quest'ultimo elemento è probabilmente in parte mascherata dalla importante riduzione della contaminazione superficiale da composti a base di C.

Dopo 20 giorni di immersione in soluzione di SITP o SITP +P si osserva una concentrazione di O in superficie circa 3-4 volte inferiore di quella presente sul bianco, suggerendo un basso livello di ossidazione delle superfici.

Per entrambe le tipologie di campioni, si nota inoltre un aumento della percentuale atomica di N ed S, collegati alla presenza di inibitore SITP adsorbito (Tab. 5), mentre sono praticamente assenti i nitrati e si notano solo tracce di solfati (dall'analisi degli spettri di N1s ed S 2p ad alta risoluzione), collegati a contaminazione ambientale. Gli spettri di N1s rivelano la presenza di legami N-C e N-Cu, mentre quelli di S2p evidenziano le tipologie di legame S-C ed S-Cu. L'osservazione degli spettri del Cu2p e Cu Auger LMM suggerisce la probabile complessazione dell'inibitore con ioni Cu(I). Quindi il SITP sembra formare dei complessi superficiali bidentati con ioni Cu(I), attraverso il suo gruppo mercapto e l'azoto imminico. In presenza di SITP + P è anche rivelata una piccola percentuale atomica di fosforo, probabilmente legata alla precipitazione di fosfati nei punti deboli del film.

Tab. 5 - Analisi elementare XPS ottenuta dagli spettri core levels ad alta risoluzione relativi a campioni di bronzo non esposti e campioni esposti per 20 giorni ad ARX10, sia in assenza di inibitori che in presenza di SITP o SITP+P. (nd = non determinato)
XPS elemental analysis obtained from high-resolution core level spectra of bronze samples both not exposed and exposed to ARX10 for 20 days, in the absence and in the presence of SITP or SITP + P. (nd = not determined)

	Non esposto			20 g Bianco			20 g SITP			20 g SITP + P		
Tipo	**BE**	**FWHM eV**	**% At.**	**BE**	**FWHM eV**	**% At.**	**BE**	**FWHM eV**	**% At.**	**BE**	**FWHM eV**	**% At.**
P2p			**nd**			**nd**			**nd**	132.5	0.4	**0.2**
Pb 4f7/2	138.1	1.6	**4.7**	138.5	1.9	**1.1**			**nd**	137.8	0.2	**0.02**
S2p	nd		**nd**			**nd**	163.5	2.5	**9.9**	163.1	2.9	**7.4**
C1s	284.4	1.5	**54.9**	284.8	3.1	**31.0**	284.4	1.7	**67.6**	284.1	1.9	**67.8**
N1s	nd	-	**nd**	399.6	2.0	**1.5**	399.2	1.6	**7.8**	399.2	2.3	**6.2**
Sn 3d5/2	485.7	1.8	**0.3**	486.7	1.8	**6.7**	nd		**nd**	nd		**nd**
O1s	531.3	2.5	**30.8**	530.4	1.5	**49.4**	532.0	2.8	**11.5**	531.1	2.3	**15.4**
Sb 3d3/2	nd		**nd**	540	1.8	**1.6**			**nd**			**nd**
Cu 2p3/2	932.5	1.4	**9.4**	932.4	1.3	**8.7**	932.7	1.5	**3.3**	932.7	3.5	**3.0**

CONCLUSIONI

Le prove elettrochimiche evidenziano che, con la sola eccezione di 2-(salicilideneimmino) amminofenolo (SIAP), le basi di Schiff sintetizzate e utilizzate in ARX10 in concentrazione satura sono inibitori della corrosione del bronzo, con efficienze inibitrici calanti nell'ordine: 2-salicilideneimmino tiofenolo (SITP) > [2-(2-tiofenil) immino]-1,2-difeniletanone (TPIE) > 2-(3-metossi-salicilideneimmino) tiofenolo (MSITP) > N,N0-O-fenilen-bis(3-metossi salicilideneimmina) (PMSI).

In ARX10 a 30 °C, il composto 2-salicilideneimmino tiofenolo raggiunge EI di circa 100 %, dopo 20 giorni di immersione.

L'aggiunta di P a 2-salicilideneimmino tiofenolo non modifica la velocità di corrosione del bronzo, ma rende la patina superficiale più resistente ai fenomeni di corrosione localizzata.

Le analisi superficiali SEM-EDS ed XPS rivelano che:

- 2-salicilideneimmino tiofenolo è in grado di inibire il fenomeno della decuprificazione del bronzo.
- 2-salicilideneimmino tiofenolo sembra formare dei complessi superficiali bidentati con ioni Cu(I), attraverso il suo gruppo mercapto e l'azoto imminico.
- in presenza di 2-salicilideneimmino tiofenolo + fosfato interviene una precipitazione di fosfati nei punti deboli del film superficiale, che impedisce l'innesco di fenomeni di corrosione localizzata, al crescere della polarizzazione anodica.

RINGRAZIAMENTI

Questa ricerca è stata condotta nell'ambito del progetto europeo B-IMPAC, con fondi M-ERA.NET 2013.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

[1] H. MA, S. CHEN, L. NIU, S. ZHAO, S. LI, D. LI, Inhibition of copper corrosion by several Schiff bases in aerated halide solutions, J. Appl. Electrochem. 32 (2002) 65.

[2] H. OTMA□□, E. STUPNIŠEK-LISAC, Copper corrosion inhibitors in near neutral media, Electrochim. Acta 48 (2003) 985.

[3] M. M. ANTONIJEVI□, M. B. PETROVI□, Copper Corrosion Inhibitors. A review, Int. J. Electrochem. Sci., 3 (2008) 1 – 28.

[4] M.M. ANTONIJEVI□, S.M. MILI□, M.B. PETROVI□, Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, Corros. Sci. 51 (2009) 1228.

[5] T. KOSEC, A. LEGAT, I. MILOŠEV, The comparison of organic protective layers on bronze and copper, Progr. Org. Coat. 69 (2010) 199.

[6] S. GOLFOMITSOU, J. F. MERKEL, Synergistic effects of corrosion inhibitors for copper and copper alloy archaeological artefacts, Proceedings of Metal 2004, National Museum of Australia Canberra ACT, 4-8 October, 2004, p. 344.

[7] A. DERMAJ, N. HAJJAJI, S. JOIRET, K. RAHMOUNI, A. SRHIRI, H. TAKENOUTI, V. VIVIER, Electrochemical and spectroscopic evidences of corrosion inhibition of bronze by a triazole derivative, Electrochim. Acta 52 (2007) 4654.

[8] C. DEGRIGNY, V. ARGYROPOULOS, P.POULI, M. GRECH, K. KREISLOVA, M. HARITH, F. MIRAMBET, N. HADDAD, E. ANGELINI, E. CANO, N. HAJJAJI, A. CIRINGIROGLU, A. ALMANSOUR, L. MAHFOUD, The methodology of the PROMET project to develop/test new non-toxic corrosion inhibitors and coatings for iron and copper alloy objects housed in Mediterranean museums, Proceedings of Metal 2007, Rijksmuseum, Amsterdam, 2007, p.31.

[9] A. BALBO, C. CHIAVARI, C. MARTINI, C. MONTICELLI, Effectiveness of corrosion inhibitor films for the conservation of bronzes and gilded bronzes, Corros. Sci. 59 (2012) 204.

[10] K. MARUŠI□. H. OTMA□□ CURKOVI□, H. TAKENOUTI, Inhibiting effect of 4-methyl-1-p-tolylimidazole to the corrosion of bronze patinated in sulphate medium, Electrochim. Acta 56 (2011) 7491.

[11] D.C.B. DO LAGO, L.F. DE SENNA, E.C.S. SOARES, L.F. DA SILVA, D.S. FERNANDES, A.S. LUNA, E. D'ELIA, The use of experimental design for the study of the corrosion of bronze pretreated with AMT in artificial rainwater, Progr. Org. Coat. 76 (2013) 1289.

[12] D.A. PILLARD, J.S. CORNELL, D.L. DUFRESNE, M.T. HERNÁNDEZ, Toxicity of benzotriazole and benzotriazole derivatives to three aquatic species, Water Res. 35 (2001) 557.

[13] Health Council of the Netherlands: 1,2,3-Benzotriazole. Health-based recommended occupational exposure limit. The Hague: Health Council of the Netherlands, 2000; publication no.2000/14OSH. ISBN 90-5549-348-1.

[14] C. MONTICELLI, G. BRUNORO, A. FRIGNANI, A. MARCHI, The inhibitive action of some Schiff Bases and amines towards the corrosion of copper in an aqueous alcoholic medium, Surf. Technol. 27, (1986) 175.

[15] M. EHTESHAMZADE, T. SHAHRABI, M.G. HOSSEINI, Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 2949.

[16] N. OCHOA, F. MORAN, N. PÉBÈRE, The synergistic effect between phosphonocarboxylic acid salts and fatty amines for the corrosion protection of a carbon steel, J. Appl. Electrochem. 34 (2004) 487.

[17] 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, Corros. Sci. 51 (2009) 159.

[18] C. CHIAVARI, E. BERNARDI, A. BALBO, C. MONTICELLI, S. RAFFO, M.C. BIGNOZZI, C. MARTINI, Atmospheric corrosion of fire-gilded bronze: corrosion and corrosion protection during accelerated ageing tests, Corros. Sci. 100 (2015) 435.

[19] C. CHIAVARI, A. BALBO, E. BERNARDI, C. MARTINI, M.C. BIGNOZZI, M. ABBOTTONI, C. MONTICELLI, Protective silane treatment for patinated bronze exposed to simulated natural environments, Mat. Chem. Phys. 141 (2013) 502.

Inhibiting efficiency of some schiff bases against bronze corrosion

KEYWORDS: BRONZE - CORROSION INHIBITORS - SCHIFF BASES - ARTIFICIAL ACID RAIN - ELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS - SEM-EDS - RAMAN - XPS

As part of an M-ERA.NET project called B-IMPACT, some polidentate Schiff bases were synthesized and tested as corrosion inhibitors of bronze. The tests consisted of exposures of bronze specimens to a concentrated artificial acid rain solution, containing or not containing the studied substances added under saturation conditions (<10^{-3} M). Their inhibiting effect was evaluated during 20 day immersions by means of non-destructive electrochemical tests (Electrochemical Impedance Spectroscopy) and by finally recording the polarization curves. Observations by a scanning electron microscope coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy allowed comparing the morphology of corrosion attack in the absence and presence of inhibitors. The best inhibiting properties were achieved in the presence of 2-(salicylideneimino) thiophenol (SITP). The addition of phosphate ions to SITP induced the formation of a surface film particularly resistant against localized corrosion phenomena. Raman and XPS spectroscopy were applied in order to investigate the inhibition mechanism of SITP, without and with the presence of phosphate ions.