

# Studio di inibitori "green" su opere in leghe di rame

C. Petiti, B. Elanchezian, S. Goidanich

Per preservare dalla corrosione e dal degrado le superfici di opere d'arte metalliche, una soluzione comunemente adottata è quella di applicare dei sistemi protettivi contenenti inibitori di corrosione. Questi devono rispettare necessariamente dei requisiti di non invasività dal punto di vista estetico, e non dovrebbero risultare dannosi per l'uomo e per l'ambiente. In quest'ottica, negli ultimi anni sono state proposte diverse alternative green al benzotriazolo (BTA), inibitore comunemente impiegato su leghe di rame, che tuttavia si sospetta essere dannoso per l'uomo e per l'ambiente. In questo lavoro si è valutata l'efficacia di una serie di inibitori green applicati su provini di rame patinato e non, e su superfici in bronzo con patine artistiche artificiali e naturali, in considerazione della grande variabilità di condizioni superficiali riscontrabili nel campo dei beni culturali. La loro efficienza di inibizione è stata valutata mediante tecniche elettrochimiche e la loro influenza sull'aspetto delle superfici è stata valutata mediante spettrofotometria in luce visibile.

**PAROLE CHIAVE:** INIBITORI GREEN, BRONZO, PATINE ARTIFICIALI, TECNICHE ELETTROCHIMICHE.

## INTRODUZIONE

L'applicazione di rivestimenti protettivi, spesso in combinazione con inibitori di corrosione, è una metodologia comunemente adottata per preservare dal degrado e dalla corrosione le superfici metalliche nei beni culturali. È importante considerare, innanzitutto, che i sistemi protettivi impiegati nell'ambito della conservazione, devono rispettare alcuni criteri fondamentali, legati alla necessità di non modificare la percezione estetica delle superfici trattate. Pertanto, le sostanze impiegate devono essere trasparenti ed incolori e non devono provocare alcuna modificazione nel colore e nell'aspetto generale delle superfici trattate. Inoltre, le sostanze utilizzate non dovrebbero risultare dannose né per l'uomo, né per l'ambiente, soprattutto quando impiegate su opere esposte all'aperto. Un altro aspetto importante da considerare per la protezione di opere metalliche, è la grande variabilità di condizioni superficiali che possono essere riscontrate e che è neces-

Chiara Petiti, Buvanesh Elanchezian,  
Sara Goidanich

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta",  
Politecnico di Milano, Milano, Italia

sario preservare. Molte superfici sono caratterizzate dalla presenza di strati di corrosione naturali, la cui composizione può variare sensibilmente a seconda della storia conservativa dei manufatti e di conseguenza influenzarne significativamente il comportamento a corrosione. Nella pratica non è molto frequente dover proteggere superfici prive di patina e/o lucidate. In aggiunta è piuttosto frequente che le opere d'arte vengano realizzate con patine artistiche sulla superficie, prodotte spesso per via chimica da maestranze specializzate, utilizzando a volte anche sostanze aggressive o destabilizzanti per il substrato metallico. Per quanto riguarda l'inibizione della corrosione delle leghe di rame in campo artistico, la sostanza più comunemente utilizzata è il benzotriazolo (BTA). Negli ultimi anni è stata tuttavia sollevata la questione della sua sospetta tossicità per l'uomo e per l'ambiente [1], ed è dunque nata la necessità di trovare delle alternative sostenibili, o green, al BTA. Dopo attenta ricerca bibliografica [2, 3], sono stati selezionati 8 potenziali inibitori e ne è stata verificata l'applicabilità e l'efficacia su campioni con diverse condizioni superficiali allo scopo di rappresentare sia patine naturali sia patine artistiche: provini in rame non patinato e invecchiato artificialmente per riprodurre le patine naturali che si formano in ambienti ricchi di cloruri; provini in bronzo con un patina artistica artificiale e un'opera in bronzo del XIX secolo conservata presso il

Cimitero Monumentale di Milano, Lastra Sorio. L'efficacia protettiva degli inibitori è stata valutata mediante Resistenza di Polarizzazione Lineare (LPR) e Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS), mentre gli effetti degli inibitori sull'aspetto delle superfici sono stati valutati per mezzo di analisi di spettrofotometria in luce visibile.

## MATERIALI E METODI

### *Inibitori.*

Gli 8 inibitori green sono stati selezionati tra quelli proposti in letteratura, privilegiando quelli a minor costo e di facile reperibilità, e che avessero dimostrato un buon comportamento in condizioni paragonabili a quelle di un manufatto esposto all'atmosfera. Inizialmente sono stati applicati su rame patinato e non. I 4 prodotti più promettenti sono poi stati testati anche sul bronzo patinato e su Lastra Sorio. Gli inibitori sono stati applicati per immersione dei provini di rame o bronzo in soluzioni degli inibitori stessi in acqua o etanolo nelle concentrazioni indicate in Tab. 1 (i). Su Lastra Sorio le soluzioni contenenti gli inibitori (Tab. 1 - m) sono state applicate a pennello, in combinazione con cera R21 (30% in ligroina), seguendo le indicazioni della restauratrice al fine di replicare le reali condizioni operative tipiche degli interventi di restauro. Il BTA è stato considerato come inibitore di riferimento in ogni fase della sperimentazione.

**Tab.1** - Inibitori "green" studiati - Studied green inhibitors.

Inibitore	Purezza	Concentrazione della soluzione (g/L)	Solvente
Acido glutammico	>99% HPCL	1.5 (i)	Acqua
L-Treonina	>98% HPCL	10 (i)	Acqua
L-Cisteina	>97% FG	1.21 (i)	Acqua
L-Serina*	>99.5% BioUltra	0.11 (i)	Acqua
Olio d'argan	Commerciale	7 (i)	Etanolo
Oleato di sodio*	>82%	0.5 (i) – 3.8 (m)	Etanolo
Olio di opuntia ficus*	Commerciale	0.2 (i) - 12 (m)	Etanolo
Olio di neem*	Commerciale	10 (i) - 5 (m)	Etanolo
Benzotriazolo (BTA)*	-	9.9 (i) - 4 (m)	Etanolo

(i) Concentrazione usata per l'applicazione per immersione (su provini)

\*: inibitori applicati su superfici artistiche

(m) Concentrazione usata per l'applicazione con pennello sulla Lastra Sorio

**Substrati.**

Per i provini in rame (5x5 cm) sono state utilizzate lastre di rame commerciale con purezza del 99.9% e 400  $\mu\text{m}$  di spessore. Per i provini lucidi, la superficie del rame è stata trattata con carta abrasiva (P600) e i provini sono stati mantenuti per una settimana a temperatura (25°C) e umidità (RH 75%) costanti per consentire la stabilizzazione della superficie. Due tipi di patine artificiali ricche in cloruri sono poi state prodotte su alcuni provini in rame, per riprodurre le patine che si formano naturalmente in ambienti aggressivi ricchi di cloruri. La patina UM, che simula patine riscontrabili in ambienti urbani e in presenza di cloruri, è stata preparata con  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (3:1:4), mentre la patina M, che riproduce la patine riscontrabili in ambienti marini, è stata preparata con  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3:1). I sali di rame sono stati finemente macinati e diluiti in acqua (rapporto 1:2). La sospensione è stata spennellata sulla superficie del rame, applicandone diversi strati (6 per la patina UM e 8 per la patina M). Per i provini in bronzo (5x5 cm) è stata impiegata una lega quaternaria (Cu 90.55%, Zn 2.34%, Sn 6.14%, Pb 0.97%). Su tali provini è stata prodotta una patina artistica nera presso la Fonderia Artistica Battaglia: una soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  al 30% in acqua è stata spennellata sulla superficie di bronzo riscaldata a 100-130°C. Infine, parte della sperimentazione è stata effettuata sulla Lastra Sorio, un bassorilievo commemorativo in bronzo conservato presso il Cimitero Monumentale di Milano, con una patina naturale costituita principalmente da antlerite e brochantite, formatasi in circa 150 anni di esposizione all'aperto in ambiente urbano. La superficie dell'opera è stata pulita con bisturi al fine di rimuovere i depositi e gli strati di corrosione poco adesi o coerenti, e sono state individuate una serie di aree la cui superficie presentasse morfologia e composizione simili, su cui sono stati testati gli inibitori.

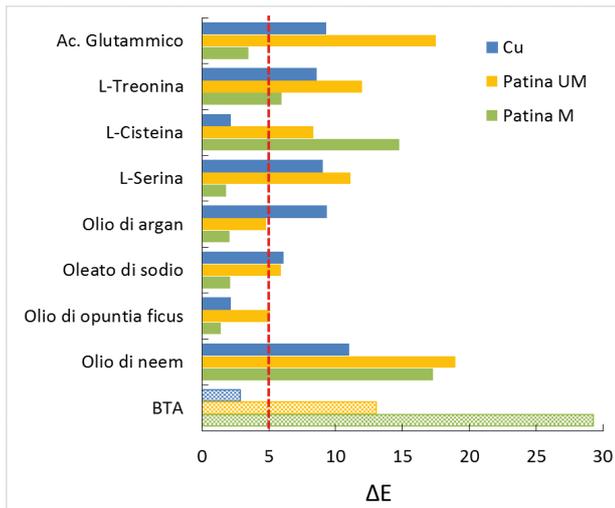
**Metodi diagnostici.**

Le misure di spettrofotometria in luce visibile sono state effettuate con uno spettrofotometro in riflettanza portatile Minolta CM-2600d con una sorgente a Xenon nel range

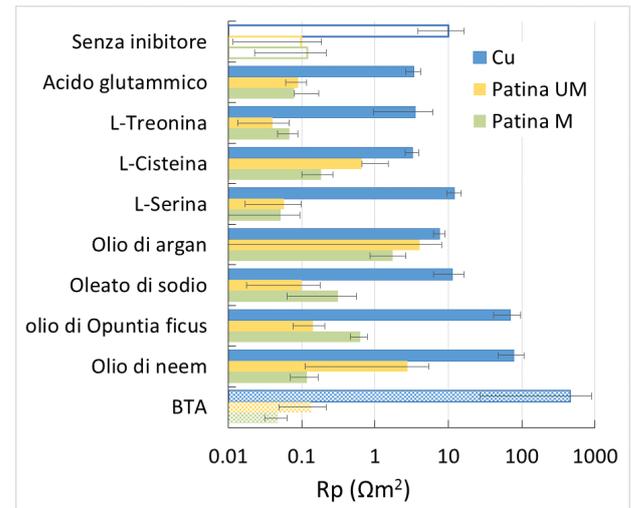
spettroale 400-700 nm, illuminante standard CIE D65, geometria  $d/8^\circ$ , sistema di riferimento colorimetrico CIE  $L^*a^*b^*$ . A partire da  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  è stata calcolata la differenza di colore  $\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$  prima e dopo l'applicazione degli inibitori. Le misure elettrochimiche per la valutazione dell'efficienza degli inibitori sono state condotte con il potenziostato portatile Ivium Technologies CompactStat, con software Ivium®. Per le misure di LPR è stato adottato il seguente setup:  $\pm 10$  mV rispetto a  $E_{\text{corr}}$  e velocità di scansione 10 mV/min. Per le misure di EIS è stato utilizzato il seguente setup: range di frequenze 100 kHz-10 mHz e  $\pm 10$  mV rispetto a  $E_{\text{corr}}$ . Da entrambe le misure è stato ricavato il valore di resistenza di polarizzazione ( $R_p$ ), inversamente proporzionale alla velocità di corrosione. L' $R_p$  di una superficie in rame non protetta può normalmente variare indicativamente tra 5-30  $\Omega\text{m}^2$ .

**RISULTATI E DISCUSSIONE****Screening su provini in rame.**

La compatibilità estetica degli otto inibitori riportati in Tab. 1 con i provini in rame lucidi o patinati è stata valutata considerando il valore di  $\Delta E$ , e tenendo conto del limite di  $\Delta E=5$ , normalmente considerato nel campo della conservazione come massima differenza di colore accettabile a seguito di un trattamento. Come si può notare in Fig. 1, sono stati ottenuti risultati molto diversi a seconda delle condizioni superficiali considerate. Il BTA è risultato compatibile con il rame lucido, ma ha causato un notevole cambiamento nel colore delle due patine artificiali. Inoltre, tali patine sono risultate visibilmente danneggiate con ampi distacchi in seguito all'applicazione di BTA. Per quanto riguarda gli inibitori "green", L-cisteina e l'olio di opuntia ficus sono gli unici esteticamente compatibili con il rame lucido. Quando testate invece sulla patina UM, tutte le sostanze, tranne gli olii di argan e di opuntia ficus, hanno causato un  $\Delta E > 5$ . Sulla patina M un maggior numero di inibitori (acido glutammico, L-serina, olio di argan, oleato di sodio e olio di opuntia ficus) risultano compatibili.



**Fig.1** - Differenza di colore ( $\Delta E$ ) su provini in rame con e senza patina – Color difference ( $\Delta E$ ) on copper specimens with and without patina.



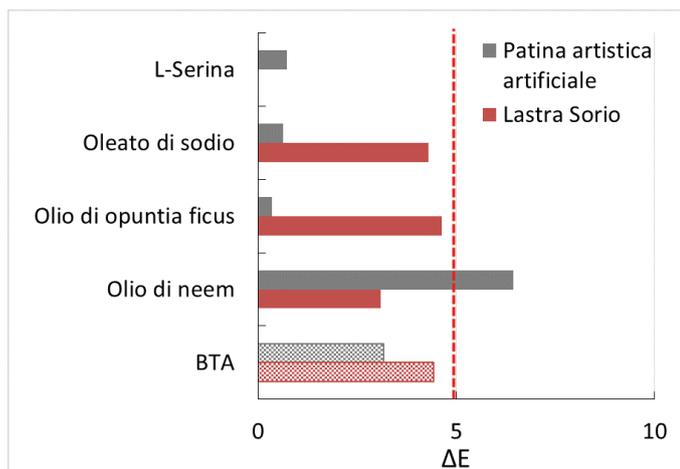
**Fig.2** - Valori Rp da LPR e EIS su provini in rame con e senza patina – Rp values from LPR and EIS on copper specimens with and without patina.

Per quanto riguarda l'efficacia protettiva, in Fig. 2 si può notare come i provini in rame lucido con gli olii di neem e di opuntia ficus presentino valori di Rp di circa un ordine di grandezza superiori rispetto al rame non trattato, pur restando il BTA l'inibitore più efficace su questo substrato. L-Serina ha prodotto invece un modesto aumento dei valori di Rp, non paragonabile però a quello ottenuto con BTA e con gli olii di neem e opuntia. Considerando l'elevato valore di  $\Delta E$  (circa 11) causato dall'olio di neem, solo l'olio di opuntia ficus può essere considerato come possibile alternativa al BTA. Sulla patina UM si sono ottenuti valori di Rp maggiori di un ordine di grandezza rispetto alla patina non trattata solo con l'olio di argan e di neem. Quest'ultimo è tuttavia da scartare per la scarsa compatibilità estetica. Con questi prodotti sono stati ottenuti valori comunque piuttosto ridotti di Rp (3-4  $\Omega m^2$ ). Sulla patina M, invece, un incremento simile è stato ottenuto con l'oleato di sodio e gli olii di argan e di opuntia ficus, entrambi compatibili esteticamente con il substrato. Considerando i bassi valori di Rp ottenuti sulle patine UM e M, risulta evidente come, nel caso di patine contenenti prodotti di corrosione altamente destabilizzanti, l'efficacia protettiva degli inibitori testati, compreso il BTA, non sia in generale sufficiente a garantire un adeguato livello di protezione in quanto i valori di Rp ottenuti sono inferiori al rame non patinato non protetto.

#### **Applicazione su bronzi.**

In considerazione dei risultati ottenuti sui provini in rame, una selezione di 4 inibitori (Tab. 1 - \*) è stata applicata sui

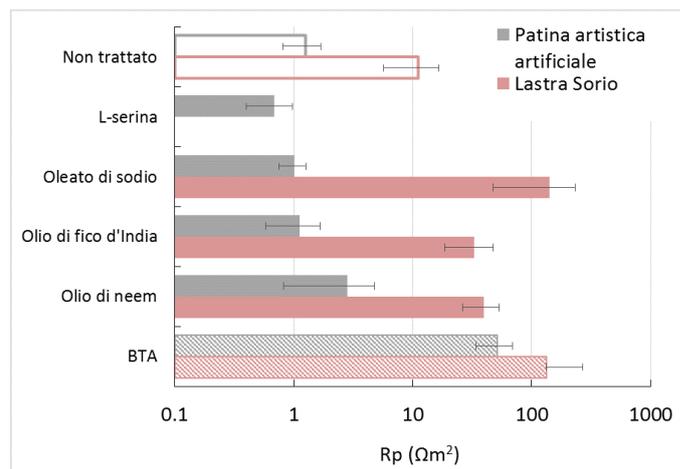
provini in bronzo con patina artistica e su Lastra Sorio. Per via della limitata superficie disponibile, su quest'ultima non è stata applicata l'L-serina. Dal punto di vista dell'efficacia di inibizione, sono stati considerati promettenti gli inibitori che su almeno un substrato avessero permesso un incremento di Rp rispetto alla superficie non trattata paragonabile o superiore a quello ottenuto con il BTA. Come si può vedere in Fig. 3, la compatibilità estetica degli inibitori con questi substrati è risultata molto buona: tutti gli inibitori testati sono risultati compatibili esteticamente con la superficie di Lastra Sorio, solo su provini di bronzo patinati l'olio di neem ha prodotto una variazione cromatica al di sopra del limite di 5. Per quanto riguarda l'efficacia protettiva (Fig. 4) delle sostanze testate sulla patina artificiale sul bronzo, solo l'applicazione di BTA e olio di neem ha permesso di ottenere valori di Rp più alti rispetto a quelli ottenuti sulla patina non trattata. Considerata l'incompatibilità estetica dell'olio di neem con tale substrato, non è possibile individuare una valida alternativa al BTA per questa finitura superficiale del bronzo. Nel caso della Lastra Sorio, invece, tutti gli inibitori testati, impiegati in combinazione con la cera R21, hanno mostrato una certa efficacia, portando a un significativo aumento dei valori di Rp nelle aree trattate rispetto a quelli misurati sull'area trattata con la sola cera R21. In particolare l'oleato di sodio ha permesso di misurare valori di Rp leggermente superiori a quelli misurati sull'area con BTA, e con una minore dispersione dei risultati.



**Fig.3** - Differenza di colore ( $\Delta E$ ) su provini in bronzo con patina artistica artificiale e su Lastra Sorio – Color difference ( $\Delta E$ ) on bronze specimens with artistic artificial patina and on Lastra Sorio.

## CONCLUSIONI

I risultati ottenuti in questo lavoro hanno evidenziato come la compatibilità estetica e l'efficacia di inibizione degli inibitori green testati dipenda fortemente dalle condizioni superficiali dell'oggetto trattato. A seconda degli strati di corrosione presenti sulla superficie, infatti, le performance dei diversi prodotti testati possono variare significativamente anche nel caso del BTA. L'oleato di sodio è da considerare una potenziale alternativa al BTA per opere in bronzo con condizioni superficiali paragonabili a Lastra Sorio mentre è modestamente o per nulla efficace nelle altre condizioni testate. L'olio di opuntia ficus ha efficacia superiore al BTA solo nel caso dei provini in rame con patina M, mentre ha



**Fig.4** - Valori Rp da LPR e EIS su provini in bronzo con patina artistica artificiale e su Lastra Sorio - Rp values from LPR and EIS on bronze specimens with artificial artistic patina and on Lastra Sorio.

dato risultati inferiori negli altri casi. L'olio di neem, infine, ha dimostrato una buona efficacia nella protezione su diversi substrati, ma in tutti i casi tranne che quando applicato sulla Lastra Sorio è risultato incompatibile con le superfici dal punto di vista estetico. Bisogna sottolineare che ottimizzando le procedure di applicazione al fine da garantire un più alta concentrazione di inibitore sulla superficie potrebbero essere ottenuti risultati migliori.

## RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano Fonderia Artistica Battaglia, Bruna Mariani e il Cimitero Monumentale di Milano per il supporto.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Health Council of the Netherlands: DECOS. 1,2,3-Benzotriazole. Publication no. 2000/14OSH. 2000.
- [2] M. A. ZAPPA, Master thesis in Materials Engineering and Nanotechnology, 2017, Politecnico di Milano.
- [3] B. ELANCHEZIAN, Master thesis in Materials Engineering and Nanotechnology, 2019, Politecnico di Milano.

# Study of “green” inhibitors on copper alloy artefacts

In order to preserve the surfaces of the metallic artworks from corrosion and degradation, protective systems containing corrosion inhibitors are often applied. These systems must fulfil strict requirements of non-invasiveness from the aesthetic point of view, and shouldn't be dangerous for humans and environment. Benzotriazole (BTA) is the inhibitor usually employed for copper alloys, however it is suspected to be harmful for humans and environment. For this reason, in the last years several “green” alternatives were proposed. In this work, the performances of a selection of green inhibitors have been evaluated. They were applied on polished and artificially patinated copper, and on bronze with natural and artistic artificial patinas, in consideration of the large variability of surface conditions that can be found in cultural heritage field. Their inhibition efficiency was evaluated with electrochemical techniques, while their influence on the surfaces appearance was assessed by means of spectrophotometry in visible light

**KEYWORDS:** GREEN INHIBITORS, BRONZE, ARTIFICIAL PATINAS, ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES.