POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

I processi di degrado e di pulitura della superficie di un reliquiario cinese in argento del XII secolo: il contributo dell'ingegneria dei materiali



Relatori

Prof. Giancarlo Cicero

Prof. Eliano Diana

Candidato

Gaia Maria Ludovica Platania

Marzo 2021

Indice

1. INTRODUZIONE	1
2. L'ARGENTO E I SUOI PRODOTTI DI CORROSIONE	5
2.1 Leghe di Ag	5
2.2 FENOMENI DI CORROSIONE	6
3. PULITURA DEI BENI CULTURALI NEL CAMPO DELLA CONSERVAZIONE E D	EL RESTAURO
3.1 IL RUOLO DELLA PULITURA DI UN MANUFATTO ARTISTICO	
3.2 CLASSIFICAZIONE DELLE TECNICHE DI PULITURA	
3.3 Metodi meccanici	
3.4 Metodi chimici	
3.5 Metodi elettrochimici	
3.6 Metodi alternativi: pulitura laser	
3.6.1 Vaporizzazione selettiva	
3.6.2 Spallazione	
3.6.3 Dry laser cleaning	
3.6.4 Steam laser cleaning	
4. MATERIALI E METODI	
4.1 Campioni	
4.2 PULITURA LASER	
4.3 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE IMPIEGATE	
4.3.1 FE-SEM: Field-Emission Scanning Electron Microscope	
4.3.2 EDX: Energy Dispersive X-Ray	
4.3.3 XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	
4.3.4 XRD: X-Ray Diffraction	
5. RISULTATI DELLA CARATTERIZZAZIONE SUPERFICIALE DEI FRAMMENTI	DEL
RELIQUIARIO	
5.1 CARATTERIZZAZIONE DELLA RESINA	
5.2 CARATTERIZZAZIONE DEL SUBSTRATO METALLICO	
5.3 CARATTERIZZAZIONE DEI PRODOTTI DI DEGRADO CRISTALLINI	
5.4 CARATTERIZZAZIONE SUPERFICIALE DEL CAMPIONE S2 PULITO AL LASER	
5.4 Considerazioni aggiuntive	50
6. CONCLUSIONI	53
RINGRAZIAMENTI	61

1. INTRODUZIONE

L'obiettivo principale di questa tesi è l'individuazione dei prodotti di corrosione formati sulla superfice di un antico reliquiario cinese in argento tramite tecniche di analisi superficiale non distruttive e non invasive e la valutazione delle modifiche prodotte sulla superfice in seguito a un trattamento di pulizia al laser.

Il lavoro di restauro in corso sull'oggetto, presso il centro "La Venaria Reale", prevede l'impiego di tecnologia laser per la fase di pulitura. Tale tecnologia è relativamente recente ed è considerata un'innovazione nel campo della conservazione e del restauro. Tuttavia, essa è tuttora considerata con sospetto da parte degli addetti ai lavori poiché gli effetti sui manufatti artistici non sono ancora ben noti. Dobbiamo ricordare che durante la pulitura ed il restauro di un reperto il restauratore, secondo le linee guida proposte dalla E.C.C.O. (European Confederation of Conservator-Restorers' Organisations), è tenuto ad utilizzare prodotti, materiali e metodi noti, sicuri sia per l'oggetto sia per l'ambiente e le persone. Il restauratore non deve danneggiare il reperto originale o adottare trattamenti che possano interferire con valutazioni e trattamenti futuri. Per questo motivo le nuove tecnologie sono spesso testate su campioni artificiali che cercano di simulare il caso reale. Purtroppo, i provini artificiali non sono spesso in grado di emulare del tutto la microstruttura, la morfologia e la composizione dei prodotti di corrosione formati naturalmente nel corso di secoli o millenni. Nell'ambito di questa tesi si è avuta la possibilità di valutare l'interazione del fascio laser direttamente su un frammento di un reperto archeologico, un'opportunità rara e considerevole.

La diffidenza verso nuove tecniche da parte dei restauratori pone l'accento su quanto sia importante una collaborazione sempre più stretta tra l'ambito dei beni culturali e l'ambito della scienza e tecnologia dei materiali. Infatti, il campo dei beni culturali per lo più costituito da umanisti, curatori e persone specializzate nel settore culturale manca delle conoscenze scientifiche che ingegneri, chimici e fisici invece hanno. Al contrario lo scienziato non ha conoscenze né competenze specifiche nel campo artistico-culturale. Per tale ragione è di fondamentale importanza che diverse figure professionali collaborino con l'obiettivo di risolvere in maniera quantitativa quesiti legati alla conoscenza dei materiali e dei processi di degrado di manufatti antichi e artistici (o di qualsiasi oggetto legato alla storia dell'uomo) e alla interpretazione delle caratteristiche di questi materiali in relazione alla loro storia culturale. In questo modo è possibile contribuire in modo efficace alla conservazione e al restauro di tali oggetti [1]. Una figura professionale con un background scientifico specializzato può collaborare in questo campo in diversi modi, dall'ottimizzazione o sviluppo di nuove tecniche di diagnosi, allo sviluppo di nuove tecnologie o nuovi materiali per la prevenzione, il restauro e la conservazione, fino alla progettazione di un adeguato intervento di restauro.

In particolare, l'ingegnere dei materiali, per via della sua formazione trasversale basata su una conoscenza approfondita dei materiali, ma anche dei processi di formazione e delle tecniche di indagine può apportare un contributo fondamentale. In modo particolare può risultare molto utile la conoscenza di diversi approcci di indagine, ampio ambito sempre in via di sviluppo e innovazione. La scelta del giusto metodo di indagine è fondamentale per la diagnosi e la progettazione dell'intervento di restauro. In generale il successo di un'indagine scientifica su un reperto archeologico o artistico dipende in modo sostanziale dalla collaborazione tra la parte umanistica e il lato scientifico. Infatti, risultati scientifici utili vengono prodotti solo se si ha uno stretto e continuo dialogo tra gli scienziati e il gruppo che si occupa del reperto e che propone le problematiche d'interesse, a partire dalla valutazione del corretto campionamento e delle tecniche di analisi più opportune, dalla stima dei tempi e costi dell'intervento fino a dopo le analisi, nell'interpretazione dei dati e proposte di soluzioni [1, 2]. L'indagine svolta assume

rilevanza quando questa pone in luce nuovi quesiti e interpretazioni inaspettate vengono proposte [1].

Il manufatto artistico preso in esame è un reliquiario buddista attualmente attribuito alla dinastia Liao (X-XII secolo) raffigurato in Figura 1.



Figura 1 Foto del reliquiario assemblato prima del restauro, per gentile concessione del Centro di Restauro "La Venaria Reale"

La religione buddista nata in India tra il VI-V secolo a.C. sulla base degli insegnamenti dell'asceta Siddharta Gautama prevede la venerazione di reliquiari, oggetti di culto adibiti a contenere resti corporei di personaggi illustri nella cultura buddista. L'utilizzo dei reliquiari iniziò con la morte del mistico Gautama con lo scopo inizialmente di contenere le sue reliquie. Con il passare degli anni il contenuto dei reliquiari poteva essere costituito da pietre o ciottoli levigati, e in altri casi resti di monaci prestigiosi in sostituzione ai resti del Buddha [3]. Un'altra tipologia di reliquari, risalente nello stesso periodo storico della dinastia Liao, prevedeva la conservazione di brani di testi sacri al suo interno. Questa usanza nacque per via della credenza diffusa dell'avvicinarsi del declino del buddismo per cui queste preghiere servivano a salvaguardare la religione. A proposito del reliquiario sotto indagine, sono poche le informazioni pervenute sulla sua storia e conservazione. Innanzitutto, non è noto da dove provenga esattamente, probabilmente dalla Cina settentrionale. L'oggetto è stato acquistato in un negozio di antiquariato di Hong Kong nel 1997 per la collezione Meidaozhai della Fondazione Giovanni Agnelli, pensando appartenesse al periodo Tang, dinastia d'interesse della collezione. Attualmente è stato attribuito alla dinastia Liao (X-XII secolo) dalla Dott.ssa Michela Bussotti. Il manufatto risulta essere molto fragile e dal momento del suo acquisto non

sono stati effettuati interventi di restauro per via della delicatezza dell'opera. Il reperto negli anni dal 1997 al 2008 è stato conservato in uno caveau a temperatura controllata tra 19-20°C ad un tasso di umidità relativa elevata. Il reliquiario è stato successivamente acquistato dalla Compagnia San Paolo e conservato presso i depositi del Museo di Arte Orientale di Torino dal 2008, in condizioni di temperatura tra 19-24°C e 45%RH¹.

Al momento il reliquiario è in fase di restauro per opera di Anna Collarin, studentessa presso il Centro di Conservazione e Restauro "La Venaria Reale". Il manufatto, presentato in **Errore.** L'origine riferimento non è stata trovata., è costituito da cinque elementi distinti mostrati in Figura 2.



Figura 2 Foto dei cinque elementi costitutivi del reliquiario. In alto da sinistra: primo elemento base; secondo elemento base. In basso da sinistra: elemento con foglie di loto; elemento centrale con figure; elemento sommitale. Per gentile concessione del Centro di Restauro "La Venaria Reale".

L'analisi storico artistica ha reputato che tale oggetto di culto sia il frutto di un assemblaggio di parti inizialmente appartenenti a oggetti diversi. Ciò significa che in tempi successivi alla sua datazione, diversi elementi sono stati posti insieme per formare l'oggetto finale riportato in Figura 1. L'ipotesi che si tratti di un assemblaggio pone dei dubbi sulla coerenza dei cinque elementi, i quali potrebbero dunque non avere la stessa provenienza e natura. Con quest'ultima si intende ad esempio il tipo di lega utilizzata. In questo lavoro di tesi sono stati analizzati dei

¹ Informazioni fornite da Anna Collarin, Centro di Conservazione e Restauro La Venaria Reale

frammenti provenienti da elementi diversi del reliquario. Uno degli obiettivi è stato quello di cercare delle affinità o discrepanze tra i campioni al fine di ragionare sulla coerenza tra gli elementi costitutivi.

I campioni forniti da "La Venaria Reale", descritti più dettagliatamente nel Capitolo 4, si mostrano molto fragili, caratterizzati da una colorazione giallina e ricoperti localmente da strati di patina nera. Inoltre, in alcuni punti sono presenti degli accumuli di una resina naturale color ambra, di composizione non nota.

L'indagine sull'effetto della pulitura al laser si è sviluppata sulla base di alcuni quesiti e problematiche sollevate dai restauratori. In particolare, a proposito della resina, si è cercato di comprendere dove si trovasse e come fosse distribuita sulla superficie, al fine di avanzare un'ipotesi sul ruolo del materiale organico. In particolare, si è cercato di capire se tale materiale possa essere stato usato come protettivo da qualche antiquario in tempi più recenti rispetto alla data di realizzazione del manufatto. Si è inoltre indagata la composizione dei prodotti di degrado presenti sulla superficie del reliquario ponendo attenzione all'origine della colorazione nera, che, com'è noto, è spesso attribuita al processo di solforazione cui vanno incontro gli oggetti in argento quando esposti all'atmosfera. Infine, si è valutato se i prodotti di corrosione siano completamente rimossi dal trattamento al laser.

2. L'ARGENTO E I SUOI PRODOTTI DI CORROSIONE

Prima di procedere con l'illustrazione dei metodi di pulitura applicabili ai manufatti in argento, tema sul quale si focalizza questo lavoro di tesi, si procederà a inquadrare innanzitutto la natura chimico-fisica e le caratteristiche metallurgiche del materiale metallico in questione, l'argento. Una volta note le caratteristiche principali della lega saranno evidenziati i possibili e più frequenti prodotti di corrosione generati dall'interazione tra il metallo e l'ambiente circostante.

Questo capitolo non vuole essere esaustivo nella descrizione della morfologia di tutti i prodotti di corrosione osservabili, né dei meccanismi chimici alla base della corrosione, ma ha lo scopo di introdurre quali composti ci si aspetta di osservare prevalentemente su manufatti in argento. Conoscere quali siano i prodotti tipicamente osservati sulla superfice dell'argento degradato permette di poter ipotizzare i meccanismi di degradazione cui è andato incontro il reperto ed eventualmente ipotizzare le interazioni dell'oggetto con l'ambiente durante la sua storia conservativa. Inoltre, conoscere la natura dei composti di corrosione permette di selezionare il metodo di pulitura ottimale in modo consapevole, prevedendone l'efficacia.

2.1 Leghe di Ag

L'argento è un metallo prezioso, nobile, usato sin dall'antichità per fabbricare oggetti di un certo valore come utensili, gioielli e monete. Non sono pochi, infatti, i reperti archeologici realizzati con questo materiale di rilevanza storica, artistica o religiosa. L'argento nella storia è stato impiegato sia in forma massiva sia come rivestimento [4]. Tipicamente esso non viene utilizzato come elemento puro ma più frequentemente si trova in lega con altri elementi. Tra questi, il rame permette di migliorare le proprietà meccaniche dell'oggetto risparmiando sulle quantità di Ag, metallo più prezioso [5, 6, 4]. Oltre al rame spesso si possono trovare anche oro, piombo o bismuto come impurità. Queste impurità provengono per lo più dai processi metallurgici da cui si ottiene l'argento. Tale metallo, come la gran parte dei metalli, si ricava per estrazione da minerali che sono tipicamente composti cristallini come ossidi, carbonati, solfati, solfuri, silicati ecc. In fase di estrazione si attua la trasformazione del metallo dallo stato ossidato allo stato elementare. Per quanto riguarda l'argento, i minerali da cui può essere estratto sono di varia natura e tra questi spesso si utilizza la galena, PbS, un composto del piombo che spesso contiene quantitativi sensibili di argento [4, 6].

L'argento per la sua natura malleabile è facilmente sottoposto a lavorazioni basate su deformazione plastica a freddo o a caldo. In alternativa, per la sua bassa temperatura di fusione, può anche essere colato. La deformazione a freddo genera un incrudimento nel materiale, che diventa più resistente ma più fragile, per questo per recuperare parte della duttilità il suo ciclo di lavorazione spesso prevede un trattamento termico postumo. Cicli di stress termo-meccanici influenzano le proprietà metallurgiche e la stabilità chimico-fisica nel tempo. In presenza di Pb e Bi, se non rimossi dalla lega, sono possibili problemi di segregazione ai bordi di grano che inducono fragilità del materiale [7, 8, 9].

Costa (2001) nella sua disamina sui processi di degradazione dell'argento e sugli aspetti sulla sua conservazione, riporta che le leghe di Ag-Cu più comunemente impiegate sono: il noto argento *sterling* 92,5% Ag, 7,5% Cu; una lega al 90% Ag e 10% Cu noto come argento da conio; infine, la lega di composizione eutettica 71,9% Ag e 28,1% Cu, utilizzata nelle saldature. Il diagramma di stato (Figura 3) mostra come Ag e Cu siano immiscibili a temperatura ambiente e quali siano le fasi presenti a temperatura ambiente a seconda della composizione. Il diagramma è composto da un asse orizzontale sul quale è possibile leggere la composizione della lega. Agli estremi dell'asse si trovano, a sinistra la composizione 100%Cu e a destra

100%Ag, in mezzo vi sono le composizioni intermedie. Lungo l'asse verticale è rappresentata la temperatura. Al variare di uno di questi due parametri si osservano fasi differenti della lega Cu/Ag. Alle estremità del grafico vi sono una fase α ricca in rame e una fase β ricca in argento. A seconda della composizione iniziale al raffreddamento si ottengono fasi con diverse microstrutture. In figura la composizione (a) è la composizione eutettica. Al raffreddamento l'intera fase liquida si solidifica alla temperatura di 780°C formando una microstruttura a lamelle di fase α e fase β alternate. La composizione (b) è una composizione più ricca in Ag e al raffreddamento si forma prima la fase β più ricca in Ag e dopo, raggiunta la temperatura eutettica inizia a solidificare la microstruttura a lamelle intorno alla fase β . Infine la composizione (c), ancora più ricca in Ag, presenterà una microstruttura in cui la fase β predomina. Questa microstruttura si ottiene in quelle leghe con il 5-10% di Cu. In queste condizioni la creazione della fase α è molto limitata.



Figura 3 Diagramma di stato per la lega Ag-Cu

2.2 Fenomeni di corrosione

L'argento allo stato metallico è termodinamicamente instabile, pertanto fin dal momento della sua estrazione metallurgica è soggetto costantemente ad un processo volto a riconvertirlo al suo stato originario più stabile, ovvero in forma ossidata. Tale processo naturale è conosciuto con il nome di corrosione. La corrosione è un fenomeno naturale e inevitabile che causa il deterioramento del metallo in seguito a reazioni di tipo chimico o elettrochimico con il mezzo ambientale, che portano alla trasformazione del metallo dallo stato elementare allo stato di composto con o senza dissoluzione [10]. Si tratta di un processo che inizia dalla superfice, zona altamente reattiva per via delle sue caratteristiche chimico-fisiche. La reattività della superfice dipende da molti fattori, ad esempio dal tipo di materiale, dalla presenza di difetti, dalle condizioni ambientali come umidità o radiazioni UV.

L'ossidazione è la reazione alla base dei processi corrosivi per cui il metallo aumenta il suo numero di ossidazione cedendo elettroni all'ambiente circostante che di conseguenza si riduce. L'ossidazione può avere luogo a causa di reazioni chimiche, quindi reazione diretta tra il metallo e l'ambiente circostante (gas o liquido), oppure a causa di reazioni elettrochimiche. La corrosione elettrochimica si sviluppa in condizioni di umidità poiché lo strato acquoso adsorbito in superfice funge da mezzo conduttore e favorisce la creazione di un elemento galvanico costituito da un anodo e un catodo. In presenza di due metalli con potenziali elettrochimici diversi, il materiale meno nobile fungerà da anodo, portando gli ioni M+ in soluzione e corrodendosi, mentre il catodo rimarrà intatto [4, 10].

Nel caso delle leghe Ag-Cu entrambe le reazioni di corrosione sono possibili. La corrosione chimica avviene per interazione con specie aggressive per l'argento come acido solfidrico H₂S, solfuro di carbonile OCS, acido cloridrico HCl e altre. La reazione elettrochimica è possibile per via della bassa solubilità del rame nell'argento che porta a costituire zone separate ricche in Cu o in Ag. Questi due elementi avendo potenziali di riduzione differenti in presenza di un elettrolita formano una cella galvanica [4]. I meccanismi di corrosione sono molteplici e spesso si sovrappongono dando origine a fenomeni ancora più complessi. Tale affermazione è ancora più vera per metalli archeologici per i quali i processi di degradazione possono durare centinaia o migliaia di anni e si possono alternare periodi di corrosione a momenti di stasi. Proprio per via dei lunghi tempi in cui avviene il deterioramento i metalli archeologici non di rado risultano completamente o solo parzialmente mineralizzati [4, 10].

La superfice di reperti metalli antichi, in generale, appare ricoperta da una patina che peggiora le caratteristiche estetiche originali dell'oggetto. Tale patina è la somma dei prodotti di concomitanti processi di ossidazione, di accumulo di specie aerodisperse, di apporto di materiale da parte dell'uomo durante azioni di restauro o manutenzione [10]. Per via di tale patina, tipicamente, la superfice dell'argento appare annerita. In questo strato scuro si trovano i prodotti di corrosione derivanti dall'interazione tra la superfice e agenti reattivi presenti in atmosfera come inquinanti [4].

I principali prodotti che si osservano sulla superfice di argento ossidato sono il solfuro di argento Ag₂S, noto come acantite [11, 12, 4, 13, 14], e il cloruro di argento AgCl, chiamato anche clorargirite [4, 12, 6, 15, 16]. Questi sono i composti che vengono frequentemente riportati in letteratura. Sebbene le testimonianze siano limitate, in alcuni casi sono stati osservati cristalli di bromuro di argento AgBr o un composto di clorargirite contenente bromo Ag(Cl,Br), un minerale noto come embolite [17, 18, 19, 6].

Gli studi effettuati sui meccanismi di degrado dell'argento, e nello specifico sulla solforazione, riportano come responsabili del fenomeno gas di zolfo ridotto come H₂S e composti organici come solfuro di carbonile OCS [20, 12] e solfuro dimetile DMS [21]. La reazione chimica non è diretta, ma avviene tramite l'ausilio di uno strato d'acqua adsorbito in superfice che favorisce la diffusione delle specie gassose aggressive e la dissoluzione degli ioni di argento [12]. Come altri metalli, anche l'argento reagisce con l'ossigeno presente in aria, pertanto bisogna immaginare che lo strato di acqua sia adsorbito su un sottile strato di ossido di argento. Uno schema semplificativo che ipotizza cosa si verifica sulla superfice dell'argento è presentata da Costa (2001) e riportato in Figura 4. Gli atomi di argento che si trovano in superfice sono in uno stato di non equilibrio e presentano dei legami pendenti. Questi catturano l'ossigeno presente in superfice formando legami Ag-O-Ag. Incontrando una molecola di zolfo ridotto come H₂S avviene un'altra reazione che porta alla formazione di un legame più stabile tra Ag e S. Dunque, in superfice si forma uno strato di solfuro di argento Ag₂S e si libera una molecola d'acqua.



Figura 4 Schema semplificativo degli step di reazione tra zolfo e superfice di argento

L'altro reagente ritenuto responsabile del processo di annerimento della superfice è il solfuro di carbonile OCS, presente anch'esso in atmosfera, che in presenza di acqua si decompone in $H_2S e CO_2$ [20, 11].

Molti studi concordano nell'affermare che la presenza di umidità accelera il processo di corrosione [11, 4, 20, 21, 22]. La compresenza di altre specie ossidanti può influire sul processo di corrosione dell'Ag. Ad esempio, NO₂ può agire da reagente iniziale [23] oppure come catalizzatore per la dissociazione di H₂S [4]. Anche l'ozono O₃, potente ossidante [10], in combinazione con radiazioni UV può accelerare la solforazione [4, 24].

Lo strato di acqua adsorbito, oltre a facilitare la reazione chimica, è in grado di far avvenire il processo di corrosione elettrolitica nel caso di una lega Ag-Cu. I meccanismi di corrosione tipici della lega sono diversi rispetto a quelli proposti per l'argento puro. Nella lega, infatti, si hanno dei fenomeni di precipitazione del rame a bordo grano e la formazione di zone arricchite in argento o in rame rispettivamente. La presenza di zone ricche in Ag e altre ricche in Cu, generate per via della bassa solubilità dei due elementi, presuppone la coesistenza di zone con diverso potenziale elettrochimico. L'insieme di acqua e ioni adsorbito in superfice agisce da elettrolita e crea un circuito elettrico in cui è permesso il passaggio di cariche e la conseguente ossidazione del rame, meno nobile dell'argento [6, 4]. Le zone ricche in Cu sono propense a questo tipo di corrosione anodica. Quando si verifica questa corrosione localizzata, il rame entra in soluzione

preferenzialmente e si osserva una superfice più rugosa e arricchita in Ag [4]. Il sistema Ag-Cu, oltre alla corrosione elettrochimica, risulta sensibile ad altre reazioni chimiche in superfice, specialmente tra rame e specie gassose, che portano alla formazione di altri prodotti di corrosione oltre a quelli tipici per l'argento. Essendo il rame meno nobile subisce un tipo di corrosione selettiva, pertanto si possono osservare aree localizzate con una superfice verde, probabilmente costituita da carbonato di rame [23], oppure dei sedimenti rossicci scuri causati da ossidi di rame [25]. Tali prodotti di corrosione sono azzurrite $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$, malachite $Cu_2CO_3(OH)_2$ e cuprite Cu_2O . Inoltre, il rame risulta reattivo a specie che solitamente non reagiscono con l'argento, come ad esempio SO_2 [11], formando Cu_2S . Alcune fonti riportano che il rame è attaccato preferenzialmente dai cloruri [5, 26, 27], perciò è possibile la formazione di prodotti di degradazione contenenti cloro come CuCl e $Cu_2(OH)_3Cl$. Questi composti influenzano a lungo termine la stabilità chimico-fisica del metallo perché mantengono attivo il ciclo di corrosione. Questa reazione è chiamata "*bronze disease*", malattia del bronzo, e porta alla formazione di polvere verdastra di $Cu_2(OH)_3Cl$ che nel tempo causa la disgregazione dell'oggetto [6].

Il secondo prodotto di corrosione più frequentemente osservato è AgCl, noto anche come il minerale clorargirite. La deposizione di cloruri, secondo alcuni studiosi [4, 24], può essere dovuta alla presenza di particelle nell'aria provenienti da processi di combustione, dispersione di sali marini o da siti di purificazione delle acque. La deposizione di cloruri di argento avviene in presenza di un ambiente ricco di cloruri, come può esserlo quello marino dove i principali prodotti riscontrati sono AgCl e Ag(Cl,Br), d'altro canto non manca il solfuro Ag₂S [16]. La compresenza del cloruro e del solfuro può essere spiegata dalla presenza di batteri solforiduttori, batteri anaerobi, e dall'alternanza di condizioni aerobiche, che favoriscono lo sviluppo di AgCl o anaerobiche che favoriscono Ag₂S [16].

Sui manufatti archeologici ritrovati in luoghi di sepoltura ricoperti di AgCl non sempre avviene una mineralizzazione del reperto, ma in alcuni casi si verifica una completa trasformazione in minerale per via del lungo periodo in cui il manufatto argenteo subisce le reazioni di corrosione [4, 16]. Ciò si è verificato anche nel caso dei reperti archeologici analizzati da Marchand et al. (2014), provenienti da diversi siti in Francia, i quali appaiono di un colore grigiastro e di volume aumentato a causa della formazione di clorargirite, AgCl. Le analisi hanno mostrato, in questo caso particolare, un doppio strato di degradazione, entrambi composti principalmente da cloruro d'argento con inclusioni di rame e fasi ricche di ossigeno nel caso dello strato interno o detriti di terreno di natura calcarea nel caso dello strato più esterno. Gli studiosi hanno avanzato un'ipotesi per spiegare la formazione di cloruro d'argento AgCl su reperti archeologici sostenendo che il processo sia diverso rispetto a ciò che avviene in elettrodi di Ag specificamente studiati in mezzi ricchi di cloruri. Nel caso di reperti archeologici, infatti, le condizioni di corrosione sono diverse da quelle di possibili test condotti in laboratorio. In particolare, i ricercatori [16] sostengono che lo strato di ossido protettivo Ag2O naturalmente presente deve essere rimosso per favorire la formazione di AgCl. La rimozione dello strato di ossido può essere causata dall'ammoniaca presente nel sito di sepoltura [28]. Dopodiché gli ioni Ag⁺ possono reagire e formare AgCl. Lo strato di cloruro non è uno strato protettivo poiché essendo discontinuo permette il passaggio di ioni, pertanto il metallo può essere completamente trasformato in minerale. Questo prodotto di corrosione costituisce il primo strato interno sul quale successivamente si sviluppa uno strato più spesso esterno derivante dalla precipitazione di specie solubili e altro AgCl. Questo deposito più esterno poroso facilita il passaggio di acqua e ioni: gli ioni Ag⁺ diffondono verso l'esterno e gli ioni Cl⁻ migrano verso l'interno, in questo modo lo strato di corrosione si accresce [16].

È interessante notare che alcuni studi sui meccanismi di corrosione dell'argento riportano AgCl come prodotto di corrosione prevalente rispetto ad Ag₂S, in particolare nel caso in cui la

corrosione avvenga all'aria aperta per via del maggiore tasso di deposizione di cloruri all'esterno piuttosto che in ambienti chiusi [12, 29, 30, 15].

Lin et al. (2013) hanno condotto uno studio su campioni esposti ad ambienti esterni e altri sottoposti a un test in camera a nebbia salina per studiare il meccanismo di corrosione dell'argento e cercare di ridurre la discrepanza tra il comportamento in atmosfera e in laboratorio. Diversi aspetti d'interesse sono stati messi in luce da tale studio: innanzitutto le radiazioni UV accelerano il processo di corrosione, e per i campioni esposti ad ambienti marini sono stati osservati dei cluster di particelle di Ag immerse in una matrice di AgCl. La presenza di tali cluster è probabilmente dovuta alla foto-decomposizione del cloruro d'argento (Figura 5). Inoltre, è stato messo in evidenza che l'AgCl è molto sensibile al fascio elettronico e si decompone in particelle nanometriche.



Figura 5 Cluster di AgCl e Ag formato su un campione 99,99% Ag esposto in ambiente marino

Su altri campioni esposti ad ambiente marino e inumiditi con acqua di mare a intermittenza, si nota una superfice peculiare. Questa appare priva di prodotti di corrosione e ha un aspetto molto poroso, indice della corrosione intensa. Tale comportamento può essere spiegato con la formazione di complessi di cloruro d'argento solubili piuttosto che con la formazione di AgCl insolubile [15].

In alcuni campioni sono stati osservati ossidi e solfati, ma questi non sono prodotti di corrosione noti dell'argento per via della loro maggiore solubilità rispetto a cloruri e solfuri [15]

La presenza di AgBr è stata riscontrata in pochi casi. Spesso si rilevano i bromuri in manufatti rimasti a contatto con materiale organico in decomposizione. Hedges (1976) sostiene che AgBr o Ag(Br,Cl) possano essere il prodotto di corrosione dominante più di AgCl in alcuni casi. Egli afferma che osservare la presenza di questi composti, oltre a influenzare la scelta della tecnica di pulitura, può fornire informazioni sull'ambiente di seppellimento dell'oggetto. La presenza di bromo viene giustificata dal contenuto naturale di Br nel suolo o acque marine [17]. Anche Ingo et al. (2018) riportano la presenza di AgBr o Ag(Cl,Br) su antichi reperti romani come prodotto dominante, indice rivelatore dell'ambiente di sepoltura. Il bromo, infatti, potrebbe essere legato a corrosione in ambiente aerobico e provenire da materiale organico in stato di degradazione. Tali studiosi nelle loro indagini su antichi reperti Romani in argento hanno osservato tramite EDS che il contenuto di Br è maggiore negli strati più interni costituiti da grani di AgBr e Ag(Br,Cl) e nanoparticelle di Ag ri-depositate. Questo pattern di corrosione suggerisce una sostituzione competitiva tra Br e Cl oppure una co-formazione di entrambi gli alogenuri di argento [19]. Inoltre, dato che la fotolisi di AgBr avviene più velocemente di AgCl si potrebbe spiegare la minore concentrazione di Br rilevata in superfice [6]. Un altro studio

che riporta la presenza di bromuri è stato condotto da MacLeod e Schindelholtz (2004) su monete di argento recuperate dal relitto di *San Pedro De Alcantara* (Figura 6). Gli alogenuri ritrovati sulla superfice delle monete mostrano un rapporto molare di bromo su cloro che varia tra 0 e 1,0. Altri studiosi sostengono che il rapporto molare plausibile per composti formatisi in ambiente marino sia dell'ordine di 0,33 [17]. Sulle monete analizzate Ag(Br,Cl) è stato osservato sia in fase amorfa che in fase cubica cristallina. In questo caso la presenza di embolite è in accordo con l'esistenza di un ambiente aerobico nel sito del relitto [19].



Figura 6 Foto di una moneta (fronte e retro) ritrovata nel relitto di San Pedro De Alcantara [19]

3. PULITURA DEI BENI CULTURALI NEL CAMPO DELLA CONSERVAZIONE E DEL RESTAURO

3.1 Il ruolo della pulitura di un manufatto artistico

Quando si decide di restaurare un oggetto di valore artistico o storico, che sia di natura lapidea, lignea, metallica, tessile o altro, esso è solitamente sottoposto ad una prima fase di pulitura. Sostanzialmente pulire un manufatto, significa asportare uno strato di materiale che è estraneo all'oggetto stesso riportando alla luce la sua fattezza e superficie originale. Gli strati di materiale che si accumulano nel corso del tempo sulla superficie dell'oggetto possono essere di diversa natura: si possono ritrovare residui di terra a causa di un eventuale prolungato interramento dell'elemento, residui legati all'impiego dell'oggetto durante la sua "vita", strati estranei dovuti a reazioni tra la superficie e acqua, interazione con la luce, ossigeno o organismi biologici, oppure strati di materiali aggiunti volutamente ad esempio da precedenti restauratori [31].

Il fatto che un oggetto possa essere ripulito, tuttavia, non significa che sia ottimale farlo. Bisogna considerare infatti che il valore associato ad un elemento non è solo legato al valore estetico che possedeva in origine, ma dipende anche dalla storia e dal vissuto dell'oggetto. Siamo abituati, come semplici fruitori dell'arte e non addetti ai lavori, a considerare un oggetto pulito, che appare splendente, vivace e più accattivante sia di migliore qualità e di prestigio rispetto ad un manufatto che appare ingrigito dal tempo e polveroso. Quindi a primo impatto si avrebbe sempre l'impulso di rimuovere tutto ciò che oscura la vera bellezza sottostante e riportare alla luce la "vera natura" del manufatto [31]. La realtà è più complicata di così, in quanto bisogna considerare che la storia che racconta un oggetto è anche legata al suo deterioramento fisico per questo la pulitura è un procedimento tanto importante quanto delicato. La decisione di effettuare un procedimento di pulizia del manufatto non va presa alla leggera, ma è il risultato di un dialogo attivo e un confronto tra diverse figure professionali, tra cui ad esempio restauratori, scienziati, storici, curatori. Inoltre, è una decisione che va presa ogni volta caso per caso, ovvero ogni oggetto che si vuole restaurare va analizzato da un punto di vista storico-artistico e tecnico, al fine di stabilire quale sia il procedimento migliore e meno invasivo con cui operare. Non esiste un unico modo corretto di pulire un dato oggetto, perché come detto il pregio del manufatto dipende da diversi fattori estetici, culturali, storici, e questi possono variare da Paese a Paese, da cultura a cultura e da persona a persona [32].

Quando si ha a che fare con un oggetto artistico bisogna innanzitutto chiedersi quale sia lo scopo della pulitura dell'oggetto, se il suo stato sia gravemente deteriorato e se la sua immagine appaia distorta, se pulirlo significhi portare alla luce elementi storicamente o artisticamente importanti, infine se pulendolo non lo si danneggi [32]. Queste domande avranno risposte diverse per ogni specifico caso. Se le analisi tecniche da parte dei restauratori e di valutazione storica portano alla conclusione che sia necessaria un'operazione di pulitura per restaurare l'elemento in esame, si procederà con la consapevolezza che ogni intervento arrecherà un minimo danno nel complesso accettabile.

Lo scopo è di riportare alla luce la superficie originale, la quale porta con sé informazioni rilevanti riguardo la lavorazione dell'oggetto o la presenza di residui di eventuali pigmenti. Spesso il deterioramento o la corrosione danneggiano la superficie in un modo tale che rimuovendo lo strato danneggiato si rischia di asportare anche dettagli e decorazioni dalla superficie [31]. Per questo è molto importante la scelta della tecnica di pulitura da adottare in modo che essa sia meno invasiva possibile.

Tra le diverse tecniche, che verranno esplicitate in seguito, stanno assumendo rilevanza nuovi approcci, come quello basato sull'impiego del laser, che prevedono l'interazione con uno strato sottile di superficie minimizzando il rischio di danneggiamenti importanti.

In questo ampio spettro di competenze necessarie per valutare il procedimento migliore da adottare per non arrecare danni, si inserisce anche l'approccio fisico-ingegneristico al problema. I restauratori già si servono di analisi chimiche e fisiche per studiare il caso in esame, tuttavia una conoscenza più approfondita dei materiali e utilizzo di tecniche superficiali, ma non solo, possono affiancare il lavoro dei restauratori per permettere innanzitutto di avere una maggiore consapevolezza sulla natura del materiale su cui dovranno operare ma soprattutto valutare le eventuali modifiche che il materiale subisce dopo il trattamento e se queste possano causare ulteriori danni nel tempo.

Nel presente lavoro di tesi non si intende formulare una classificazione completa ed approfondita dei diversi metodi impiegati per la pulitura dei materiali metallici, quanto evidenziare la variabilità delle possibili opzioni di restauro di tali manufatti. Come si è detto non esiste un metodo migliore degli altri poiché ogni caso va studiato a sé. La scelta del metodo di pulitura più opportuno è delegata a un team multidisciplinare, che baserà la decisione finale sull'esperienza e su risultati portati avanti dalla comunità scientifica.

3.2 Classificazione delle tecniche di pulitura

Quando si vuole procedere con la pulitura di un manufatto bisogna rispettare alcuni criteri validi in generale per qualsiasi materiale si stia trattando [33]:

- Il processo impiegato deve essere controllabile;
- L'operazione non deve produrre materiali dannosi per la conservazione;
- Non deve nemmeno produrre modificazioni sulla superficie come microfratture o

abrasioni, altrimenti si rischia di accelerare i fenomeni di degradazione;

I metodi principali usati nel campo della pulitura e conservazione di beni culturali possono essere distinti in tre tipi: meccanici, chimici o elettrochimici. Una relativamente nuova metodologia impiegata per la pulitura consiste nell'impiego di laser. Questa classificazione nei metodi di pulitura è generale e valida qualsiasi sia la natura dell'oggetto in esame. In seguito, verranno esposti i metodi più utilizzati relativamente a manufatti metallici, dato che il reliquiario in esame consiste di una lega d'argento. I meccanismi discussi in seguito nel caso della pulitura tramite laser sono presi in prestito in parte dal processo di pulitura di manufatti lapidei, ma considerazioni simili a quelle presentate valgono anche per i metalli.

Palomar et al. nel 2018 hanno presentato un sondaggio condotto a livello mondiale a proposito dei metodi più utilizzati dai restauratori, al fine di costituire una base per valutare le differenti opzioni di intervento sull'argento. In totale 40 restauratori hanno risposto al sondaggio, da 17 Paesi diversi, proponendo 154 diversi trattamenti. La maggior parte delle risposte proveniva dagli USA (23%) e dalla Spagna (20%).

I trattamenti risultati dal sondaggio sono stati classificati in quattro gruppi: meccanici, chimici, elettrochimici e altri. Con "altri" si racchiudono i trattamenti più innovativi quali la pulizia al laser [34, 35], al plasma [36] e i trattamenti in UV/Ozono [37]. I metodi più sfruttati per rimuovere lo strato di ossidazione sono risultati essere quelli meccanici (49%), a seguire quelli chimici (38%), poi elettrochimici (12%), infine gli altri trattamenti (1%) (Figura 7).



Figura 7 Risultati del sondaggio sui metodi di pulitura dell'argento divisi in quattro categorie.

3.3 Metodi meccanici

I trattamenti meccanici tipicamente prevedono l'utilizzo di utensili, tipo scalpelli o strumenti rotanti, o sfregamento di sostanze abrasive. Il sistema abrasivo è costituito da tre elementi principali: una polvere abrasiva e un fluido vettore per creare una sospensione, infine un supporto per trasportare la sospensione [4]. Lo studio condotto da Palomar et al. (2018) evidenzia che il 50% dei restauratori intervistati utilizza prodotti commerciali (Figura 8). Questi possono essere liquidi, schiume, paste contenenti abrasivi come SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ o CaCO₃. Solitamente i prodotti commerciali presentano altri ingredienti quali detergenti con surfattanti che bagnano la superficie e rimuovo il grasso, agenti inibitori che rallentano l'ossidazione costituiti da composti organici contenenti zolfo in grado di schermare i gas reattivi. Tuttavia, un altro studio ha mostrato che residui di queste sostanze sulfuree possono rimanere nei solchi presenti sulla superficie e reagire facilmente con il metallo appena lucidato, accelerandone l'ossidazione [38]. Per questo motivo, alcune paste contengono dei coloranti per permettere di osservare meglio eventuali residui ed intervenire opportunamente.



Figura 8 Trattamenti meccanici più utilizzati per la pulitura dell'argento secondo il sondaggio riportato in [39].

Il risultato della pulitura meccanica è una superficie generalmente liscia e molto lucente, apparentemente omogenea sebbene spesso siano presenti graffi rettilinei dovuti all'azione dell'abrasivo ed osservabili al microscopio ottico. Inoltre, nei solchi più ampi si possono trovare residui di Ag₂S non raggiungibili durante il trattamento meccanico. Qualora si usassero punte di gomma come utensili, si osserverebbero dei solchi irregolari [40, 41].

Oltre a composti commerciali, il secondo sistema più utilizzato consiste nell'impiego di carbonato di calcio, abrasivo soft che presenta una durezza simile a quella dell'argento pertanto non risulta eccessivamente aggressivo [42]. Il carbonato di calcio viene impiegato insieme ad acqua distillata per formare una sospensione che viene passata sulla superficie di argento tramite un panno.

Gli utilizzatori riportano che questo trattamento è efficace ed ha una velocità di azione mediabassa. Il vantaggio di questo approccio risiede soprattutto nella facilità di utilizzo e nella versatilità di poterlo applicare su oggetti di piccole o grandi dimensioni ed anche su più parti contemporaneamente. Altro aspetto importante è la facilità di controllo sul processo, di cui si può regolare la pressione applicata dall'utensile e la durata dell'operazione [39]. È consigliabile che il trattamento sull'oggetto venga effettuato sempre dallo stesso operatore altrimenti si rischia di variare la pressione esercitata e di conseguenza inficiare il risultato finale, questo aspetto rappresenta certamente un limite di questa tecnica. Un ulteriore svantaggio di questo sistema di pulitura risiede nella potenziale aggressività che porta a sostanziose perdite di masse di argento intatto, specialmente se si utilizzano abrasivi più duri [43]. Inoltre, l'utilizzo ripetuto di questo metodo su un oggetto può danneggiare la superficie e le decorazioni presenti [44].

3.4 Metodi chimici

I trattamenti chimici prevedono che la superficie dell'oggetto in argento entri in contatto con una soluzione in grado di dissolvere lo strato di alterazione e trattenere i prodotti di corrosione in soluzione, in questo modo si garantisce una completa rimozione del materiale indesiderato. Affinché il prodotto chimico impiegato per la pulitura risulti accettabile, l'argento pulito non deve essere attaccato, se non in minima parte [4]. La pulizia chimica risulta essere il secondo metodo più utilizzato dai professionisti secondo il sondaggio [39]. Questi metodi basati su reazioni chimiche dispongono di un gran numero di prodotti chimici commerciali con formulazioni già costituite.

Il detergente chimico commerciale usato tipicamente per pulire l'argento è composto da un acido inorganico, solforico o formico, e un agente chelante. Come chelante spesso si utilizza la tiourea (CH_4N_2S), la quale lega gli ioni di argento e, in ambiente acido, dissolve lo strato corroso tramite la reazione (1) [45]:

$$Ag_{2}S + 2H^{+} + 2n[CS(NH_{2})_{2}] \rightarrow 2Ag[CS(NH_{2})_{2}]_{n}^{+} + H_{2}S$$
⁽²⁾

Altri additivi presenti nei prodotti commerciali sono: un detergente per rimuovere il grasso untuoso, un colorante per distinguere il prodotto dall'acqua e un profumo [46]. Per quanto riguarda i prodotti non commerciali, i più conosciuti sono soluzioni di tiourea con acido cloridrico o nitrico.

La soluzione pulente può essere applicata tramite immersione dell'oggetto, se questo ha una geometria semplice, oppure per applicazione locale tramite dei tamponi. La soluzione da applicare tramite tampone può anche essere inspessita da una gelatina [4].

I trattamenti chimici arrivano più in profondità in solchi o scanalature rispetto ai metodi meccanici, pertanto, dopo il trattamento, si osservano meno zone scure residue. Tuttavia, si è osservato che dopo mesi, l'argento trattato chimicamente risulta più ossidato [43]. Tale ossidazione è indotta dai residui di detergente chimico che accelerano la degradazione, pertanto l'argento appare ingiallito per via della decomposizione del complesso di tiourea/Ag e precipitazione di Ag₂S [47].

Il procedimento chimico è utilizzato poiché risulta un metodo veloce, che lascia una superficie lucente. È abbastanza facile da adoperare ma sono comunque necessarie delle competenze tecniche poiché si rischia di danneggiare la superficie. In particolare, il contatto tra oggetto e soluzione deve essere rapido poiché rischia di produrre rugosità in superficie, che aumentano la probabilità di trattenere residui di prodotto che a loro volta accelerano il processo di ossidazione [4, 47, 45].

Bisogna ricordare che spesso i manufatti di Ag sono di fatto leghe contenenti rame, pertanto occorre scegliere opportunamente il prodotto da utilizzare per evitare attacchi chimici alle fasi secondarie [4]; infine trattamenti chimici successivi possono danneggiare la superficie rendendola opaca o possono cancellare eventuali decorazioni e incisioni originariamente presenti.

Il principale aspetto negativo dei composti usati nella pulitura chimica è la presenza di tiourea, che oltre ad essere carcinogena [48], è rischiosa per il manufatto. Diversi studi hanno osservato che la tiourea induce danni alla superfice, come ingiallimento, etching di argento che causa micro-rugosità superficiale, che a sua volta accelera le reazioni di ossidazione. Inoltre, dato che durante la pulitura chimica ioni argento sono portati in fase liquida dal complessante, il rame presente in lega è esposto all'attacco dell'acido presente in soluzione causando una variazione nella composizione della lega [49, 45]. Per tali motivi, negli ultimi tempi la tiourea è meno usata rispetto al passato. Al suo posto può essere usata una soluzione di tiosolfato di sodio o ammonio per rimuovere AgCl e strati di corrosione grazie alla complessazione di ioni Ag⁺. Si può anche impiegare una soluzione di acido formico per eliminare ossidi e cloruri, tuttavia gli acidi organici non sono del tutto efficienti in quanto l'Ag₂S è solubile solo in acido nitrico e solforico [4, 39]. In Figura 9 è riportato il risultato del sondaggio a proposito dei prodotti chimici più utilizzati [39].



Figura 9 Prodotti chimici più utilizzati per la politura di Argento secondo il sondaggio riportato in [39].

3.5 Metodi elettrochimici

Tramite l'impiego di processi elettrochimici si vuole convertire lo strato di ossidazione della superficie del manufatto in argento fornendo elettroni all'argento ossidato [4]. Esistono diversi modi con cui si possono fornire elettroni, quello più comune tra questi è il processo galvanico [39]. La cella galvanica impiegata si compone di un anodo costituito da un metallo meno nobile dell'argento, tipicamente alluminio o zinco, di un catodo, rappresentato dal manufatto in argento e di un elettrolita alcalino. Durante il processo avviene l'ossidazione spontanea dell'anodo (e.g. alluminio) e una riduzione spontanea dell'argento. Il processo di pulitura dello strato ossidato può anche verificarsi per via indiretta tramite formazione di idrogeno in ambiente acquoso [46]:

$$H_2 + Ag_2 S \to H_2 S + 2Ag \tag{3}$$

Il secondo metodo elettrochimico più utilizzato è il processo elettrolitico in cui si fa uso di un generatore di energia elettrica esterno. Il manufatto di argento è collegato al polo negativo e un elettrodo inerte, di platino ad esempio, è collegato al polo positivo. Il circuito è chiuso da un elettrolita, tipicamente sesquicarbonato di sodio, NaOH o NaNO₃ [39]. Tramite questo procedimento non si riduce solo l'argento ma tutti i prodotti di corrosione presenti in superficie, pertanto non si tratta di un metodo selettivo. Per sopperire a questa limitazione si può utilizzare un potenziostato oltre ad un terzo elettrodo di riferimento, il quale permette di mantenere un potenziale costante al catodo, dove avviene la riduzione. È possibile selezionare il potenziale a cui corrisponde la sola riduzione dell'argento, dopo aver tracciato preventivamente un diagramma di polarizzazione che mostra i relativi potenziali di riduzione dei diversi prodotti di corrosione presenti nell'oggetto. Esempi di diagrammi di polarizzazione in Figura 10 [4].



Figura 10 Diagramma di polarizzazione di campioni in argento in una soluzione di NaNO3 0,1M: a) per AgCl si osserva un picco a circa 0mV NHE; b) per Ag2S si osserva un picco a circa -1000 mV NHE

Tale metodo elettrochimico è piuttosto veloce, selettivo, non tossico e può essere applicato prevalentemente ad oggetti di piccole dimensioni. Esso, tuttavia, richiede l'utilizzo di apparecchiature per le quali è necessaria una certa competenza, e per questo motivo considerato un metodo più complicato degli altri. È molto efficace per l'argento puro, ma nel caso dell'argento sterling, che presenta rame in lega, si osserva una ri-deposizione di prodotti di corrosione del rame, poiché il rame ha un potenziale di riduzione inferiore a quello dell'argento. Tali prodotti impartiscono una colorazione rossastra alla superficie [38].

3.6 Metodi alternativi: pulitura laser

La pulitura tramite laser è uno dei metodi alternativi rispetto a quelli introdotti nei paragrafi precedenti utilizzabili per la rimozione di strati superficiali danneggiati di opere artistiche di qualsiasi natura che siano lapidee, metalliche o altro. Esso presenta numerosi vantaggi rispetto alle tecniche tradizionali, poiché prevede un'interazione con il materiale molto limitata quindi il rischio di danneggiamento è ridotto. Inoltre, i metodi meccanici e chimici impiegano particelle abrasive e prodotti chimici che pongono dei rischi di sicurezza per gli operatori oltre

che ambientali. L'interazione di questi prodotti con la superficie del manufatto è molto più forte, infatti la superficie pulita spesso risulta alterata e con una rugosità osservabile.

Watkins et al. [50] enunciano i seguenti vantaggi della pulitura laser:

- 1. Il processo fisico di pulitura si interrompe appena cessa la radiazione laser;
- 2. Il processo è selettivo, ovvero può essere calibrato per rimuovere specifiche sostanze;
- 3. Non è un processo di contatto, quindi non produce usura da contatto;
- 4. Preserva i rilievi in superfice;
- 5. È un metodo versatile cioè in grado di rimuovere diversi tipi di materiali regolando opportunamente i parametri operativi (e.g. frequenza e potenza del laser);
- 6. È altamente controllabile, ovvero è possibile asportare un determinato spessore di materiale;

Nonostante i numerosi vantaggi, il trattamento al laser non è esente da svantaggi e può essere causa di possibili danneggiamenti alla superfice.

In commercio si trovano molti tipi di laser, tra quelli riportati in letteratura vi sono i laser a rubino, al Nd:YAG, laser a eccimeri e altri. I parametri di output del laser che influenzano il processo e che possono essere regolati sono prevalentemente la lunghezza d'onda λ , la fluenza e la frequenza di impulso [50, 51, 52]. Al variare di questi parametri variano i meccanismi alla base della pulizia laser.

Per quanto riguarda la lunghezza d'onda, tipicamente, una volta selezionato il tipo di laser anche la lunghezza d'onda della radiazione emessa è fissata, poiché ogni laser è caratterizzato da una lunghezza di emissione specifica. In alcuni casi è possibile variare questo parametro sfruttando l'emissione di armoniche come riportato da Lee et al. [35]. Nel loro esperimento, Lee et al. hanno valutato il metodo migliore per pulire dei filamenti di argento intrecciati su fili di seta, una materia piuttosto delicata da pulire e impossibile con metodi tradizionali. Per farlo si sono serviti di un laser Q-switched Nd:YAG che emette a 1064 nm, ovvero nell'infrarosso, ed è stato adoperato un cristallo KPT (KTiOPO₄) per ottenere la seconda e la quarta armonica. In questo modo sono state ottenute radiazioni a 532 nm (VIS) e a 266 nm (UV).

I laser generalmente possono lavorare secondo due modalità di impulso. Una modalità di impulso a lunga durata e continuo (long-pulse) tra 1µs-1ms, e una modalità Q-switching la quale permette di ottenere un fascio in uscita impulsato con una durata tra 5-30 ns [50]. Selezionare uno dei due modi non è indifferente, poiché diversi tipi di impulso generano fenomeni fisici diversi sulla superfice esposta al fascio laser come commentato in seguito [53].

Un altro parametro fondamentale da stabilire prime di effettuare le operazioni di pulitura è la fluenza. La fluenza è definita come l'energia irradiata su una superfice per unità di area [J/cm²] ed è rilevante in quanto influisce sull'attivazione di certi fenomeni fisici sulla superfice. In particolare, superando certi valori soglia di fluenza si può stimolare l'ablazione di strati superficiali per effetti termici. La fluenza di soglia cambia a seconda del sistema considerato, ovvero è influenzata dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente e dal materiale trattato [54, 55]. È possibile ricavare questo parametro sperimentalmente ed è stato osservato che per una data lunghezza d'onda la fluenza soglia è correlata con le proprietà termiche del materiale, come il punto di fusione ed ebollizione [55]. In particolare, la fluenza di soglia può essere vista

come il valore di energia corrispondente al calore latente di sublimazione del target [55]. Lorusso et al. (2008) affermano che è possibile pulire un oggetto metallico mantenendo la fluenza sotto il valore soglia, in questo modo non si rischia di danneggiare la superfice metallica per effetti di riscaldamento e allo stesso tempo si rimuovono le impurità efficacemente. In particolare, nel loro studio Lorusso et al. hanno riscontrato un'azione più sicura da parte di radiazioni UV rispetto a radiazioni laser nel visibile, le quali causano il riscaldamento del metallo [54]. È possibile, in alternativa, adottare una fluenza al di sopra della soglia. In queste condizioni di lavoro è favorita la formazione di un plasma al di sopra della superfice per via dell'evaporazione del materiale [55].

L'insieme delle variabili di processo sopra menzionate determinano il meccanismo di pulitura della superfice. Tuttavia, non è sufficiente conoscere e selezionare i parametri propri del laser al fine di comprendere i meccanismi di pulitura laser poiché anche le caratteristiche fisicochimiche del materiale bersaglio e le condizioni ambientali esterne hanno un ruolo determinante [54]. Nonostante la comprensione del fenomeno dei processi di pulitura laser siano ancora da approfondire, Watkins et al. [50] propongono almeno sei possibili meccanismi di rimozione delle impurità superficiali:

- 1. Evaporazione selettiva delle incrostazioni;
- Pulitura della superficie tramite vaporizzazione esplosiva (ciò avviene tramite la produzione localizzata di vapore da uno strato sottile di acqua depositato in precedenza sulla superficie da pulire – *steam laser cleaning*);
- 3. Decomposizione termica e foto-indotta di strati superficiali, rimossi poi tramite lavaggio;
- 4. Rimozione di particelle piccole adese alla superficie come risultato di una eccitazione selettiva delle particelle o del substrato (*dry laser cleaning*);
- 5. Delaminazione per via della differenza di espansione termica tra layer superficiale e substrato;
- 6. Sfaldamento indotto da un'onda d'urto generata dal laser (spallation).

Asmus et al. [53] sono stati tra i primi a condurre un'analisi rigorosa sull'utilizzo dei laser per il restauro di beni artistici. In particolare hanno studiato i meccanismi di interazione di un laser a rubino e un laser Nd:YAG con superfici lapidee. Nel loro lavoro Asmus et al. [53] hanno individuato due regimi. Impiegando un impulso continuo si possono raggiungere flussi di radiazione di 10^3 - 10^5 W/cm² e se il materiale assorbe la radiazione viene riscaldato intorno alle migliaia di Kelvin ed evapora velocemente finché non viene esposto il materiale sottostante (e.g. pietra bianca o metallo) e la radiazione viene riflessa (Figura 11). In questo caso si parla di vaporizzazione selettiva. Con un laser Q-switched, ovvero con radiazioni impulsate, si può raggiungere un flusso di 10^7 - 10^{10} W/cm² e la rimozione dello strato superficiale avviene per ablazione [50].

Di seguito verranno esposti alcuni dei meccanismi possibili.



Figura 11 Interazione iniziale (sinistra) tra radiazione continua e incrostazione; interazione finale (destra) tra radiazione e materiale sottostante

3.6.1 Vaporizzazione selettiva

Il processo di vaporizzazione selettiva è stato individuato e studiato da Asmus [56] e successivamente da Watkins [50] nel caso di rimozione delle incrostazioni da superficie di pietra. Tale fenomeno occorre in condizioni di pulsazione continua, di durata 1 μ s – 1ms, con flusso di 10³-10⁵ W/cm² [57]. In questo caso si osserva la vaporizzazione delle incrostazioni in superfice, mentre il substrato rimane praticamente inalterato. Quando il fascio di luce colpisce la superfice, la temperatura dello spot illuminato aumenta secondo l'equazione (3).

$$T(t) = \frac{2\alpha I_0}{k} \left(\frac{Kt}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(3)

Dove α è il coefficiente di assorbimento ottico, I₀ è il flusso del laser, K la diffusività termica del materiale, t il tempo di esposizione al laser, k la conducibilità termica del materiale [56]. Prendendo come riferimento un laser pulsato, l'aumento di temperatura dipende dalle caratteristiche del materiale che incontra, ovvero dal colore (quindi dall'assorbimento) e dal punto di ebollizione. In base alle proprietà della patina in relazione con le proprietà del materiale sottostante si individuano tre regimi di lavoro (Figura 12) [50].



Figura 12 Regimi per la vaporizzazione selettiva in funzione del rapporto tra i coefficienti di assorbimento e delle temperature di ebollizione del substrato (α e T_B) e dell'incrostazione (α ' e T_B'). Regione A, temperatura di ebollizione discriminante; regione B, coefficiente di assorbimento discriminante; regione C, sovrapposizione delle due condizioni. [56]

Nel grafico presentato in Figura 12, sulle ascisse si trova il rapporto tra i coefficienti di assorbimento del substrato (ad esempio metallico) α e dell'incrostazione α' ; sulle ordinate si trova il rapporto tra le temperature di ebollizione del substrato T_B e dell'incrostazione T_B'. Partendo dal presupposto che i due materiali abbiano temperature di ebollizione differenti, nella regione A si osserva vaporizzazione selettiva dello strato superficiale quando l'incrostazione, pur avendo un basso coefficiente di assorbimento α' , ha una temperatura di ebollizione bassa rispetto al materiale sottostante. La regione B individua il caso in cui l'incrostazione ha un coefficiente di assorbimento sufficientemente alto tale da causare un innalzamento della temperatura localizzato nello strato superficiale, mentre il materiale sottostante ha un coefficiente di assorbimento basso tale da limitare l'aumento di temperatura. In questo caso è opportuno evitare la formazione di cricche per via di una eventuale differenza di espansione termica dei due materiali. Nella regione C agiscono entrambe le condizioni contemporaneamente.

Dai test condotti su manufatti lapidei tramite laser pulsato, si riporta che i primi impulsi laser sono accompagnati da un distinto bagliore e una detonazione acustica, i quali sono conseguenza del rapido riscaldamento e distacco dell'incrostazione. Appena il materiale bianco (o riflettente come il metallo) sottostante viene scoperto non si osserva più alcuna luce o suono. La presenza di questi segnali è anche d'aiuto per controllare il processo in atto [56].

3.6.2 Spallazione

Il fenomeno di spallazione è un meccanismo di ablazione per vaporizzazione che si verifica quando viene impiegato un laser Q-switched. Questo metodo in genere permette un trattamento di pulitura più veloce rispetto a quello descritto nel paragrafo precedente. L'elevata intensità di flusso dovuta al laser impulsato $(10^7-10^{10} \text{ W/cm}^2)$ fa sì che anche le superfici riflettenti assorbano energia e raggiungano la temperatura di vaporizzazione [50]. Il vapore generato raggiunge temperature molto elevate, diventa parzialmente ionizzato e assorbe l'energia del laser. La vaporizzazione iniziale si interrompe appena il plasma formato scherma il materiale bersaglio e mentre l'impulso laser continua il vapore raggiunge alte pressioni. Per via delle elevate pressioni si produce un'onda d'urto, la quale esercita una compressione microscopica sul materiale bersaglio. Quando la radiazione del laser si interrompe il plasma scompare, la superficie del bersaglio si rilassa ed uno strato sottile tra 1-100 µm viene rimosso per spallazione (Figura 13) [50]. In Figura 13 nel pannello di sinistra è schematizzato il plasma che esercita

una pressione sulla superficie del materiale. Quando la radiazione cessa l'incrostazione superficiale viene rimossa, come rappresentato nel pannello di destra.



Figura 13 Rappresentazione delle fasi del processo di spallazione indotto da esposizione al laser

Sebbene questo processo sia più veloce, potenzialmente rappresenta un maggior rischio per il materiale sottostante per via dello stress meccanico esercitato. È improbabile che venga impiegato nel campo della conservazione artistica per via del massiccio volume di materiale rimosso e della imprevedibilità del danno [50].

3.6.3 Dry laser cleaning

Questo metodo di pulitura laser è stato preso in prestito dall'industria elettronica, in cui è fondamentale la pulizia dei wafer di semiconduttori. Studi in questo campo hanno osservato che l'utilizzo di un laser a impulsi brevi è efficace nella rimozione di particelle submicrometriche adese sulla superfice [58]. Com'è noto le particelle micrometriche e submicrometriche sono soggette a intense forze di adesione alla superfice per via delle interazioni di Van der Waals e forze elettrostatiche, pertanto la loro rimozione è molto difficile.

È possibile effettuare una pulizia selettiva del substrato tramite laser, in quanto si è appurato che l'energia incidente della radiazione può essere assorbita selettivamente o dalle particelle o dal substrato a seconda della lunghezza d'onda selezionata [59, 58]. Quando il substrato assorbe selettivamente l'energia si riscalda e subisce una rapida espansione. Sebbene l'ordine di grandezza di questa espansione sia molto piccolo, quello che conta è il tempo in cui avviene. Essendo un tempo molto breve (10^{-8} s) si ha una forte accelerazione del substrato che provoca l'espulsione delle microparticelle dalla superfice. [58]. Se invece le particelle assorbono selettivamente l'energia del laser incidente, saranno le particelle ad essere accelerate [60]. I due meccanismi alternativi sono schematicamente rappresentati in Figura 14.

Il meccanismo alla base di questa tecnica di pulitura laser dipende fortemente da alcuni parametri fisici del materiale da rimuovere, tra cui il coefficiente di assorbimento, il coefficiente di espansione termica, il calore specifico e la diffusività termica. Per questo il metodo *dry laser cleaning* può essere molto selettivo in quanto in presenza di detriti particellari di diversa natura, di cui si conoscono i suddetti parametri, è possibile rimuovere solo specifiche particelle dal dato substrato [58].



Figura 14 Schema dei due casi estremi di dry laser cleaning. La densità dei puntini rappresenta l'intenistà di surriscaldamento dovuto all'assorbimento del laser [58].

3.6.4 Steam laser cleaning

Un altro dei meccanismi di interazione tra laser e materia sfruttato in ambito di conservazione e restauro impiega un mezzo liquido come ausilio. In letteratura è riportata una migliore efficienza nella rimozione di contaminazione particellare se si deposita sulla superfice un film di acqua spesso qualche micron prima dell'irraggiamento con laser pulsato [58]. Quando la superfice ricoperta dal film acquoso viene irradiata tramite laser a impulsi brevi si ha una veloce evaporazione del liquido che produce una forza esplosiva in grado di asportare particelle submicrometriche superando la forza di adesione tra particella e substrato. In questo regime, il parametro più rilevante è l'intervallo di pulsazione τ del laser impulsato. Questo parametro va opportunamente selezionato tenendo conto che più esso è breve tanto più sarà piccola la lunghezza di diffusione termica ($\sqrt{4D\tau}$, dove D è la diffusività termica del mezzo) all'interno dello strato liquido e del substrato [61]. Nel caso in cui si abbia una lunghezza di diffusione termica corta, l'energia incidente necessaria per raggiungere l'evaporazione esplosiva è minore, il surriscaldamento maggiore e di conseguenza la pressione esplosiva è maggiore. Il valore di τ deve ricadere in un intervallo in cui il limite inferiore è stabilito dall'eventuale danneggiamento del materiale per via di elevate intensità di pressione, mentre il limite superiore è dovuto al diminuire della capacità di surriscaldamento del liquido quando τ supera 1µs [61]. Dato che il valore di τ influenza la lunghezza di diffusione termica, a seconda della durata dell'impulso adottata si può stabile a che profondità nel sistema liquido-substrato si vuole alzare la temperatura. Tam et al. (1992) [58] affermano che il processo di ablazione tramite ausilio di un film liquido può avvenire o per solo riscaldamento del substrato, o per solo riscaldamento del liquido o per riscaldamento di entrambi (Figura 15). Tra questi il metodo più efficace che garantisce la pulizia più completa e la rimozione delle particelle più piccole si ottiene con il riscaldamento del substrato. Se si seleziona una lunghezza d'onda incidente fortemente assorbita dal substrato, il maggior aumento di temperatura si verifica all'interfaccia liquidosubstrato e questa rappresenta la condizione ottimale. Quando il liquido raggiunge la sua temperatura critica (375°C per l'acqua), esso provoca un'evaporazione esplosiva a partire da tale interfaccia. La forza esplosiva che si genera supera la forza di adesione delle microparticelle ed è in grado di rimuoverle dalla superfice. Se, al contrario, il velo d'acqua assorbisse, il picco di temperatura sarebbe in cima allo strato liquido e l'evaporazione esplosiva partirebbe da qui,

non sortendo lo stesso effetto di pulizia. Zapka et al. (1992) [61] hanno riprodotto degli esperimenti con laser a KrF tramite ausilio di un liquido su dei wafer di Si e riportano che visivamente si osservano goccioline di vapore e particelle espulse dalla superfice a velocità supersonica in un getto perpendicolare alla superfice. Dopodiché il getto si ferma e forma una nuvola stazionaria a 10-15 mm dalla superfice.



Figura 15 Casi estremi di steam laser cleaning: (a) assorbimento del substrato; (b) assorbimento del liquido;(c) assorbimento da parte di substrato e liquido [58]

Come è facile dedurre, le opzioni possibili per trattare una superfice deteriorata sono molteplici. In fase di restauro, non è rara l'eventualità in cui si operi adottando più di un metodo tra quelli illustrati al fine di garantire una pulizia completa e un risultato soddisfacente. Nel caso dell'oggetto preso in esame, ad esempio, la pulitura laser è stata la strategia scelta a posteriori dopo aver testato altri trattamenti. La restauratrice ha testato sul reliquiario vari metodi chimici come impacchi di EDTA e impacchi con resine a scambio ionico e anche un metodo meccanico come il passaggio di carbonato di calcio. Questi trattamenti non sono risultati adeguati poiché rimane parte della superfice annerita, pertanto si è scelto di operare tramite il laser. In particolare, il trattamento a cui verrà sottoposto l'oggetto in fase di restauro prevede un primo passaggio con CaCO₃ e successivamente con il laser.

4. MATERIALI E METODI

In questo capitolo verranno discusse le tecniche sperimentali di indagine presenti nei laboratori del Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia (DISAT) presso il Politecnico di Torino impiegate nell'ambito del lavoro svolto in questa tesi e la procedura di pulizia laser condotta all'interno del Centro Conservazione e Restauro La Venaria Reale.

4.1 Campioni

I campioni presi in esame sono sei in totale e sono mostrati in Tabella 1. Ciascun elemento è stato analizzato sia sul fronte che sul retro. L'indicazione per identificare il fronte e il retro di ciascun campione è stata fornita dalla restauratrice Anna Collarin la quale si occupa del restauro del reliquiario.

I campioni rappresentano frammenti che si sono spontaneamente distaccati dal manufatto originale. Essi presentano tutti dimensioni inferiori a 1 cm. I campioni 4, 5 e 6 in particolare sono dei frammenti ancora più piccoli. Le dimensioni degli elementi 1, 2 e 3 sono tali da permettere alla restauratrice di ricollocarli nel reliquiario. Essi hanno costituito la parte più delicata dell'indagine, poiché essendo componenti molto fragili hanno richiesto un attento maneggiamento al fine di non frantumarli e compromettere così il lavoro di restauro. I campioni 4, 5 e 6, al contrario, per le loro dimensioni millimetriche non sono ricollocabili nel manufatto da parte della restauratrice. Anch'essi molto fragili, sono stati giudicati campioni sacrificabili.

Come descritto nel Capitolo 1, il reliquiario è costituito da cinque elementi distinti, i quali si pensa siano stati assemblati in un momento successivo alla presunta collocazione storica attribuita al manufatto. Questa constatazione pone dei quesiti sulla coerenza dei campioni in esame, cioè non si ha la certezza che i sei diversi frammenti abbiano la stessa natura. Con quest'ultima si intende ad esempio la composizione chimica della lega utilizzata.

A ogni modo, seguendo le indicazioni della restauratrice si afferma che:

- I campioni 1, 2 e 3 provengono dall'elemento centrale con figure (Figura 16);
- Il campione numero 4 probabilmente appartiene al primo elemento base;
- Il campione 5 si pensa possa appartenere al terzo elemento base;
- Il campione 6 proviene dall'elemento con foglio di loto.



Figura 16 Il reliquiario e le sue cinque parti costitutive. Per gentile concessione del Centro "La Venaria Reale".

I campioni presentano tutti uno stato di deterioramento avanzato evidenziato dalla superfice annerita, visibile ad occhio nudo, e dalla notevole fragilità. La descrizione fornita dalla restauratrice Anna Collarin a proposito dei frammenti analizzati mette in luce la presenza di una resina di colore giallo ambrato sulla superficie. La suddetta resina è stata definita come resina terpenica, di origine naturale, e non sono state fornite altre indicazioni. La patina annerita, secondo l'ipotesi avanzata dalla restauratrice, è costituita da uno strato di solforazione, apparentemente responsabile della colorazione nera della superfice. Oltre alla colorazione nera localizzata, i campioni mostrano una superfice giallastra e l'aspetto lucente metallico tipico dell'argento è completamente nascosto. Come è possibile vedere in Tabella 1 per entrambi i lati di ciascun campione, a eccezione del campione 6, sono stati evidenziati dei punti caratteristici da parte dell'addetta al restauro su cui concentrare prevalentemente le indagini. Il punto 1 è stato designato come punto utile al riconoscimento della resina terpenica poiché ivi si trova un accumulo della stessa. I punti 6, 7 e 9 sono stati individuati come punti in cui è ipoteticamente presente solforazione. I restanti punti indicano zone in cui si vuole accertare la presenza o meno della resina.

Tabella 1 Raccolta immagini dei campioni analizzati, fronte e retro.

	Fronte	Retro
Campione s1		
	Punti 1-2	Punto 3

Campione s2	Punto 4	Punti 5-6
Campione s3	Punti 7-8	Punti 9-10
Campione s4		
	Punto 11	Punto 12
Campione s5		
	Punti 15-16	Punti 13-14

Gli unici campioni di collocazione certa risultano essere i campioni s1, s2 e s3 provenienti dall'elemento centrale con figure, e il campione 6 staccatosi dal terzo elemento base con foglie di loto. Al fine di raccogliere dati significativi sul reperto, è stato ritenuto opportuno analizzare dei campioni che appartenessero con certezza a elementi diversi del manufatto poiché fare il confronto fra questi campioni permette di avanzare delle ipotesi sulla coerenza dei cinque elementi costituenti il reliquiario. Una caratteristica comune da accertare è, ad esempio, la composizione chimica della lega.

4.2 Pulitura laser

Per il trattamento di pulitura del campione 2 (unico trattato nel corso di questo studio) è stato impiegato un laser Smart Clean II (Figura 17). Si tratta di un laser Nd:YAG con trasporto del fascio in fibra ottica che agisce in modalità Short Free Running (SFR). Tale strumento opera a impulsi con durata variabile tra i 50 e i 130 μ s. La lunghezza d'onda della radiazione utilizzata è di 1064 nm (NIR), fluenza selezionata 1,6 J/cm², frequenza 7 Hz, energia finale 100mJ.

Prima dell'azione del laser, sulla superfice è stato applicato un tampone inumidito con acqua demineralizzata per migliorare l'efficacia del laser, come spiegato nel capitolo 3. L'acqua aiuta anche a diminuire la temperatura del campione e ridurre il rischio di microfusioni. Dopo l'azione del laser, è stato passato con un tampone imbevuto in etanolo, che aiuta a rimuovere la patina indebolita dal laser e a rimuovere per azione meccanica i frammenti di "sporco" rimasti adesi alla superficie.



Figura 17 Lo strumento Laser Steam Clean II presente presso il Centro di Conservazione e Restauro "La Venaria Reale".

4.3 Tecniche di caratterizzazione impiegate

Ciascun campione è stato sottoposto ad analisi di superfice al fine di osservare quali prodotti di corrosione o altre impurezze fossero presenti. Lo scopo principale di questa indagine, nella fase precedente al trattamento con il laser, è stato quello di attestare la presenza della resina sui campioni e la presenza di solforazione. A tal proposito tutti i campioni, fronte e retro, sono stati osservati al FE-SEM. Le indagini FE-SEM sono state affiancate da analisi EDX per conoscere la composizione elementale delle zone studiate. Gli stessi campioni poi sono stati analizzati tramite diffrazione di raggi X per individuare la presenza di fasi cristalline sulla superficie dei frammenti. L'analisi XPS, invece, è stata effettuata solo su alcuni dei frammenti.

Nella fase successiva al trattamento laser, il campione numero 2 è stato sottoposto alle medesime tecniche di analisi per verificare quali cambiamenti sono avvenuti in superfice a seguito dell'iterazione con il fascio luminoso.

4.3.1 FE-SEM: Field-Emission Scanning Electron Microscope

Il Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) è un particolare microscopio elettronico. Come tutti i microscopi elettronici a scansione è utile per studiare la microstruttura di un campione dal punto di vista topologico, morfologico e composizionale. È una tecnica di imaging superficiale non distruttiva basata sull'interazione di un fascio elettronico con la materia. Dai segnali ricavati da queste interazioni, elastiche o anelastiche, è possibile ricostruire un'immagine della superfice del campione. Dall'interazione elastica si ricavano gli elettroni retro-diffusi o back scattered (BSE), tramite i quali si ricostruisce un'immagine sensibile alla composizione chimica della superfice; dall'interazione anelastica si ricavano diversi tipi di segnali tra cui gli elettroni secondari, con un'energia inferiore a quella incidente, da cui si ricava un'immagine che riporta informazioni sulla morfologia.

Il fascio elettronico nel caso del microscopio a emissione di campo è generato da una sorgente a catodo freddo. La sorgente non necessita di elevate temperature ma è in grado di emettere elettroni per via dell'elevato potenziale applicato. Essa è costituita da una punta a cuspide estremamente fine di tungsteno, W. Rispetto ai SEM con sorgente termoionica, il fascio fornito da questa sorgente gode di una maggiore brillanza [A cm⁻² srad⁻¹] e poiché fuoriesce da una porzione piccola della sorgente si ha un netto miglioramento nella risoluzione che arriva fino a 1 nm. Con il FE-SEM è possibile anche lavorare a basse tensioni senza compromettere la risoluzione dell'immagine.

Lo strumento, rappresentato schematicamente in Figura 18, è composto da:

- Una sorgente di elettroni, in questo caso a catodo freddo.
- Due anodi per la focalizzazione elettrostatica del fascio. Tra la punta della sorgente e il primo anodo si applica una tensione detta di estrazione che controlla la corrente di emissione; tra la punta e il secondo anodo si applica una tensione detta di accelerazione, la quale influenzerà la risoluzione spaziale.
- Delle lenti elettromagnetiche per condensare e focalizzare il fascio. Il loro scopo è quello di migliorare la risoluzione dell'immagine.
- Un diaframma, ovvero un'apertura del condensatore, usato per rifinire il fascio, bloccando i raggi più esterni.

- Scanning coils per deviare il fascio elettronico e permettere la scansione del campione.
- Una camera porta-campioni.
- Un sistema di vuoto per evitare lo scattering degli elettroni a causa di particelle presenti in atmosfera. In particolare, il FE-SEM necessita di ultra-alto vuoto. La pressione deve essere inferiore a 10⁻⁷Pa.
- Detector che raccolgono il segnale e lo traducono in immagine. Esistono detector di diversi tipi, ad esempio uno adibito alla raccolta degli elettroni secondari e l'altro per gli elettroni back-scattered.



Figura 18 Schema di un microscopio a scansione elettronica, SEM [62]

Lo strumento utilizzato durante il lavoro di tesi è uno ZEISS Supra 40 Field Emission Scanning Electron Microscopy. La distanza di lavoro impiegata nelle misure è \sim 5 mm. Si è adoperata una tensione di accelerazione di 5 kV ed in alcuni casi anche di 20 kV. Nel caso dei campioni analizzati in questa tesi, il FE-SEM è stato utilizzato per acquisire immagini che permettessero l'individuazione della resina e di prodotti di corrosione in superfice.

4.3.2 EDX: Energy Dispersive X-Ray

L'analisi EDX spesso accompagna la microscopia SEM. È una tecnica spettroscopica non distruttiva che fornisce informazioni sulla composizione elementale della superfice indagata. Durante la scansione della superfice del campione da parte del fascio elettronico del FE-SEM in seguito all'interazione anelastica degli elettroni con il campione si producono anche raggi X. Lo spettro di radiazioni elettromagnetiche emesse è costituito da un fondo continuo di raggi X (Bremsstrahlung), che non fornisce informazioni specifiche, e da raggi X caratteristici per

ciascun elemento presente. Quando l'elettrone primario incidente scalza via un elettrone dall'atomo, oltre all'elettrone secondario che fuoriesce, si ha un fenomeno di rilassamento di un elettrone più esterno. Questo fenomeno di rilassamento produce un fotone X con un'energia specifica, pari alla differenza energetica degli stati convolti. La specificità di queste energie permette di risalire alla composizione chimica. L'idrogeno (H) e l'elio (He) non generano raggi X pertanto questa analisi non ne rivela la presenza. Lo spettro elettromagnetico prodotto può essere utilizzato per eseguire una analisi quali-quantitativa degli elementi presenti in superfice. Il segnale basato sui raggi X proviene da un volume di interazione che dipende sia dall'energia del fascio sia dal numero atomico degli atomi costituenti. Infatti, per gli atomi più leggeri il volume di interazione sarà più grande, ovvero il segnale arriva da una profondità maggiore (Figura 19). Un problema legato a questa tecnica è la possibile sovrapposizione di segnali di diversi elementi.

Il detector utilizzato per raccogliere il segnale dei raggi X è costituito da un semiconduttore drogato, in particolare da un monocristallo di silicio drogato con litio, rivestito alle due estremità con uno strato conduttivo in oro. Il sistema è tenuto alla temperatura di -192°C tramite azoto liquido. Il detector rivela le coppie elettrone-lacuna generate dai raggi X emessi dal campione. È applica una tensione ai capi del semiconduttore, la quale permette un passaggio di corrente quando le coppie elettrone lacuna sono create. La corrente prodotta è correlata all'energia dei raggi X assorbiti, pertanto è possibile processare il segnale elettrico e ricavare da quali elementi provengono le radiazioni X emesse.



Figura 19 Volume di interazione di un fascio di elettroni con la superficie di un materiale al variare dell'energia cinetica del fascio incidente e del numero atomico, Z.

Il detector associato al FE-SEM utilizzato è un Oxford EDS microanalysis (Liquid-N₂ cooled Si(Li) detector).

4.3.3 XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

L'analisi XPS permette di ricavare informazioni circa la composizione della superficie di un campione. È una tecnica spettroscopica, come l'EDS. A differenza dell'EDS, lo strato superficiale da cui proviene il segnale è molto più ridotto. Infatti, esso proviene da uno spessore massimo di 10 nm. Per questa ragione è considerata un'analisi di superfice, ancor più dell'EDS. Trova applicazione nelle analisi di superfici o film sottili, in ambito di catalisi, corrosione e

altro ancora. La tecnica si basa sull'effetto fotoelettrico. Irraggiando la superfice del target con raggi X, vengono espulsi degli elettroni di core degli atomi presenti in superfice. L'energia cinetica di questi elettroni permette di risalire alla composizione chimica della superfice secondo la legge:

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi \tag{4}$$

Dove hv è l'energia della radiazione X, rigorosamente monocromatica, E_b è la binding energy o energia di legame dei fotoelettroni emessi nel nucleo, Φ è il lavoro di estrazione del materiale. La binding energy è caratteristica dell'atomo coinvolto nel processo di emissione, per questo è possibile eseguire un'analisi composizionale accurata. La tecnica permette di ricavare lo stato di ossidazione degli elementi, poiché è osservabile uno shift nel valore di binding energy a seconda del composto in cui si trova l'elemento rilevato. Tramite l'XPS è anche possibile quantificare gli elementi presenti, conoscendo l'area integrale dei picchi associati ad ogni elemento e conoscendo la sezione d'urto dell'elemento, ovvero la probabilità di ionizzazione dei livelli di core. Idrogeno (H) ed elio (He) hanno una bassa sezione d'urto per questo non vengono rilevati dall'XPS.

La strumentazione dell'XPS si avvale principalmente di:

- una sorgente di raggi X, costituita da un tubo radiogeno. Il catodo di LaB₆ emette elettroni per effetto termoionico, i quali colpiscono l'anodo di Al. Nell'urto, oltre all'emissione della radiazione di frenamento (Bremsstrahlung), si ha emissione di radiazioni discrete con una specifica energia. Il valore dell'energia è caratteristico del materiale all'anodo. Nel caso dell'alluminio hv = 1486,6 eV.
- Un collimatore per collimare il fascio. Tramite cilindri di Pb si eliminano componenti della radiazione indesiderate.
- Un monocromatore per ridurre il rumore di fondo nel segnale ed eliminare picchi satellite. Il suo funzionamento si basa sulla diffrazione di un cristallo di quarzo.
- Un analizzatore, Concentric Hemispherical Analyzer (CHA), in grado di selezionare gli elettroni provenienti dal campione in base alla loro energia cinetica. Dall'energia cinetica si risale all'energia di legame e quindi all'elemento presente in superficie.
- Un detector che riceve il segnale e permette di costruire il grafico con le intensità al variare della binding energy degli elementi presenti.
- Un sistema di ultra-alto vuoto $(10^{-6}$ Pa durante la misura).

Lo scopo dell'analisi XPS in ambito di questa tesi è stato quello di individuare quali elementi fossero presenti nello spessore esterno della superficie del reperto (< 10 nm) evidenziando eventuali fenomeni di segregazione superficiale per confronto con le analisi elementali condotte con l'EDX. Inoltre, l'XPS ha permesso di confermare la presenza di diversi stati di ossidazione per alcuni elementi. L'analisi è stata condotta sui campioni 1, 2 e 3.

Lo strumento impiegato per lo studio della superfice dei frammenti è un PHI 5000 Versa Probe con sorgente di Al ($h\nu = 1486, 6 \text{ eV}$) (Figura 20).



Figura 20 Strumento XPS presente nel laboratorio del Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia del Politecnico di Torino.

4.3.4 XRD: X-Ray Diffraction

La diffrazione a raggi X è una tecnica di analisi non distruttiva che permette di ricavare informazioni sulla presenza di cristalli, sul reticolo cristallino, dimensione e abbondanza relativa di questi nel campione. La tecnica si basa sul fenomeno di diffrazione di una radiazione X incidente. I centri di scattering sono gli atomi posizionati ordinatamente all'interno della fase cristallina. Dalla rifrazione delle onde X incidenti si è in grado di riconoscere le fasi cristalline presenti nel campione.

Lo strumento è composto da una sorgente di raggi X, un monocromatore e un collimatore, un goniometro e un rivelatore di raggi X.

La tecnica di diffrazione a raggi X è stata impiegata per permettere il riconoscimento dei prodotti di corrosione cristallini formati sulla superfice dell'argento. È stato utilizzato un PANalytical X'Pert Pro instrument con radiazione Cu-K α in configurazione Bragg-Brentano. Per i campioni 2 e 3 le misure sono state effettuate con accumulazione di 50 s, range angolare $2\theta = 10^{\circ}$ - 80° , step angolare di 0,026°. Per i campioni 1, 4 e 5 con accumulazione di 75 s, range angolare $2\theta = 20^{\circ}$ - 90° , step angolare di 0,026°. Per il campione 6 e il campione 2 pulito con trattamento laser le acquisizioni sono state effettuate con accumulazione di 150 s, range angolare $2\theta = 10^{\circ}$ - 80° , step angolare di 0,026°.

5. Risultati della caratterizzazione superficiale dei frammenti del reliquiario

Lo scopo principale della tesi consiste nel valutare i processi di degrado e gli effetti della pulitura laser sulla superfice degradata di un reperto cinese in argento del XII secolo. L'analisi si è concentrata su tre caratteristiche rilevanti della superficie del manufatto: (i) la patina di resina naturale riscontrabile in superfice, (ii) i prodotti di degrado cristallini osservati sul manufatto e (iii) il substrato metallico dell'oggetto. Di seguito verranno presentati i risultati illustrando separatamente ciascuno di questi elementi. Infine, saranno presentati i risultati individualmente per il campione s2, l'unico sottoposto a trattamento di pulitura laser.

5.1 Caratterizzazione della Resina

Come accennato nel capitolo introduttivo, gli operatori del centro di restauro "La Venaria Reale" hanno fornito i campioni indicando la presenza di una resina di color ambra sulla superfice. A proposito della composizione non sono state fornite informazioni approfondite se non che si tratta di una miscela di resine naturali (terpeni). Per quanto riguarda questa resina, vi era la necessità di capire dove fosse localizzata e come fosse distribuita sulla superfice. Rispondendo a queste domande è possibile avanzare un'ipotesi sull'origine e sulla funzione di questo materiale.

La presenza della resina è stata evidenziata inizialmente tramite indagini FE-SEM. I campioni, a parte in un caso singolo, mostrano sul fronte o sul retro delle regioni micrometriche di materiale organico non conduttivo. Il frammento sul quale non è stata rilevata la resina è il campione s5, il quale apparentemente non presenta macchie polimeriche micrometriche e in generale ha una superfice più pulita e lucente, riscontrabile già ad occhio nudo. La resina al FE-SEM si riconosce dall'osservazione di aree molto luminose circondate da un alone nero. Questa immagine è il risultato della carica negativa accumulata sul materiale organico isolante che devia il fascio di elettroni incidenti. Tale fenomeno caratteristico ottenuto nelle immagini FE-SEM è servito a identificare la resina. Essa appare rugosa e non uniformemente distribuita come è possibile osservare in Figura 21.



Figura 21 Immagini FE-SEM in cui è riconoscibile la resina: a sinistra s1-fronte 100 X; a destra s2-retro 120 X

A proposito della composizione elementale di questa fase organica, l'analisi EDX, che accompagna la tecnica FE-SEM, dimostra che gli elementi costitutivi sono C e O (Figura 22 e Figura 23). L'idrogeno, sicuramente presente, non viene rilevato da questa tecnica.



Figura 22 Spettro EDX della resina nel campione s1-fronte, corredato dalle percentuali composizionali e un'immagine della resina



Figura 23 Spettro EDX della resina nel campione s2-retro, corredato dalle percentuali composizionali e un'immagine della resina

Un'altra informazione circa la composizione chimica si è ottenuta confrontando gli spettri EDX di diversi campioni per cui si è osservato che il rapporto tra le percentuali atomiche C/O ricorre

all'incirca uguale in tutti i campioni, tranne che nel campione s3. Il rapporto C/O osservato nella resina è circa 80/20.

Le informazioni ricavate tramite EDX sono confermate dalle analisi di superficie eseguite con l'XPS. In particolare, l'analisi XPS condotta su un accumulo di resina su un'area di 100x100 μ m del campione s1 conferma la presenza di solo C e O nella sua composizione (Figura 24). Anche in questo caso l'idrogeno non viene rilevato.



Figura 24 Spettro XPS della resina presente nel campione s1-fronte

Lo spettro XPS presentato in Figura 24 conferma che il rapporto tra le percentuali atomiche C/O è circa 80/20. Dato che la profondità di analisi dell'XPS è nell'ordine di 10 nm, è possibile dedurre che la resina analizzata sul campione s1 sia spessa almeno 10 nm, in quanto non sono stati rilevati segnali di altri elementi chimici presenti al di sotto della resina.

L'EDX, avendo una profondità di analisi nell'ordine di 1 μ m, rileva anche i segnali di elementi chimici sottostanti la resina, tra cui Ag e Cl, presente nei prodotti di corrosione (Figura 22 e Figura 23). Questa osservazione permette di ipotizzare che la resina sia stata applicata sopra il substrato metallico in fase di corrosione già iniziata. In seguito a questa evidenza sperimentale, l'ipotesi, portata avanti dai restauratori, che la resina sia stata applicata come protettivo da precedenti antiquari ha un maggiore fondamento. Purtroppo, non è possibile determinare quando la resina sia stata applicata, tuttavia è presente sul reperto da abbastanza tempo da presentarsi come invecchiata e ingiallita.

5.2 Caratterizzazione del substrato metallico

Il reperto è costituito da una lega di argento, i cui presunti alliganti sono Cu e Au.

Dal punto di vista morfologico, la superfice dei campioni osservata al FE-SEM appare molto porosa e disomogenea (Figura 25), tranne nel caso di alcuni campioni (s4-s5) in cui la superfice mostra in generale una maggiore compattezza.



Figura 25 Immagini FE-SEM del substrato poroso del campione s1: a sinistra 5 K X; a destra 10 K X

La presenza delle porosità potrebbe essere il risultato della corrosione severa subita dal reperto. Il campione s4, che insieme al campione 5 mostra una superfice liscia (Figura 26), ha in superfice un difetto micrometrico che mostra uno strato di materiale più profondo. Può essere interessante analizzare le informazioni composizionali ricavate tramite EDX all'interno di questo difetto, tenendo in considerazione che queste non sono del tutto generalizzabili poiché non si conosce la natura del difetto (difetto singolare).



Figura 26 Immagine FE-SEM del campione s4 che mostra una superfice complessivamente più compatta e un difetto al centro (1 K X)

Le analisi EDX effettuate sulla superfice dei campioni apparentemente prive di prodotti di corrosione o altri composti riportano percentuali di Cu variabili in un range tra 0,18-6,65 %at. Tracce di Au sono state ritrovate in percentuali tra 0,24-0,55%at solo su alcuni campioni (s2, s3, s4, s5). L'analisi condotta all'interno del difetto presente nel campione s4 non rileva Au, comunque come si è detto è un difetto singolare e probabilmente non significativo. Il quantitativo di rame che l'EDX ha rilevato dentro al difetto è pari a 6,65%at, valore più grande rispetto a quello trovato sulla superfice degli altri campioni, pertanto si può affermare che il rame si trova in lega sebbene non si conosca in che rapporto rispetto all'Ag.

A proposito della composizione chimica del substrato, anche l'XPS fornisce informazioni per quanto riguarda Au e l'eventuale presenza di Pb. Gli spettri XPS effettuati sui campioni "sporchi" non hanno rilevato presenza di Au, segnale probabilmente nascosto dalla patina superficiale. Al contrario l'analisi XPS High-Resolution (HR) effettuata sul campione s2 dopo la pulitura al laser mostra la presenza di Au (0) intorno a 0,3%at, ciò significa che è possibile la presenza di oro in lega nel campione s2 (Figura 27).



Figura 27 Spettro XPS HR del campione s2 pulito nell'intervallo di Binding Energy tipiche dell'oro.

Il Pb, un elemento verosimilmente presente nelle leghe di argento per via dell'estrazione metallurgica di Ag dalla galena (PbS), non è stato rilevato dall'EDX, mentre l'analisi XPS sul campione s2 sporco lo rileva ma in basse percentuali (0,2-0,4%at). Dopo il trattamento laser sul campione s2 l'XPS continua a rilevare Pb e lo spettro HR riconosce il Pb in stato ossidato (Figura 28). È possibile si tratti di un ossido (Pb3O4) oppure il solfuro (PbS) dato che i chemical shift di questi due composti sono molto vicini (rispettivamente 137,7 eV e 137,8 eV). In base a questo risultato non si può affermare con certezza se il Pb sia presente in lega, in quanto esso è stato rilevato ossidato in superfice nel campione s2.



Figura 28 Spettro XPS HR sulla superfice del campione s2 pulito nell'intervallo di Binding Energy tipiche del Pb.

5.3 Caratterizzazione dei prodotti di degrado cristallini

Una delle caratteristiche più rilevanti dei campioni analizzati è la presenza di isole di composti cristallini, prevalentemente cubici, sulla superfice dell'argento osservabili tramite microscopia FE-SEM. In Figura 29 si vedono chiaramente i cristalli cubici citati.



Figura 29 Immagini FE-SEM rappresentative dei cristalli cubici: a sinistra il campione s1 a 250 X; a destra il campione s2 a 2K X;

L'identificazione delle fasi cristalline è stata possibile tramite diffrazione ai raggi X. A parte i picchi stretti corrispondenti all'argento cristallino del substrato, negli spettri si osservano dei picchi larghi e asimmetrici, in cui a volte, per alcuni picchi, sono ben distinguibili due componenti separate come in Figura 30. Questo dato indica la compresenza di due prodotti cristallini. L'indicizzazione dei picchi osservati è stata guidata dai risultati delle analisi EDX condotte sui cristalli cubici di cui è riportato un esempio in Figura 31. Tra gli elementi rilevati da EDX nei cristalli vi sono Cl e Br in quantità significative, pertanto si è cercato in primis di indicizzare i picchi sperimentali confrontando i valori di 20 di riferimento di AgCl e AgBr, prodotti di corrosione plausibili per l'Ag. Tuttavia, non si è trovata un'esatta corrispondenza, inoltre il delta angolare che separa le due componenti in Figura 30 è più piccolo di quello che ci si aspetta teoricamente tra AgBr(200) $(30,944^{\circ})^2$ e AgCl $(200) (32,238^{\circ})^3$. Ciò porta a ipotizzare che sulla superficie siano presenti due fasi cristalline miste Ag(Cl,Br) con stechiometrie diverse, una a più alto contenuto di Cl che diffrange a 20 maggiori e una a più basso contenuto di Cl che diffrange ad angoli minori.

² JCPDS-International Centre for Diffraction Data No. 79-0149

³ JCPDS-International Centre for Diffraction Data No. 85-1355



Figura 30 Spettro di diffrazione X in corrispondenza del 20 dell'AgCl(200). Il picco presenta chiaramente due componenti.



Figura 31 Spettro EDX su dei cristalli cubici in cui è evidente la presenza di Cl e Br, corredato dalle percentuali composizionali e dall'immagine dei cristalli cubici esaminati.

In Figura 32 sono riportati gli spettri di diffrazione ottenuti per ciascun campione sia sul fronte che sul retro. I picchi sono stati indicizzati con Ag, AgCl*, che si riferisce alla compresenza di due fasi Ag(Cl,Br) a diversa stechiometria, e CaCO₃. Il carbonato di calcio è stato osservato solo nei campioni s2 e s6, mentre il campione s5, che visivamente appariva più pulito, presenta solo picchi di diffrazione dell'Ag.



Figura 32 Spettri XRD sia del fronte che del retro dei campioni di reliquario.

Gli spettri XRD sperimentali sono stati fittati secondo il metodo di Rietveld e dalla larghezza a metà altezza dei picchi è stato possibile ricavare informazioni sui parametri di cella a e le dimensioni dei grani cristallini delle fasi presenti. I risultati sono riassunti nella Tabella 2.

		Ag, a [Å]	dimensione [nm]	AgCl, a [Å]	dimensione [nm]	AgBr, a [Å]	dimensione [nm]	
s1	fronte	4.085	50.99	5.569	30.45	5.619	33.81	
	retro	4.085	79.21	5.577	39.77	5.617	32.04	
s2	fronte	4.085	76.81	5.590	25.21	5.619	33.35	
	retro	4.085	113.03	5.571	48.33	5.607	29.22	
s3	fronte	4.085	73.6	5.597	27.63	5.596	10.82	
	retro	4.084	53.25	5.608	24.71	5.616	9.73	
s4	fronte	4.086	39.32	5.560	30.45	5.621	33.81	
	retro	4.086	87.91	5.572	48.26	5.614	22.59	
s5	fronte	4.086	65.76	5.548	30.45	5.619	33.81	
	retro	4.086	88.38	-	-	-	-	

Tabella 2 Parametri di cella a e dimensione dei grani cristallini dei composti rilevati dalla diffrazione di raggi X (XRD).

s6	fronte	4.085	50.99	5.546	30.45	5.619	33.81
	retro	4.087	96.45	5.64	19.11	5.744	19.11

È possibile osservare che il parametro di cella ottenuto sia per la fase AgCl sia per la fase AgBr è intermedio tra i valori di riferimento, rispettivamente a = 5,549 Å per AgCl e a = 5,775 Å per AgBr. Questo risultato convalida ancor di più l'ipotesi dell'esistenza di due fasi Ag(Cl,Br) a stechiometria diversa dalle fasi pure.

È importante evidenziare che dall'analisi XRD non sono stati rilevati composti dello zolfo come Ag₂S, caratteristico composto di corrosione dell'argento tipicamente ritenuto il principale responsabile del colore nero in superfice. Poiché il solfuro di argento è teoricamente sempre presente sulla superfice dell'argento degradato, l'eventuale presenza di S è stata indagata tramite le tecniche di analisi composizionale impiegate in questa tesi. L'EDX rileva S in tracce (0,12-0,63%at) nei campioni s2, s5, s6; l'analisi XPS rileva S tra 2,6-3%at nei campioni s1 e s2. In particolare, grazie agli spettri XPS ad alta risoluzione (HR) è possibile approfondire l'indagine e ricavare informazioni sullo stato di ossidazione degli elementi presenti. A titolo di esempio si riporta in Figura 33 uno spettro survey effettuato sul campione s1 che presenta lo S in superfice.



Figura 33 Spettro survey XPS effettuato sul campione s1 che presenta S (1,4%at)

Di questo è stato ricavato lo spettro HR relativo ad Ag, riportato in Figura 34. Il picco Ag $3d_{5/2}$ è costituito da tre componenti che corrispondono a tre diversi stati di ossidazione dell'argento. La componente maggiore posizionata a 367,24 eV è stata indicizzata come AgO/AgCl/Ag2S [63, 64, 65, 66, 67]. Date le percentuali atomiche di S(1,4%at.), Cl(0,9%at) e Ag(4,6%at) calcolate dallo spettro survey, la presenza di Ag2S non è da escludere.



Figura 34 Spettro XPS HR del campione s1 nell'intervallo delle Binding Energy dell'Ag

Il motivo per cui non si osserva Ag₂S negli spetri XRD potrebbe essere dovuto al fatto che il solfuro esiste in uno strato molto sottile e/o in fase amorfa.

Tuttavia, come già detto, lo S non è stato rilevato in tutti i campioni, pertanto la superfice nera che caratterizza i nostri campioni non può essere sempre giustificata dalla presenza di Ag2S. Per portare un esempio, in Figura 35 si osserva lo spettro XPS effettuato sul campione s3-punto7, il quale presenta un'evidente colorazione nera ma non mostra S in superfice.



Figura 35 Spettro survey XPS del campione s3 che non riporta alcuna presenza di S. In alto a destra si trova un'immagine del campione 3 visibilmente nero in superfice.

Lo spettro HR relativo all'argento, in Figura 36, riporta un solo picco a 367,41eV che corrisponde all'argento ossidato. Poiché S è assente, gli unici composti possibili sono AgO/AgCl (o AgBr).



Figura 36 Spettro XPS HR del campione s3 nell'intervallo di Binding Energy dell'Ag.

Alla luce di questi risultati, l'ipotesi portata avanti è che la colorazione nera tipicamente osservata sulla superfice di Ag degradato non è necessariamente dovuta alla solforazione della superficie del reperto.

Molte possono essere le cause dell'annerimento di una superficie di Ag, tra cui la presenza di Ag₂O, prodotto tipicamente nero, e la presenza degli alogenuri di argento. Questi ultimi composti sono da tempo utilizzati in fotografia per sviluppare immagini in bianco e nero [68]. Il composto AgCl quando viene investito da una radiazione luminosa subisce una decomposizione chimica secondo la reazione (5) e si annerisce:

$$2AgCl_{(s)} \xrightarrow{hv} 2Ag_{(s)} + Cl_{2(g)}$$
(5)

L'argento formatosi in superfice è responsabile del colore nero. Lo stesso si verifica per il composto AgBr.

L'analisi chimica più approfondita dei campioni ha permesso di decretare i reali prodotti di corrosione e smentire la teoria empirica che lega la superfice annerita alla presenza di solfuri. Questo è un risvolto importante in campo di conservazione e pulitura di manufatti in argento perché permette di individuare la tecnica di pulitura più efficace ed evitare interventi inutili e potenzialmente dannosi.

Relativamente ai prodotti di corrosione osservati in superfice un'ultima considerazione riguarda il Cu. Tramite la tecnica XPS HR, specialmente nel campione 3, è stato possibile identificare la presenza del rame in almeno due stati di ossidazione, di cui uno per certo è il Cu(+2). Dallo spettro XPS HR presente in Figura 37 si distingue chiaramente un picco satellite caratteristico del Cu(+2) a sinistra di quello principale per Cu $2p_{3/2}$. Questo implica la presenza di prodotti di corrosione del rame. L'osservazione di prodotti di corrosione del rame conferma la sua presenza in lega (almeno nel campione s3 e forse nel s2).



Figura 37 Spettro XPS HR del campione s3 punto 8 nell'intervallo di BE del rame.

Il campione s3, inoltre, mostra in superfice dei cristalli insoliti, non osservati negli altri campioni. Questi cristalli hanno una forma aciculare come mostrato in Figura 38 e l'analisi EDX in questa regione del campione mostra presenza di Cu e Zn, sono invece assenti Cl e Br. La natura di questo prodotto cristallino non è stata approfondita in questa indagine.



Figura 38 Immagine FE-SEM dei cristalli aciculari osservati sulla superfice del campione s3

5.4 Caratterizzazione superficiale del campione s2 pulito al laser

In seguito al trattamento laser, la superfice del campione ripulito è stata osservata mediante le stesse tecniche di caratterizzazione precedentemente discusse al fine di evidenziare le modifiche indotte relativamente al substrato e alla presenza di fasi cristalline e resina in superfice. Secondo la pratica seguita dalla restauratrice durante la pulitura, il meccanismo di rimozione della patina di sporco dalla superfice segue il cosiddetto *steam laser cleaning* presentato nel Capitolo 3. Questo metodo prevede la stesura di un velo di liquido, acqua demineralizzata in questo caso, sulla superfice da pulire. L'energia del laser incidente viene assorbita dal bersaglio e, nell'ipotesi migliore, provoca un surriscaldamento all'interfaccia

solido-liquido. L'aumento di temperatura avviene rapidamente e il liquido evapora in maniera esplosiva portando con sé i detriti di sporco.

Da un confronto tra gli spettri di diffrazione ai raggi X del campione s2 prima e dopo pulitura si può constatare che la pulizia laser ha eliminato solo parzialmente i prodotti di corrosione precedentemente osservati e il carbonato di calcio. Gli spettri XRD mostrati in Figura 39, evidenziano che la quantità dei cristalli Ag(Cl,Br) è diminuita drasticamente e lo si vede dalla riduzione dell'intensità dei picchi di diffrazione. Allo stesso modo il carbonato di calcio è visibile sia prima che dopo la pulitura al laser. La presenza di carbonato probabilmente deriva da residui di concrezioni calcaree formatesi sul reperto.



Figura 39 Spettro XRD del campione s2 fronte (in alto) e retro (in basso) prima e dopo pulitura al laser.

Le immagini FE-SEM confermano che la superfice non è stata totalmente ripulita, infatti in Figura 40 si vede una macchia scura che il laser non è riuscito a rimuovere. L'analisi EDX (Figura 41) effettuata su questa regione scura mostra una notevole quantità di Ca, pertanto potrebbe trattarsi del carbonato di calcio rilevato anche con la diffrazione, XRD.



Figura 40 Immagine FE-SEM del campione s2 dopo trattamento al laser, 100 X

Element	Weight%	Atomic%	
			THE REPORT OF THE REPORT OF
C K	9.75	18.32	1 so in all in the
O K	45.49	64.20	
Mg K	0.73	0.68	
Si K	0.31	0.25	Spectrum 2
Ca K	20.05	11.30	
Cu K	1.77	0.63	the line is the second
Br L	0.42	0.12	
Ag L	21.47	4.49	
Totals	100.00		1mm Electron Image 1
			•
			•

Figura 41 Spettro EDX della regione scura sul campione s2 pulito corredata dalle percentuali composizionali e dall'immagine della macchia nera analizzata

Una delle preoccupazioni dei restauratori è la rimozione degli strati sottili di resina tramite laser. Dalle immagini FE-SEM catturate sul campione 2 pulito non sono più visibili tracce micrometriche di resina, tuttavia lo spettro EDX in Figura 42 riporta delle percentuali di C e O uguali a quelle che negli altri campioni sono state attribuite alla resina, pertanto non si può affermare che tutta la resina sia stata completamente rimossa. Inoltre, non è stato possibile quantificare gli eventuali residui di materiale organico neanche con le altre tecniche sperimentali utilizzate.

Element	Weight%	Atomic%		Sha A Tamor
СК	66.78	<mark>78.09</mark>		
O K	22.24	<mark>19.53</mark>		
Si K	0.34	0.17	and the second second	
S K	0.33	0.14	Land & Charles	
Cl K	1.96	0.78	Of the second second	Spectrum 1
Ca K	0.93	0.33		
Ag L	7.42	0.97	All and a second se	A AND
Totals	100.00			
			N	

Figura 42 Composizione ricavata dallo spettro EDX sul campione s2 pulito su un residuo di resina mostrato in figura a destra.

Anche la tecnica di analisi XPS, fornendo informazioni sulla composizione chimica in superfice, suggerisce che la rimozione dei prodotti di corrosione non è completa. Infatti, in figura, si vede lo spettro survey del campione s2 pulito che riporta ancora tracce di zolfo e cloro (Figura 43). Lo spettro XPS HR (Figura 44) dell'argento conferma che si trova prevalentemente Ag (0) ma rimane una percentuale di Ag ossidato (Ag2S/AgCl/AgO).



Figura 43 Spettro survey XPS di un punto del campione s2 pulito



Figura 44 Spettro XPS HR del campione s2 pulito nell'intervallo di BE dell'Ag.

Per valutare le modifiche indotte dal trattamento sul substrato in argento, in Figura 45 si mettono a confronto delle immagini che rappresentano il campione s2 (punto 4) prima e dopo trattamento di pulitura al laser. L'osservazione principale riguarda la generazione di una superfice nanostruttura. Si osservano delle nanoparticelle sferiche probabilmente frutto della decomposizione di AgCl per interazione con il raggio laser. La comprensione degli effetti del laser sulla decomposizione degli alogenuri di argento e sulle conseguenti modifiche morfologiche di superfice va indagato ulteriormente.



Figura 45 Immagini FE-SEM del campione s2 (punto 4) prima e dopo trattamento laser: in alto 50 K X; in basso 100 K X.

5.4 Considerazioni aggiuntive

I frammenti analizzati sono caratterizzati da una estrema fragilità e morfologicamente presentano una superfice molto porosa, eterogenea e non compatta. Inoltre, si osserva la presenza di isole di cristalli cubici che non ricoprono la superfice in maniera estesa. I prodotti cristallini principalmente osservati sono composti misti Ag(Cl,Br) con stechiometria diversa. Da queste osservazioni si possono ricavare delle informazioni circa la storia conservativa dell'oggetto in esame e i meccanismi di corrosione. Il reperto archeologico ha subito un processo di corrosione molto complesso e lungo un millennio, pertanto il suo stato di degradazione è difficilmente riproducibile in laboratorio. È utile, comunque, confrontare quanto osservato con altri studi. Ad esempio, Lin et al. [69] hanno riprodotto dei provini di Ag (99,99%) per studiare il meccanismo di corrosione in ambienti diversi. In particolare, sui campioni esposti in ambiente marino hanno osservato la formazione di AgCl come prodotto di corrosione in forma particellare e non come film compatto. La struttura di queste particelle osservata da vicino presenta una matrice di AgCl in cui sono immerse delle nanoparticelle di Ag. La formazione di queste nanoparticelle di Ag è dovuta alla fotodegradazione di AgCl indotta dalle radiazioni UV. Nello stesso studio su campioni esposti ad ambiente marino e irrorati con acqua marina a intermittenza è stata osservata assenza di AgCl particellare, ma una superfice molto porosa, simile a quella osservata nel caso in esame in questa tesi. La solubilità di AgCl in acqua è molto bassa, tuttavia essa aumenta all'aumentare degli ioni Cl- in soluzione e questo potrebbe spiegare la superfice priva di prodotti di corrosione e porosa [69]. Sulla base di questo paragone si può affermare che i prodotti di corrosione e la morfologia osservata sui campioni del reliquiario sono il risultato di diversi fattori, tra cui il tempo, l'esposizione alle radiazioni UV e l'ambiente corrosivo. A tal proposito è possibile formulare delle ipotesi sull'ambiente corrosivo conoscendo i prodotti di corrosione in superfice. Infatti, l'elevata quantità di cloruri spesso è legata ad un ambiente marino, ricco di Cl-; mentre la presenza di bromuri secondo alcuni è legata al contenuto naturale di Br nel suolo o in acque marine [17] oppure proveniente da materiale organico in decomposizione [6].

Per quanto concerne la coerenza dei campioni è difficile formulare un'ipotesi accurata con i dati ricavati da questa indagine. In Tabella 3 vi sono raccolte alcune informazioni potenzialmente utili per evidenziare delle similitudini o differenze tra i campioni esaminati. In particolare, sono messe a confronto la morfologia del substrato, la presenza dei prodotti cristallini di corrosione, la presenza di CaCO₃, le percentuali atomiche di alcuni elementi più significativi ricavati dalla spettroscopia EDX. Si ricorda che gli unici campioni di cui si conosce con maggiore certezza l'elemento d'origine del reliquiario sono:

- I campioni s1, s2, e s3 che provengono dall'elemento centrale con figure;
- Il campione s6 originato dall'elemento con foglie di loto;

Ha senso confrontare questi due gruppi di campioni: in entrambi i casi la morfologia del substrato è porosa e sono presenti cristalli di Ag(Cl,Br) in superfice; sia il campione s2 che il campione s6 hanno CaCO3 in superfice, ma tracce di calcio sono state ritrovate anche in s1 ed s3; nei campioni s2 ed s3 l'EDX ha rilevato tracce di Au, mentre nel campione s6 no, tuttavia potrebbe essere un caso dovuto alla puntualità della tecnica di caratterizzazione sfruttata.

Da questo breve confronto sembrerebbe che i campioni provenienti dall'elemento centrale e dall'elemento con foglie di loto abbiano più elementi di similarità che differenze, e quindi si possono ritenere coerenti.

Vale la pena di sottolineare che il campione s5 è il frammento che più si distingue dagli altri. Esso, infatti, come già anticipato nelle precedenti parti è il campione che visivamente risulta

più pulito, apparentemente privo di prodotti cristallini e resina in superfice. Inoltre, dal punto di vista morfologico il substrato metallico appare generalmente più liscio e uniforme. Questo campione si pensa possa appartenere all'elemento con foglie di loto, ma essendo così diverso dal campione s6 va in contrasto con quanto affermato prima. Tuttavia, la provenienza del campione 5 non è certa, pertanto questo non può essere considerato un argomento affidabile.

	Morfologia	Resina	Ag(Cl,Br) (XRD)	CaCO3 (XRD)	Cu %at	Au %at	Cl %at	Br %at	S %at	Ca %at
s1	Р	Sì	Sì	No	-	-	0,10	-	-	-
					0,88	-	6,81	-	-	-
					-	-	0,28	-	-	0,10
					0,51	-	4,74	1,01	-	0,34
					-	-	37,58	-	-	-
					-	-	44,94	-	-	-
					-	-	24,22	5,00	-	-
					2,03	-	2,94	-	-	-
					-	-	16,89	2,01	-	0,34
					0,80	-	-	-	-	-
					-	-	26,58	2,68	-	-
s2	Р	Sì	Sì	Sì	0,64	-	1,25	0,31	0,12	7,55
					0,22	-	10,11	2,53	0,17	1,47
					0,80	-	0,29	-	0,14	7,15
					-	-	22,62	5,12	-	-
					0,81	0,38	0,69	-	-	-
					-	-	0,10	-	-	-
					-	-	21,39	2,01	-	0,38
					0,14	-	1,09	-	0,63	13,06
					-	-	22,68	4.34	-	-
					0,04	-	0,12	-	-	-
					-	-	17,79	2,03	-	-
s3	Р	Sì	Sì	No	0,49	-	25,40	3,33	-	-
					14,87	-	0,70	-	-	-
					-	-	27,47	8,55	-	-
					12,18	-	0,83	0,27	-	-
					1,75	-	-	-	-	-
					1,99	0,43	-	-	-	-
					-	-	13,18	3,95	-	0,34
					-	-	24,73	9,78	-	-
					-	-	23,02	5,47	-	-

Tabella 3 Breve riepilogo delle informazioni raccolte dalla caratterizzazione superficiale dei campioni del reliquiario.

					1,03	-	-	-	-	-
					0,56	-	5,56	1,64	-	0,44
s4	С	Sì	Sì	No	-	-	0,20	-	-	-
					0,73	0,33	1,09	-	-	-
					0,69	0,24	1,09	-	-	-
					6,65	-	-	-	-	-
					1,48	-	-	-	-	-
					-	-	19,64	1,74	-	-
s5	С	-	No	No	0,54	-	0,84	-	-	-
					0,18	-	0.39	0,07	0,14	0,17
					0,85	-	-	-	0,16	-
					-	-	11,59	4,99	-	-
					2,75	0,55	-	-	-	-
					0,20	-	-	-	-	7,38
					2,53	-	-	-	-	-
s6	Р	Sì	Sì	Sì	1,15	-	1,54	2,12	0,26	4,76
					0,42	-	0,23	0,54	-	5,46
					1,02	-	2,11	1,43	-	7,66
					-	-	1,20	0,64	-	1,90
					-	-	0,16	-	-	1,04
					-	-	7,28	3,65	-	1,75
					-	-	0,30	0,23	-	17,66

P = porosa; C = compatta;

6. Conclusioni

Il lavoro di questa tesi si è focalizzato sulla caratterizzazione superficiale di frammenti di un reliquiario cinese del XII secolo in argento al fine di valutare lo stato di degrado e di comprendere gli effetti della pulitura al laser sulla superfice. Tale ricerca si è declinata in tre aspetti di indagine che caratterizzavano i campioni analizzati, ovvero la presenza di una resina naturale in superfice, l'identificazione dei prodotti di corrosione dell'argento, infine la morfologia del substrato metallico poroso. È stato possibile esplorare la superfice del manufatto e rispondere ai quesiti proposti tramite tecniche di indagine non distruttive e non invasive quali FE-SEM, EDX, XPS e XRD. Dalle analisi effettuate si è compreso che la resina è localizzata in aree micrometriche e non uniformemente distribuita su tutti i campioni, tranne il campione 5 in cui è apparentemente assente. Poiché nelle zone della superficie in cui è presente la resina, sono rilevati anche prodotti di corrosione (sottostanti), si evince che la resina è stata applicata sulla superfice a corrosione già iniziata. Questo avvalora l'ipotesi portata avanti dai restauratori con i quali abbiamo lavorato che la resina sia stata posta come protettivo da precedenti antiquari in tempi non molto recenti. Sulla superfice di tutti i campioni, tranne il 5, l'analisi XRD ha rilevato la presenza di fasi cristalline derivate dalla corrosione dell'argento. I prodotti di corrosione principali sono stati identificati come due fasi distinte di Ag(Cl,Br) di diversa stechiometria, con struttura cubica, come evidenziato anche dalle immagini FE-SEM. Sui campioni s2 e s6 sono presenti anche cristalli di CaCO₃. Nel caso dei frammenti analizzati, non sono state individuate fasi cristalline contenenti S, ma per alcuni frammenti l'analisi composizionale eseguita tramite EDX e XPS ha rilevato tracce di S (inferiore al 3%at), in particolare nei campioni s1, s2, s5, s6. È probabile che il solfuro rappresenti uno strato molto sottile della superficie, per questo non è individuato da XRD. Tuttavia, data la scarsa quantità di S è evidente che il solfuro non sia l'unico responsabile della colorazione nera in superfice. È possibile che sul manufatto in esame, la colorazione sia dovuta alla presenza degli alogenuri, che, se illuminati, si decompongono depositando nanoparticelle di argento in superfice. Il processo di fotodecomposizione degli alogenuri di argento è infatti sfruttato nel campo della fotografia in bianco e nero. Inoltre, non è da escludere la presenza di ossidi di argento, neri anch'essi. Tale osservazione può essere utile in campo di conservazione e restauro per scegliere con maggiore consapevolezza la metodologia più adatta alla pulitura della superfice annerita ed evitare trattamenti inefficaci o dannosi per il manufatto stesso. Sul reliquiario in questione alcuni trattamenti chimici e meccanici sono stati provati dalla restauratrice incaricata, con scarsi risultati. Per tale ragione si è scelto di operare con un laser Nd:YAG (1064nm). Nell'ambito di questa tesi un solo campione è stato testato sotto condizioni controllate al trattamento al laser, pertanto le conclusioni presentate non sono al momento generalizzabili. Sul campione 2 pulito al laser, è stata osservata una notevole riduzione dei prodotti di corrosione, anche se non completa. Allo stesso modo la resina è stata quasi del tutto rimossa. Per quanto riguarda il substrato metallico è stato osservato un aumento della nanostrutturazione della superfice con comparsa di numerose particelle nanometriche in superfice. È possibile che la radiazione del laser abbia provocato la decomposizione degli alogenuri in superfice causando la precipitazione di nanoparticelle di argento. Da quanto osservato è possibile affermare che il trattamento al laser, effettuato in condizioni cautelari per non rischiare un danneggiamento del frammento, ha pulito la superfice in maniera visivamente soddisfacente, tuttavia andrebbe chiarito se i residui di cloruri e bromuri osservati a lungo termine possano compromettere la superfice del manufatto. Infine, la relazione tra laser e alogenuri di argento andrebbe approfondita per comprendere se questo tipo di trattamento abbia effetti controproducenti.

Dall'osservazione di alogenuri in superfice si possono formulare delle ipotesi sull'ambiente e meccanismo di degradazione del reliquiario in esame, il quale è stato influenzato da diversi fattori, tra cui il tempo, l'esposizione a radiazioni UV e l'ambiente degradativo. La presenza

elevata di Cl e Br è indice di un ambiente di degradazione ricco di questi elementi come può essere quello marino o un terreno naturalmente ricco di Br, il quale potrebbe anche provenire da materiale organico in decomposizione.

Com'è facile immaginare una delle più grandi limitazioni di questo lavoro di indagine sta nel numero esiguo di campioni su cui è stato possibile effettuare le analisi, dato che si trattava di frammenti originali del reliquiario destinati a ricomporlo. Questo studio, tuttavia, può stimolare successivi approfondimenti. Un esempio in tal senso può essere una ricerca sull'azione del laser al variare dei parametri come lunghezza d'onda, pulsazione e fluenza effettuata su dei provini preparati ad hoc che simulino almeno in parte i prodotti di corrosione osservati sul reliquario. Dato che i materiali archeologici presentano un elevato grado di complessità e sono difficilmente riproducibili, sarebbe interessante sviluppare una ricerca che punti a simulare le condizioni di degrado che si verificano in natura. Questi provini possono svolgere due tipi di funzioni: da una parte sono utili per studiare il trattamento di pulitura, prima che questo venga condotto sul reperto reale; dall'altra possono essere impiegati per studiare i meccanismi e i prodotti di corrosione.

Un secondo approfondimento potrebbe riguardare gli alogenuri presenti sulla superfice, nello specifico per osservare e comprendere la virazione di colore e la microstruttura sviluppata in seguito ad interazione con la luce. Tale osservazione potrebbe confermare che la colorazione nera, sempre presente sulle superfici di argento, sia in alcuni casi attribuibile a prodotti di degrado diversi dai solfuri.

Infine, un ulteriore approfondimento possibile nasce dalla esigenza da parte dei restauratori di conoscere con sicurezza quanto materiale viene rimosso dal laser e se l'ablazione intacca la superfice originale da preservare.

Bibliografia

- G. Artioli, Scientific Methods and Cultural Heritage. An introduction to the application of materilas science to archeometry and conservation science, Oxford: Oxford University Press, 2010.
- [2] E. Ciliberto and G. Spoto, Modern analytical methods in art and archaeometry, New York: John Wiley and Sons, 2000.
- [3] Minneapolis Insitute of Art, "Buddhist Reliquary in the Shape of a Wish-Granting Jewel, 16th-17th century," [Online]. Available: https://collections.artsmia.org/art/99722/buddhist-reliquaryin-the-shape-of-a-wish-granting-jewel-unknown-japanese. [Accessed 20 Febbraio 2021].
- [4] V. Costa, "The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation," *Studies in Conservation*, vol. 46, pp. 18-34, 2001.
- [5] D. Scott, Ancient & Historic Metals: Conservation and Scientific Research, Malibu, U.S.A.: The J. Paul Getty Conservation Institute, 1995.
- [6] G. Ingo, C. Riccucci, M. Pascucci, E. Messina, C. Giuliani, G. Ferro and G. D. Carlo, "Integrated analytical mehodologies for the study of the corrosion products naturally grown on Roman Ag-based artefacts," *Applied Surface Science*, pp. 279-286, 2018.
- [7] R. Wanhill, "Stress corrosion cracking in ancient silver," *Studies in Conservation*, pp. 41-49, 2013.
- [8] R. Wanhill, "Case Histories of Ancient Silver Embrittlement," *Journal of Failure Analysis and Prevention*, pp. 178-185, 2011.
- [9] R. Wanhill, "Embrittlement of Ancient Silver," *Journal of Failure Analysis and Prevention*, pp. 41-54, 2005.
- [10] L. Campanella, Chimica per l'Arte, Bologna: Zanichelli, 2007.
- [11] J. Franey, G. Kammlott and T. Graedel, "The corrosion of silver in atmospheric sulfurous gases," *Corrosion Science*, pp. 133-143, 1985.
- [12] T. Graedel, "Corrosion mechanism for silver exposed to the atmosphere," *Journal of the Electrochemical Society*, pp. 1963-70, 1992.
- [13] P. Storme, O. Schalm and R. Wiesinger, "The sulfidation process of sterling silver in different corrosive environments: impact of the process on the surface films formed and consequences for the conservation-restoration community," *Heritage Science*, vol. 3, no. 25, 2015.
- [14] R. Sharma and Y. Chang, "The Ag-S system.," Bulletin of Alloy Phase Diagrams, pp. 263-269, 1986.
- [15] H. Lin, G. Frankel and W. Abbott, "Analysis of Ag Corrosion Products," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 160, no. 8, pp. C345-C355, 2013.

- [16] G. Marchand, E. Guilminot, S. Lemoine, L. Rossetti, M. Vieau and N. Stephant, "Degradation of archeological horn silver artefacts in burials," *Heritage Science*, 2014.
- [17] R. Hedges, "On the occurance of bromine in corroded silver," Studies in Conservation, 1976.
- [18] J. ŠRÁMEK, T. B. JAKOBSEN and J. B. PELIKÁN, "Corrosion and conservation of a silver visceral vessel from the beginning of the Seventeenth century," *Studies in Conservation*, vol. 23, no. 3, pp. 114-117, 1978.
- [19] I. MacLeod and E. Schindelholz, "Surface analysis of corroded silver coins from wreck of the San Pedro de Alcantara (1786)," in *Proceedings of Metal 2004*, Canberra, 2004.
- [20] T. Graedel, J. Franey, G. Gualtieri, G. Kammlott and D. Malm, "On the mechanism of silver and copper sulfidation by atmospheric H2S and COS," *Corrosion Science*, pp. 1163-80, 1985.
- [21] J. Sinclair, "Tarnishing of silver by organic sulfur vapors: rates and film characteristics," *Journal of the Electrochemical Society*, pp. 33-40, 1982.
- [22] H. Kim and J. Payer, "Tarnish process of silver in 100ppb H2S containing environments," *The Journal of Corrosion Science and Engineering*, Marzo 1999.
- [23] H. Zhu, "A new treatment for silverware," in *Current problems in the conservation of metal antiquities*, Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, 1993.
- [24] D. Rice, P. Peterson, E. Rigby, P. Phipps, R. Cappell and R. Tremoureaux, "Atmospheric corrosion of copper and silver," *Journal of the Electrochemical Society*, pp. 275-84, 1981.
- [25] C. Raub and R. Blumer, "Thermal oxidation of antique gold-copper and silver-copper alloys during manufacturing and its importance to restoration and conservation," in *Metal 95: Proceedings of the international conference on metals conservation, Semur en Auxois*, London, James and James, 1997, pp. 67-70.
- [26] G. Ingo, E. Angelini, G. Bultrini, I. Calliari, M. Dabalà and T. D. Caro, "Study of long-term corrosion layers grown on high tin leaded bronze by means of the combined use of GDOES and SEM + EDS," *Surface and Interface Analysis*, pp. 337-342, 2002.
- [27] G. Ingo, E. Angelini, T. D. Caro, G. Bultrini and I. Calliari, "Combined use of GDOES, SEM + EDS XRD and OM for the microchemical study of the corrosion products on archeological bronzes," *Applied Physics A*, pp. 199-203, 2004.
- [28] M. Jaro, "Re-Corrosion of Silver and Gilt Silver Threads on Museum Textiles After Treatments," in Conservation of metals: problems in the treatment of metal-organic and metalinorganic composite objects: International Restorer Seminar, Veszprém, Hungary, 1989.
- [29] D. Liang, H. Allen, G. Frankel, Z. Chen, R. Kelly, Y. Wu and B. Wyslouzil, "Effects of Sodium Chloride Particles, Ozone, UV, and Relative Humidity on Atmospheric Corrosion of Silver," *Journal of the Electrochemical Society*, pp. C146-C156, 2010.
- [30] Y. Wan, E. Macha and R. Kelly, "Modification of ASTM B117 Salt Spray Corrosion Test and Its Correlation to Field Measurements of Silver Corrosion.," *Corrosion*, 2012.
- [31] C. Caple, Conservation Skills: Judgement, Method and Decision Making, Londra: Routledge, Taylor & Francis, 2000.

- [32] C. S. Rhyne, "Clean Art?," *Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 45, no. 3, pp. 165-170, 2006.
- [33] L. Lazzarini and M. Laurenzi-Tabasso, Il restauro della pietra, Padova: CEDAM, 1986.
- [34] C. Degrigny, E. Tanguy, R. L. Gall, V. Zafiropulos and G. Marakis, "Laser cleaning of tarnished silver and copper threads in museum textiles," *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, pp. 152-156, 2003.
- [35] J. Lee, J. Yu and Y. Koh, "Experimental study on the effect of wavelength in the laser cleaning of silver threads," *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, pp. 157-161, 2003.
- [36] E. Ioanid, A. Ioanid, D. Rusu and F. Doroftei, "Surface investigation of some medieval silver coins cleaned in high-frequency cold plasma," *Journal of Cultural Heritage*, vol. 12, pp. 220-226, 2011.
- [37] A. Hacke, C. Carr, A. Brown and D. Howell, "Investigation into the nature of metal threads in a Renaissence tapestry and the cleaning of tarnished silver by UV/Ozone (UVO) treatment," *Journal of Materials Science*, vol. 38, pp. 3307-3314, 2003.
- [38] T. Palomar, B. Ramirez Barat, E. Garcia and E. Cano, "A comparative study of cleaning methods for tarnished silver," *Journal of Cultural Heritage*, vol. 17, pp. 20-26, 2016.
- [39] T. Palomar, B. Ramirez Barat and E. Cano, "Evaluation of Cleaning Treatments for Tarnished Silver: the Conservator's Perspective," *International Journal of Conservation Science*, vol. 9, no. 1, pp. 81-90, 2018.
- [40] T. Palomar, B. Ramirez, D. Lafuente, E. Cano, S. Diaz and E. Garcia, "Impact assessment of different cleaning methods for tarnished silver artefacts," in *Proceedings of the 2nd International Congress on Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage*, Seville (Spain), 2014.
- [41] T. Palomar, M. Oujja, I. Llorente, B. R. Barat, M. Cañamares and E. Cano, "Evaluation of laser cleaning for the restoration of tarnished silver artifacts," *Applied Surface Science*, pp. 118-127, Giugno 2016.
- [42] G. Wharton, S. L. Maish and W. S. Ginell, "A comparative study of silver cleaning abrasives," *Journal of the American Insitute for Conservation*, vol. 29, pp. 13-31, 1990.
- [43] L. S. C. Costain, "Evaluation of silver-cleaning porducts," *Journal of the International Insitute for Conservation-Canadian Group*, vol. 16, pp. 3-16, 1991.
- [44] Canadian Conservation Institute, "Basic Care of Coins, Medals, and Medallic Art," CCI Notes 9/4, 2007.
- [45] J. Contreras-Vargas, J. Ruvalcaba-Sil and F. J. Rodriguez-Gomez, "Effects of the cleaning of silver with acified thiourea solutions," in *Conference Proceedings of Metal 2013*, Edinburgh, UK, 2013.
- [46] L. Selwyn, "Historical silver: storage, display, and tarnish removal.," *Journal of Inernational Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*, vol. 15, pp. 12-22, 1990.

- [47] W. Stephen and A. Townshend, "The reaction of silver(I) ions with organic compounds containing the HN-C=S grouping. Part II. Some Thiourea derivatives," *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, pp. 166-168, 1966.
- [48] National Center for Biotechnology Information, "PubChem Compound Summary for CID 2723790, Thiourea," 2020. [Online]. Available: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Thiourea. [Accessed 1 Dicembre 2020].
- [49] A. O'Connor, M. Craft, G. Gates and J. Lauffenburger, "Silver or Gold? Surprising challenges in cleaning a 19th-century Persian water pipe," *Objects Specialty Group Postprints, Volume Twenty-Two*, pp. 151-168, 2015.
- [50] K. Watkins, J. Larson, D. Emmony and W.M.Steen, "Laser Cleaning in Art Restoration: A Review," Sesimbra, Portugal, 1996.
- [51] A. Zanini and L. Bartoli, "The laser as a tool for the cleaning of Cultural Heritage," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 364, 2018.
- [52] S. Siano, F. Grazzi and V. Parfenov, "Laser cleaning of gilded bronze surfaces," *Journal of Optical Technology*, pp. 419-427, Luglio 2008.
- [53] J. Asmus, C. Murphy and W. Munk, "Studies on the Interaction of Laser Radiaiton with Art Artifacts," in *Annual Technical Symposium*, San Diego, 1974.
- [54] A. Lorusso, V. Nassisi, A. Buccolieri, G. Buccolieri, A. Castellano, L. Leo, M. D. Giulio, L. Torrisi, F. Caridi and A. Borrielli, "Laser ablation threshold of cultural heritage metals," *Radiation Effects and Defects in Solids*, vol. 163, no. 4-6, pp. 325-329, 2008.
- [55] L. Cabalin and J. Laserna, "Experimenta determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond W-switched laser operation," *Spectrochimica Acta Part B*, pp. 723-730, 1998.
- [56] J. E. Asmus, "More light for art conservation," *IEEE Circuits and Devices Magazine*, vol. 2, no. 2, pp. 6-15, 1986.
- [57] K. Watkins, "Mechanisms of laser cleaning," Proc. SPIE 3888, High-Power Lasers in Manufacturing, 7 Febbraio 2000.
- [58] A. C. Tam, W. P. Leung, W. Zapka and W. Ziemlich, "Laser-cleaning techniques for removal of surface particulate," *Journal of Applied Physics*, vol. 71, no. 3515, 1992.
- [59] W. Zapka, W. Ziemlich and A. Tam, "Efficient pulsed laser removal of 0.2 pm sized particles from a solid surface," *Applied Physics Letters*, vol. 58, no. 20, pp. 2217-2219, 1991.
- [60] J. Kelley and F. Hovis, "A thermal detachment mechanism for particle removal from surfaces by pulsed laser irradiation," *Microelectronic Engineering*, vol. 20, pp. 159-170, 1993.
- [61] W. Zapka, A. Tam, G. Ayers and W. Ziemlich, "Liquid film enhanced laser cleaning," *Microelectronic Engineering*, vol. 17, pp. 473-478, 1992.
- [62] M. Kannan, "Scanning Electron Microscopy: Principle, Components and Applications," in A textbook on Fundamentals and Applications of Nanotechnology, K. Subramanian, Ed., Daya Pub. House, 2018, pp. 81-92.

- [63] Z. Shen, B. Liu, V. Pareek, S. Wang, X. Li, L. Liu and S. Liu, "Sustainable synthesis of highly efficient sunlight-driven Ag embedded AgCl photocatalysts," *RSC Advances*, vol. 5, no. 98, 2015.
- [64] G. Waterhouse, G. Bowmaker and J. Metson, "Oxidation of a polycrystalline silver foil by reaction with ozone," *Applied Surface Science*, vol. 183, no. 3-4, pp. 191-204, 2001.
- [65] H. S. Shin, H. C. Choi, Y. Jung, S. B. Kim, H. J. Song and H. J. Shin, "Chemical and size effects of nanocomposites of silver and polyvinyl pyrrolidone determined by X-ray photoemission spectroscopy," *Chemical Physics Letters*, vol. 383, no. 3-4, p. 418–422, 2004.
- [66] G. B. Hoflund, Z. F. Hazos and G. N. Salaita, "Surface characterization study of Ag, AgO, and Ag2O using x-ray photoelectron spectroscopy and electron energy-loss spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 62, no. 16, p. 11126–11133, 2000.
- [67] S. He, J. Yao, S. Xie, S. Pang and H. Gao, "Investigation of passivated silver nanoparticles," *Chemical Physics Letters*, vol. 343, no. 1-2, p. 28–32, 2001.
- [68] American Chemistry Council, "Silver Chloride: Helping Us Get the Picture," 31 Gennaio 2021. [Online]. Available: https://chlorine.americanchemistry.com/Science-Center/Chlorine-Compound-of-the-Month-Library/Silver-Chloride-Helping-Us-Get-the-Picture/.
- [69] H. Lin, F. G.S. and A. W.H., "Analysis of Ag Corrosion Products," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 160, no. 8, pp. C345-C355, 2013.
- [70] J. Condamin and M. Picon, "Notes on diffusion in ancient alloys," Archeometry, pp. 110-14, 1965.
- [71] T. Stambolov, The corrosion and conservation of metallic antiquities and work of art, Amsterdam: Central research laboratory for objects of art and science, 1985.
- [72] M. McNeil and B. Little, "Corrosion mechanisms dor copper and silver objects in near-surface environments," *Journal of the American Institute for Conservation*, pp. 355-366, 1992.
- [73] I. MacLeod and N. North, "Conservation of corroded silver," *Studies in Conservation*, pp. 165-170, 1979.
- [74] J. Otero-Pailos, "Conservation Cleaning / Cleaning Conservation," Future Anterior: Journal of Historic Preservation, History, Theory, and Criticism, vol. 4, no. 1, pp. ii-viii, 2007.
- [75] Y. Koh, J. Powell and A. a. C. J. Kaplan, "Laser Cleaning of Corroded Steel Surfaces: A Comparison with Mechanical Cleaning Methods.," *Journal of Laser Applications*, vol. 19, no. 2, 2007.
- [76] S. Siano and R. Salimbeni, "The Gate of Paradise: physical optimization of the laser cleaning approach," *Studies in Conservation*, pp. 269-281, 2013.
- [77] J. Goldstein, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, IV ed., Springer, 2018.
- [78] N. Brodusch, Field Emission Scaning Electron MIcrospopy: New Perspectives for Materials Characterization, Springer, 2018.

[79] B. H. Stuart, Analytical techniques in Materials Conservation, Chichester, West Sussex: Wiley, 2007.

Ringraziamenti

Il primo sentito ringraziamento va al Prof. Giancarlo Cicero e al Prof. Eliano Diana per essersi dimostrati da subito aperti ad accogliere il mio interesse nello svolgere questa tesi e per avermi regalato sempre spunti brillanti.

Un ringraziamento va ad Anna Collarin, Marco Demmelbauer e Tommaso Poli del Centro di Restauro "La Venaria Reale" con cui ho avuto il piacere di collaborare e confrontarmi, e grazie ai quali ho potuto fare capolino sul complesso mondo del restauro.

Un sincero grazie va a Stefano Bianco, Micaela Castellino, Marco Fontana e Salvatore Guastella, preziosi collaboratori senza i quali questo lavoro di tesi sarebbe un mucchio di pagine bianche.

Un affettuoso ringraziamento va alla mia famiglia tutta, per il perenne sostegno e la vicinanza, e a Francesco, sempre pronto e amorevole nei miei confronti.

Inoltre, vorrei ringraziare le persone amiche vicine e lontane, per l'affetto mai mancante (anche da distante), la compagnia e i dibattiti arricchenti. A Eleonora, grazie per la nostra quotidianità e l'incessante appoggio.

Infine, un ringraziamento simbolico vorrei rivolgerlo a tutte le donne e le persone che prima di me hanno lottato affinché io e altr3 potessimo accedere a un'istruzione superiore, specialmente nel settore STEM.