

Effetto di pulitura e biopassivazione su acciaio Corten

S. Goidanich, R. Pellicanò, L. Maghini, D. Comelli, L. Ceccarelli, A. Brenna, L. Brambilla, E. Joseph, L. Mathys, P. Letardi, M. Gamba

L'aumentata sensibilità verso le problematiche ambientali ha portato a un crescente interesse della ricerca per gli approcci sostenibili alla conservazione del patrimonio. Negli ultimi dieci anni è stato sviluppato in Svizzera un trattamento di biopassivazione per superfici metalliche corrose sfruttando la capacità naturale di alcuni microrganismi di formare ossalati metallici [1-3]. In questo lavoro sono stati prima puliti e poi biopassivati con ceppo fungino *Beauveria bassiana* diversi acciai patinabili appartenenti alla stessa famiglia (Corten A), caratterizzati da differenti storie di esposizione. Lo scopo principale era quello di favorire la formazione di una patina protettiva in tempi più brevi rispetto all'esposizione naturale. La blanda pulitura meccanica aveva lo scopo di rimuovere i prodotti di corrosione poco coesi e/o pulverulenti e ha avuto un effetto positivo sulla resistenza alla corrosione, che è leggermente migliorata. Per quanto riguarda la procedura di biopassivazione, nonostante sia stata osservata una forte eterogeneità della superficie dopo il trattamento, alcuni risultati molto promettenti sono emersi dal confronto delle misure elettrochimiche prima e dopo il trattamento.

PAROLE CHIAVE: ACCIAI PATINATI, CORTEN, BIOPASSIVAZIONE, TECNICHE NON DISTRUTTIVE, CONSERVAZIONE

INTRODUZIONE

Gli acciai Corten sono materiali sempre più utilizzati in ingegneria civile, in architettura, nel restauro e nella scultura, grazie alla loro intrinseca resistenza alla corrosione atmosferica ed al colore caratteristico della patina che essi formano durante l'esposizione, molto apprezzato dal punto di vista estetico. Tuttavia, la crescita di questa patina, fonte delle peculiari proprietà dell'acciaio patinabile, è un processo lento, che richiede specifiche condizioni di servizio [4-5]. Alti livelli di inquinamento, la presenza di cloruri o condizioni riparate dalla pioggia, ad esempio, non sono favorevoli alla formazione di una patina di prodotti di corrosione protettiva [4-5] e si può rendere necessario un intervento che permetta di stabilizzarla e renderla maggiormente protettiva. Negli ultimi dieci anni è stato sviluppato in Svizzera un trattamento di biopassivazione per superfici metalliche corrose sfruttando la capacità naturale di alcuni microrganismi di formare ossalati metallici [1-3]. Tale metodologia di biopassivazione è stata sviluppata nell'ambito di diversi progetti (Innosuisse, precedentemente chiamato CTI, 2013-2014; Fondazione Gebert Rüf, 2013-2016; Fondazione per la promozione della conservazione dei monumenti, Stiftung zur Förder-

S. Goidanich

Dipartimento CMIC, Politecnico di Milano

L. Brambilla

HE Arc Conservation Restauration,
University of Applied Sciences and Arts HES-SO, Neuchâtel, CH

L. Mathys

Laboratory of Technologies for Heritage Materials, University of
Neuchâtel, Neuchâtel, CH

**R. Pellicanò, L. Maghini,
A. Brenna, L. Ceccarelli, M. Gamba**

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

D. Comelli

Dipartimento di Fisica, Politecnico di Milano

P. Letardi

Istituto per lo Studio degli Impatti Antropici e Sostenibilità in ambiente
marino, CNR

E. Joseph

HE Arc Conservation Restauration, University of Applied Sciences and
Arts HES-SO AND Laboratory of Technologies for Heritage Materials,
University of Neuchâtel, Neuchâtel, CH

ung der Denkmalpflege, 2015-2018) condotti all'Università di Neuchâtel in collaborazione con diverse istituzioni (HE-Arc, CNR-IAS, Museo Nazionale Svizzero, Museo e parco archeologico Laténium). Questa tipologia di trattamento è interessante in quanto non prevede l'utilizzo di agenti tossici e potrebbe essere applicata direttamente sulle superfici architettoniche e sulle opere d'arte. L'uso di una preparazione sotto forma di gel permette l'applicazione diretta sulle superfici da trattare, anche verticali, senza che avvengano colature. Il trattamento è poi lasciato agire per qualche giorno e rimosso con una semplice spatola. Prima di procedere con la biopassivazione, una blanda pulitura meccanica è stata condotta sulle superfici da trattare al fine di rimuovere gli strati di corrosione più pulverulenti e poco adesi alla superficie. Si è quindi valutato anche l'effetto della pulitura.

MATERIALI E METODI

Sono state utilizzate tre tipologie di Corten A pre-corroso: a) campioni 5 x 5 x 0.1 cm con una patina naturale formata spontaneamente al chiuso nel laboratorio (campioni AWS); b) un'area 30 x 20 cm riparata (SWS) e c) un'area 30 x 20 cm esposta alla pioggia (UWS), entrambe appartenenti a una struttura di una pensilina presso il campus Leonardo del Politecnico di Milano. Le superfici sono state caratterizzate mediante le seguenti tecniche: microscopia ottica con un microscopio digitale portatile Dino-Lite Premiere AM7013MT, con ingrandimento variabile da 50x a 200x, e un microscopio ottico Leica DM6 M dotato di fotocamera Leica Flexacam C1, spettrofotometria in luce visibile con uno spettrofotometro in riflettanza portatile Minolta CM-2600d con una sorgente a Xenon nel range spettrale 400-700 nm, illuminante standard CIE D65, geometria d/8°, sistema di riferimento colorimetrico CIE L*a*b*; misure di diffrazione a raggi X (XRD) con diffrattometro D8 Advance Bruker (radiazione CuK α), le misure sono state effettuate tra 25° e 70° 2 θ , con un intervallo di scansione di 0,02° e 10 s/step; micro-spettroscopia Raman con una sorgente laser in continuo a 785 nm - il cui fascio è focalizzato su un'area di interesse del campione di 20 μ m di diametro - e con uno spettrometro con sensibilità nella regione spettrale tra 250 e 2000 cm⁻¹ e risoluzione spettrale di 5 cm⁻¹; spettroscopia FTIR con uno spettrometro Thermo Nicolet iN10 MX, resistenza di polarizzazione lineare (LPR) e

spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) con un potenziostato Ivium Technologies e software Ivium®. Le prove elettrochimiche sono state svolte utilizzando un contact probe [6] e come elettrolita è stata utilizzata un'acqua oligominerale con pH intorno a 8 e conducibilità intorno a 200 μ S/cm. Per le misure di LPR il potenziale è stato poi variato di \pm 10 mV rispetto all'E_{corr} misurato, con una velocità di scansione di 10 mV/min. Per le misure di EIS è stato adottato il seguente setup: range di frequenza compreso tra 100 kHz e 10 mHz con \pm 10 mV rispetto a E_{corr}, 5 punti per decade di frequenza.

Ogni superficie è stata caratterizzata nelle diverse fasi: prima della pulitura (PRE), dopo la pulitura (PUL), dopo il trattamento di biopassivazione (BIO). La pulitura era finalizzata a rimuovere lo strato superficiale poco aderente di prodotti di corrosione. Per i campioni AWS sono stati sufficienti dieci minuti di spazzolatura con un normale spazzolino da denti e acqua demineralizzata. Per le superfici della pensilina, invece, in aggiunta a ciò, si è resa necessaria una seconda pulitura, mediante spazzolatura con setole sintetiche rigide ed etanolo, per un totale di trenta minuti. Un mezzo di coltura, contenente le spore fungine del ceppo *Beauveria Bassiana* e nutrienti necessari alla crescita del fungo è stato preparato in forma di gel. Il trattamento è stato effettuato applicando il gel in uno strato uniforme spesso circa 0.3-0.5 centimetri sulla superficie del Corten precedentemente pulita con una soluzione di etanolo al 70% e lasciata ad asciugare all'aria. Il gel è stato poi protetto con un telo di plastica a bolle (che permette la circolazione dell'aria) e un telo protettivo di plastica, sulla pensilina (o in scatole in plastica chiuse per i campioni in laboratorio). Il trattamento è stato lasciato agire per 14 giorni prima di procedere alla rimozione del gel.

RISULTATI

I valori di resistenza di polarizzazione (R_p) ottenuti dalla misura LPR e dalla prova di spettroscopia d'impedenza sono tra loro in buon accordo (Fig. 1). Le tre tipologie di superficie analizzate prima di ogni trattamento mostrano, invece, valori di R_p significativamente diversi. I campioni con patina naturale sviluppatasi al chiuso in laboratorio (AWS), mostrano, infatti, valori di R_p di circa un ordine di grandezza superiore alle superfici della pensilina (SWS e UWS), che corrispondono quindi a una densità di corren-

te di corrosione di circa un ordine di grandezza più elevata sulla pensilina rispetto ai coupon. Questo è in apparente discordanza con quanto riportato in letteratura, in quanto l'esposizione all'aperto a cicli di bagnato e asciutto dovrebbe rappresentare una condizione ottimale per la formazione di una patina protettiva [4-5]. Durante la pulizia, inoltre, si è osservato che UWS presentava prodotti di corrosione più adesi alla superficie rispetto a SWS. In termini di colore, la pulizia porta a una diminuzione delle coordinate a^* e b^* e a una significativa diminuzione della deviazione standard, quindi a superfici con una tonalità più omogenea (Fig. 2)

La pulizia ha portato in tutti i casi a un aumento del valore di R_p . Le misure sono state effettuate due settimane dopo la pulizia in modo da dare tempo alla superficie di ristabilizzarsi in seguito al trattamento. Tale aumento è decisamente più marcato nel caso delle superfici della pen-

silina, che partivano da valori di un ordine di grandezza più basso. La resistenza a polarizzazione misurata dopo la pulizia su UWS ed SWS è circa dieci volte quella misurata prima della pulizia. Inoltre, le superfici esposte (UWS) hanno mostrato un incremento maggiore rispetto a quelle riparate (SWS). Questo comportamento può essere giustificato ipotizzando che la pulizia abbia rimosso la gran parte dei prodotti di corrosione non protettivi, producendo un effetto di stabilizzazione della patina sottostante. Dal punto di vista composizionale sia l'XRD (Fig. 3a) sia la spettroscopia Raman non hanno evidenziato cambiamenti significativi. I dati XRD indicano che le fasi principali sono a): lepidocrocite, magnetite e/o cromite, goethite (quest'ultima in minore quantità); non si può escludere la presenza di akaganeite e pirite. Le analisi XRD e Raman sono state effettuate solo sui campioni AWS.

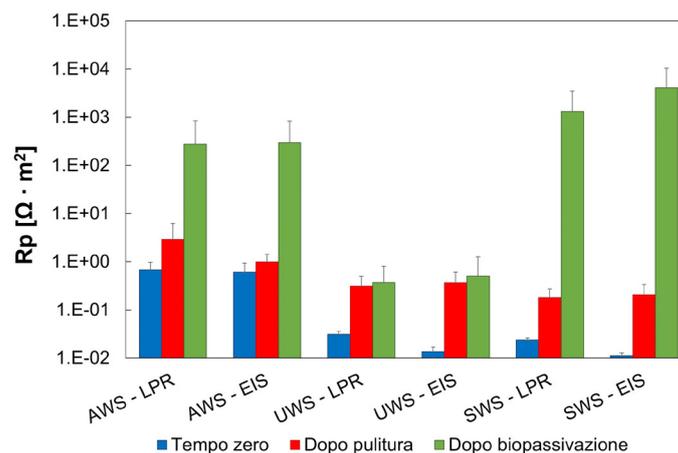


Fig.1 - R_p medio prima e dopo pulizia, e dopo biopassivazione / Average R_p before cleaning, after cleaning and after biopassivation

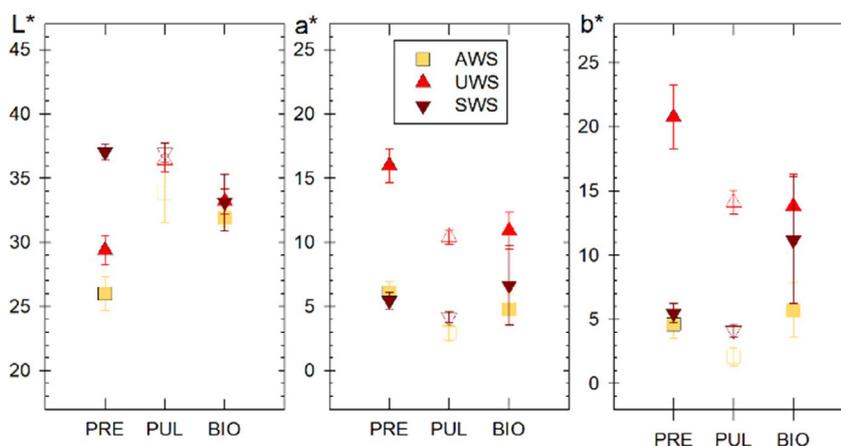


Fig.2 - Coordinate colore medie a^* , b^* e L^* prima e dopo pulizia, e dopo biopassivazione / Average a^* , b^* and L^* coordinates before cleaning, after cleaning and after biopassivation

La fase di biopassivazione è invece molto più difficile da valutare perché la superficie diventa molto più eterogenea sotto tutti gli aspetti indagati: estetico, compositivo ed elettrochimico. Le eterogeneità sono riscontrabili già con una semplice osservazione visiva: alcune aree risultano apparentemente invariate dopo il trattamento; altre mostrano la formazione di nuovi strati che presentano differenze in termini di colore e morfologia ed è confermata dal notevole aumento della deviazione standard delle misure di colore (Fig. 2). Nel caso dei campioni di laboratorio (AWS, Fig. 5), ad esempio, si possono chiaramente distinguere tre diverse aree: A) una sulla quale la crescita dei funghi è chiaramente stata favorita, corrispondente alla formazione di un mycelium bianco nel gel; B) una sulla quale la crescita dei funghi non è stata favorita; C) una zona di contorno dell'area di crescita, caratterizzata da una co-

lorazione giallastra e forte rugosità. Queste diverse zone sono probabilmente da associare a fenomeni di condensa che si sono osservati sia sui campioni in laboratorio sia sulla superficie della pensilina e si possono quindi spiegare con modifiche del contenuto d'acqua nel gel durante il trattamento e quindi con la presenza di alcune aree più umide di altre che hanno portato a uno sviluppo fungino diverso a seconda del contenuto di umidità. Tali eterogeneità potrebbero quindi essere risolte e ridotte agendo sulle condizioni ambientali in maniera da ottimizzare lo sviluppo fungino. Anche la metodologia di applicazione potrebbe essere migliorata usando altri tipi di gel, al fine di avere un terreno di coltura più adatto ad una crescita fungina ottimale e omogenea sull'intera superficie da trattare.

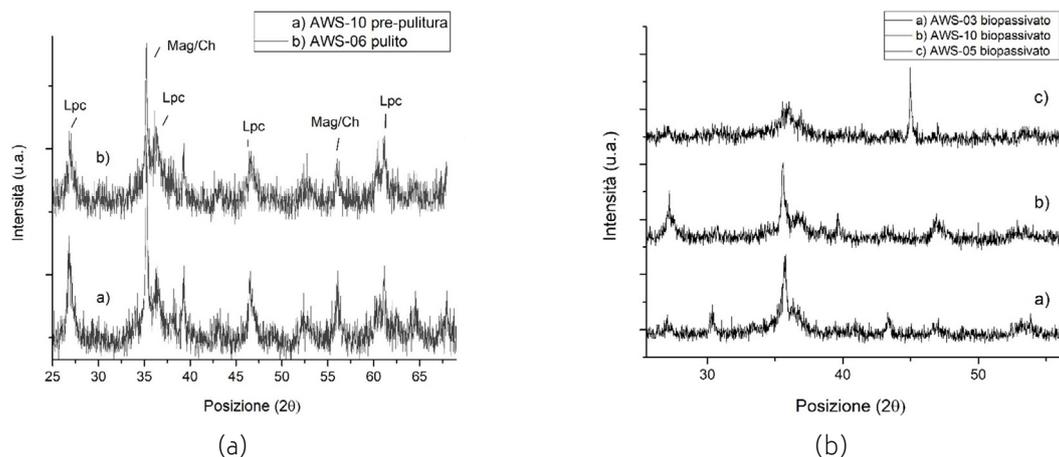


Fig.3 - (a) diffrattogramma XRD di un campione AWS prima e dopo pulitura e (b) diffrattogramma XRD di tre diversi campioni AWS dopo la biopassivazione / (a) XRD diffractogram of AWS samples before and after cleaning and (b) XRD diffractogram of three AWS samples before and after biopassivation.

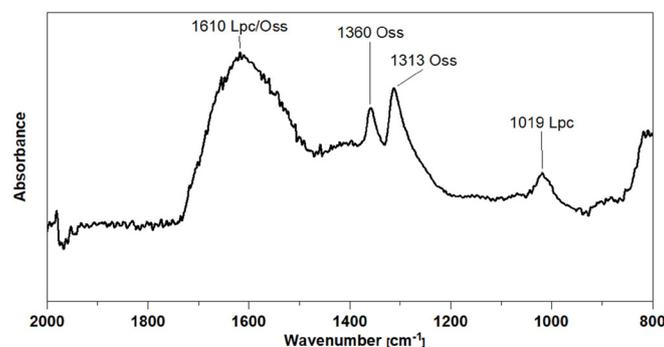


Fig.4 - Spettro di assorbimento FTIR di un campione AWS nella zona gialla C (Fig. 5c) dopo la biopassivazione / FTIR absorbance spectrum of an AWS sample, taken on a yellow area C (Fig. 5c), after biopassivation.

Le tre zone mostrano disomogeneità anche dal punto di vista composizionale, ben evidenziate dai loro spettri Raman: le superfici delle zone dove la crescita dei funghi è stata favorita non mostrano alcun picco caratteristico; gli spettri dell'area dove la crescita non è stata favorita sono invece molto simili a quelli precedenti la bio-passivazione; gli spettri del contorno giallo tra le due aree, infine, mostrano un intenso picco tra 1450 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} associabile alla presenza di composti organici, presumibilmente ossalati di ferro. Analisi FTIR in modalità ATR sulla zona gialla (Fig. 4) hanno evidenziato la presenza di ossalati di ferro e lepidocrocite [7]. Analisi XRD confermano una forte eterogeneità dei risultati, non solo all'interno di ogni campione, ma anche tra i diversi campioni (Fig. 3b). Da approfondire il risultato del campione AWS5, che si differenzia in modo significativo dagli altri, indicando una minore cristallinità dei prodotti di corrosione, una signi-

ficativa riduzione dei picchi di tutti i prodotti di corrosione e la corrispondente comparsa del picco della lega da associare a un probabile assottigliamento della patina. È interessante sottolineare che il campione AWS5 era uno di quelli con i valori di R_p maggiori. Le misure elettrochimiche (Fig. 1) suggeriscono grandi potenzialità del metodo di biopassivazione: in alcune aree, sia sui campioni di laboratorio sia sulla pensilina, è stato infatti rilevato un significativo aumento del valore di R_p , e quindi una maggior protezione dalla corrosione. Altre aree, invece, hanno mantenuto valori di R_p paragonabili a quelli misurati prima della biopassivazione. Ne consegue quindi una notevole dispersione anche dei risultati di R_p . Sono necessari ulteriori approfondimenti per meglio comprendere le trasformazioni superficiali indotte dalla biopassivazione.

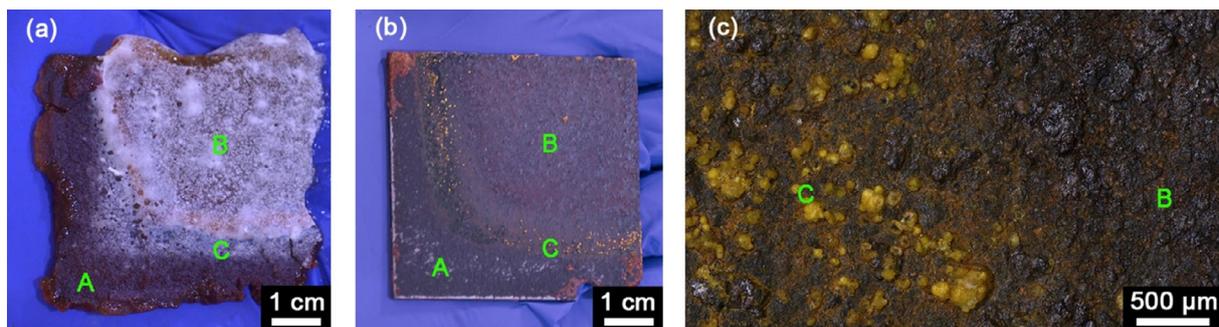


Fig.5 - Esempio di campione AWS (a) prima e (b) dopo la rimozione dei funghi, e (c) un ingrandimento al microscopio ottico del contorno giallo della zona di crescita C. / Example of AWS sample (a) before and (b) after fungi removal, and (c) an optical microscopic image of the yellow border of the growth area C.

CONCLUSIONI

I risultati ottenuti, soprattutto prima e dopo la pulitura, confermano il fatto che il comportamento a corrosione dell'acciaio patinabile dipende fortemente dagli strati di corrosione presenti sulla superficie. Il generale innalzamento dei valori di R_p dopo la pulitura prova come una periodica rimozione della parte più pulverulenta e meno adesa della patina possa migliorare la resistenza a corrosione dell'acciaio Corten. L'aumento di R_p è stato decisamente più marcato nel caso delle superfici della pensilina che erano esposte agli agenti atmosferici. In tal caso si è riscontrato un aumento di circa un ordine di grandezza. Per quanto riguarda la biopassivazione, si è osservata una notevole disomogeneità del risultato,

riscontrabile anche a una semplice osservazione visiva. I risultati sono altamente dispersi e presentano una forte variabilità. La causa di tali disuniformità sembra essere legata a uno sviluppo non omogeneo del fungo e può essere quindi evitata ottimizzando la procedura. Si sono riscontrati significativi aumenti del valore di R_p in alcune aree appartenenti a tutte le tipologie di superfici studiate. Si può quindi concludere che tale metodologia offre prospettive molto interessanti qualora si riuscisse ad ottimizzare la procedura.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Joseph, E., P. Junier., Metabolic processes applied to endangered metal and wood heritage objects: Call a microbial plumber! *New Biotechnology* 56 (2020) 21–26.
- [2] Albin M., Letardi P., Mathys L., Brambilla L., Schröter J., Junier P., Joseph E., Comparison of a bio-based corrosion inhibitor versus benzotriazole on corroded copper surfaces. *Corros Sci* 143 (2018) 84-92.
- [3] L. Comensoli, S. Bindschedler, P. Junier, E. Joseph, Iron and Fungal Physiology: A Review of Biotechnological Opportunities, *Adv Appl Microbiol*, vol. 98, pp. 31–60 (2017).
- [4] T. Kamimura, S. Hara, H. Miyuki, M. Yamashita, H. Uchida, Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments, *Corros Sci*, vol. 48, no. 9, pp. 2799-2812 (2006).
- [5] M. Morcillo, B. Chico, I. Diaz, H. Cano, D. De Le Fuente, Atmospheric corrosion data of weathering steels. A review, *Corros Sci*, vol. 77, pp. 6–24 (2013).
- [6] P. Letardi. Electrochemical measurements in the conservation of metallic heritage artefacts: an overview, In *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts (EFC) Series*, (P. Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, A. Adriaens Eds.) (2013) 126-148.
- [7] M. D'Antonio, A. Wladimirsky, D. Palacios, L. Coggiola, A. González-Baró, E. Baran, R. Mercader, Roberto. Spectroscopic Investigations of Iron(II) and Iron(III) Oxalates. *Journal of The Brazilian Chemical Society*, vol. 20, no. 3, pp. 445-450 (2009).

Effect of cleaning and biopassivation on weathering steel

The increased sensitivity towards environmental issues has led to a growing research interest in sustainable approaches to heritage conservation. In the last ten years, a biopassivation treatment for corroded metal surfaces has been developed in Switzerland by exploiting the natural ability of some microorganisms to form metal oxalates [1-3]. In this work, different weathering steels belonging to the same family (Corten A), characterized by different exposure histories, were first cleaned and then biopassivated with *Beauveria bassiana* fungal strain. The main aim was to produce a protective patina in a shorter time than natural exposure. The cleaning was intended to remove loose and/or powdery corrosion products and had a positive effect on the corrosion resistance, which improved slightly. Regarding the biopassivation procedure, despite the strong surface heterogeneity after the treatment, some very promising results emerged from the comparison of the electrochemical measurements before and after the treatment.

KEYWORDS: WEATHERING STEEL, CLEANING, BIOPASSIVATION, FUNGI

[TORNA ALL'INDICE >](#)