



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale in Scienze Chimiche per la Conservazione ed il Restauro

Tesi di Laurea

Il deterioramento bio-chimico di film pittorici ottenuti con legante acrilico

—
Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Relatore

Prof. Renzo Ganzerla

Laureando

Giulia Gheno

Matricola 810445

Anno Accademico

2011 / 2012

INTRODUZIONE

I manufatti dell'arte contemporanea sono costituiti da diverse tipologie di materiali che mostrano comportamento chimico-fisico e suscettibilità ai biodeteriogeni differente perciò, nell'affrontare lo studio dei meccanismi di deterioramento di tali manufatti, non si può fare a meno di considerare la loro grande eterogeneità. Dei molteplici fenomeni di deterioramento, qui si affronteranno le sole problematiche inerenti le pitture ottenute con leganti polimerici di sintesi, ed in particolare con resine acriliche, ricordando che, al fine di determinare la fenomenologia del degrado, è opportuno, innanzitutto, determinare le caratteristiche peculiari delle stesse. Si studiano, in questo lavoro di tesi, film pittorici ottenuti con polimeri acrilici in quanto, nonostante questi vengano diffusamente utilizzati, perché presentano, in teoria, le migliori caratteristiche di stabilità chimica, ottime proprietà filmogene, trasparenza, buona adesività e resistenza alla radiazione solare, nella realtà risultano facilmente degradabili sia dal punto di vista chimico-fisico sia da quello biologico.

Si è determinato, innanzitutto, come varino le caratteristiche chimiche e fisiche dei coatings quando nelle formulazioni vengono addizionate quantità incrementalmente di un tensioattivo, il polietilenglicole, il più frequentemente riscontrato in film pittorici a base acrilica.

Successivamente si sono valutate le modificazioni indotte nelle pitture sia in seguito ad invecchiamento naturale, sia in seguito a processi di invecchiamento artificiale: si noti che quest'ultimo viene inteso come un modo per accelerare i processi di degradazione che avvengono quando le pitture sono esposte naturalmente alla luce solare. L'invecchiamento naturale delle pellicole pittoriche è stato raggiunto semplicemente esponendo le stesse alle condizioni ambientali. L'invecchiamento artificiale, invece, è stato raggiunto mediante trattamento termico, ovvero ponendo i campioni in stufa ad una temperatura di 120° C.

Nel presente lavoro di tesi si è inoltre voluta valutare la biorecettività dei film polimerici acrilici per cui si sono inoculate quattro specie fungine (*Cladosporium spp.*, *Aspergillus spp.*, *Penicillium spp.*, *Alternaria*) e si sono valutate, a intervalli di tempo regolari, le modificazioni indotte da queste nelle pitture. Da recenti studi (O. CHIANTORE, 2011) emerge come la grande biorecettività di stesure pittoriche ottenute con legante acrilico sia da imputare alla presenza dei numerosi additivi aggiunti nelle formulazioni pittoriche: sarebbero in particolare i plastificanti o fluidificanti, ed in modo ancora più specifico il polietilenglicole, che, in seguito alla migrazione dal bulk alle interfacce della pellicola pittorica, si renderebbe disponibile come fonte nutrizionale primaria per i biodeteriogeni facilitando quindi tutte le fasi di biodegradazione successiva. Al fine di verificare

tale affermazione, dunque, si sono preparate tre serie di stesure pittoriche ognuna costituita da undici campioni. Ogni serie differisce dall'altra per la carica pigmentata mentre, all'interno di ogni serie, i campioni si diversificano tra loro per la diversa percentuale di polietilenglicole aggiunta (tale percentuale varia dallo zero al cinque per cento).

Le tecniche di analisi utilizzate sono state molteplici ma comunque hanno contribuito in modo sinergico alla formulazione delle conclusioni finali. Ci si è serviti delle seguenti tecniche analitiche:

- ∞ Spettrofotometria FTIR
- ∞ Spettrofotometria ATR
- ∞ Analisi colorimetrica
- ∞ Analisi in risonanza magnetica nucleare (NMR)
- ∞ Analisi micro-FTIR (sia in ATR che in trasmittanza)
- ∞ Osservazioni al microscopio ottico (sia digitale, DINO, che da banco)

Lo studio delle formulazioni ottenute in laboratorio è stato affiancato dallo studio di pitture commerciali della ditta Maimeri al fine di caratterizzarne il diverso comportamento.

Il lavoro sperimentale è stato infine arricchito dallo studio di un particolare *case study*: sono stati identificati i biodeteriogeni che hanno pesantemente biodegradato le pitture murali eseguite dall'artista polacco **Leon Tarasevich** alla Torre cantina di corno di Rosazzo.

CAPITOLO 1

DAI MATERIALI TRADIZIONALI AI MATERIALI POLIMERICI

La parola plastica, che compare nella lingua italiana solo a fine Cinquecento, deriva da un termine greco che significa plasmare, e veniva utilizzato per indicare l'arte di modellare materiali malleabili quali la creta o la cera. È chiaro dunque perché il termine venne poi applicato ai nascenti polimeri che potevano essere plasmati in qualsiasi forma e dimensione. Sintetizzati dall'uomo a partire dalla fine del XIX secolo, grazie alla loro estrema versatilità, furono utilizzati inizialmente per imitare materiali tradizionali come l'avorio, il legno, la tartaruga e l'ambra. Conquistarono ben presto il favore estetico della maggior parte dei consumatori e furono interpretati come simbolo della modernità, dello sviluppo e del progresso e come emblema del superamento della crisi determinata dalla fine della Prima guerra mondiale. Dopo una prima fase imitativa, con l'avvento del secondo conflitto mondiale, le plastiche divennero dei surrogati per sopperire alla mancanza di materiali di prima importanza, come la gomma, che iniziavano a scarseggiare. Nel dopoguerra le plastiche, frutto della ricerca bellica, sostituirono completamente i materiali tradizionali e iniziarono a popolare sempre più la sfera quotidiana sia della classe operaia che di quella piccolo-borghese, fino a conquistare, negli anni '50 del '900, una propria autonomia espressiva. Nel 1956 la loro totale affermazione fu stabilita dalla prima *Mostra internazionale dell'estetica delle materie plastiche* tenutasi alla Fiera campionaria di Milano, in cui furono esposti oggetti in plastica dal disegno autonomo che misero in luce le notevoli caratteristiche di questi materiali e la loro capacità di esprimere un linguaggio nuovo ed originale, discostandosi nettamente dalle forme e dai materiali tradizionali. Negli anni '60 la convenienza e la facilità di produzione determinò una totale invasione sul mercato di un'infinità di prodotti in materiale plastico a basso costo. Ma se da un lato questi anni "sintetici" sancirono l'incontrastata affermazione economica della plastica, dall'altra costituirono il periodo in cui era considerato un materiale povero, aggettivo che ancora oggi tende a caratterizzare tale categoria di materiali. La loro introduzione sul mercato a inizio del XX secolo non solo offrì nuove e infinite prospettive al consumismo di massa, influenzando in modo determinante il quotidiano, i desideri e il gusto della società dell'epoca, ma rivoluzionò sensibilmente anche l'ambiente artistico. Le caratteristiche dei nuovi materiali attirarono fin da subito l'interesse degli artisti che sentivano la necessità di rompere con le tradizioni del passato e di trovare nuove forme di espressione.

L'ingresso dei materiali plastici nel mondo artistico è dovuto principalmente alla lucida sperimentazione perseguita da artisti razionalisti, seguaci dapprima del movimento costruttivista e partecipanti in seguito alla stagione della Bauhaus. La progenitrice delle materie plastiche fu la

celluloide, ottenuta per nitratura della cellulosa e opportuna additivazione con canfora. Il polimero così ottenuto poteva essere stampato, estruso, tagliato o applicato come film sottile come vernice: grazie all'enorme versatilità fu usato moltissimo dagli artisti non appena fu introdotto nel mercato anche perché facilmente lavorabile e colorabile. I materiali organici artificiali, ottenuti per modificazione della cellulosa per attacco acido (in particolare dell'acido nitrico) iniziarono ad essere prodotti dalla seconda metà del XIX secolo e venivano utilizzati per la produzione di oggetti decorativi o di uso personale, in sostituzione di materiali pregiati ma più costosi e sempre più difficili da reperire quali avorio, corno, tartaruga e ambra. Tale materiale però si rivelò poco stabile soprattutto all'inizio quando i processi industriali per il suo ottenimento non erano ottimali. A partire dal 1920 fu introdotto nel mercato l'acetato di cellulosa che essendo più stabile della *celluloide* la rimpiazzò immediatamente. A metà degli anni 30 del '900 entrò in commercio il *polimetacrilato di metile*, noto commercialmente come *Perspex*.

La fase pionieristica dell'uso di materie plastiche per realizzare sculture si concluse con gli anni della seconda guerra mondiale, in seguito alla quale la diffusione in tutto il mondo di queste e lo sviluppo di correnti artistiche e movimenti post-avanguardia nei paesi a maggior capacità industriale e l'introduzione continua di nuovi materiali portarono ad una sempre più diffusa realtà artistica per cui nei luoghi di esposizione, accanto a statue in marmo e bronzo si trovavano manufatti in plexiglass (Archipenko e Nevelson), poliestere e polimetilmetacrilato (Arman), polistirene espanso (Dubuffet), poliuretano (Gilardi e Pistoletto), resine policrome (Mirò e Niki de Saint Phalle) e fibra di carbonio (Tony Cragg).

Maggiore impatto lo ebbe tuttavia l'introduzione dei leganti pittorici di sintesi. Le pitture industriali vennero inizialmente sviluppate per sopperire alle necessità delle nuove produzioni manifatturiere e della nascente industria automobilistica. Gli artisti erano attratti dalla maggiore velocità di essiccazione e il minore ingiallimento rispetto alla pittura ad olio, oltre che al costo decisamente inferiore. I primi prodotti non naturali, semisintetici, usati come leganti furono a base di *nitrocellulosa* aventi lo stesso tipo di struttura polimerica della *celluloide*. Tale materiale veniva sciolto in solventi organici insieme ad una quantità variabile di resine naturali quali mastici o coppali. Commercializzata a partire dal 1920 ebbe un grande successo fino agli anni '60 sia in America che in Europa. La cellulosa era formulata in modo da dare o smalti brillanti o vernici trasparenti in forma di lacche: la marca più famosa e diffusa era la *Duco* dell'industria Dupont Coatings. Tra gli artisti che utilizzarono tale legante ricordiamo David Alfaro Siqueiros che a inizio degli anni '30 era conosciuto a livello internazionale grazie alle sue pitture murali. L'artista messicano si recò in America per tenere un corso di pittura dove il contatto con la tecnologia lo convinse che le arti plastiche potevano utilizzare gli stessi strumenti e gli stessi materiali meccanici che la verniciatura industriale utilizzava nella fabbricazione di frigoriferi, automobili,

vagoni ferroviari o dei cartelloni pubblicitari. Ritornato in Messico inizia a dipingere con la pistola a spruzzo e ad utilizzare nuovi coloranti chimici, introduce l'uso del proiettore elettrico e della macchina fotografica per l'analisi dei volumi e dello spazio. Per la realizzazione delle pitture murali utilizza le pitture dell'industria automobilistica, le *pirossiline*, costituite da resine nitrocellulosiache. Nel 1936 Siqueiros organizza a New York il *Siqueiros experimental workshop*, che l'artista stesso definirà come l'esperienza che ha segnato l'inizio dell'esplorazione, da parte dell'arte moderna, della chimica contemporanea. Siqueiros era infatti convinto che il mondo contemporaneo, con il suo enorme sviluppo scientifico, tecnico e industriale, mettesse a disposizione dell'artista immense possibilità per elaborare la propria tecnica pittorica.

A partire dagli anni '40 la Dupont introdusse nella serie dei Duco pitture a base di *resine alchiliche*, poliesteri modificati con significative quantità di oli naturali siccativi o semisiccativi. Vennero commercializzate in Europa solo a partire dagli anni '50 e rispetto alle resine nitrocellulosiache offrivano il vantaggio di poter essere formulate con una maggior carica di pigmento fornendo colori più opachi e intensi e film dalla flessibilità adeguata. L'essiccamento di tali pitture è paragonabile a quello di una pittura ad olio ma avviene con tempistiche decisamente inferiori in quanto è sufficiente un minor numero di reazioni di reticolazione tra le molecole della resina poliesteri per formare il film pittorico. Essendo economiche e facilmente reperibili furono ampiamente utilizzate dagli artisti, inoltre offrivano i vantaggi di particolari proprietà ottiche, di poter essere stese anche in strati di spessore consistente ed infine erano disponibili in una vasta gamma cromatica. Fino a questo momento gli artisti impiegarono prodotti sviluppati per l'industria per la creazione delle loro opere: i produttori di colori per artisti furono quindi stimolati a sviluppare prodotti specifici basati sui nuovi polimeri di sintesi.

A fine degli anni '40 Leonard Boucur e Sam Golden inventarono i primi *colori acrilici a solvente* in tubetto. I polimeri acrilici fino a tale momento si erano diffusi come sostituti per il vetro (*plexiglass* e *perspex*) e per applicazioni strutturali ma *Golden* e *Boucur* si accorsero che cambiando il sostituente laterale nella catena del polimero acrilico e combinando due o più monomeri acrilici si possono ottenere innumerevoli prodotti tra i quali materiali che garantiscono la flessibilità e la trasparenza desiderata. Utilizzando i polimeri prodotti dalla ditta americana Rhom and Hass formularono i colori che commercializzarono con il nome *Magna*. Erano ottenuti utilizzando una resina acrilica costituita da polimetacrilato di butile che veniva sciolta in trementina e nella quale veniva disperso il pigmento. Erano dunque colori a solvente in cui il legante era rappresentato dalla resina acrilica. La rapidità di essiccamento e la qualità delle superfici che si poteva ottenere e l'intensità e la purezza dei colori furono le caratteristiche che immediatamente fecero presa sugli artisti. Inoltre questi colori potevano essere mescolati a quelli ad olio e vennero pubblicizzati come "il primo nuovo legante pittorico dopo cinquecento anni". Furono gli artisti stessi a

contribuire allo sviluppo tecnologico dei nuovi prodotti collaborando con Boucur e Golden nel testare nuove formulazioni e nel richiedere particolari proprietà per soddisfare particolari esigenze esecutive. Tra le caratteristiche fondamentali si annovera il fatto che tali pitture mantenevano l'intensità del colore anche quando venivano diluiti fino a raggiungere una consistenza acquosa per ottenere sottili velature di colore; inoltre si manteneva sia il potere coprente che la luminosità.

Negli anni '80 la produzione dei Magna venne interrotta in quanto si iniziarono a produrre colori acrilici in cui il solvente era rappresentato da acqua e non più da un solvente organico. L'inconveniente delle pitture acriliche a solvente era che il film essiccato risultava solubile in trementina e in altri solventi rendendo difficili le operazioni di ridipintura e sovrapposizione di strati successivi. Fu per questo che la loro diffusione scemò rapidamente quanto negli anni '50 vennero introdotte le nuove pitture ad acqua. Le *resine acriliche in emulsione acquosa* furono inizialmente prodotte dalla *Rhom and Hass* e furono commercializzate con il nome di *Rhoplex* negli USA e come *Primal* in Europa. Utilizzando la base acquosa *Rhoplex AC-33* Henry Levison formulò una serie di colori acrilici che commercializzò con il nome di *Liquitex*. I polimeri acrilici non sono solubili in acqua ma in questa formano emulsioni che quando viene stesa su di una superficie, in seguito ad evaporazione dell'acqua, forma un film solido, tenace e flessibile su cui possono essere stesi altri strati senza comportare la dissoluzione di quelli precedentemente applicati. Le pitture ad acqua hanno le stesse caratteristiche di quelle a solvente ed in particolare risultava estremamente interessante il rapido tempo di asciugatura: mentre precedentemente gli artisti dovevano lavorare su più dipinti contemporaneamente dovendo attendere i lunghi tempi di essiccamento del medium oleoso, ora potevano lavorare su un dipinto fino al suo completamento senza alcuna interruzione. Inoltre i colori acrilici permettevano di ottenere una superficie dipinta ben diversa da quella ottenibile con i colori ad olio: piatta, opaca o lucida ma comunque senza alcun segno delle pennellate, ideale per quelle correnti artistiche che negli anni '60 utilizzavano la tecnica del "*color field*", che prevedeva estese campiture di colore ininterrotto, senza punti di riferimento figurativo e su grandi formati dato che l'effetto dipende dalle dimensioni dell'immagine.

Negli stessi anni in cui compaio le pitture acriliche si diffondono anche le *pitture viniliche in dispersione acquosa*, dei sistemi a base di polivinilacetato. Queste risultavano facilmente stendibili e rapide nell'essiccamento. I prodotti vinilici, colle e colori, erano facilmente reperibili in supermercati e in ferramenta e il fatto che risultassero ancora più economiche delle pitture acriliche ne determinò il successo e l'utilizzo diffuso: Noland, interessato agli effetti ottenuti con stesure uniformi di colore su vaste superfici, poté realizzare le sue opere in modo più economico disperdendo il pigmento nelle latte di colla vinilica.

Pitture acriliche e viniliche in dispersione acquosa erano realizzate in una vasta gamma cromatica e con un'intensità mai vista prima: brillanti o opache, metallizzate o satinata, con forte potere coprente anche se applicate in strati sottili.

Effettivamente lo sviluppo dei leganti di sintesi si accompagnò con quello ancora più esplosivo dei pigmenti e coloranti di sintesi. Mentre all'inizio del '900 erano disponibili solo qualche decina di colori, oggi li identifichiamo e classifichiamo mediante un indice internazionale che elenca più di ventisette mila prodotti corrispondenti a circa tredicimila diversi colori chimici. Oltre alle nuove tinte di colori, gli artisti potevano ottenere nuovi effetti di luminosità e variazioni ottiche ad esempio con i *colori fluorescenti*, introdotti negli USA negli anni '50 dello scorso secolo. Tali colori sfruttano le proprietà di particolari molecole organiche di assorbire la radiazione UV presente nella luce solare e di riemettere radiazione nella lunghezza d'onda del visibile corrispondente al proprio colore: in questo modo il colore aumenta la propria luminosità tre-quattro volte. I colori fluorescenti vennero utilizzati principalmente dagli artisti della Pop Art ed in particolare sono note le serigrafie fluorescenti eseguite su carta e poi su tela di Andy Warhol nei primi anni '70.

EMULSIONI E RIVESTIMENTI PITTORICI

I rivestimenti pittorici studiati in questo lavoro di tesi sono emulsioni acriliche, ovvero dei sistemi eterogenei costituiti da una fase dispersa, il polimero, e da una fase disperdente, il solvente. I polimeri utilizzati per ottenere superfici di rivestimento colorate sono materiali organici in grado di formare un film continuo, aderente al substrato e capace di legare a se particelle di pigmento. È il tipo di polimero che determina l'elasticità del film pittorico finale, la sua durabilità, la resistenza alle radiazioni UV, ecc. Il solvente, o meglio la fase disperdente dell'emulsione, ha lo scopo di diluire il polimero abbassandone la viscosità e permettendo una corretta applicazione del coatings su qualunque tipo di superficie. È da tener in considerazione che, all'interno delle formulazioni sono presenti, inoltre, molti additivi, che differiscono tra loro sia in base alla funzione che esplicano, sia in base alla percentuale in peso rispetto al legante, con la quale vengono addizionati. Gli additivi aggiunti in maggiore percentuale sono comunque le cariche inerti, note anche come filler o riempitivi, e hanno lo scopo fondamentale di migliorare le caratteristiche reologiche del sistema. Per una trattazione specifica sulle tipologie di adulteranti e le loro funzioni si faccia riferimento al capitolo 6.

I polimeri in dispersione acquosa sono dispersioni colloidali stabili di particelle di polimero in un mezzo acquoso. Sono evidentemente sistemi eterogenei che comprendono almeno due fasi: la fase disperdente, tipicamente un mezzo acquoso, e la fase dispersa, costituita da particelle di polimero, di forma generalmente sferoidale, e dalle dimensioni comprese tra i 10 e i 100 nm. Sono dunque da tener in considerazione le caratteristiche e le proprietà di entrambe le fasi. La fase polimerica viene selezionata in base alle caratteristiche richieste al rivestimento finale quali, le proprietà meccaniche, la resistenza rispetto agli attacchi chimici e agli agenti ambientali esterni e alle proprietà ottiche come indice di rifrazione e trasparenza. Tuttavia quando il film polimerico costituisce un rivestimento pittorico, altrettanto fondamentali sono le caratteristiche di adesività, flessibilità, resistenza all'abrasione e all'acqua e la facilità di coalescenza, ovvero la facilità con la quale avviene la formazione del film. Anche la distribuzione dimensionale delle particelle polimeriche nella dispersione risulta molto importante, soprattutto se il film polimerico va applicato su superfici porose: il sistema, infatti, deve essere in grado di penetrare nei pori del materiale se vogliamo ottenere un rivestimento omogeneo di tutto il supporto. Il solvente, invece, deve presentare come caratteristica principale quella di formare dispersioni stabili con il polimero ma deve anche possedere opportuna viscosità e tempo di evaporazione idoneo per l'applicazione a cui è destinata l'emulsione. Si noti che l'utilizzo dell'acqua come sistema

disperdente non ha il solo obiettivo di ridurre le emissioni di composti organici volatili (VOC) nell'ambiente, o di lavorare con solventi non tossici e non infiammabili, ma ha anche l'obiettivo di smaltire il calore di reazione durante i processi di polimerizzazione grazie alla sua grande capacità termica.

Le emulsioni polimeriche, come l'*Acril 33* usato come legante per la preparazione dei film pittorici qui analizzati, hanno tipicamente aspetto opaco, bianco e lattiginoso e formano un film per coalescenza delle particelle di polimero, in seguito all'evaporazione della fase disperdente. A fine che si formi un film coerente il polimero deve possedere due caratteristiche fondamentali: deve avere peso molecolare sufficientemente alto e una temperatura di transizione vetrosa sufficientemente bassa. Dato che i polimeri utilizzati per ottenere le emulsioni acquose hanno temperature di transizione vetrosa (T_g) spesso molto alte, alle formulazioni pittoriche si aggiungono tensioattivi: questi hanno la funzione di abbassare la T_g della fase dispersa. Lo stesso risultato, tuttavia, lo si può ottenere attraverso una opportuna miscela di monomeri: l'emulsione polimerica sarà dunque costituita da copolimeri che garantiscono un prefissato valore di T_g .

La polimerizzazione dei monomeri in emulsione avviene dunque nel mezzo disperdente, solitamente l'acqua, nella quale il monomero è limitatamente solubile; sono inoltre presenti nell'ambiente di reazione opportuni stabilizzanti colloidali e un iniziatore, anch'esso solubile in acqua. Rispetto alle formulazioni pittoriche in cui la polimerizzazione avviene per via radicalica, nella polimerizzazione in emulsione acquosa si ha il vantaggio di ottenere polimeri dall'alto grado di polimerizzazione a velocità relativamente alte, abbattendo così i costi di produzione. Lo svantaggio, tuttavia, consiste nel fatto che il film indurito è spesso associato a componenti non polimeriche quali tensioattivi, residui dell'iniziatore, additivi per il controllo del pH, ecc., che possono influenzare le proprietà e le prestazioni del coatings stesso. Solo negli ultimi anni si è determinato come i vari stadi della polimerizzazione, che prevede una prima fase di iniziazione, seguita da una fase di propagazione e infine da quella di terminazione, si distribuiscano in modo diverso nel sistema di reazione, quando si affronta una reazione di addizione radicalica piuttosto che di una polimerizzazione in emulsione.

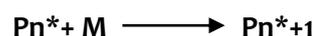
In una *polimerizzazione in emulsione ideale* lo stadio della propagazione è nettamente separato dalla fase di iniziazione e le singole reazioni di propagazione sono, a loro volta, isolate le une dalle altre, tanto che vengono dette *compartimentalizzate*. La terminazione avviene solo quando diventa disponibile un nuovo radicale libero che si attacca alla catena propagante. Nella polimerizzazione in emulsione, comunque, si individuano differenti siti di reazione in cui il monomero viene convertito in polimero:

1. all'interno delle gocce di monomero;
2. nell'interfaccia tra fase acquosa e gocce di monomero;
3. nella fase acquosa;
4. nei siti presenti nella fase acquosa.

La maggior parte della polimerizzazione avviene nei siti presenti nella fase acquosa mentre le gocce di monomero costituiscono una "riserva" in quanto la termodinamica impone che, all'equilibrio, il potenziale chimico delle molecole di monomero deve avere lo stesso valore in tutte le fasi del sistema.

La polimerizzazione dei monomeri avviene, anche se si tratta di una emulsione acquosa, secondo processo radicalico: una polimerizzazione a catena viene definita radicalica quando i portatori della catena cinetica sono radicali liberi, ovvero, frammenti molecolari che derivano dalla rottura omolitica di un legame covalente e nel quale l'elettrone spaiato risultante non partecipa ad alcun legame. La presenza di questo elettrone spaiato fa sì che i radicali liberi siano, di norma, specie altamente reattive, capaci, tra l'altro, di addizionarsi a molecole contenenti legami multipli.

I radicali primari possono essere generati dalla rottura termica di un legame covalente, relativamente debole, o in seguito all'aggiunta di particolari sostanze, definite iniziatori, che sono tipicamente un perossido oppure un azocomposto. Si forma, secondo tale processo, un *radicale primario*, che costituisce il centro attivo per la polimerizzazione, infatti, l'addizione di altre molecole di monomero, avviene tramite una serie di rapide reazioni successive che costituiscono la propagazione, o crescita, della catena. In generale, la fase di propagazione di una qualunque polimerizzazione di tipo radicalico viene rappresentata attraverso la seguente equazione:



dove M rappresenta la molecola di monomero, P_n^* il radicale polimerico in crescita, costituito da n unità monomeriche e P_{n+1}^* il radicale polimerico con n+1 unità in catena.

Segue dunque lo stadio delle *terminazione* che determina la fine della propagazione: si ha la formazione di catene polimeriche inattive e dunque la scomparsa delle forme radicaliche. Lo schema di una generica reazione di terminazione di catena, che avviene attraverso l'accoppiamento di due catene polimeriche in crescita, è rappresentato dall'equazione:



dove P_n^* e P_m^* rappresentano le due catene polimeriche in crescita mentre $P_{(n+m)}$ rappresenta la catena polimerica inattiva risultante dall'accoppiamento delle due catene radicaliche.

La terminazione può realizzarsi anche mediante meccanismo di *disproporzionamento*, ovvero in seguito a reazione tra due molecole radicaliche in crescita con estrazione di un idrogeno e formazione di due macromolecole.

In una polimerizzazione in emulsione si distinguono tre intervalli in cui avviene il processo:

- ∞ Intervallo I: si formano i siti in cui avverrà la conversione monomero-polimero;
- ∞ Intervallo II: avviene la polimerizzazione all'interno dei siti formati nell'intervallo I e il monomero in eccesso è presente come gocce di monomero nella fase disperdente. La polimerizzazione avviene a velocità costante e alla fine di questo intervallo tipicamente ha polimerizzato il 50% del monomero;
- ∞ Intervallo III: la polimerizzazione continua all'interno dei siti formati nell'intervallo I e accresciuti nell'intervallo II; l'eccesso di monomero non appare più sotto forma di gocce in quanto il rapporto monomero/polimero decresce continuamente. La velocità di reazione decresce gradatamente a zero con l'avanzare del tempo.

Tuttavia vi è una seconda teoria che spiega il processo di polimerizzazione ovvero il *processo micellare*. In quest'ultimo la conversione da monomero a polimero avviene all'interno di micelle di tensioattivo, ovvero siti di reazione che si formano a concentrazioni di surfactante uguali o superiori ad un valore limite, detto concentrazione critica micellare, ed il loro numero e dimensione dipende dalla struttura chimica e dal tipo di tensioattivo presente.

I tensioattivi sono molecole che presentano un gruppo idrofilo (testa) chimicamente legato ad un gruppo idrofobo (coda), che possiedono la spiccata tendenza a disporsi all'interfaccia di separazione di due fasi diverse: solo se si raggiunge il valore di concentrazione, relativamente basso, della concentrazione critica micellare, si formano aggregati di forma principalmente sferoidale chiamati micelle. Si noti che, generalmente, aumentando la concentrazione del tensioattivo, diminuisce la dimensione delle particelle in emulsione. La polimerizzazione di tipo micellare avverrebbe per polimerizzazione dei monomeri, adsorbiti dalla parte idrofoba, all'interno delle micelle: quest'ultime avrebbero dunque il compito di aumentare la solubilità delle sostanze idrofobe nella fase acquosa. Tale processo prevede che una piccola parte delle micelle contenga il monomero, acquisti un radicale libero dalla fase acquosa circostante dando il via alla polimerizzazione: a mano a mano che vengono consumate le molecole di monomero all'interno della micella, ne vengono adsorbite delle altre dall'ambiente esterno. Le micelle dunque crescono di dimensioni e quindi, contemporaneamente, aumenta la loro area superficiale e diminuisce la concentrazione dei tensioattivi su di esse: si ipotizza che, al fine di far proseguire la reazione, sia necessaria la dissoluzione delle micelle d'emulsionante nelle quali non è ancora stata avviata la

polimerizzazione. Si noti infatti che il numero di micelle che vengono nucleate è molto piccolo e che la maggior parte di esse serve a fornire tensioattivo per l'accrescimento delle particelle nucleate.

I tensioattivi durante la polimerizzazione ricoprono diversi ruoli: fungono da emulsionanti durante il processo di polimerizzazione, in seguito stabilizzano le particelle polimeriche evitando che si formino aggregati e infine stabilizzano la dispersione del polimero evitando che precipiti e dunque formi un film continuo prima che venga applicato su di una superficie. La stabilizzazione è garantita dal fatto che le molecole di tensioattivo, adsorbendosi nell'interfaccia particella-acqua, danno vita o forze repulsive, o di tipo elettrostatico (tensioattivi ionici), o di tipo sterico (tensioattivi non ionici).

La compatibilità tra polimero e tensioattivo, soprattutto se valutata dal punto di vista della polarità delle due sostanze, è fondamentale nel determinare non solo la distribuzione del tensioattivo nell'emulsione acquosa, ma anche dell'intero processo di coalescenza delle particelle. Se vi è scarsa compatibilità il tensioattivo tende a segregarsi formando una fase separata nel film e tenderà, quindi, a migrare verso una delle interfacce del coatings; se la compatibilità è alta il tensioattivo funge invece da plastificante per il polimero. Se polimero e tensioattivo sono simili, ovvero se sono entrambe molecole idrofobe o idrofile, l'ultimo funge da emulsionante dissolvendo e plasticizzando il polimero se, invece, non sono simili, il polimero tenderà ad aggregarsi dando vita a micelle inverse. I tensioattivi sono caratterizzati in base al carattere ionico del gruppo idrofilo:

1. Tensioattivi non ionici: sono miscibili a polimeri acrilici e metacrilati per cui sono molto utilizzati (quello che si ritrova nelle formulazioni più di frequentemente è il polietilenglicole). Le loro caratteristiche variano in base al grado di etossilazione: un basso grado rende il tensioattivo solubile in una fase continua oleosa mentre un alto grado di etossilazione rende il tensioattivo solubile in acqua (la maggior parte dei tensioattivi ha un grado di etossilazione pari a 15-30 unità di ossido di etilene nella catena).
2. Tensioattivi anionici: chimicamente sono solfonati, fosfati, solfati;
3. Tensioattivi cationici: chimicamente sono alcoli alchiletossilati o fenoli alchilici con una catena alchidica costituita da almeno otto atomi di carbonio.

Le ultime due categorie di tensioattivi non vengono utilizzate per la formulazione di emulsioni che andranno a costituire rivestimenti pittorici in quanto, risultano spesso insolubili nel polimero: vengono eventualmente impiegate assieme a tensioattivi non ionici, anche se si cercano di evitare tali miscele in quanto si registra sempre un aumento della bagnabilità del film polimerico finale.

La presenza di tensioattivi a livello superficiale nei film asciutti, dovuta a migrazione degli stessi dal bulk del campione verso le interfacce, può modificare le proprietà del materiale. Durante l'essiccamento del film, il tensioattivo, che è adsorbito sulle particelle dell'emulsione, non appena inizia il processo di coalescenza, migra dal bulk verso le interfacce film-aria o film-substrato. Il concentrarsi di specie solubili in queste ultime può comportare variazioni nelle proprietà chimico e fisiche del polimero, ed in particolare, può modificare le proprietà di resistenza all'acqua e di adesione del film al substrato.

Secondo la teoria della *nucleazione omogenea*, la polimerizzazione inizia tra le molecole disciolte nella fase acquosa, ovvero tra i monomeri dispersi nella fase omogenea. Una particella è nucleata quando un oligomero propagante nella fase acquosa raggiunge un grado di polimerizzazione tale da diventare insolubile in acqua: questa precipita come particella primaria che si stabilizza assorbendo molecole di tensioattivo e quindi cresce assorbendo molecole di monomero. La precipitazione degli oligomeri nella fase acquosa può avvenire secondo due processi:

1. Gli oligomeri propagano fino a quando non raggiungono un valore critico di lunghezza di catena, oltre al quale diventano insolubili nella fase acquosa;
2. Un oligomero propagante termina mutualmente con un secondo oligomero propagante per combinazione, raggiungendo un valore che supera il valore critico di lunghezza di catena per la precipitazione.

Gli studi condotti fino ad oggi hanno portato a concludere che, se la concentrazione dei tensioattivi è molto bassa o prossima a zero, la modalità principale secondo la quale avviene la polimerizzazione, è la nucleazione omogenea, mentre, se il sistema contiene monomeri scarsamente solubili in acqua e alte concentrazioni di tensioattivo, prevale il meccanismo micellare.

In seguito all'applicazione dell'emulsione acquosa su di un supporto, le microsfele polimeriche disperse nel solvente acquoso si trasformano in un film solido attraverso un processo delicato e complesso noto come *coalescenza*. Una dispersione acquosa contiene in media dal 30 al 50% di particelle polimeriche: queste, a tale concentrazione, presentano grande libertà di movimento che avviene secondo moto casuale browniano e si urtano elasticamente tra loro. Quando l'acqua evapora, la loro capacità di movimento diminuisce progressivamente e il moto cessa quando le particelle entrano in contatto tra di loro: per ulteriore evaporazione del solvente le particelle si impacchettano le une sulle altre esercitando una forza che causa la loro coalescenza, inducendo la formazione di un film continuo. Volendo analizzare in modo più specifico il processo di coalescenza lo possiamo suddividere in tre fasi:

- ☞ Stadio 1: inizia l'evaporazione dell'acqua dalla dispersione colloidale in cui le particelle di polimero sono disperse e quindi aumenta, progressivamente, la loro concentrazione, fino a quando queste, entrando in contatto tra loro, formano uno strato di impacchettamento;
- ☞ Stadio 2: le particelle di polimero impacchettate iniziano a deformarsi, a causa di forze interfacciali e di forze capillari; gli spazi lasciati vuoti dall'impacchettamento iniziano a riempirsi. Tale processo avviene ad un valore di temperatura maggiore della temperatura di transizione vetrosa del polimero in modo che sia possibile il compattamento delle particelle senza, tuttavia, che avvengano trasformazioni di tipo chimico in queste (sono cioè ancora riconoscibili le singole particelle polimeriche).
- ☞ Stadio 3: si ha coalescenza delle particelle, ovvero interdiffusione delle catene polimeriche attraverso le interfacce, che comporta la formazione di un film continuo (non sono più riconoscibili le singole particelle polimeriche).

Studi recenti individuerebbero, invece, per il processo di coalescenza quattro stadi distinti e separati tra loro da tre transizioni:

- ☞ Stadio 1: stato iniziale detto a umido o *wet*;
- ☞ Transizione 1: comporta l'evaporazione dell'acqua;
- ☞ Stadio 2: le particelle di polimero entrano in contatto tra di loro formando un impacchettamento in cui gli interstizi tra le particelle polimeriche sono riempiti da acqua;
- ☞ Transizione 2: perdita dell'acqua interstiziale con conseguente deformazione e compattazione delle particelle;
- ☞ Stadio 3: formazione di un impacchettamento molto denso in cui tuttavia è ancora possibile distinguere le singole particelle polimeriche;
- ☞ Transizione 3: avviene ad un valore di temperatura superiore al valore di temperatura di transizione vetrosa del polimero e prevede la fusione tra particella e particella (iniziano a formarsi le catene polimeriche);
- ☞ Stadio 4: formazione di un film continuo e omogeneo.

La deformazione delle particelle, fenomeno necessario a fin che si verifichi la coalescenza, è stata oggetto di numerosi studi che hanno portato alla formulazione di diversi modelli. Si riportano di seguito solo le teorie principali.

Nel 1951 Dillon formulò la teoria detta *sinterizzazione a secco* nella quale sostiene che la deformazione inizia solo una volta che è evaporata tutta l'acqua, ed il fenomeno sarebbe dovuto alla tensione interfacciale particella-aria.

Brown, pochi anni dopo, sostenne invece che la deformazione fosse causata dall'azione sinergica delle forze di van der Waals (F_v), delle forze capillari (F_c), della forza gravitazionale (F_g) e delle forze di tensione superficiale (F_s) agenti sulle particelle. Tuttavia, Brown, individua anche delle forze che si oppongono alla deformazione, ovvero, le forze di repulsione (F_e) e le forze elastiche (F_G). Secondo tale teoria, quindi, la deformazione può avvenire solo se è verificata la disuguaglianza $F_v+F_c+F_g+F_s>F_e+F_G$.

La teoria della *sinterizzazione per via umida* venne introdotta da Vanderhoff e identifica nelle forze interfacciali particella-acqua la principale causa della deformazione delle particelle polimeriche.

Sheetz, nel 1965, attribuì la deformazione alla componente verticale della forza capillare che, agendo sulle particelle dello strato più superficiale, comporta la formazione di uno strato continuo di polimero. Le particelle negli strati più interni sarebbero, dunque, sottoposte ad un lavoro di compressione operato dall'acqua che diffondendo attraverso esse, porta infine a completa coalescenza.

Possiamo comunque affermare che il grado di coalescenza dipende da una varietà di condizioni che comprendono le condizioni ambientali durante l'essiccazione, la temperatura di transizione vetrosa del polimero, la temperatura minima di filmazione (MFT), il modulo di elasticità, la viscosità della resina e l'eventuale presenza di additivi quali agenti coalescenti (FELLER, 1985).

Anche se non sono ancora del tutto chiare le dinamiche con le quali avviene il processo di coalescenza, è chiaro che per ottenere con facilità un film polimerico è necessario ridurre ai minimi termini la resistenza che le particelle oppongono alla deformazione e quindi, è necessario aumentare le deformazioni viscoelastiche nelle catene macromolecolari. Un modo per rendere più mobili le catene polimeriche è quello di abbassare la temperatura di transizione vetrosa del polimero, oppure, ridurre la temperatura minima di formazione del film (MFFT). Si è inoltre osservato (STRINGARI, 1993) che pellicole pittoriche che induriscono ad una temperatura leggermente inferiore al valore di T_g del polimero, producono film ad alta porosità, mentre film che induriscono ad una temperatura decisamente inferiore a quella della temperatura di transizione vetrosa, danno origine ad un film incoerente e polverulento. Si noti infine che la porosità dello strato pittorico implica ovvi problemi conservativi: la sporcizia ed il particolato atmosferico possono essere facilmente intrappolati e quindi risulta favorito l'attacco biologico (BECKER, 1986).

CAPITOLO 3

LE EMULSIONI ACQUOSE ACRILICHE

Le prime vernici acriliche a solvente vennero introdotte nel mercato dalla Rohm and Haas e appartenevano alla serie dei prodotti noti come Rhoplex o Primal (AC-22, AC-33, AC-234 e AC-634). A partire dagli anni '50, le formulazioni acriliche in solvente, vennero completamente soppiantate dalle emulsioni acriliche acquose.

Le dispersioni acriliche acquose (nelle quali la fase dispersa è costituita da un comonomero di metil-acrilato-metil-metacrilato) hanno trovato, fin da subito, numerose applicazioni in svariati settori, tuttavia, vengono utilizzate principalmente per produrre vernici e coatings, grazie a loro caratteristiche fondamentali quali la trasparenza, la stabilità chimica e la resistenza alla radiazione UV, le buone proprietà meccaniche e adesive, la capacità di legare a se pigmenti e di creare barriere impermeabilizzanti o che, comunque, limitano la permeabilità all'acqua. La loro inerzia chimica è dovuta sia alla stabilità della catena polimerica a base di legami carbonio-carbonio, sia alla struttura specifica acrilica o metacrilica. Vi sono molti monomeri che appartengono a questa classe ed, inoltre, attraverso opportune combinazioni di questi, si possono ottenere molti copolimeri che garantiscono caratteristiche specifiche per ogni applicazione. È da notare che la temperatura di transizione vetrosa dei metacrilati è sempre maggiore dei rispettivi acrilati. Questo è dovuto al fatto che i primi sono caratterizzati da un maggior ingombro sterico, garantito dalla presenza del gruppo metile sulla catena principale, che determina una minore capacità di mobilità della catena polimerica ma che, tuttavia, ha il vantaggio di garantire una maggiore stabilità termo e foto ossidativa in quanto non sono presenti idrogeni terziari facilmente estraibili.

Il legante acrilico utilizzato per ottenere i film pittorici in esame in questo lavoro di tesi risulta un copolimero di acido acrilico, acido metacrilico, acrilato di etile e metacrilato di metile. Si presenta con aspetto liquido lattiginoso, bianco ma, una volta essiccato, risulta essere trasparente. Essendo un copolimero con moltissimi sostituenti, non è affatto duro ma presenta buone caratteristiche di elasticità e di stesura. Il polimero metacrilato presenta buona resistenza all'invecchiamento, oltre a essere stabile all'umidità e alle atmosfere alcaline. La mancanza del gruppo metilico nelle resine acriliche le rende più vulnerabili alla degradazione ossidativa e alla scissione molecolare. Gli inconvenienti del suo utilizzo sono: perdita in tempi relativamente brevi della idrorepellenza e tendenza ad assorbire il particolato atmosferico o lo sporco in generale (G. AMOROSO, 2002). Recenti studi avrebbero dimostrato che l'adesione della polvere sarebbe dovuta alla bassa temperatura di transizione vetrosa del polimero acrilico che si forma (A. RAVA e G. AMBRA, 2008).

Gli acidi acrilico e metacrilico sono i principali monomeri per la produzione di un vasto e importante gruppo di resine, grazie alla loro spiccata tendenza a polimerizzare. In particolare, gli esteri di tali acidi, producono facilmente resine denominate poliacrilati o polimetacrilati. Questi tipi di polimeri costituiscono un gruppo di molecole in cui si ritrovano molte delle proprietà richieste per l'impiego nel campo artistico e nel campo del restauro, soprattutto nel settore delle vernici, dei consolidanti e dei leganti pittorici. Quasi tutte queste resine risultano, infatti, estremamente incolori e trasparenti nell'intervallo di lunghezza d'onda tra i 360 nm ed i 1000 nm, sono molto stabili verso la maggior parte degli agenti atmosferici ed hanno scarsa tendenza a ingiallire.

Il metilmetacrilato (MMA) è uno dei monomeri più utilizzati per l'ottenimento di emulsioni acquose acriliche in quanto garantisce ottima trasparenza e resistenza al degrado, tuttavia, i film in PMMA, risultano eccessivamente duri e fragili a causa dell'elevata temperatura di transizione vetrosa (105°C). Il monomero viene infatti copolimerizzato con altri monomeri acrilici quali l'etilacrilato (EA), il butilacrilato (BA) e il butilmetacrilato (BMA) in modo da aumentare la mobilità delle catene e quindi ottenere film dalla opportuna plasticità: si verifica così il fenomeno definito plastificazione interna, in quanto l'abbassamento della temperatura di transizione vetrosa non è operato mediante l'aggiunta di plastificanti o di tensioattivi, ma mediante opportuna miscelazione di monomeri. Tali monomeri, inoltre, garantiscono la formazione di un film più elastico ed idrofobo per cui il polimero diventa idoneo e resistente quando viene applicato su superfici esterne. I comonomeri contengono funzioni reattive, come i gruppi OH e COOH, che svolgono due funzioni: da un lato permettono una migliore adesione al substrato e dall'altro garantiscono la reticolazione del film dopo la sua applicazione. Si noti infine che spesso il monomero metilmetacrilato è sostituito, totalmente o parzialmente, ma comunque mai dichiarandolo, con stirene, in modo da abbattere i costi di produzione. Il polimetilmetacrilato fu ottenuto tra il 1901 e il 1902 da Otto Rhom, polimerizzando un composto dall'aspetto vetroso scoperto una trentina di anni prima dallo studioso Rudolph Fittig: il metil-metacrilato. Nel 1928 la Rhom and Haas lo produsse per la prima volta come resina in solvente chiara e soffice, da poter usare sia come materiale per rivestimenti che come adesivo. Nel 1934 fu scoperto in forma rigida da due chimici dell'ICI, Rowland Hill e John Crawford, e commercializzato a partire dal 1936 in lastre con il nome di Perspex. Essendo questo materiale estremamente liscio, rigido, trasparente e a prova di rottura, fu usato durante la Seconda guerra mondiale come sostituto del vetro. Nel 1937 fu ottenuto, sempre all'ICI, il PMMA in polvere e in granuli, adatto allo stampaggio, con cui furono realizzati numerosi articoli tra cui manici per posate, gioielli, maniglie per le porte e persino dentiere.

Per evidenziare come le proprietà dei polimeri acrilici dipendono fortemente dalla struttura molecolare del monomero di partenza, si faccia riferimento alla tabella 3.1.: in questa compaiono le differenze, in termini di temperatura di transizione vetrosa (Tg) e di indice di rifrazione, n_d , calcolato ad una temperatura di 25°C, di alcuni monomeri acrilici. Sono inoltre riportate le classi di stabilità del polimero, determinate secondo la classificazione di Feller (si veda capitolo 8).

Tabella 2.1. Proprietà di alcuni polimeri acrilici.

Nome	Abbreviazione	Tg (°C)	n_d	stabilità
Polimetil acrilato	PMA	8	1.479	C
Polietil acrilato	PEA	-22	1.464	C
Poli-n-butil acrilato	PBA	-54	1.474	B
Polimetil metacrilato	PMMA	105	1.489	B
Polietil metacrilato	PEMA	65	1.484	A
Poli-n-butil metacrilato	PnBMA	20	1.483	A

Come precedentemente detto, attraverso la copolimerizzazione di due o più unità monomeriche, è possibile sintetizzare prodotti con caratteristiche intermedie rispetto a quelle dei singoli monomeri: ad esempio, per il copolimero poli-etilmetacrilato-metilmetacrilato, il valore della temperatura di transizione vetrosa (Tg) del polimero, dipenderà dalla composizione della miscela, ovvero dal rapporto ponderale o molare delle due componenti. Quindi, per il copolimero P[EMA/MA] in cui il rapporto ponderale tra i due monomeri è 70/30, si prevede una temperatura di transizione vetrosa pari a 40°C.

La dipendenza della Tg dalla composizione del copolimero può essere analiticamente descritta attraverso le equazioni di Flory-Fox e di Gordon-Taylor qui di seguito riportate:

$$\text{Equazione di Flory-Fox: } 1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/t_{g2}$$

$$\text{Equazione di Gordon-Taylor: } T_g = (W_1T_{g1} + KW_2T_{g2}) / (W_1 + KW_2)$$

Dove W_1 e W_2 sono le frazioni in peso dei due comonomeri, T_{g1} e T_{g2} le corrispondenti temperature di transizione vetrosa e K è un parametro collegato ai coefficienti di espansione termica dei polimeri allo stato gommoso e vetroso.

Si sottolinea infine come le dimensioni delle particelle del polimero in emulsione determinino la viscosità, il comportamento reologico, la stabilità e la capacità di penetrazione in supporti porosi della dispersione stessa. Si tenga inoltre presente che, generalmente, nelle dispersioni le particelle polimeriche non hanno tutte la stessa dimensione ma presentano invece una distribuzione statistica dei diametri: sono infatti anche chiamati lattici polidispersi.

LA DEGRADAZIONE CHIMICO-FISICA DELLE MATERIE PLASTICHE

Le ricerche artistiche nel corso dei primi decenni del '900 furono condotte dalle correnti avanguardistiche che introdussero il concetto di arte concettuale, nettamente contrapposto al concetto precedentemente diffuso, quello dell'arte intesa come percezione della realtà. Gli avanguardisti, con l'intento di rappresentare situazioni spazio-temporali multiple e complesse, necessitavano di nuove soluzioni tecnico e formali: si diffusero dunque tecniche quali il polimaterismo, la policromia degli assemblaggi, la spazialità e il vuoto inteso come parte integrante dell'opera. Fu dunque una rottura totale con la tradizione artistica, non solo nel concetto, ma soprattutto nei materiali utilizzati. Risulta quindi fondamentale, quando si studiano opere di arte contemporanea, ricordare che per queste il materiale di cui sono costituite è il significante che porta il significato: la materia diventa arte in quanto è questa che assume il ruolo di trasmettere il messaggio dell'artista. Dall'inizio del XX secolo i modi espressivi e le tecniche degli artisti iniziarono ad essere influenzati dalle scoperte e dalle innovazioni introdotte con lo sviluppo industriale. I materiali plastici vengono utilizzati diffusamente come materiale per ottenere opere o oggetti d'arte, sia unici che seriali, grazie alla loro economicità, alla facilità di lavorazione ma, soprattutto, in quanto sono simbolo di modernità, progresso e sviluppo. I polimeri furono utilizzati inizialmente per ottenere oggetti frivoli, di gioco od ornamento e solo successivamente furono utilizzati come sostituti per materiali e prodotti di prima necessità. È così che manufatti in plastica, che non rientrano nella categoria di Beni Artistici, ma posseggono interesse storico-culturale, trovano ampia collocazione nei musei, in quanto rappresentano tappe fondamentali della storia dell'uomo, dell'evoluzione della scienza, dell'industria e della tecnologia, e hanno spesso comportato trasformazioni di tipo socio-economico (CHIANTORE, RAVA). L'uso dei materiali più disparati ai fini espressivi è una delle cause della complessità di approccio alla conservazione delle opere d'arte contemporanee, data la loro eterogeneità e la diversità dei processi di invecchiamento e degrado cui possono andare incontro. I materiali dell'arte contemporanea sono, il più delle volte, composti sintetici basati su formulazioni complesse e praticamente mai concepiti per uso artistico, spesso utilizzati al loro primo apparire sul mercato industriale, con scarse conoscenze sulla loro durabilità. Il riconoscimento o l'identificazione dettagliata dei materiali sintetici richiede sofisticate tecniche di indagine: le denominazioni generiche (gomma, resina, smalto,...) non sono sufficienti per dedurre le caratteristiche intrinseche dei manufatti e il loro comportamento nell'ambiente. Inoltre dobbiamo tener presente che oltre alle differenze di composizione, che possono derivare dalle variabilità dei

processi di produzione, possono verificarsi cambiamenti di formulazione senza che gli utilizzatori ne vengano avvertiti.

Per degrado, in senso generale, intendiamo la perdita di qualità e, quindi, di valore, estetico e non economico, del bene culturale. Come tutti i materiali, anche i polimeri degradano e, al contrario di come si è erroneamente creduto, il fenomeno può aver luogo a distanza di poco tempo dalla loro produzione. Dall'idea di eterna giovinezza dell'arte contemporanea rivendicata da molti, che non ne accettano un invecchiamento precoce, si contrappongono infatti le crettature da essiccamento che appaiono su superfici vecchie di pochi decenni o gli ingiallimenti e le patine irreversibili dovute ad ossidazione e migrazione dei componenti in materiali stratificati. In generale, il deperimento delle opere contemporanee è legato ai parametri di illuminazione, di umidità relativa e temperatura; tuttavia i danni maggiori sono dovuti a esposizione delle opere in luoghi a rischio.

Le cause possono essere molteplici: si va da fattori chimici quali l'ossigeno, la luce, il calore, l'inquinamento, a fattori biologici e a fattori fisici o meccanici. A causa dell'estrema varietà di materiali polimerici, ogni oggetto è un unicum, e reagisce in modo diverso agli stress ambientali. L'estrema variabilità di comportamento delle materie plastiche dipende anche dal fatto che, molto spesso, i costituenti sono dei comonomeri e che tali materiali vengono adulterati. La stabilità del materiale plastico, infatti, può dipendere ancora prima dalla presenza di additivi piuttosto che dalla stabilità del o dei polimeri. Il degrado può inoltre essere influenzato dalle impurità o dalle anomalie strutturali formatesi durante i processi di produzione del polimero. Una volta innescato, il degrado non è reversibile e può essere solo attenuato o rallentato. Le giuste strategie si possono adottare solo se si caratterizzano completamente i materiali costitutivi l'opera, attraverso analisi chimiche strumentali, che danno inoltre informazioni sullo stato conservativo e il grado di invecchiamento (RUSSO, 2009)

La fenomenologia del degrado delle materie plastiche è ben diversa da quella che si osserva nei materiali tradizionali ma, comunque, appare più drammatica, in quanto le plastiche hanno un iniziale periodo di induzione relativamente lungo, in cui difficilmente si mostrano segni di degrado, seguito da una veloce perdita delle caratteristiche iniziali del materiale. La suscettibilità varia comunque da materiale a materiale infatti la caratteristica di durabilità dei composti polimerici dipende dalla struttura chimica delle unità ripetitive (monomeri) e dalla natura polimerica (macromolecolare) delle molecole costitutive. Quando avviene una trasformazione chimica in una qualsiasi delle unità monometriche del polimero, si hanno immediatamente effetti sulle unità adiacenti e sulle proprietà complessive del polimero. La stabilità chimica delle materie plastiche dipende dal fatto che queste siano costituite da catene lineari, ramificate o reticolate,

dal loro essere cristalline o amorfe e dalla loro temperatura di rammollimento. Nei composti amorfi, ad esempio, è più facile la diffusione di molecole di gas e di vapore acqueo dall'esterno, come anche la fuoriuscita di prodotti di degrado volatili dal materiale. Inoltre la velocità di degrado è più elevata in macromolecole flessibili, che si trovano nello stato gommoso, rispetto a quelle rigide nello stato vetroso o cristallino.

I materiali polimerici contengono al loro interno molte componenti diverse (additivi quali plastificanti, stabilizzanti, pigmenti e cariche inerti) per cui occorre considerare quali effetti queste altre sostanze possono indurre durante l'invecchiamento e il decadimento delle proprietà del materiale. La fenomenologia di degrado delle materie plastiche comprende:

- ∞ perdita delle caratteristiche fisiche, in particolare di quelle meccaniche e ottiche;
- ∞ comparsa di macchie colorate;
- ∞ perdita di lucentezza;
- ∞ infragilimento o, addirittura, sfarinamento.

Le cause di degrado possono essere dovute a processi di trasformazione fisica, a processi di trasformazione chimica o ad entrambe i processi.

4.1. DEGRADO FISICO

Il degrado fisico non implica trasformazioni nei legami chimici del materiale ma, solamente, nell'organizzazione delle molecole presenti. Tali processi sono lenti e dipendono dal peso molecolare, dalla forma e l'architettura delle molecole, dalle forze di interazione e dalla presenza di plastificanti. Altri fattori in grado di indurre degrado fisico sono individuabili in cause esterne quali la temperatura a cui è mantenuto il materiale, gli sbalzi termici a cui è esposto e le sollecitazioni meccaniche. Per effetto dell'invecchiamento fisico il polimero può aumentare lentamente la sua cristallinità e quindi la sua densità inducendo tensioni interne, deformazioni della superficie o la comparsa di fessurazioni e fratture. In alcuni casi si verifica inoltre la separazione dei plastificanti dalla massa del materiale plastico, con un loro accumulo alle interfacce (o nell'interfaccia film-aria o in quella film-substrato): tale processo determina variazioni di aspetto ma, soprattutto, si registra un irrigidimento della pellicola pittorica e quindi una maggior fragilità della stessa. È da sottolineare che i processi di invecchiamento fisico favoriscono i processi di invecchiamento chimico in quanto attraverso le fratture, i sollevamenti o i crateri che si originano, l'ossigeno e gli inquinanti gassosi possono penetrare più facilmente all'interno del manufatto innescando reazioni chimiche distruttive. L'invecchiamento fisico viene considerato reversibile in quanto un trattamento termico a cui si fanno seguire processi di

rilavorazione è in grado di riportare le macromolecole alla situazione di ordine e morfologia originaria: è evidente però che tali procedura non può essere applicata ad un manufatto artistico.

4.2. DEGRADO CHIMICO

Il degrado chimico è invece dovuto a fattori quali il calore, la luce e le radiazioni, ma può essere indotto anche da fattori ambientali come umidità, inquinanti atmosferici e la presenza di biodeteriogeni. La stabilità chimica dei polimeri dipende dall'energia dei legami chimici presenti nella molecola, dalla possibilità che nella catena polimerica abbiano luogo reazioni che poi si propagano in tutta la struttura, dalla presenza di difetti e anomalie strutturali che possono costituire punti deboli e dal ruolo che possono svolgere additivi e impurità nel materiale. Le principali reazioni di degrado chimico e i loro effetti possono essere così riassunte:

1. la rottura dei legami chimici nelle macromolecole provoca perdita di coesione del materiale e di tenacità dovuta alla diminuzione del peso molecolare delle macromolecole del polimero;
2. le reazioni incrociate tra catene diverse portano a reazioni di reticolazione e quindi ad un aumento della durezza e fragilità del materiale;
3. le reazioni con l'ossigeno atmosferico introducono nuovi gruppi funzionali cromofori in grado di assorbire la luce e di provocare ingiallimenti e aumento della reattività chimica complessiva.

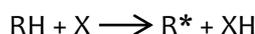
Poiché il degrado chimico è irreversibile il modo migliore per contrastarlo è prevenirlo.

Quando l'agente degradante è il calore, si verificano processi di degradazione termica: questi avvengono a temperature piuttosto elevate (superiori ai 200°C) e si sviluppano molto rapidamente per cui il polimero può decomporsi totalmente attraverso reazioni di frammentazione o depolimerizzazione, arrivando a riformare i monomeri o prodotti a basso peso molecolare. In alcuni casi, tuttavia, le reazioni indotte dal calore si possono innescare a temperature relativamente basse in presenza di aria: ad esempio, il polietilene o il polipropilene, iniziano a subire trasformazioni ossidative già a partire dagli 80°C mentre il PVC, a 70°C, inizia a decomporsi rilasciando acido cloridrico gassoso altamente corrosivo.

Il degrado chimico più importante è operato tuttavia dall'azione sinergica di luce e ossigeno. L'energia necessaria per la rottura dei legami chimici proviene da una piccola frazione della luce solare, quella UV, che ha lunghezza d'onda compresa tra i 300 e i 400 nm. Tale radiazione ha energia sufficiente per rompere i legami C-C e C=O delle catene polimeriche. A fin che il processo di rottura dei legami avvenga, è necessario che il materiale assorba tale radiazione: nel materiale

devono essere presenti gruppi funzionali o strutture chimiche particolari, come gli anelli benzenici nel polistirene o i gruppi carbonilici nei polimeri acrilici; è da sottolineare, tuttavia, che tali gruppi cromofori responsabili dell'assorbimento della radiazione, possono indurre danni anche se presenti nei soli additivi. Il fenomeno della fotosensibilizzazione si verifica anche in materiali che non contengono additivi ma solo impurità come ioni metallici in grado di catalizzare il processo di ossidazione. Una volta innescato il processo si autoalimenta e procede con velocità crescente provocando ingiallimenti, perdita delle caratteristiche di resistenza meccanica, di coesione e variazione nella risposta all'azione dei solventi. La degradazione ossidativa dei polimeri prevede la reazione tra le molecole di ossigeno e i radicali liberi sulle molecole polimeriche: per ognuna di queste reazioni si formano nuovi radicali polimerici e quindi il processo di ossidazione si autosostenta. Le reazioni procedono anche al buio purché in presenza di aria: se l'ossidazione, favorita dalla radiazione UV, avviene in presenza di ioni metallici, si induce un'intensa reticolazione tra le catene polimeriche per cui il materiale diventa rigido, perde elasticità e si sfarina; se invece l'ossidazione comporta rottura dei legami all'interno delle catene polimeriche, il materiale diventa molle, inconsistente e appiccicoso. La depolimerizzazione viene schematicamente rappresentata come segue:

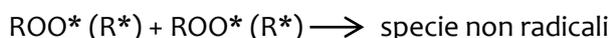
1. iniziazione:



2. propagazione:



3. terminazione:



Si noti che la reticolazione in una emulsione acrilica a base acquosa può verificarsi in tre fasi distinte: durante la polimerizzazione, ovvero durante la produzione dell'emulsione dal polimero grezzo, durante l'essiccazione, ovvero mentre ha luogo la coalescenza del film di vernice ed, infine, durante l'invecchiamento, sia esso naturale o accelerato, del film essiccato. Le emulsioni acriliche inoltre possono essere formulate per subire vari gradi di reticolazione durante il processo di essiccazione, in base all'uso a cui è destinato il prodotto finale.

Si noti che:

- ∞ la reticolazione del polimero in seguito ad invecchiamento foto-ossidativo non implica necessariamente la formazione di prodotti di ossidazione, si avrà dunque solo un aumento della durezza e quindi della fragilità del materiale (CHIANTORE).
- ∞ la presenza di pigmenti tende a stabilizzare il legante polimerico in quanto tali sostanze sono efficaci assorbitori della radiazione UV: in generale, comunque, si osserva che pigmenti inorganici garantiscono una miglior stabilizzazione di quelli organici.
- ∞ la rottura della catena polimerica che può essere indotta da degrado foto-ossidativo, è funzione del peso molecolare del polimero: più è alto il peso molecolare, più difficilmente avverrà scissione delle catene (FELLER, 1994).

L'invecchiamento ambientale è, invece, fortemente influenzato dalla presenza di inquinanti atmosferici e dall'umidità. Gli ossidi di azoto e l'anidride solforosa prodotti dai processi di natura antropica, formano, in presenza di umidità, acidi che accelerano le reazioni di degrado di molte strutture molecolari (soprattutto in opere conservate in ambienti esterni).

Altre reazioni che comportano degrado sono quelle di idrolisi in cui i gruppi funzionali presenti si rompono a causa dell'interazione tra molecole e acqua, riformando i monomeri di partenza. Tali reazioni avvengono principalmente in polimeri che contengono gruppi esterei, ammidici e uretanici. L'effetto generale è quello della perdita delle caratteristiche fisiche del materiale.

I materiali polimerici possono infine subire degrado biologico per attacco dovuto principalmente a funghi e batteri la cui azione è favorita in ambienti caldi e umidi (per una trattazione completa si rimanda al capitolo 5).

La suscettibilità dei materiali plastici in molti casi è dovuta al fatto che questi siano dei copolimeri: la composizione percentuale tra i diversi comonomeri può assumere i valori più disparati offrendo la possibilità di modulare le caratteristiche del materiale finale in base all'utilizzo e questo offre un enorme vantaggio dal punto di vista tecnologico. L'inconveniente tuttavia risiede nel fatto che si ha una ulteriore variabilità rispetto alla stabilità chimica e fisica. Non conta solo il diverso contenuto dei singoli monomeri ma anche il modo in cui questi si susseguono nella catena polimerica (disposizione random, ordinata o a blocchi). Pigmenti e coloranti inoltre possono agire da foto attivatori per la degradazione. L'infragilimento prodotto da un eccessivo progredire di reazioni di reticolazione non è reversibile, così come spesso non lo è l'insorgere di una colorazione in una plastica trasparente e incolore.

In base alla tipologia di degrado, si possono monitorare diversi parametri al fine di determinare la fenomenologia del danno:

1. danni meccanici: si possono valutare attraverso misurazioni del modulo elastico o del lavoro di frattura ma anche attraverso prove di trazione, di impatto o di durezza;
2. danni dovuti a degrado chimico: si possono valutare mediante curve di degradazione termica ma molto importante è l'analisi FTIR (per gli acrilici, in particolare, si valuta l'indice di carbonile che corrisponde al rapporto tra le ampiezze dei picchi spettrometrici del gruppo carbonile, intorno ai 1740 cm^{-1} , del polimero di partenza rispetto a quello degradato);
3. danni estetici: sono principalmente ingiallimenti o sbiancamenti e il modo per valutare l'entità di tali danni è quello di eseguire analisi colorimetriche.

Nonostante i polimeri acrilici siano tra i materiali plastici più stabili, sono soggetti ad alcuni fenomeni di degrado, ed in particolare alla fotodegradazione. Questa tipologia di degrado segue un processo radicalico che porta alla scissione in qualsiasi punto della catena principale ed alla conseguente formazione del monomero di partenza o di oligomeri. Può avvenire inoltre la scissione del gruppo estereo laterale con la formazione di molecole di ossido di carbonio, anidride carbonica, metanolo o metilformiato. I fenomeni ossidativi possono comportare la formazione di gruppi carbonilici cromofori con conseguente ingiallimento del materiale, purtroppo irreversibile. Degrado fisico si registra invece quando vi sono tensioni interne al materiale, se si raggiungono temperature prossime alla temperatura di transizione vetrosa o, solo raramente, se si verifica assorbimento di umidità. In presenza di solventi o temperature prossime alla T_g vengono riattivati i movimenti delle catene e queste riacquistano una conformazione energeticamente più stabile: le interazioni tra le catene diventano più forti e numerose, si ha diminuzione di volume e moto spesso si registra la formazione di fessurazioni e crettature (LAGANA',2008).

IL BIODETERIORAMENTO DEI FILM PITTORICI ACRILICI

La definizione di **biodeterioramento** fu data la prima volta da Hueck nel 1965 come

... qualsiasi cambiamento indesiderato nelle proprietà di un materiale causato dall'attività vitale degli organismi.

Con il termine di **biorecettività**, invece, si indica l'attitudine di un materiale ad essere colonizzato da uno o più gruppi di organismi senza andare incontro necessariamente al biodeterioramento (GUILITTE, 1995).

Il grado di cambiamento indotto può essere molto diverso: da disgregazioni e trasformazioni irreversibili del substrato ad una presenza di organismi poco gradita, ma senza importanti conseguenze per i materiali (danno estetico).

Per **biodeteriogeni** si intendono i microorganismi o gli organismi che causano danni al materiale (CANEVA, 2008).

Il biodeterioramento dei materiali avviene mediante meccanismi di diverso tipo: processi fisici o meccanici, che determinano fenomeni di decoesione, rottura e disgregazione, e processi chimici che inducono una trasformazione, degradazione o decomposizione del substrato. Questi processi avvengono generalmente in modo simultaneo ma vi può essere la presenza degli uni o degli altri a seconda del tipo di substrato, delle biocenosi, nonché delle condizioni ambientali. Bisogna inoltre tener conto che *tra le cause di degrado chimico-fisiche (abiotiche) e quelle biologiche non esiste una netta separazione poiché qualsiasi processo fisico o chimico può indurre o influenzare l'attività degli organismi* (G. CANEVA, M.P. NUGARI, O. SALVADORI, 2002).

La colonizzazione biologica di un materiale può implicare :

1. l'utilizzazione del substrato come sorgente nutrizionale;
2. l'uso del materiale unicamente come supporto al proprio sviluppo.

In questo senso è importante introdurre la differenza fra **autotrofi** ed **eterotrofi**, rispettivamente organismi capaci di produrre da soli le sostanze organiche necessarie al loro sviluppo e organismi che invece le devono assumere dal substrato.

Per questo motivo l'analisi dei processi di biodeterioramento non può prescindere dalla natura chimica dei materiali oltre che dai parametri fisici e dalle condizioni ambientali al contorno. Si può osservare, in linea generale, che se lo strato pittorico è costituito da materiali di origine organica la suscettibilità ad attacco biologico diviene più consistente in quanto tali sostanze rappresentano una possibile fonte di nutrimento per un vasto numero di organismi eterotrofi.

La natura dei materiali e quindi la loro diversa composizione chimica, la rugosità superficiale, la porosità e la collocazione spaziale di conservazione risultano fondamentali nel determinare l'attecchimento e lo sviluppo degli organismi.

In funzione degli stadi che si possono riconoscere nei processi di colonizzazione si distinguono:

1. bioricettività *primaria*, indica il potenziale iniziale di un materiale ed essere colonizzato;
2. bioricettività *secondaria*, in seguito all'azione degli organismi e / o di altri fattori esogeni;
3. bioricettività *terziaria*, quando l'attività umana interferisce con i materiali per esempio, attraverso consolidamenti o trattamenti con biocidi.

Va osservato che una prima colonizzazione biologica è talvolta considerata solo come danno estetico ma non si valuta il fatto che può favorire l'attecchimento di altre specie più aggressive.

La possibilità di adesione dei microrganismi e degli organismi al substrato è molto importante e fondamentale affinché possa avvenire il biodeterioramento: la capacità di trasformarlo è infatti strettamente condizionata da una buona adesione ad esso. Mentre gli organismi più evoluti e complessi (licheni, muschi, piante superiori) aderiscono e penetrano nel substrato mediante strutture specializzate (rizzine, rizzoidi e vere e proprie radici), i microrganismi vi aderiscono mediante la formazione di **biofilm**. Quest'ultimo appare come strato viscoso e appiccicoso di microrganismi organizzati in associazioni complesse immersi in una matrice polisaccaridica, ed è composto al 98% di acqua (MORTON E SURMAN, 1994). La formazione dei biofilm è possibile in quanto i biodeteriogeni sono in grado di secernere sostanze extra cellulari (EPS) che hanno lo scopo di "cementarli" alla superficie. Quindi, possiamo affermare che i biodeteriogeni in prossimità di una superficie, possono realizzare con questa interazioni stabili tramite specifiche molecole e strutture.

I meccanismi coinvolti nell'adesione microbica sono complessi e non ancora pienamente conosciuti. L'adesione iniziale ai materiali e la formazione dei biofilm dipendono dalla superficie, dal tipo di substrato e dal suo grado di rugosità. Le irregolarità della superficie diventano infatti punti preferenziali per l'adesione, costituendo vere e proprie nicchie in cui i microrganismi sono

protetti (ROLDAN ET AL., 2003). Distinguiamo processi di natura biodegradazione chimica da processi di biodegradazione fisica .

5.1. LA BIODEGRADAZIONE FISICA

Include tutti i processi che comportano un micro- o macro- decoesione del substrato dovuto ad azione meccanica degli organismi operata, per esempio, dal movimento o dalla crescita. I frammenti prodotti hanno la stessa composizione chimica del materiale originario ma si staccano facilmente dal substrato a causa della pressione esercitata dalla crescita di specifiche strutture dei microrganismi, ad esempio, delle ife, o dalla crescita delle loro pareti. Il substrato ridotto in frammenti, offre una maggiore superficie ad altri fattori di degrado, soprattutto se questo è collocato in ambienti esterni.

Un altro fenomeno di biodegrado di tipo fisico è la formazione di biofilm colorati a livello superficiale: questi inducono stress nel materiale in quanto introducono un aumento di temperatura puntuale ed assorbimento di acqua differenziato da zona a zona.

5.2. LA BIODEGRADAZIONE CHIMICA

I meccanismi di alterazione di natura chimica sono dovuti agli effetti di processi metabolici operati dagli organismi presenti. La trasformazione chimica del substrato può essere dovuta all'emissione di intermedi metabolici o di sostanze con funzione inibitoria o di scarto, o a processi di assimilazione, con l'eventuale produzione di enzimi extracellulari, quando gli organismi utilizzano il substrato a fini nutrizionali (ASCASO AT AL., 2002).

I batteri, le alghe e i Funghi hanno un elevato rapporto superficie-volume e ciò permette una rapida diffusione dei prodotti metabolici tra le cellule e l'ambiente circostante.

I principali processi di biodeterioramento chimico sono:

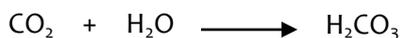
1. produzione di acidi inorganici ed organici;
2. produzione di CO₂;
3. chelazione di elementi;
4. produzione di alcali;
5. metabolizzazione selettiva e accumulo di elementi;
6. scambio cationico;
7. produzione di enzimi;
8. produzione di pigmenti.

Esaminiamo ora i diversi processi singolarmente.

5.2.1. Acidolisi

Per acidolisi si intende la capacità litica degli acidi secreti dagli organismi di reagire direttamente con le molecole del substrato dando origine alla formazione di prodotti di reazione che sono principalmente sali solubili. L'emissione di acidi inorganici forti determina fenomeni corrosivi dovuti all'interazione di tali sostanze con il substrato e porta alla formazione di sali, più o meno solubili, e di diversi prodotti di reazione. Attraverso la fermentazione molti microrganismi producono una serie di sostanze che possono agire da solventi organici causando rigonfiamenti e dissoluzioni parziali o totali.

Non vanno trascurati i fenomeni respiratori che causano l'emissione di anidride carbonica, particolarmente dannosa in ambienti umidi dato che si trasforma in acido carbonico:



5.2.2. Complessolisi

I processi di lisi per formazione di complessi o composti di chelazione sono piuttosto comuni e avvengono grazie alla particolare configurazione stereochimica di alcune molecole prodotte dagli organismi che permette loro di legare un atomo di idrogeno o di un metallo a due atomi della stessa molecola. Nei complessi di chelazione lo ione metallico si coordina con una base organica polifunzionale per formare un complesso stabile ad anello che viene chiamato chelato.

Molti composti organici secreti da organismi e microrganismi possono complessare o chelare ioni metallici appartenenti al substrato. Tra gli agenti complessanti possiamo annoverare acidi organici semplici, quali l'acido ossalico, citrico, tartarico, fumarico e maleico; vi sono inoltre fenoli e molte sostanze dette "licheniche".

L'acido ossalico, un forte agente complessante, è prodotto intermedio del metabolismo cellulare di tutti gli organismi. Confrontato con altri acidi organici, l'acido ossalico ha una elevata capacità degradativa nei confronti dei minerali a causa delle sue proprietà complessanti ed acide infatti forma complessi stabili con calcio, magnesio, ferro, rame, ecc.. La presenza di ossalato di calcio è stata frequentemente riscontrata su opere d'arte di varia natura e può trovarsi nella forma monoidrato, whewellite $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, o nella forma biidrato, weddelite $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; nel caso di materiali lapidei si osserva la presenza di patine color bruno (MATTEINI E MOLES, 1986).

È stato dimostrato che la produzione di acido ossalico è strettamente correlata al contenuto percentuale di calcio nel substrato. L'organismo tende a mantenere il proprio bilancio ionico e

l'eccesso di calcio è rimosso attraverso la formazione di ossalato di calcio, sostanza stabile e non tossica. Tale processo di formazione è dunque una biomineralizzazione, allo scopo nutrizionale, del substrato ricco di calcio da parte di organismi (PINNA, 1993). La produzione di acido ossalico nei Funghi è influenzata anche dal pH, essendo massima nell'intervallo 3-5, oltre che all'intensità luminosa (MODENESI ET AL., 1998).

Molti studi (HAVIR E ANAGNOSTAKIS, 1983; MARCIANO ET AL., 1983; PUNJA ET AL., 1985; SMITH ET AL., 1986) hanno dimostrato che l'acido ossalico:

- ☞ aumenta la permeabilità della membrana;
- ☞ diminuisce il pH a valori favorevoli per la crescita dei Funghi;
- ☞ forma legami di chelazione con il calcio della parete cellulare vegetale.

5.2.3. Reazioni alcaline

La produzione di sostanze alcaline da parte di microrganismi non è molto frequente e si presenta principalmente come produzione di sostanze ammoniacali.

5.2.4. Metabolizzazione selettiva e accumulo di elementi

La struttura biogenetica costituita dai biofilm gioca un ruolo importante nei processi di biomobilizzazione del calcio da parte dei microrganismi provocando la formazione di micro cavità nel substrato. Ioni calcio possono essere facilmente sottratti al substrato e precipitano sui ricoprimenti polisaccaridici dei ciano batteri in forma di carbonato di calcio (ALBERTANO, 2002) per cui le specie calcificanti possono essere considerate le più deterioranti a causa della loro capacità di mobilitazione di ioni.

5.2.5. Scambio cationico

I microrganismi e le piante possono assorbire ioni metallici a fini nutrizionali. La trasformazione della mica in vermiculite da parte dei Funghi avviene mediante processi in cui ioni K^+ vengono scambiati con ioni Na^+ (WEED ET AL., 1986).

Gli esopolimeri contenuti nei biofilm costituiscono un medium anionico che, oltre a mantenere idrata la matrice fibrosa, hanno altre proprietà di scambio cationico per intrappolare aerosol, polveri, nutrienti, minerali e composti organici complessi (ALBERTANO, 2002).

5.2.6. Degradazione enzimatica

Gli enzimi sono proteine, generalmente globulari, che catalizzano reazioni chimiche, senza entrare a far parte dei prodotti della reazione stessa. Si legano contemporaneamente a uno o più reagenti

della reazione che catalizzano abbassando la quantità di energia di attivazione necessaria e quindi diminuendo drasticamente il tempo di reazione. Come tutti i catalizzatori, gli enzimi a fine reazione rimangono inalterati, per cui possono essere utilizzati più volte e sono sufficienti in quantità molto piccole. Gli enzimi instaurano legami con i reagenti di tipo non covalente, le forze di legame sono per lo più deboli ed è quindi richiesta una complanarità tridimensionale tra la configurazione del substrato e quella dell'enzima (sito attivo) affinché si leghino tra loro. Sono quindi catalizzatori dotati di alta specificità. Molti enzimi richiedono la presenza di cofattori non proteici, come alcuni ioni metallici o piccole molecole organiche chiamate coenzimi. La loro attività è fortemente influenzata dal pH e dalla temperatura: ogni enzima ha un optimum d'azione a determinati valori di pH e di temperatura allontanandosi dai quali si verifica una diminuzione di efficienza. Distinguiamo tra enzimi intracellulari, che catalizzano reazioni all'interno della cellula, ed enzimi extracellulari, che catalizzano reazioni al di fuori delle pareti cellulari. I prefissi endo- ed eso- distinguono invece enzimi in grado di degradare sostanze organiche agendo, rispettivamente, in un qualsiasi punto della catena o esclusivamente alle estremità.

I Funghi producono una vasta gamma di enzimi che giocano un ruolo molto importante nella degradazione dei materiali organici che vanno quindi incontro ad un degrado molto severo che ne può compromettere irreversibilmente la conservazione (GALLO, 1992; FLORIAN, 1997; CREMONESI, 1999).

5.2.7. Produzione di pigmenti

I pigmenti prodotti dalle cellule appartengono a diverse classi chimiche e possono assumere diversa colorazione. Possono essere localizzati nel citoplasma, nella parete, nella capsula o emessi sul substrato in crescita. Sono classificati in endopigmenti, legati ad alcune strutture cellulari (conferiscono colore agli organismi), ed esopigmenti, che vengono secreti nell'ambiente circostante. Il colore indotto nel substrato può essere quindi dovuto alla presenza di strutture cellulari colorate o alla liberazione di pigmento nel substrato. Il colore che si manifesta può non essere legato alla natura chimica del pigmento, infatti, pigmenti chimicamente diversi possono mostrare lo stesso colore o, ancora, il colore osservato può derivare dalla miscela di più pigmenti.

I Funghi, ma anche alcuni batteri, sono in grado di elaborare molti tipi di pigmenti tra i quali, i più comuni sono:

- ∞ flavonoidi (colorati in rosso, blu e violetto);
- ∞ chinoni (colorazione variabile in base al pH);
- ∞ melanine (colore bruno-nero).

La quantità di pigmento prodotta è conseguenza di numerosi fattori: disponibilità di nutrienti, presenza di metalli nel substrato, pH e capacità tampone, temperatura e luce (URZI ET AL., 1994; SZCZEPANOWSKA E LOWETT, 1992).

Le melanine sono pigmenti di natura fenolica, colorati dal marrone al nero, ad elevato peso molecolare. Sono metaboliti secondari di numerosi Funghi, attinomiceti, alcuni batteri e piante; non sono necessari per la crescita del microrganismo ma aumentano le capacità di sopravvivenza e di competitività in quanto li proteggono da raggi UV, dal disseccamento, dal cambiamento di temperatura e dagli enzimi endofitici (FLORIAN, 1997). Le melanine sono generalmente insolubili in acqua, in soluzione acide e nei comuni solventi organici e questo rende problematica la loro rimozione (tuttavia possono essere sbiancati con acqua ossigenata).

Nei materiali organici il danno maggiore è dovuto all'emissione di esopigmenti che possono essere idrosolubili e diffondere velocemente nel mezzo o precipitare vicino alle cellule che li hanno prodotti come particelle amorfe o cristalline.

L'alterazione indotta dalla formazione di pigmenti è più o meno grave a seconda del legame che tali sostanze stabiliscono con il substrato ma quando si tratta di beni artistici, anche la sola presenza di macchie colorate risulta sgradita e compromette la corretta lettura dell'opera.

5.3. FENOMENOLOGIA DEL BIODETERIORAMENTO

Per fenomenologia delle alterazioni biologiche si intendono tutte le trasformazioni morfologiche che si riscontrano in seguito al biodeterioramento. La fenomenologia delle alterazioni varia a seconda delle specie presenti, delle loro condizioni fisiologiche, della natura del substrato, del clima e del periodo stagionale.

Fattore che può rendere difficile il riconoscimento di un attacco biologico è lo specifico habitat dell'organismo: quando quest'ultimo si sviluppa sotto la superficie il riconoscimento dell'attacco è possibile solo nelle fasi finali del degrado. Quando i microrganismi traggono un vantaggio nutrizionale dall'attacco dei materiali la loro presenza è riconoscibile in quanto le colonie sono visibili ad occhio nudo. L'aspetto delle colonizzazioni biologiche varia anche in funzione delle condizioni fisiologiche degli organismi presenti, che sono strettamente correlate sia a fattori interni e tipici della specie (per esempio l'età della popolazione o fase vitale) sia a fattori esterni, come la disponibilità di nutrimenti ed il micro e macro clima.

La morfologia delle alterazioni biologiche è quindi definita nei termini di *tipica* o *atipica*, che stanno ad indicare, rispettivamente, alterazioni il cui aspetto può essere facilmente ricondotto a cause biotiche o che invece risulta di difficile interpretazione (GIACOBINI, 1974; CANEVA, 1994).

Tale distinzione risulta spesso fondamentale in quanto, ad esempio, danni conseguenti all'instaurarsi di una comunità microbiotica possono essere confusi con danni di natura puramente chimico-fisica: è il caso dell'ossidazione dei pigmenti nelle pitture murali.

Possiamo riassumere la fenomenologia delle alterazioni in relazione al biodeteriogeno (batteri, Funghi o alghe) responsabile del degrado, attraverso la tabella 5.1..

Tabella 5.1. Fenomenologia dell'alterazione in relazione al biodeteriogeno.

Fenomenologia dell'alterazione	
Batteri	Croste e patine nere, esfoliazioni, polverizzazioni, patine mucillaginose, cambiamenti di colore, macchie
Funghi	Macchie, esfoliazioni, pitting
Alghe e ciano batteri	Patine e pellicole di vario colore e di varia consistenza.

5.4. ECOLOGIA DEL BIODETERIORAMENTO

Se l'ecologia è la scienza che studia le relazioni tra gli organismi e l'ambiente, l'ecologia del biodeterioramento si occupa delle relazioni tra gli organismi che possono attaccare i materiali e i fattori ambientali che ne condizionano lo sviluppo. L'unità base di uno studio ecologico è l'ecosistema che può essere definito come biogeocenosi, cioè come comunità di organismi che interagiscono fra di loro e con l'ambiente fisico ed edafico (= ambiente geografico).

In ogni ecosistema si realizzano in forma ciclica processi di trasformazione della materia ad opera di agenti chimico-fisici e biologici che prevedono l'instaurarsi di comunità complesse tra di loro interagenti in senso nutrizionale e che vengono a costituire catene trofiche.

Le popolazioni presenti all'interno della comunità possono presentare due tipi di modello di accrescimento, definiti crescita esponenziale e crescita logistica. Nel primo caso si ha un aumento inizialmente lento del numero di individui seguito da un'esplosione rapida di tipo logaritmico; nel secondo caso, dopo una prima fase di crescita lenta, si ha una fase di crescita rapida fin a quando non viene raggiunto un certo valore di equilibrio (noto come capacità biologica specifica) intorno al quale, dopo una serie di oscillazioni, le dimensioni della popolazione si stabilizza.

Si definiscono *fattori ecologici* quei fattori chimici, fisici e biologici dell'ambiente, inteso come spazio idoneo a sostenere processi vitali, che possono influire sulla vita di un organismo. Per chiarire queste relazioni dobbiamo ricorrere alle due leggi fondamentali dell'ecologia e cioè:

Legge di Liebig o del minimo: in condizioni di equilibrio stazionario le sostanze essenziali diventano limitanti se la loro quantità è prossima al minimo.

Ovvero la crescita di un organismo dipende dal fattore presente in quantità minimale rispetto alle sue esigenze e non dalla sostanza richiesta in quantità maggiore. Nel caso di attacco biologico ai materiali, spesso l'acqua risulta il maggiore fattore limitante per la crescita e ciò trova giustificazione anche in termini quantitativi, essendo il maggior componente delle strutture biologiche. Di conseguenza per prevenire o limitare l'attacco biologico a un materiale è teoricamente sufficiente individuare il fattore limitante più facilmente modificabile, portandone i valori al di sotto del limite necessario per la crescita.

Legge di Shelford, o della tolleranza: gli organismi non hanno solo un minimo ma hanno anche un massimo ecologico per cui si definisce un intervallo che individua un limite di tolleranza. All'interno di questo range si trova il valore ottimale (*optimum*) per la specie.

Per la legge della tolleranza, dunque, ogni fattore ecologico può essere descritto come limitante nella misura in cui i suoi valori, prossimi ai minimi o ai massimi di tolleranza, condizionano o inibiscono la presenza di una specie biologica. I valori minimi e massimi di tolleranza sono definiti anche *valori di soglia* e la conoscenza degli stessi, diversi per ogni organismo, risulta fondamentale nella prevenzione al degrado biologico.

Le specie ad ampia valenza ecologica, cioè con range di tolleranza molto ampi, sono dette *euriemie*, mentre quelle con intervalli ristretti sono dette *stenoemie*. È importante ricordare che organismi con range ecologici ristretti possono essere considerati come bioindicatori (organismi che con la loro presenza o meno sono in grado di indicare i valori di un determinato parametro ambientale).

Nel comprendere la distribuzione di una specie è infine importante identificare, distinguere e monitorare i seguenti parametri:

- ∞ *nicchia ecologica*: esprime uno spazio ecologico ideale cioè un ipervolume individuato dall'insieme dei fattori necessari a determinare la crescita di un organismo e la funzione che l'organismo esercita nello stesso;
- ∞ *habitat*: esprime una tipologia di collocazione ambientale dove un organismo trova le condizioni ottimali per potersi sviluppare (ambiente lacustre, marino, tropicale,...) pur non individuando una specifica area geografica;
- ∞ *corologia*, esprime la distribuzione geografica di una specie che è il risultato sia delle sue esigenze ecologiche sia delle vicissitudini che una determinata area geografica ha attraversato nel tempo.

5.5. ASPETTI FUNZIONALI E DINAMICI DELLE COMUNITÀ FUNGINE

La struttura di una comunità è determinata da diversi fattori come l'ambiente fisico che, con le sue caratteristiche, seleziona direttamente le specie costituenti, le dimensioni della comunità, la loro longevità e la forma di accrescimento. In un contesto ambientale non omogeneo le comunità si sviluppano contemporaneamente, ma con precisa separazione spaziale, in modo da dar vita a quelle che sono note come seriazioni ecologiche, cioè insiemi di comunità che si succedono nello spazio in funzione di un fattore ecologico limitante.

Nei materiali organici si innesca una rapida successione delle comunità microbiche, caratterizzata da organismi che operano in sequenza dal punto di vista metabolico (se il materiale attaccato è chimicamente complesso la prima popolazione che lo attacca è anche quella che lo distrugge). I fenomeni dinamici possono procedere secondo una direzionalità o presentare una variazione più o meno ciclica (tipicamente stagionale che si ricollega ad andamenti climatici e alla disponibilità di nutrienti), che comunque non riporta mai le popolazioni allo stato iniziale (BARCELLONA ET AL., 1973).

Una successione ecologica non procede indefinitamente nel tempo ma, dopo che a comunità iniziali (o pioniere) si sono succedute comunità sempre più mature e strutturate, si raggiunge un equilibrio dinamico finale, caratterizzato da biocenosi che meglio rispondono al clima e alle condizioni del substrato (CANEVA ET AL., 1989).

5.6. CARATTERISTICHE STRUTTURALI, FUNZIONALI ED ECOLOGICHE DEI FUNGHI

I Funghi, o **Mycota**, sono caratterizzati dalla presenza di una parete cellulare rigida costituita principalmente da chitina; attualmente, le specie conosciute sono circa 80 000 ma se ne stima l'esistenza di quasi un milione e mezzo (KIRK ET AL., 2001).

I Funghi vengono divisi in quattro Phyla: *Chitridiomycota*, *Zygomycota*, *Ascomycota* e *Basidiomycota*, tutti presentanti un ciclo sessuale (*funghi perfetti*), più il gruppo dei *Deuteromycota*, detti funghi mitosporici o *funghi imperfetti*, poiché la modalità di riproduzione asessuale è l'unica riconosciuta; attualmente questi funghi vengono indicati come anamorfi (HAWKSWORTH ET AL., 1995; KIRK ET AL., 2001).

I Funghi rivestono un ruolo fondamentale nel biodeterioramento dei beni culturali infatti si può dire che non esista materiale che non possa essere danneggiato dagli stessi. Essi esercitano un'azione diretta sui materiali organici che vengono utilizzati a scopo trofico e un'azione indiretta su quelli inorganici che, sebbene non metabolizzati direttamente, possono comunque presentare frazioni organiche supportanti la crescita.

I Funghi presentano, inoltre, capacità adattative a diverse condizioni ambientali e quindi molti degli ambienti di conservazione rientrano in habitat ideali per il loro sviluppo.

I Funghi hanno diverse strutture ed organizzazioni vegetative e vanno dagli unicellulari (come i lieviti, Funghi a cellula singola, sferica o ovoidi) ai filamentosi, con strutture anche molto complesse. La maggior parte di essi sono costituiti da strutture filamentose ramificate, chiamate *ife*, derivanti dalla gemmazione della *spora* fungina. Le ife hanno forma simile ad un sottile tubo il cui diametro varia da 2 a 12 microm. Il loro insieme forma il *micelio* che dà luogo alla colonia che rappresenta il *tallo*.

Alcuni Funghi alternano la fase lievitifforme a quella ifale. Le ife danno anche origine ai corpi fruttiferi, o carpofori (RAMBELLI E PASQUALETTI, 1996; DEACON, 1997; GOW ET AL, 1999).

Le ife risultano divise da setti trasversali (ife settate) ad eccezione del caso degli *Zygomycota* che hanno ife prive di setti. Nelle ife settate la continuità citoplasmatica e la migrazione di organelli tra compartimenti adiacenti del micelio è garantita dalla presenza di una o più perforazioni a livello del setto (pori del setto).

Il micelio vegetativo può produrre anche strutture che garantiscono la sopravvivenza e la dispersione della specie come:

1. *sclerozi*, strutture costituite da aggregazioni di ife, di morfologia variabile e ricche di nutrienti che rimangono dormienti o quiescenti in condizioni ambientali avverse e che germinano quando queste migliorano (RAYNER ET AL., 1995; DEACON, 1997);
2. *rizomorfe*, strutture con morfologia simile a quella delle radici, sono cordoni micellari in cui gli apici ifali individuali crescono paralleli. Le loro funzioni principali sono quelle di costituire organi di aggressiva colonizzazione infatti penetrano nel substrato a scopi nutrizionali e di riserva. La loro presenza è stata riscontrata molte volte in superfici intonacate conservate in ambienti umidi (RAYNER ET AL., 1995; DEACON, 1997).

Nei Funghi con micelio pigmentato nella parete cellulare sono presenti le melanine che conferiscono resistenza a numerosi agenti chimici e fisici quali sostanze riducenti, raggi UV e gamma e agli attacchi enzimatici. Questo si spiega analizzando la natura chimica della melanina, una combinazione di chinoni e idrochinoni che limitano il danno causato dalla formazione di radicali liberi. La loro presenza nella parete sembra avere anche ruolo fondamentale nel biodeterioramento di materiali lapidei in quanto favorisce la penetrazione del fungo nel substrato.

La maggior parte delle specie fungine è saprofita e capace di utilizzare un gran numero di substrati organici sia per la produzione di energia che per i processi di biosintesi. Sono capaci di

utilizzare un ampio range di fonti di carbonio ed inoltre, possono utilizzare per la crescita fonti di azoto inorganico o composti contenenti azoto organico.

Molti Funghi presentano un'elevata attività metabolica e sono in grado di svilupparsi anche su substrati poveri di nutrienti. L'attività degradativa dei micro Funghi si esplica attraverso la produzione di enzimi extracellulari ed intracellulari, specifici per ciascuna sostanza da degradare. Lo sviluppo del micelio può determinare danni di tipo fisico-meccanico legati alla penetrazione delle ife nel substrato e quindi alla pressione esercitata.

I Funghi si riproducono e sono dispersi per mezzo delle spore, che vengono prodotte mediante riproduzione asessuale o sessuale da strutture specializzate. Le due modalità di riproduzione si possono presentare in momenti distinti del ciclo vitale (CARLILE ET AL., 2001). Quando le due forme riproduttive hanno morfologia differente si parla di pleomorfismo (la generazione sessuale e quella asessuale si possono manifestare come forme di propagazione indipendenti) (ELLIOT, 1994).

Le spore fungine hanno due funzioni principali: la dispersione e la continuità della specie. Esse hanno strutture e morfologia estremamente variabile, possono infatti essere unicellulari o pluricellulari, lisce o molto ornamentate, immobili o mobili per mezzo di flagelli. Le spore, indipendentemente dal tipo di riproduzione che le ha generate, possiedono caratteristiche comuni, quali: parete cellulare ispessita e talvolta pigmentata, ritmo metabolico rallentato, contenuto ridotto di acqua ed elevato di materiali di riserva. Il ciclo vitale delle spore può essere suddiviso in una serie di eventi che non devono avvenire tutti necessariamente durante il ciclo della stessa. Dopo la formazione e la maturazione, la maggior parte delle spore entra nella fase di quiescenza, detto dormienza, a cui segue, in alcuni casi e solo dopo una fase di attivazione, la *gemmazione* (GRIFFIN, 1996). Rispetto alla gemmazione si distinguono spore in grado di gemmare appena poste in condizioni ambientali favorevoli e spore che non germinano immediatamente ma che richiedono un periodo di maturazione o uno stimolo specifico di attivazione. Fungono da attivatori shock termici e alcune sostanze chimiche a determinate concentrazioni tra le quali detersivi, acidi organici ed alcoli (COTTER, 1981). La gemmazione della spora consiste in una serie irreversibile di eventi rappresentati essenzialmente dalla reidratazione e dal rigonfiamento della cellula, dalla ripresa dell'attività metabolica, inizialmente a carico dei materiali di riserva, dalla neoformazione di materiale parietale e dalla emergenza del tubo germinativo che darà luogo all'ifa. Le condizioni ambientali per la gemmazione variano da specie a specie e molti Funghi hanno optimum differenti per le fasi di gemmazione e crescita (fondamentale è comunque la disponibilità di acqua).

I parametri ambientali giocano un ruolo fondamentale nello sviluppo, persistenza e gemmazione delle specie fungine. Per quel che riguarda il pH, la maggior parte dei Funghi è acidofila, con valori ottimali per la crescita compresi tra il 4 e il 6, tuttavia alcune specie possono crescere in un più ampio range che va dal 2 al 9. Un pH ottimale è importante per tutte le attività enzimatiche (DEACON, 1997).

Quasi tutti i Funghi sono aerobi stretti nel senso che richiedono ossigeno in almeno una fase del ciclo vitale. Molti Funghi imperfetti, come *l'Aspergillus spp.*, vengono considerati come aerobi facoltativi in quanto possono crescere in assenza di ossigeno grazie alla fermentazione degli zuccheri.

Riguardo la temperatura ottimale di crescita, la maggior parte dei Funghi è mesofita ovvero lo sviluppo ottimale si registra per valori di temperatura compresi tra i 22 e i 28 °C. tuttavia molte specie crescono a temperature molto più basse o alte (il *Cladosporium spp.* è stato infatti ritrovato spesso in affreschi conservati in cripte ipogee dove la temperatura si mantiene attorno ai 10 °C comunque il suo range di tolleranza è molto ampio e va da 0 a 40 °C) (DEACON, 1997).

Il fattore luce ha generalmente poca rilevanza sulla crescita fungina anche se l'esposizione alla luce favorisce la formazione e la gemmazione delle spore. Tuttavia una prolungata esposizione alla radiazione solare, per effetto della componente UV e dell'azione ossidante, può avere un effetto germicida (Funghi con parete metanizzata risultano meno suscettibili rispetto alle specie ialine).

5.7. IL BIODETERIORAMENTO IN RELAZIONE ALLA TIPOLOGIA DI SUBSTRATO

Il biodeterioramento delle pellicole pittoriche, tematica approfondita in questo lavoro di tesi, è funzione sia del tipo di pigmento che di legante impiegato per il loro ottenimento: molti studi indicano, tuttavia, che in linea di massima, pigmenti a base di ossidi e Sali di metalli pesanti come zinco, rame e piombo possono inibire l'attacco biologico mentre altri, come le terre, sembrano non condizionare o addirittura favorire l'attacco se ricchi di micronutrienti (IONITA, 1971). In pitture murali eseguite con legante acrilico si assiste spesso ad un notevole e precoce sviluppo di funghi neri meristemati (PINNA E SALVADORI, 1999).

Nell'utilizzare polimeri di sintesi come leganti per la pittura si è erroneamente ritenuto che il problema dei rischi di biodeterioramento potesse essere trascurato ma, tali materiali, risultano essere potenziali substrati nutrizionali per microrganismi eterotrofi che possono utilizzarli come fonte di carbonio o degradarli solo parzialmente, in particolare producendo enzimi in grado di idrolizzare i legami tra le diverse molecole di monomero (EL-SAIED ET AL., 1996). La biodegradabilità di un polimero dipende dal suo peso molecolare e dalla cristallinità e,

generalmente maggiore è il grado di polimerizzazione e di cristallizzazione, minore è la sua bioricettività; si noti che spesso è la presenza di additivi e plastificanti che favorisce la colonizzazione microbica. Il biodeterioramento di polimeri sintetici dipende dunque da:

1. natura chimica del prodotto e dei suoi coformulati (additivi, catalizzatori, stabilizzanti,...);
2. grado di polimerizzazione e cristallinità;
3. affinità per l'acqua;
4. caratteristiche chimico-fisiche del supporto sul quale sono applicati;
5. condizioni ambientali (temperatura e umidità relativa);
6. tempo di permanenza in condizione umide;
7. livello di contaminazione ambientale da parte di sostanze organiche (polvere, inquinanti ...) e biologiche (spore e propaguli vegetativi);
8. tempo di esposizione ai contaminanti.

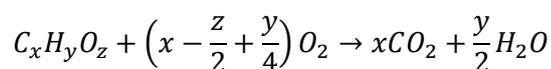
I substrati vengono utilizzati non solo come fonte di energia, ma anche come supporto per la crescita e la riproduzione. Nella maggior parte dei casi si sono comunque osservati tempi di biodegradazione molto maggiori per i polimeri di sintesi piuttosto che per polimeri naturali, quali la cellulosa, e questo fenomeno sembrerebbe legato ad una proprietà fondamentale dei polimeri, infatti, tanto maggiore è il peso molecolare, tanto più lento sarà il processo di biodeterioramento (non è una regola sempre verificata).

Anche la levigatezza dello strato che essi vanno a rivestire o a costituire influenza la possibilità di attacco biologico in quanto su superfici ruvide o con microfratture si depositano con maggiore facilità particolato atmosferico, spore e altre sostanze di varia natura che possono rappresentare la prima fonte nutrizionale per i microrganismi che attecchiscono alla superficie. Le pitture ottenute con resine acriliche possono quindi:

- ☞ supportare la crescita microbica in quanto costituiscono fonte nutrizionale;
- ☞ indurre colonizzazione microbica in quanto lo strato non asciugando completamente in tempi brevi, favorisce la cattura di particolato e quindi la contaminazione del manufatto (FLORIAN, 1993);
- ☞ prevenire e ridurre fenomeni di biodeterioramento: gli strati pittorici riducendo la porosità dello strato su cui sono applicati, incrementano l'idrorepellenza e dunque abbassano la probabilità di biodeterioramento.

Tra i microrganismi che attaccano i materiali polimerici di sintesi utilizzati per il restauro troviamo soprattutto i funghi che grazie alla loro capacità di adattamento metabolico, possono colonizzare e utilizzare come substrato nutrizionale anche polimeri di sintesi attraverso la produzione di

enzimi adattativi che necessitano di tempi lunghi e piccole frazioni organiche facilmente metabolizzabili per attivare il metabolismo e accumulare l'energia necessaria al processo. Il biodeterioramento del polimero, infatti, prevede con meccanismi diversi a seconda del microrganismo che opera degrado, la rottura dei legami che tengono unite le diverse molecole di monomero, ottenendo così sostanze a basso peso molecolare, a partire da macromolecole complesse ad elevato peso molecolare non utilizzabili come fonte nutrizionale (CHANG-SIK HA, WON JEI CHO, 2001). I monomeri possono quindi venire completamente degradati in uno o più stadi ma comunque, alla fine, si ha molto spesso la loro trasformazione in composti inorganici quali anidride carbonica, acqua e ammoniaca (A.L. ANDRAY, 1995). Il processo di biodegradazione di un polimero e di qualunque materiale organico, può essere descritto dalla semplice equazione



Si noti che è necessaria la presenza di ossigeno a fin che la reazione avvenga per cui è un processo di degradazione aerobico. La reazione tuttavia può avvenire anche in ambiente anossigenico, ma è da tener presente che la degradazione anaerobica comporta la produzione di composti quali il metano.

In considerazione agli ambienti in cui i manufatti vengono normalmente conservati (musei, ville e palazzi, case private e luoghi di esposizione) i fenomeni di biodeterioramento più ricorrenti sono quelli legati ad attacco di micro funghi, infatti i valori di umidità generalmente non sono sufficienti a consentire la colonizzazione da parte di batteri (CANEVA, 2007). La localizzazione dell'attacco fungino varia soprattutto in relazione alla collocazione dell'opera, al materiale di supporto e alla tecnica pittorica. Situazioni microclimatiche favorevoli vengono ad instaurarsi, nel caso di pitture murali, non solo a livello superficiale ma anche tra pellicola pittorica e supporto, dove l'insinuarsi di ife fungine può comportare dapprima il sollevamento e quindi la fatturazione e il distacco della pellicola pittorica. Si provocano in questi attacchi danni molto gravi in quanto non è possibile individuare l'estensione del danno fino a quando, in seguito a forte pressioni di crescita delle ife, non abbiamo la caduta di porzioni, a volte anche molto importanti, di pellicola pittorica. I più frequenti biodeteriogeni dei polimeri sono i Funghi diffusi nell'ambiente di conservazione del manufatto e veicolati dall'aria; tra questi ricordiamo i generi *Penicillium*, *Aspergillus*, *Alternaria*, *Cladosporium*, *Acremonium*, *Trichoderma* (LUGAUSKAS ET AL., 2003). Tali organismi sono potenti biodeteriogeni in quanto, in seguito all'attacco iniziale, che si esplica attraverso la polverizzazione e la micro fratturazione del substrato polimerico, sono in grado di metabolizzare alcune componenti che lo costituiscono favorendo inoltre l'attacco per altri tipi di biodeteriogeni, il più delle volte Funghi allergenici, che risultano particolarmente dannosi soprattutto per l'uomo quando il manufatto è conservato in ambiente antropico. Si noti che le fonti nutrizionali sono

ricavate non solo dal substrato ma anche da residui organici presenti nel particolato e che si depositano sulla superficie del manufatto. I danni riscontrati più frequentemente sulle pellicole pittoriche sono sbiancamenti o formazione di macchie di diverse colorazione e conformazione in relazione alla specie fungina presente. La formazione di tali macchie è spesso dovuta alla produzione di esopigmenti o all'emissione sulla pellicola pittorica di metaboliti acidi (acido ossalico, acetico, fumarico, citrico e malico) che possono reagire con i pigmenti dello strato pittorico modificandoli chimicamente, trasformandoli in sali, e quindi modificando le loro proprietà ottiche (BEROVIC, 2003).

Lo sviluppo dei funghi assume morfologie diverse con il protrarsi dell'attacco e con il mutare dello stadio vitale del ceppo; di conseguenza miceli inizialmente bianchi e fioccosi possono assumere aspetto polveroso e grigiastro. Spesso si assiste ad una sporificazione della specie colonizzatrice (NUGARI, 2007).

Si possono attuare differenti approcci per verificare la presenza di biodeteriogeni e l'avanzare del biodegrado:

- ∞ verificare la produzione di acidi organici (acetico, ossalico, malico...) e la loro variazione quantitativa nel tempo;
- ∞ monitorare la crescita della biomassa;
- ∞ monitorare il peso molecolare del polimero; si possono contemporaneamente osservare le variazioni di proprietà chimico-fisiche e meccaniche quali idrorepellenza, resistenza ad abrasione, ecc;
- ∞ verificare la percentuale di conversione del carbonio costituente il polimero in anidride carbonica (nel caso di processo anaerobico si misurerà lo sviluppo di metano o altri gas).

Non è strettamente necessario che i microrganismi attacchino direttamente il film polimerico per degradarlo, infatti questi lo possono utilizzare anche solo come superficie di crescita: distinguiamo quindi i casi in cui la crescita del microrganismo è interna allo strato pittorico ottenuto con legante polimerico da casi in cui si ha sviluppo superficiale (G. PRITCHARD, 2007). L'attacco si esplica il più delle volte attraverso la formazione di un Biofilm, che è in grado di modificare le caratteristiche chimico-fisiche del substrato su cui si forma (L. H. G. MORTON & S.B. SURMAN, 2005). Il biodeterioramento è possibile grazie alla scomposizione delle macromolecole polimeriche in unità più piccole, grazie all'idrolisi dei legami esterei. Il monitoraggio del peso molecolare e la variazione delle proprietà chimico e fisiche di un polimero è, ad oggi, il metodo più diffuso e certo per verificare se è in corso o è avvenuto degrado biologico del polimero. È stato accertato che la degradazione di esteri polimerici è dovuta ad enzimi esterasi (WILLIAMS & DALE, 1983).

Riassumendo, la fenomenologia del biodeterioramento nei materiali polimerici si distingue in:

- ∞ sbiancamenti;
- ∞ macchie con colorazione dal bianco al rosa;
- ∞ macchie nere (pitting);
- ∞ microfratture della pellicola pittorica che possono evolvere in distacchi e quindi perdita della superficie decorata;
- ∞ aumento della porosità dello strato pittorico;
- ∞ opacizzazione diffusa della pellicola pittorica.

In genere la colonizzazione dei polimeri aumenta con l'aumentare del tempo di esposizione poiché questi subiscono degrado chimico-fisico che ne altera le caratteristiche prestazionali (per esempio l'idrorepellenza o la biorecettività) in genere diminuendole.

ADDITIVI NELLE FORMULAZIONI PITTORICHE

Le proprietà di un polimero possono essere modificate mediante l'aggiunta di additivi che influenzano le proprietà e le prestazioni della vernice finale, la sua applicazione e longevità. Tali sostanze, infatti, risultano molto comuni e diffuse nelle formulazioni pittoriche e, in base alla classe di appartenenza, svolgono specifiche funzioni. Gli additivi possono essere aggiunti in due fasi distinte di produzione:

1. durante la fabbricazione del polimero in emulsione;
2. durante la formulazione della vernice stessa.

Con l'eccezione di alcuni additivi volatili, tali sostanze permangono nello strato di vernice asciutta e quindi la ricerca delle loro interazioni con il legante è necessaria al fine di una completa comprensione dei meccanismi di degrado. Dal punto di vista strettamente fisico, gli additivi vengono distinti in quattro classi: liquidi, solidi, gas e gomme. Se si considera la loro funzione, la classificazione degli additivi principali distingue:

1. filler noti anche come extender o riempitivi;
2. plastificanti;
3. fluidificanti;
4. anti-aging;
5. ritardanti di fiamma;
6. agenti espandenti;
7. agenti di cross-linking;
8. pigmenti e coloranti;
9. agenti di reticolazione;
10. assorbitori della radiazione UV.

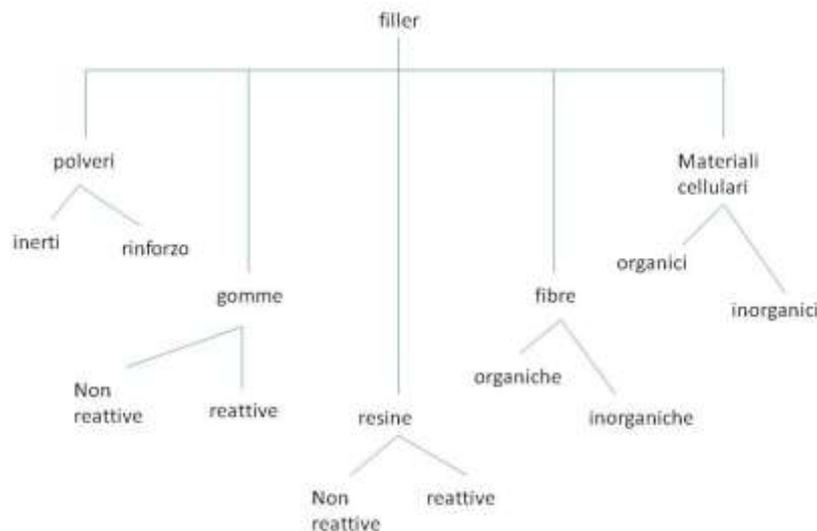
In generale, comunque, ad un additivo sono richieste delle proprietà fondamentali ovvero quella di essere efficienti, di essere stabili, di non separarsi o esudare dalla massa polimerica, non devono essere tossici ed, infine, devono essere reperibili a basso costo.

L'esudazione degli additivi si verifica quando questi risultano solubili nella massa polimerica nella quale vengono incorporati: è da sottolineare tuttavia che il fenomeno, che è regolato dalle leggi di diffusione e dipende dalla porosità del materiale, nonché dalla distribuzione delle molecole che diffondono, si registra solo se gli additivi si trovano nello stato liquido o in quello solido.

L'esudazione tuttavia si può verificare anche nel caso in cui l'additivo sia completamente solubile nella massa polimerica alla temperatura di lavorazione, ma diventi solo parzialmente solubile a temperatura ambiente. In entrambe i casi, comunque, si riscontra una maggiore concentrazione dell'adulterante alle interfacce piuttosto che nel bulk della massa. La migrazione dei plastificanti è spesso evidente in quanto comporta variazioni cromatiche percettibili.

6.1. I FILLER

Per filler si intendono tutti gli additivi allo stato solido che vengono aggiunti alla massa polimerica con lo scopo di modificarne le proprietà fisiche ed, in particolare, le proprietà meccaniche. Sono moltissimi i tipi di filler che vengono utilizzati per adulterare i polimeri tuttavia si possono distinguere come segue:



Come si evince dal grafico, le *polveri* usate come filler vengono distinte in inerti e di rinforzo: le prime hanno la sola funzione di ridurre i costi del materiale e sono tipicamente il carbonato di calcio, il caolino, il gesso e il solfato di bario; le polveri di rinforzo sono invece quei materiali che garantiscono alla massa polimerica finale prestazioni meccaniche migliori rispetto al polimero non adulterato. Il fatto che una polvere si comporti da rinforzo o meno dipende da tre fattori:

1. la quantità totale di area superficiale del il filler;
2. i legami, sia di natura chimica che fisica, che si instaurano tra le superfici del filler e quella del polimero;
3. la geometria (forma) e la porosità del filler.

Per tutti questi additivi vi sono importanti parametri da considerare quali la dimensione media e la curva di distribuzione delle dimensioni delle particelle, la forma e la porosità dell'additivo, la natura chimica e l'eventuale presenza di impurità quali ioni metallici. In via del tutto generale si osserva che minori sono le dimensioni delle particelle del filler, migliore è la resistenza meccanica del prodotto indurito. Anche la forma delle particelle ha un ruolo molto importante, infatti, polveri grossolane non garantiscono le stesse proprietà che invece polveri di forma tondeggianti impartiscono. È importante valutare la natura chimica del filler in quanto, ad esempio, se sulla superficie di questo sono presenti gruppi polari, ad esempio degli ossidrili, l'adulterante avrà affinità con l'acqua ma non con il polimero. E' per questo che, molto spesso, tali additivi vengono pretrattati prima di essere aggiunti alla massa polimerica: il carbonato di calcio, ad esempio, viene trattato con acido stearico. Quest'ultimo agisce come agente aggregante in quanto la sua struttura chimica garantisce la presenza di due parti attive, una verso il polimero e l'altra verso l'inerte, garantendo la miscibilità tra i due materiali. Le impurità nelle polveri possono risultare molto dannose: il piombo può reagire con i gruppi solfato eventualmente presenti nel polimero o nell'aria, dando origine a macchie di diversa colorazione, mentre impurità di rame, manganese e ferro potrebbero compromettere la stabilità alla foto-ossidazione del polimero.

6.2 I PLASTIFICANTI

I plastificanti vengono addizionati ai polimeri in modo da sopperire a due funzioni tra loro consequenziali: hanno lo scopo di abbassare il punto di fusione del polimero rendendolo quindi più flessibile. Tali additivi sono solventi non volatili per cui è richiesto loro di avere parametri di solubilità simili a quelli del polimero a cui vanno addizionati. Si è inoltre osservato che se a un dato polimero si aggiungono due diversi plastificanti con parametri di solubilità e peso molecolare simili, si ottiene un materiale finale con prestazioni decisamente migliori rispetto al polimero addizionato con solo uno dei due adulteranti. Quest'ultimo fenomeno sarebbe dovuto alla formazione di legami idrogeno tra plastificante e polimero tra polimero: l'adulterante quindi non avrebbe più solo il ruolo di tener distanti tra loro le catene polimeriche in crescita, ma si comporta anche da agente reticolante.

6.3 I LUBRIFICANTI

Vi sono molti tipi di lubrificanti che si distinguono tra loro in base alla funzione specifica che ricoprono:

- ∞ additivi che riducono l'attrito tra le diverse componenti dell'impasto disponendosi nelle superfici esterne di queste (sono anche definiti lubrificanti esterni);

∞ additivi, costituiti da molecole da basso peso molecolare, che fungono da promotori di flusso quando il polimero si trova nello stato fuso ma che, tuttavia, influenzano anche le caratteristiche della massa polimerica una volta indurita (sono noti anche come lubrificanti interni).

6.4. ANTI-AGING

Le proprietà della maggior parte dei polimeri tendono a peggiorare con il passare del tempo. Tale fenomeno è dovuto a modificazioni che avvengono a livello strutturale nelle catene polimeriche e che si possono far risalire a quattro casistiche:

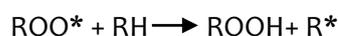
1. rottura delle catene polimeriche con conseguente perdita di resistenza meccanica e durezza;
2. reticolazione e quindi indurimento, perdita di brillantezza e variazione dei parametri di solubilità;
3. formazione di gruppi cromofori con conseguente viraggio cromatico della massa polimerica;
4. formazione di gruppi polari che compromettono le caratteristiche chimiche del polimero.

Tutte le variazioni a livello strutturale sono conseguenze di reazioni chimiche le più comuni delle quali sono l'ossidazione, l'attacco da parte dell'ozono atmosferico e la degradazione operata dalla componente UV della radiazione solare. È da notare, tuttavia, che l'ossidazione delle catene polimeriche può essere indotta anche da stress meccanici. Per tale motivo gli additivi anti-aging più comuni sono rappresentati da antiossidanti, antiozonanti e assorbitori di radiazione UV.

L'ossidazione delle catene polimeriche procede mediante processo radicalico: il radicale primario, che si forma in seguito all'esposizione del materiale alla radiazione UV o in seguito ad attacco operato nella catena da un radicale metallico (principalmente da rame e manganese), reagisce immediatamente con una molecola di ossigeno per formare un radicale perossido.



Il radicale perossido è dunque in grado di attaccare un'altra catena polimerica: la propagazione della reazione procede dunque in modo rapido.



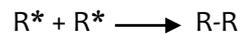
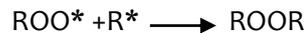
Mentre la specie radicalica R^* può reagire nuovamente con l'ossigeno per formare nuovamente un radicale perossido, l'idroperossido $ROOH$ può decomporsi come segue:



Il perossido tuttavia può anche reagire con una catena polimerica secondo la reazione:



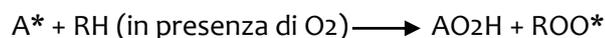
La terminazione avviene solo quando si combinano tra loro due specie radicaliche ovvero quando ha luogo una delle seguenti reazioni:

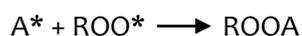


In seguito a reazioni di ossidazione le catene polimeriche risultano più corte e con peso molecolare minore rispetto al polimero non degradato. Un antiossidante ha dunque lo scopo di interrompere la sequenza di reazioni appena descritte. Si riconoscono tre tipi di antiossidanti diversi:

1. *antiossidanti preventivi*, sono sostanze che impediscono la formazione dei radicali primari ovvero di quelle specie dalle quali ha avvio tutto il processo di ossidazione;
2. *antiossidanti primari*: sono in grado di interrompere il ciclo di propagazione reagendo loro stessi con le specie radicaliche R^* e ROO^* ; sono dunque sostanze in grado di indurre nuove reazioni di terminazione;
3. *antiossidanti secondari*: inibiscono le reazioni di ossidazione del polimero reagendo con gli idroperossidi e decomponendoli, attraverso una reazione di ossido-riduzione, ad un alcol stabile. Sono spesso combinati con gli antiossidanti primari in modo da ottenere un effetto sinergico in quanto da soli non risultano sufficientemente efficaci contro l'ossidazione.

Un antiossidante, indicato generalmente come AH, induce le seguenti reazioni:





Gli antiossidanti più utilizzati per i polimeri sono le ammine e i fenoli e vengono aggiunti con una concentrazione che, tipicamente, assume valori compresi tra lo 0,02 e l'1%: si noti che a concentrazioni maggiori potrebbero favorire anziché sfavorire le reazioni di ossidazione.

Gli antiossidanti preventivi sono distinti in tre classi:

- ∞ decompositori degli idroperossidi organici;
- ∞ deattivatori dei metalli;
- ∞ assorbitori della radiazione UV.

I decompositori degli idroperossidi decompongono questi ultimi in una specie stabile, ad esempio un alcol, prima ancora che questi possano reagire con la luce per formare specie radicaliche.

I deattivatori dei metalli risultano molto importanti in quanto queste specie reattive sono presenti come residui dei catalizzatori e come impurità negli additivi. Fungono da agenti chelanti, ovvero formano un complesso con lo ione metallico, deattivandolo: sono molecole organiche che contengono un eteroatomo (azoto, ossigeno, zolfo o fosforo) e/o un gruppo idrossilico, carbonilico o carbamidico in grado di reagire con uno ione.

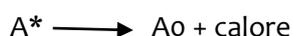
L'assorbimento della radiazione UV induce nel materiale fotodegradazione del polimero che comporta decolorazione, formazione di cretture, aumento della rigidità e variazione delle proprietà elettriche. I danni maggiori sono causati dalle radiazioni ad alta energia, ovvero quelle radiazioni con lunghezza d'onda compresa tra i 400 e i 300 nanometri, che vengono assorbite da gruppi cromofori presenti nelle catene polimeriche. Quando una generica molecola A assorbe un fotone, viene eccitata e passa allo stato elettronico eccitato A^* : possono dunque avvenire diversi tipi di reazioni che riportano la molecola allo stato fondamentale e che possiamo riassumere attraverso la seguente casistica.

∞ Processi foto-fisici

- a) Emissione dell'energia acquisita mediante fosforescenza o fluorescenza



- b) Emissione di calore



- c) Trasferimento dell'energia acquisita ad un'altra molecola



∞ Processi fotochimici.

La fotodegradazione comporta rottura dei doppi legami nella catena polimerica (processo noto anche come fotolisi) e la formazione di radicali liberi che inducono dunque reazioni di ossidazione delle catene polimeriche. Si noti che studi recenti hanno evidenziato come alcuni pigmenti, ed in particolare il nero carbone, l'ossido di titanio e il biossido di titanio, fungono da efficaci assorbitori della radiazione UV e quindi vengono addizionati al polimero sia in modo da evitare che avvengano processi di ossidazione, sia per evitare la biodegradazione del materiale. Ci sono tre tipi di additivi in grado di evitare tali processi:

1. *Light screens*, assorbono la radiazione prima che possa essere assorbita dal polimero o, ancora, possono limitare la penetrazione della radiazione nella massa polimerica;
2. *UV adsorbers*, funzionano come i light screens solo che in questo caso l'additivo assorbe radiazioni solo nella regione dell'ultravioletto mentre il suo assorbimento è considerato trascurabile nella regione del visibile (fungono cioè come filtri ottici); il loro funzionamento è dovuto al fatto che sono in grado di convertire l'energia assorbita in calore, il problema è che inducono ingiallimento nella resina a cui sono addizionati. Sono molecole tautomeriche in cui l'assorbimento della radiazione UV comporta una redistribuzione degli elettroni all'interno della molecola mentre rimane inalterata la distribuzione degli atomi. Le forme tautomeriche, che differiscono per la diversa distribuzione elettronica, sono in equilibrio tra di loro e una volta rilasciata l'energia acquisita come calore, si ha redistribuzione elettronica per tornare alla forma tautomerica iniziale e quindi la molecola può nuovamente assorbire la radiazione UV.
3. *Quenching agent*, non sono in grado di assorbire la radiazione UV ma reagiscono con le specie eccitate formando un complesso che si trova ancora nello stato eccitato, ma che torna a quello fondamentale secondo uno dei processi foto-fisici, ovvero emettendo calore o fosforescenza o fluorescenza. A tale scopo sono comunemente usati complessi organici del nichel. Problema legato al loro utilizzo è che impartiscono una forte colorazione gialla o verde per cui possono essere utilizzati solo nei casi in cui il colore della massa polimerica non è un fattore critico o in quei casi in cui può essere mascherato.

Tali stabilizzanti vanno aggiunti con percentuali in peso, rispetto al polimero, comprese tra lo 0.02 e il 2%: queste differiscono in base al tipo di stabilizzante aggiunto, allo spessore del prodotto finale, alla presenza di altri additivi, al tipo di polimero e in funzione dell'applicazione a cui è destinato lo stesso.

6.5. RITARDANTI DI FIAMMA

Se ad alcuni polimeri si richiede di bruciare facilmente, ad altri è richiesto un certo grado di non combustibilità (si noti tuttavia che alcuni polimeri risultano naturalmente ignifughi essendo derivati del petrolio). I ritardanti di fiamma devono essere in grado di agire in più fasi della combustione e per questo, molto spesso, si usa una miscela di tali adulteranti piuttosto che uno singolo. A tali sostanze, tipicamente costituite da fosfati, sono richieste delle proprietà fondamentali:

1. devono interferire chimicamente con il processo di propagazione delle fiamme;
2. devono produrre grandi quantità di gas incombustibile in grado di diluire l'aria;
3. devono attivarsi endotermicamente, ovvero in seguito all'assorbimento di calore;
4. possono creare una barriera in grado di impedire il contatto tra il polimero e l'ossigeno.

6.6. AGENTI ESPANDENTI

Permettono di ottenere polimeri in forma cellulare in quanto sono additivi, il più delle volte gassosi, che vengono incorporati nella massa polimerica. Vi sono diversi tipi di agenti espandenti che si differenziano tra loro in base alla modalità con cui agiscono:

- ✂ composti chimici che decompongono liberando prodotti gassosi reattivi;
- ✂ liquidi con basso punto di ebollizione che evaporano durante il processo di lavorazione;
- ✂ gas in grado di diffondere sotto pressione nella massa polimerica;
- ✂ polveri di biossido di carbonio che volatilizzano ad alte temperature;
- ✂ sfere di resina o di vetro.

6.7. AGENTI DI CROSS-LINKING

Sono aggiunti al fine di ottenere plastiche termoresistenti o gomme vulcanizzate. Prima della reticolazione, i polimeri risultano parzialmente o completamente lineari con siti disponibili per il cross-linking. Il termine agente di cross-linking è molto generico e comprende molecole in grado di fare da ponte tra due catene polimeriche aventi siti disponibili per la reticolazione, molecole in grado di dar vita al processo di cross-linking, catalizzatori di reticolazione e molecole in grado di attaccare la catena polimerica al fine di introdurre nella stessa un sito idoneo alla reticolazione. I principali agenti di cross-linking sono i perossidi, sostanze in grado di generare siti di reticolazione in seguito all'estrazione di un idrogeno dalla catena polimerica e alla formazione, nella stessa, di un doppio legame.

6.8. ADDITIVI ASSORBITORI DELLA RADIAZIONE UV

Sono aggiunti al fine di evitare la degradazione biologica dei polimeri. Gli ultimi, infatti, risultano biodegradabili dai Funghi, più che dai batteri, anche se il processo avviene a velocità molto bassa se il polimero ha alto peso molecolare. Tali additivi assorbendo la radiazione UV risultano inibitori rispetto alla crescita biologica: nascono, tuttavia, problemi rispetto la stabilità chimica del polimero in quanto l'energia acquisita, in seguito all'assorbimento di tale radiazione, viene rilasciata sotto forma di calore che può compromettere, anche pesantemente, le caratteristiche strutturali del polimero. Il problema sembra comunque essere stato risolto negli ultimi anni con l'introduzione del biossido di titanio: il pigmento inorganico, infatti, è un efficace assorbitore della radiazione UV e molti studi hanno evidenziato il suo effetto biocida. La biodegradabilità dei polimeri dipende comunque da molti fattori tra i quali il tipo di biodeteriogeni presenti, il livello di esposizione ai diversi agenti degradativi, lo spessore del polimero, la presenza di pigmenti, la presenza di altri additivi e, ovviamente, dal tipo di polimero.

6.9. PIGMENTI E COLORANTI

Pigmenti e coloranti sono aggiunti nella maggior parte delle formulazioni polimeriche principalmente per motivazioni di tipo estetico e commerciale. I coloranti sono molecole organiche che risultano solubili nella massa polimerica: garantiscono film brillanti e dalla colorazione intensa. Se offrono il vantaggio di essere facilmente disperdibili nel polimero, hanno lo svantaggio di essere poco stabili rispetto la temperatura e la radiazione UV. I pigmenti, sia inorganici che organici sono, invece, insolubili nella plastica per cui quando aggiunti, vanno a costituire delle dispersioni che originano film opachi o traslucidi. Vi sono molti colori disponibili per l'industria della plastica e alcuni garantiscono effetti particolari come la fluorescenza, la fosforescenza o un effetto perlato.

6.10. ADDITIVI NELLE EMULSIONI ACRILICHE ACQUOSE

Andando a valutare specificatamente quali additivi siano utilizzati nelle emulsioni acriliche acquose distinguiamo, innanzitutto, quelli aggiunti durante la fase di produzione da quelli aggiunti nelle fasi successive. Nella fase di produzione vengono additivati:

- ∞ iniziatori: servono come fonte di radicali liberi e sono necessari affinché avvenga la polimerizzazione; i più comuni sono i sali di persolfato che decompongono termicamente;
- ∞ agenti di trasferimento di catena: permettono di controllare il peso molecolare durante la polimerizzazione;

- ∞ tamponi: si usa tipicamente l'ammoniaca che ha lo scopo di mantenere valori di pH compresi tra 8 e 10 in modo da garantire la massima stabilità della dispersione acrilica;
- ∞ tensioattivi: sono adulteranti addizionati a tutte le formulazioni pittoriche in emulsione acquosa in quanto hanno il ruolo fondamentale di ridurre l'energia interfacciale tra tutte le componenti del sistema emulsionato conferendo quindi una maggiore stabilità cinetica al sistema. I tensioattivi fungono sia da emulsionanti per il legante che da agenti disperdenti per i pigmenti. Garantiscono inoltre una migliore bagnabilità delle cariche inerti e pigmentate quando l'emulsione è allo stato liquido e sono determinanti durante il processo di filmazione. Vengono comunemente utilizzati tensioattivi non ionici e anionici che sono tipicamente aggiunti con una percentuale in peso rispetto al legante che va dall'1 al 5%. Il più frequentemente riscontrato è il polietilenglicole (WICKS, 1992).
- ∞ colloidali protettivi: contribuiscono alla stabilizzazione sterica dell'emulsione e possono essere sia di origine naturale che sintetica; devono presentare la caratteristica fondamentale di essere idrosolubili e vanno aggiunti con una percentuale in peso, rispetto al polimero, compresa tra l'1 e il 10% . Gli emulsionanti più comuni sono l'idrossietilcellulosa e l'alcol polivinilico;
- ∞ conservanti: proteggono il polimero dalla crescita di microrganismi, vanno aggiunti in bassissima concentrazione (meno dell'1% in peso rispetto al polimero).

Al fine di ottenere particolari proprietà si aggiungono, inoltre, i seguenti additivi:

- ∞ solventi di coalescenza: sono aggiunti per garantire la formazione della pellicola pittorica in tutte le condizioni ambientali; sono solventi poco volatili e parzialmente solubili nelle fase polimerica che agiscono come plastificante temporaneo, consentendo la formazione del film a temperature inferiori a quelle della temperatura di transizione vetrosa e, dopo di che, diffondono lentamente verso la superficie dove evaporano aumentando la durezza e la resistenza del film;
- ∞ agenti antischiuma: sono necessari per ridurre la tendenza intrinseca delle emulsioni a formare delle schiume come conseguenza dell'incorporamento dei tensioattivi; sono tipicamente oli minerali o siliconici;
- ∞ addensanti e modificatori reologici: garantiscono la viscosità desiderata grazie alla formazione di ponti idrogeno con il polimero; tra i più importanti troviamo i derivati della cellulosa ed in particolare la metilcellulosa e la carbossimetilcellulosa.

CAPITOLO 7

IL RUOLO E LE CONSEGUENZE DELLA PRESENZA DI ADDITIVI NEI FILM POLIMERICI COLORATI

Le emulsioni acquose sono il risultato di una polimerizzazione che avviene in emulsione grazie all'aggiunta di un iniziatore radicalico. Nella maggior parte dei casi il polimero è dato dalla combinazione di monomeri di cui la maggior parte risulta insolubile in acqua, come il metilmetacrilato, il butilacrilato e lo stirene, mentre la frazione minore è idrosolubile, come l'acido acrilico e l'acido metacrilico. I numerosi additivi aggiunti alle formulazioni pittoriche fanno sì che nel film polimerico indurito questi siano ancora presenti: la loro distribuzione è strettamente legata al meccanismo di essiccazione della soluzione colloidale, infatti, i fronti di essiccamento si spostano parallelamente o perpendicolarmente (o in entrambe le direzioni) rispetto alla superficie del film ma, in qualunque caso, con velocità diverse, comportando un indurimento del film polimerico non omogeneo. Tale fenomeno è importante soprattutto per i tensioattivi che vengono sempre addizionati nelle emulsioni acquose in quanto permettono di abbassare l'energia libera tra le diverse interfacce che costituiscono il sistema, garantendo quindi una maggiore stabilità cinetica del sistema. I tensioattivi fungono, infatti, da emulsionanti per il legante e da agenti disperdenti per le particelle di pigmento; modificano inoltre la reologia dell'impasto pittorico. I surfattanti utilizzati nelle formulazioni per coatings sono di tipo non ionico o anionico. Dopo l'eliminazione dell'acqua libera superficiale, l'unico meccanismo secondo il quale può procedere l'essiccamento del film è il trasporto in superficie per diffusione. Le particelle di tensioattivo, legate alle particelle polimeriche, vengono desorbite quando queste coalescono ed, essendo i tensioattivi solubili nel mezzo acquoso, tendono a diffondere assieme all'acqua. Si noti che durante la formazione del film e l'impacchettamento delle sfere del polimero, l'avvicinamento delle teste idrofiliche del tensioattivo e la conseguente azione repulsiva che queste operano, può ostacolare o impedire la fase di coalescenza: in questo caso il tensioattivo funge da ritardante rispetto l'indurimento in quanto permette di ottenere una pasta che rimane fluida e stendibile più a lungo. La coalescenza, comunque, favorendo il desorbimento delle molecole di tensioattivo dalle particelle polimeriche, comporta la migrazione di queste specie a basso peso molecolare verso le interfacce film-substrato o film-aria. Tale migrazione dei tensioattivi può essere molto dannosa in quanto questi, sono solo fisicamente, e non chimicamente, attaccati al substrato e possono facilmente dare interazioni di tipo idrofobico. È stato inoltre dimostrato che, oltre a spostarsi verso le superfici di separazione, i tensioattivi tendono ad aggregarsi in *pockets* dando origine a film eterogenei, in quanto si riscontrano zone idrofile in una matrice idrofoba. È da

ricordare, tuttavia, che la migrazione dei tensioattivi è legata anche alla capacità che questi hanno di abbassare la tensione superficiale dell'interfaccia sui quali sono adsorbiti. In altri casi si è invece osservato che nei film polimerici induriti i tensioattivi tendono a concentrarsi tra le molecole di polimero coalizzate.

La distribuzione del tensioattivo all'interno del film polimerico è funzione di:

- ∞ peso molecolare del tensioattivo;
- ∞ composizione chimica sia dell'additivo che del polimero;
- ∞ condizioni di filmazione;
- ∞ proprietà reologiche sia delle particelle polimeriche, che della dispersione.

La velocità di evaporazione dell'acqua dal film influenza la distribuzione, nella direzione verticale, del tensioattivo: se quest'ultimo è solubile nella fase acquosa, tenderà a concentrarsi nelle zone interessate per ultime ad asciugatura, quindi, una lenta evaporazione dell'acqua, dovrebbe garantire una distribuzione omogenea di tensioattivo all'interno del film indurito.

Il peso molecolare dell'emulsionante determina invece la sua mobilità, infatti, minore è il suo peso molecolare, maggiore sarà la facilità con la quale questo è in grado di diffondere e migrare con l'acqua. Tuttavia la tensione interfacciale tra film polimerico e substrato potrebbe determinare la migrazione del plastificante verso quest'ultimo.

La migrazione dei tensioattivi avverrebbe comunque in diverse fasi:

1. durante l'applicazione dell'emulsione sul substrato: il tensioattivo, una volta assorbito dal substrato, ne abbassa la tensione superficiale permettendo all'emulsione di bagnarlo;
2. durante l'essiccazione della pellicola pittorica: il tensioattivo si sposterebbe, veicolato dall'acqua, verso le interfacce a causa dell'azione di forze capillari;
3. dopo l'essiccazione: la migrazione avverrebbe in seguito a movimenti della pellicola pittorica.

Recenti studi hanno condotto alla formulazione dell'ipotesi che la presenza dei tensioattivi a livello superficiale sarebbe la causa principale per la quale si osserva biodegradazione di film pittorici acrilici (CHIANTORE, 2009).

In questo lavoro di tesi ci si occuperà in modo particolare di tale aspetto: si valuterà innanzitutto se percentuali in peso diverse di adulterante organico, favoriscono o meno la biodegradazione delle pellicole pittoriche e si confronterà, inoltre, la diversa biorecettività di film invecchiati artificialmente piuttosto che non.

TECNICHE DI INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE

L'invecchiamento artificiale è una tecnica molto utile per simulare la degradazione naturale dei materiali e valutare, quindi, gli effetti degli agenti degradanti e dei metodi di conservazione/restauro adottati per contrastarli. L'invecchiamento artificiale di un qualsiasi materiale viene effettuato con due obiettivi principali:

- ∞ valutare, in tempi brevi, la stabilità chimica del materiale e quali siano le modificazioni eventualmente indotte anche da un punto di vista fisico;
- ∞ stabilire o, per lo meno stimare, la durabilità del materiale (si valuta cioè per quanto tempo il materiale è in grado di preservare le sue caratteristiche ad una soglia accettabile in relazione a normali condizioni d'uso).

Al fine di determinare la durabilità di un materiale bisogna, innanzitutto, determinare la sua suscettibilità ai diversi fattori ambientali, i più importanti dei quali sono l'ossigeno, l'ozono, l'umidità, il calore e la luce, che sono in grado di determinare cambiamenti a livello chimico negli stessi. Ogni materiale avrà, quindi, una durabilità specifica rispetto ad ogni fattore ambientale ma, in seguito ad una analisi complessiva, si potranno distinguere materiali altamente stabili da quelli facilmente degradabili. Fu Feller a proporre, nel 1975, la prima classificazione dei materiali in funzione della loro stabilità chimica, individuando quindi tre classi di stabilità:

1. materiali di Classe A: materiali di eccellente qualità, adatti per eseguire interventi conservativi in quanto sono in grado di mantenere le proprie caratteristiche ad un alto livello prestazionale per un tempo superiore ai cento anni in normali condizioni d'uso;
2. materiali di Classe B: materiali che degradano in un periodo di tempo che va dai venti ai cento anni dopo la loro applicazione o messa in opera;
3. materiali di Classe C: materiali definiti instabili in quanto degradano facilmente ed entro i primi venti anni dopo il loro utilizzo.

Si ricordi, tuttavia, che la classificazione di Feller, così come tutti i dati che si possono estrapolare dalle cinetiche di invecchiamento, sono solo dati predittivi che non sempre corrispondono al decadimento reale delle prestazioni di un materiale: l'invecchiamento artificiale è condotto, infatti, sottoponendo il materiale ad un limitato set di condizioni ambientali e non considera,

invece, tutte le interazioni, sia di tipo abiotico che di tipo biotico, che normalmente si riscontrano in un qualsiasi ambiente, sia esso interno o esterno.

Il deterioramento di un materiale può essere valutato in funzione del cambiamento di alcune sue proprietà fisiche come il modulo di resistenza, l'adesione, la brillantezza e la variazione di colore, in funzione di tempi crescenti di invecchiamento, tuttavia, per una valutazione cinetica (ovvero lo studio di come cambino le caratteristiche del materiale nel tempo) completa, è necessario determinare anche le variazioni che intervengono a livello strettamente chimico. Le cinetiche di degrado si studiano plottando la variazione nel tempo di un singolo parametro, chimico o fisico, contro il tempo di invecchiamento: se si considera, ad esempio, la variazione colorimetrica, si potrebbe considerare degradato un film pittorico che mostri valori di ΔE maggiori di cinque da un certo di tempo di invecchiamento in poi; volendo valutare le trasformazioni indotte a livello chimico, invece, si può plottare, l'intensità dei picchi caratteristici, ottenuti mediante spettroscopia FTIR, del polimero a tempi incrementali di invecchiamento. La comparazione tra l'andamento dei dati ottenuti, sia in seguito a trasformazioni chimiche che a trasformazioni fisiche del materiale, concorre a determinare quali siano stati i meccanismi di degrado intervenuti e quale sia la loro entità.

Si noti che molto spesso i materiali testati risultano essere costituiti da molte componenti. Ad esempio, in questo lavoro di tesi, si studiano film pittorici costituiti da un legante polimerico, una carica pigmentante, un filler inerte ed un adulterante. L'invecchiamento artificiale delle stesure pittoriche deve essere dunque affiancato dall'invecchiamento delle singole componenti che costituiscono il coatings al fine di determinare quali siano, all'interno del sistema complesso, le componenti che effettivamente concorrono alla variazione delle caratteristiche iniziali del film.

La difficoltà maggiore che si incontra durante l'analisi dei dati ottenuti in seguito ad invecchiamenti artificiali consiste nel correlare i tempi di invecchiamento artificiale con quelli di un normale uso del materiale: solo per alcuni particolari materiali è stata rilevata la costante con la quale sono facilmente convertibili le ore di invecchiamento in anni di utilizzo del materiale stesso. A tal fine si parla di cinetiche di invecchiamento, ovvero si studia la velocità con la quale avvengono determinate reazioni chimiche nel materiale quando posto in particolari condizioni di temperatura, o umidità o, ancora, quando sottoposto a particolari radiazioni. E' ovvio che in base alle particolari condizioni impostate, si registreranno variazioni diverse delle caratteristiche chimiche, così come saranno diverse le cinetiche, ovvero le tempistiche in cui si avranno tali variazioni. Per i polimeri acrilici, oggetto di questo lavoro di tesi, non è mai stata calcolata la costante cinetica che correla il tempo di invecchiamento, comunque esso sia condotto, con il degrado naturale del polimero: si è dunque valutata la variazione di alcune proprietà del materiale

per tempi crescenti di invecchiamento termico, senza poter, tuttavia, determinare quando queste variazioni si verificano nelle normali condizioni d'uso, e quindi, nelle condizioni naturali di invecchiamento del materiale.

8.1. INVECCHIAMENTO FOTOCHIMICO

La radiazione infrarossa, ad alte lunghezze d'onda ma bassa energia, ha raramente energia sufficiente a determinare degradazione fotochimica in un materiale: quest'ultima è infatti dovuta alla componente ultravioletta della luce solare, ovvero si ha fotodegradazione a causa delle radiazioni a bassa frequenza ma ad alta energia. A fin che avvenga degrado fotochimico, cioè l'ossidazione del materiale, è importante che quest'ultimo assorba la radiazione luminosa, tuttavia è bene ricordare che non tutte le radiazioni assorbite comportano degrado nel materiale. L'assorbimento della radiazione può essere operato da una qualsiasi delle componenti che costituisce il materiale: materie prime pure, come alcuni polimeri, che presentano assorbimento nullo della radiazione UV, vengono spesso foto-degradati a causa dell'assorbimento della radiazione ad alta energia da parte di adulteranti, ad esempio cariche pigmentanti, ed impurità, ad esempio ioni metallici, eventualmente presenti nel prodotto finale. Si noti, infine, che l'assorbimento di un a determinata radiazione non comporta necessariamente fotolisi del materiale, infatti, le molecole eccitate possono tornare allo stato fondamentale attraverso l'emissione di calore o all'emissione di una radiazione sotto forma di fluorescenza o di fosforescenza oppure, cambiando la struttura chimica della molecola o attraverso la rottura di un doppio legame: solo in quest'ultimo caso si parla di fotolisi. La stabilità al deterioramento fotochimico prevede la distinzione tra: polimeri che contengono gruppi cromofori all'interno della loro struttura e che vengono classificati come appartenenti alla Classe A, e polimeri caratterizzati da unità monomeriche che non sono in grado di assorbire la radiazione UV ma in cui l'assorbimento è determinato dalla presenza di impurità ed additivi, e che sono designati come materiali di classe B. Si sottolinea, infine, come nel processo di degradazione fotochimica, quando questo avviene in condizioni naturali, risultano determinanti anche l'umidità e la temperatura alla quale avviene il processo. Per una trattazione completa sul deterioramento fotochimico si rimanda al capitolo 4.

A fin che avvenga fotolisi, ovvero a fin che avvenga una reazione del tipo:



in cui si ha rottura omolitica del legame, è necessaria una radiazione avente lunghezza d'onda di 254 nm, che è facilmente ottenibile in una camera di invecchiamento utilizzando una lampada ai vapori di mercurio a bassa pressione. Tale lampada, tuttavia, risulta essere multispettrale in

quanto emette radiazioni con un ampio range di lunghezze d'onda: si sono dunque studiate nuove fonti di illuminazione in grado di emettere singolarmente radiazioni con specifica lunghezza d'onda di interesse (578, 546, 436, 405, 365, 313, 302, 280, 265 e 254 nm). Si noti che la radiazione ultravioletta è convenzionalmente suddivisa nelle regioni dell'UV-A, detta anche regione del vicino ultravioletto, con lunghezza d'onda compresa tra i 400 e i 315 nm, UV-B, o del medio ultravioletto, con lunghezza d'onda compresa tra i 315 e i 280 nm e l'UV-C, o regione del lontano ultravioletto caratterizzata da lunghezze d'onda comprese tra i 280 e i 100 nm. Sono le radiazioni del lontano ultravioletto quelle che posseggono il potenziale maggiore per la degradazione fotochimica mentre, azione trascurabile, la hanno quelle della regione del vicino UV. La legge che regola l'assorbimento di una radiazione è nota come legge di Stark-Einstein o come legge dell'equivalenza fotochimica: essa afferma che la molecola è eccitata da ogni fotone che assorbe per cui, al fine di studiare una fotolisi, basta determinare il numero di trasformazioni chimiche che avvengono in una molecola in seguito all'assorbimento di un fotone. Se una molecola si decompone in seguito all'assorbimento di un fotone si dice che la resa quantistica è pari a 1, esattamente come previsto dalla legge di Stark-Einstein. La degradazione fotochimica di sistemi eterogenei come i film pittorici risulta, tuttavia, molto complessa e quindi la resa quantistica è, in queste reazioni, tipicamente molto più bassa di 1. Quando si lavora con fonte di illuminazione artificiale al fine di ottenere un invecchiamento artificiale, si deve infine ricordare che, ovviamente, minore è l'intensità della luce, minore sarà la quantità dei fotoni che colpiscono il materiale, tuttavia, quello che non cambia, è la loro energia in quanto questa è funzione della loro lunghezza d'onda: non esiste infatti alcuna correlazione tra l'intensità e la capacità di indurre foto-degrado per una specifica radiazione.

Molti studi eseguiti su materiali polimerici in camere di invecchiamento in cui si è utilizzata la radiazione UV-C, hanno riportato che il fenomeno di degrado che avviene con più frequenza nel materiale, è quello della reticolazione del polimero e non quello della scissione delle catene polimeriche, con conseguente formazione di molecole a più basso peso molecolare ed, eventualmente, la formazione di prodotti volatili. Tuttavia è stato più volte sottolineato come tali reazioni difficilmente siano riscontrabili sia in un ambiente conservativo sia in un qualunque ambiente naturale in quanto l'atmosfera scherma la maggior parte di questa radiazione: essendo quindi i fenomeni indotti con questa radiazione molto difficili da riscontrare nella realtà, si è deciso di condurre l'invecchiamento artificiale sottoponendo i campioni ad altre condizioni, anche se, anche queste, a loro volta, sono considerate estreme. Invecchiamenti artificiali condotti con radiazione di 254 nm su film pittorici acrilici hanno infatti dimostrato un forte degrado delle stesse in tempi molto ridotti. Si è infatti registrata una drastica diminuzione del peso molecolare del polimero, probabilmente dovuto alla volatilizzazione del monomero: quest'ultimo fenomeno

chimico, ha indotto modificazioni a livello fisico nel film pittorico, infatti, si è registrata la comparsa di bolle a livello superficiale.

Si noti, infine, che il degrado foto-chimico è un fenomeno di superficie, anche se, la profondità di penetrazione della radiazione in un determinato materiale, è funzione della lunghezza d'onda utilizzata per indurre il degrado.

8.2.INVECCHIAMENTO TERMO-IGROMETRICO

Si esegue in camere climatiche in cui si controllano due variabili contemporaneamente: l'umidità e la temperatura. Mentre le temperature impostate in tali invecchiamenti non risultano, generalmente, dannose per il materiale studiato, l'umidità presente nel sistema può concorrere alla degradazione attraverso diversi processi: può indurre trasformazioni fisiche nel materiale, può causare reazioni di idrolisi o, ancora, può facilitare i processi di foto-ossidazione. Invecchiamenti di questo tipo sono particolarmente importanti quando si studia la durabilità di materiali polimerici in quanto l'acqua, presente come umidità in un certo ambiente, è responsabile dell'idrolisi dei legami nella catena polimerica. Al fine di realizzare un invecchiamento termo-igrometrico si impostano, dunque, nella camera climatica precisi valori di umidità e di temperatura che rimangono costanti per la durata di tutto l'esperimento: si valutano, quindi, a diversi intervalli di tempo, le modificazioni chimiche e/o fisiche che intervengono nel materiale.

8.3.INVECCHIAMENTO TERMICO

La temperatura massima alla quale un materiale viene sottoposto in normali condizioni di esposizione alla luce solare non supera mai i 76° C, temperatura che non è sufficiente a innescare, nella maggior parte dei polimeri, processi di degradazione termica. Vi sono diverse modalità con le quali si può eseguire un invecchiamento termico, tuttavia, noi tratteremo solo il caso dell'invecchiamento termo-ossidativo ovvero quello condotto in ambiente ossidante. La tecnica di invecchiamento consiste essenzialmente nel sottoporre il materiale in esame ad una degradazione condotta ad elevata temperatura, essendo ben noto che la velocità di una reazione chimica aumenta all'aumentare della temperatura. Misurando le proprietà del materiale prima e dopo l'invecchiamento artificiale è possibile valutare se i trattamenti effettuati sono stati dannosi, utili o indifferenti ai fini della conservazione.

Si noti che l'invecchiamento termico comporta, esattamente come l'invecchiamento condotto con la radiazione UV, l'ossidazione del polimero. I due processi si distinguono nettamente tra loro:

mentre nella termo-ossidazione gli idroperossidi decompongono ad una velocità decisamente superiore alla velocità con la quale si formano, i processi di foto-ossidazione procedono a velocità costante, con conseguente accumulo degli idroperossidi.

Nella scelta della temperatura da impostare per eseguire l'invecchiamento di un polimero è fondamentale tener conto del fatto che:

- ∞ se il polimero è cristallino, non bisogna impostare nella camera di invecchiamento temperature superiori a quella di fusione del materiale;
- ∞ se il polimero è amorfo, se si conducono invecchiamenti impostando temperature inferiori alla temperatura di transizione vetrosa, il polimero continuerà ad avere aspetto vetroso, mentre, se la temperatura di invecchiamento è superiore alla T_g il polimero passerà allo stato gommoso.

Se l'invecchiamento è condotto a temperature inferiori alla T_g, la mobilità delle catene polimeriche che costituiscono il film pittorico è limitata, se non impedita del tutto: in questo modo se si origina un radicale primario, questo non è in grado di attaccare la catena polimerica in un punto molto distante da quello in cui è stato originato. Ovviamente la temperatura impostata dipende fortemente dal materiale che si deve testare.

Uno degli obiettivi della tesi è verificare quali trasformazioni siano indotte, sia a livello chimico che a livello fisico, in film polimerici acrilici degradati. Al fine di determinare quali fossero le condizioni ottimali per ottenere l'invecchiamento dei campioni oggetto di studio della tesi, si sono studiate le variazioni delle proprietà chimiche e fisiche di due set di provini di pittura acrilica blu Maimeri, in seguito alla loro termo-ossidazione. Le due serie sono state invecchiate per un tempo massimo circa 700 ore e si differenziano tra loro per la diversa temperatura (80 e 120°C) a cui è stato condotto il processo degradativo.

PROVE DI ASSORBIMENTO IN ACRILICO

Le prove di assorbimento in acrilico ci hanno permesso di determinare quale fosse la quantità di legante da aggiungere al pigmento al fine di ottenere una pasta colorata, omogenea e sufficientemente fluida per poter essere stesa su di un supporto. Le prove sono state eseguite non con il pigmento puro, ma con il pigmento già addizionato della quantità di filler prescelta per ottenere le pitture finali. Ai due pigmenti, rosso laccato chiaro, R5, e terra rossa, R10, è stato addizionato il 40% in peso di carbonato di calcio e quindi aggiunto, goccia a goccia, il legante acrilico, l'Acril 33, fino a quando non si è ottenuta una pasta stendibile. A 2 grammi di pigmento si sono dunque addizionati 0,8 grammi di carbonato di calcio e in seguito alla miscelazione degli inerti si è aggiunto goccia a goccia il legante. Al pigmento bianco di titanio, N1, non è stato addizionato il riempitivo in quanto il pigmento stesso viene usato come filler ed, inoltre, l'assenza del carbonato nello strato pittorico, ci permetterà, nelle fasi successive, di valutare se il pigmento ha realmente un potere biocida. Tale scelta è stata inoltre operata in quanto non si voleva alterare la cromia del film colorato, infatti, mentre il biossido di titanio garantisce film pittorici luminosi e brillanti, il carbonato di calcio tende ad opacizzare la pellicola colorata.

Nella tabella 9.1. si riportano dunque i valori di peso dell'impasto colorato quando si ottiene una massa fluida e stendibile. Si noti che tra una prova e la successiva è stato aggiunto tanto legante quanto bastava per osservare, visivamente, una maggiore fluidità della massa colorata. Nella tabella sono evidenziati in verde chiaro le quantità minime di legante per ottenere una pasta stendibile mentre in verde scuro si evidenziano le quantità di legante necessarie per ottenere un impasto fluido e facilmente stendibile e che, inoltre, da origine ad un film pittorico omogeneo in cui non siano visibili grani o aggregati delle cariche pigmentate o del filler.

Si è quindi stimata la percentuale di assorbimento in acrilico per ogni pigmento; tali valori risultano, tuttavia, solo indicativi per noi e non corrispondono alle percentuali di legante addizionati alle cariche pigmentate e all'inerte per ottenere i film pittorici in esame in questo lavoro di tesi. Le formulazioni ottenute in laboratorio contengono infatti una percentuale variabile di polietilenglicole, un tensioattivo fluidificante che ha lo scopo di abbassare il quantitativo di legante necessario ad ottenere un impasto idoneo alla pittura. I valori da noi utilizzati sono invece i dati in cui la massa colorata presenta fluidità non ottimale e sufficiente dispersione del pigmento (ovvero si considerano i valori evidenziati in verde chiaro nella *Tabella 9.1.* che indicano la quantità minima di legante).

Tabella 9.1. Prove di assorbimento in acrilico.

	Peso dell'impasto colorato con pigmento R5	Grammi di acrilico aggiunti	Peso dell'impasto colorato con pigmento R10	Grammi di acrilico aggiunti	Peso dell'impasto colorato con pigmento N1	Grammi di acrilico aggiunti
1 ^a prova	4,49	1,69	8,82	6,02	7,86	5,06
2 ^a prova	5,37	2,57	10,29	7,49	8,68	5,88
3 ^a prova	5,55	2,75	11,42	8,62	9,8	7
4 ^a prova	5,85	3,05	12,14	9,34	10,86	8,08
5 ^a prova	6,35	3,55	13,31	10,51	12,28	9,48
6 ^a prova	6,9	4,1	13,98	11,18		
7 ^a prova			15,15	12,35		

Ottima stendibilità per il pigmento R5 si evidenzia con la quarta prova, ovvero quella in cui sono stati addizionati 3,05 grammi di legante ai 2,8 grammi di cariche colorate e inerti; è da notare che dalla prove successive alla quarta il pigmento risulta eccessivamente disperso e il film pittorico perde il suo potere coprente. L'assorbimento in acrilico del pigmento R5 si stima dunque in valori attorno al 52%.

Il pigmento R10, invece, presenta buona stendibilità a partire dalla prova numero tre, tuttavia, il pigmento risulta sufficientemente disperso solo a partire dalla settima prova, ovvero quella in cui si sono addizionati 12,35 grammi di acrilico al pigmento e al riempitivo. L'assorbimento in acrilico per il pigmento terra rossa si stima dunque in valori attorni all'82%.

Con il pigmento N1 si ha buona stendibilità e completa dispersione del colore già dalla prima prova, tuttavia, la massa è ben fluida solo dalla terza prova. La quarta e la quinta prova invece mostrano eccessiva dispersione del pigmento tanto che il film perde il suo potere coprente. L'assorbimento in acrilico del pigmento è dunque stimato attorno a valori del 72%.

PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

Si è dunque proceduto con la preparazione delle stesure pittoriche. Ad ogni pigmento è stato addizionato il 40% in peso di carbonato di calcio (tranne che per il pigmento bianco di titanio, N1) e aggiunta la quantità minima di legante per ottenere una pasta fluida (ovviamente tale quantità differisce da pigmento a pigmento). Tale formulazione costituisce i campioni di pittura che in seguito saranno indicati come R5 NO PEG, R10 NO PEG e N1 NO PEG. Si sono dunque preparate ulteriori formulazioni pittoriche nelle quali sono state aggiunte quantità incrementali di polietilenglicole in modo che, per ogni pigmento, fossero disponibili le casistiche:

- ∞ Pigmento + carbonato di calcio + legante (se consideriamo, ad esempio, la lacca rossa, questo campione sarà indicato come: R5 NO PEG);
- ∞ Pigmento + carbonato di calcio + legante + 0,5% PEG (R5 0,5% PEG);
- ∞ Pigmento + carbonato di calcio + legante + 1% PEG (R5 1% PEG);
- ∞ Pigmento + carbonato di calcio + legante + 1,5% PEG (R5 1,5% PEG);
- ∞ Pigmento + carbonato di calcio + legante + 2% PEG (R5 2% PEG);
- ∞ Pigmento + carbonato di calcio + legante + 2,5% PEG (R5 2,5% PEG);
- ∞ Pigmento + carbonato di calcio + legante + 3% PEG (R5 3% PEG);
- ∞ Pigmento + carbonato di calcio + legante + 3,5% PEG (R5 3,5% PEG);
- ∞ Pigmento + carbonato di calcio + legante + 4% PEG (R5 4% PEG);
- ∞ Pigmento + carbonato di calcio + legante + 4,5% PEG (R5 4,5% PEG);
- ∞ Pigmento + carbonato di calcio + legante + 5% PEG (R5 5% PEG);

Si noti che il plastificante è stato aggiunto in percentuale variabile compresa tra lo 0,5 e il 5% in quanto, essendo questo un additivo, non può superare la quantità massima del 5% in peso rispetto al legante, altrimenti diventerebbe una componente principale della formulazione e dovrebbe essere riportata la sua presenza nelle etichette descrittive del prodotto. Tale problematica fa sì che, nonostante il PEG sia uno degli additivi più comuni nelle pitture acriliche, la sua presenza non

sia esplicitamente dichiarata e quindi non è nota nemmeno la percentuale con la quale è addizionato alle formulazioni.

I campioni contenenti le quantità incrementalmente di polietilenglicole saranno dapprima caratterizzati, sia dal punto di vista chimico che fisico e, in seguito al loro invecchiamento termossidativo, si valuteranno le problematiche inerenti al loro deterioramento. In un secondo momento si andrà a valutare se, realmente, è la componente minoritaria PEG a determinare la biorecettività dei polimeri acrilici.

Prima di procedere è utile riportare alcune considerazioni annotate nella fase di ottenimento delle singole formulazioni:

- ∞ la massa colorata ottenuta con il pigmento R5 mostra, da aggiunta del 3% di PEG in su, un cambiamento netto di viscosità dell'impasto fluido;
- ∞ la formulazione ottenuta con il pigmento R10, invece, già con aggiunte dello 0,5% di PEG mostra maggiore fluidità e aggiunte dell'1 % garantiscono una pasta facilmente lavorabile e stendibile;
- ∞ la pasta colorata ottenuta con il pigmento N1, invece, mostra un deciso cambiamento di viscosità del sistema solo a partire da percentuali del 2% di PEG.

Per ogni pigmento si sono dunque ottenute 11 formulazioni diverse e ognuna di esse è stata applicata su quattro vetrini diversi in modo tale da ottenere campioni sufficienti per tutto il lavoro di tesi. I quattro vetrini, infatti, sono stati trattati come:

- ∞ stesura pittorica conservata tal quale (l'unico fenomeno che si riscontrerà sarà l'invecchiamento naturale del campione durante il periodo di tesi);
- ∞ stesura pittorica sottoposta ad invecchiamento termico;
- ∞ stesura pittorica non invecchiata e sulla quale verranno inoculate quattro specie diverse di spore fungine;
- ∞ stesura pittorica sottoposta ad invecchiamento termico e inocolata con quattro specie diverse di spore fungine.

Si sono inoltre preparate, al fine di studiarne il diverso comportamento, delle stesure pittoriche ottenute con formulazioni commerciali. Si sono scelti tre colori commercializzati dalla ditta Maimeri, il rosso primario, il giallo primario e il blu primario e, anche per queste, si sono ottenuti quattro vetrini che sono stati impiegati come sopra descritto.

VALUTAZIONE DELL'IMPATTO SULLE CARATTERISTICHE CHIMICHE E FISICHE DEI FILM PITTORICI IN SEGUITO ALL'AGGIUNTA DI PERCENTUALI INCREMENTALI DI POLIETILENGLICOLE ALLE FORMULAZIONI PITTORICHE

In seguito all'ottenimento dei campioni che, ricordiamo, sono rappresentati da tre serie che si diversificano tra loro per il diverso pigmento che le caratterizza mentre all'interno di ogni serie abbiamo undici campioni che differiscono per la diversa percentuale di polietilenglicole aggiunto (dallo zero al cinque per cento), si è andati a quantificare, mediante spettrofotometria, e a qualificare, mediante spettroscopia FTIR e osservazione al microscopio digitale DINO, quali differenze fossero rilevabili, sia a livello chimico che a livello fisico, nei singoli campioni

La prima analisi effettuata è stata l'analisi spettrofotometrica: la colorimetria ci ha permesso di rilevare se l'aggiunta incrementale dell'adulterante alla formulazione pittorica di base, comportasse variazione cromatica nel film pittorico indurito. Si sottolinea il fatto che le spezzate che collegano i diversi punti colorimetrici hanno la sola funzione di facilitare la visualizzazione dell'andamento dei dati e le variazioni dei singoli parametri colorimetrici sono plottate contro la percentuale di polietilenglicole aggiunta ad ogni campione. La spettroscopia FTIR, eseguita sui singoli campioni, ha permesso di rilevare eventuali variazioni chimiche nella composizione del film polimerico. È stata eseguita infine l'analisi morfologica della superficie pittorica utilizzando il microscopio digitale DINO. Quest'ultima analisi è risultata molto importante in quanto ha permesso di correlare i cambiamenti a livello morfologico con le variazioni fisiche e chimiche registrate nel materiale.

11.1. FILM PITTORICI OTTENUTI CON IL PIGMENTO R5 E CARATTERIZZATI DALLA PRESENZA DI DIVERSE PERCENTUALI DI PEG

11.1.1. Analisi spettrofotometrica

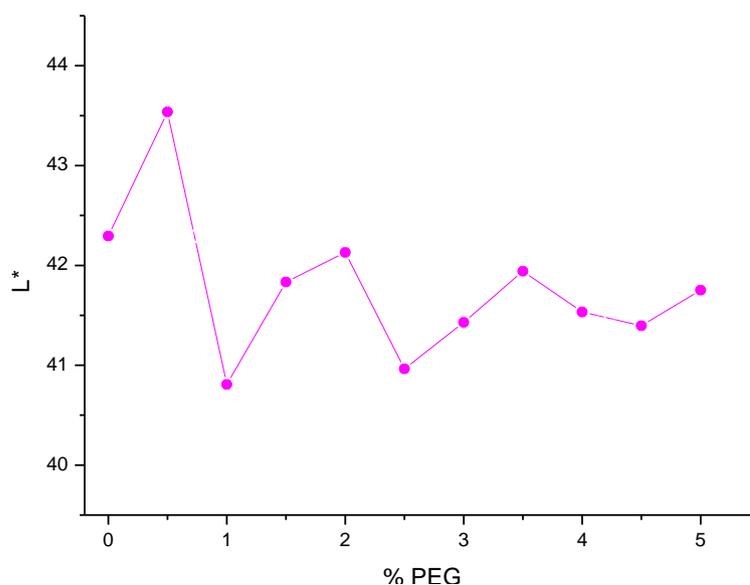


Grafico 11.1. Variazione del parametro luminosità (L^*) in funzione di aggiunte incrementali di PEG.

I dati sembrano avere un andamento ad oscillazione smorzata che si stabilizza per aggiunte di PEG superiori al 3%. Le variazioni colorimetriche registrate per il parametro luminosità non si traducono, tuttavia, in un effetto visibile ad occhio nudo, infatti $\Delta L^* \approx 2$. Si osservi come per percentuali inferiori all'1% i valori di luminosità dei film pittorici oscillino intorno al valore del campione in cui non è stato aggiunto il PEG mentre, per percentuali maggiori al 3%, i valori del parametro tendano a stabilizzarsi ad un valore di luminosità leggermente più basso rispetto a quest'ultimo.

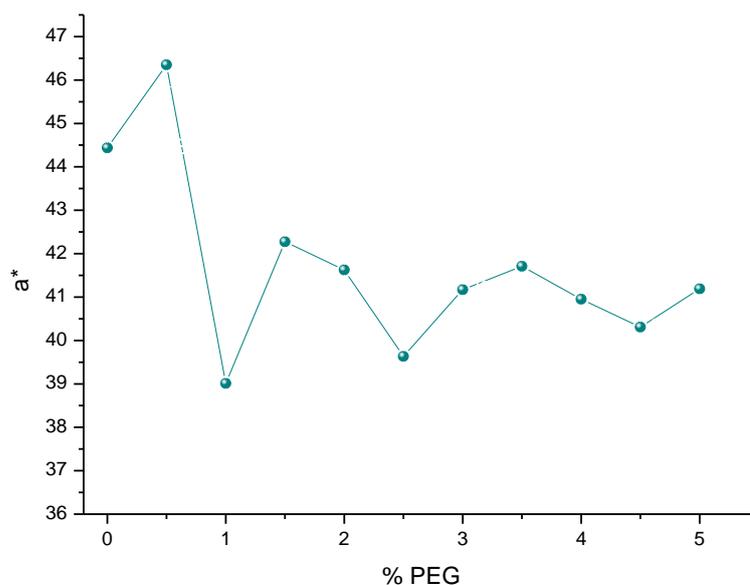


Grafico 11.2. Variazione del parametro colorimetrico a^* in funzione di aggiunte incrementali di PEG.

Anche i valori del parametro a^* hanno andamento ad oscillazione smorzata. Solo l'aggiunta di 0,5% di PEG determina uno spostamento di tinta verso tonalità più calde ($\Delta a^* \approx +2$, spostamento verso tonalità più rosse) mentre, per aggiunte superiori, lo spostamento è sempre verso tonalità più fredde ($\Delta a^* \approx -5$, spostamento di tonalità verso tinte più verdi). La stabilizzazione del parametro a^* si ha da percentuali di adulterante del 3% in su e, anche in questo caso, il valore medio risulta leggermente più basso di quello misurato per il campione R5 NO PEG. In tutti i campioni comunque non è prodotta una variazione del parametro colorimetrico individuabile ad occhio nudo.

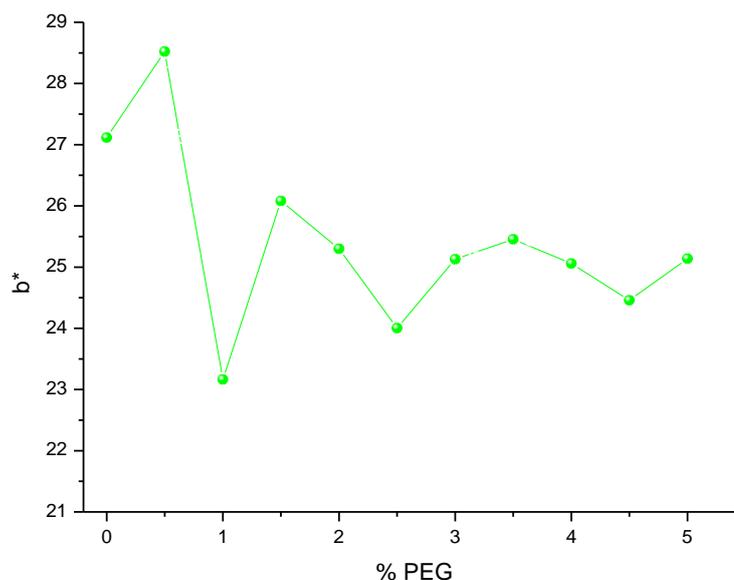


Grafico 11.3. Variazione del parametro colorimetrico b^* in funzione di aggiunte incrementali di PEG.

L'andamento del parametro b^* è lo stesso di quello descritto precedentemente per i parametri L^* e a^* : l'oscillazione smorzata del parametro tende a stabilizzarsi solo per aggiunte dal 3% in su dell'adulterante attorno ad un valore leggermente inferiore a quello registrato per la pellicola pittorica R5 NO PEG. Per aggiunte dello 0,5% di adulterante, si registra un limitato spostamento, comunque non percettibile ad occhio nudo, di tinta verso tonalità più blu ($\Delta b^* \approx +1,5$); per aggiunte superiori di adulterante lo spostamento, che è comunque non percettibile, è verso tonalità più gialle ($\Delta b^*_{\max} \approx -4$).

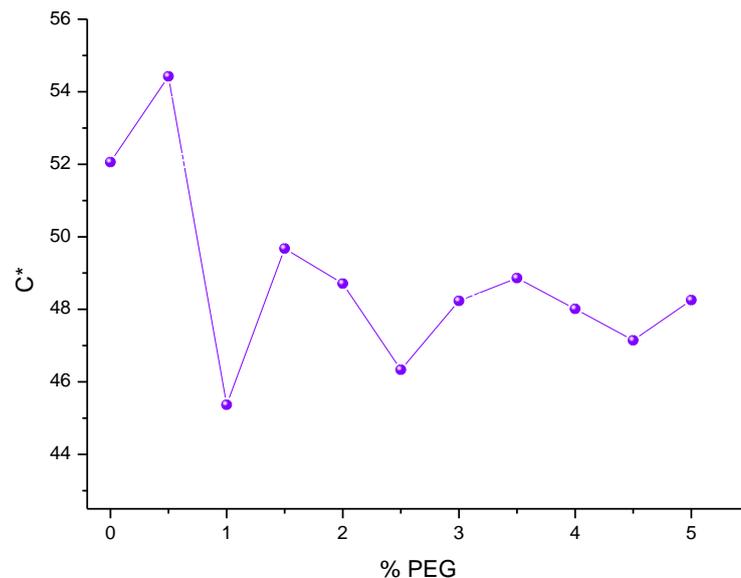


Grafico 11.4. Variazione del parametro colorimetrico C^* in funzione di aggiunte incrementali di PEG.

Nella valutazione del parametro saturazione vediamo che l'andamento dei dati è sempre ad oscillazione smorzata che si stabilizza attorno a percentuali di aggiunte dell'adulterante del 3%. La variazione di saturazione è appena percettibile ad occhio nudo, $\Delta C^* \approx 7$, per aggiunte dell'1% di PEG mentre per percentuali superiori, l'adulterante comporta una diminuzione della saturazione del film pittorico non sensibilmente percettibile.

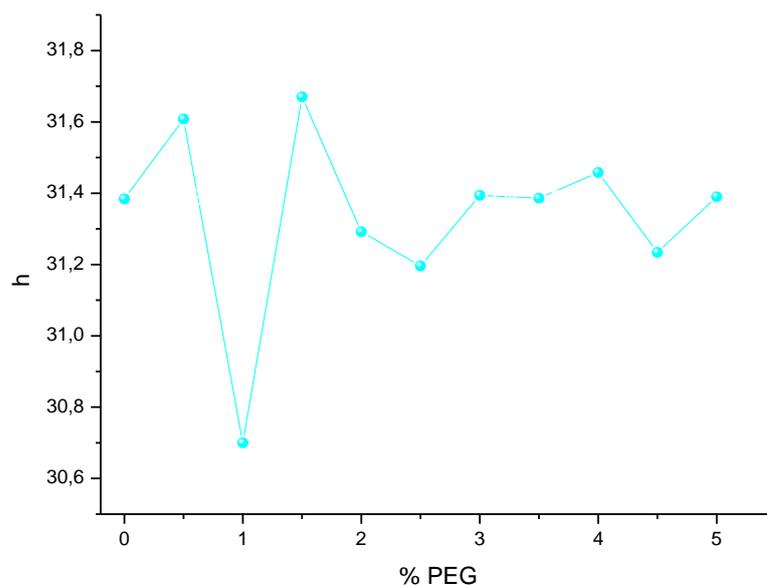


Grafico 11.5. Variazione del parametro colorimetrico h in funzione di aggiunte incrementali di PEG.

La valutazione del parametro tinta mostra, infine, che per i film pittorici ottenuti con il pigmento R5 non è individuabile alcuna variazione cromatica in seguito ad aggiunta dell'adulterante, infatti, considerando tutte le percentuali di PEG aggiunte, si ha un variazione massima di una unità di tinta rispetto al campione iniziale a cui non è stato aggiunto l'adulterante.

11.1.2. Spettroscopia ATR

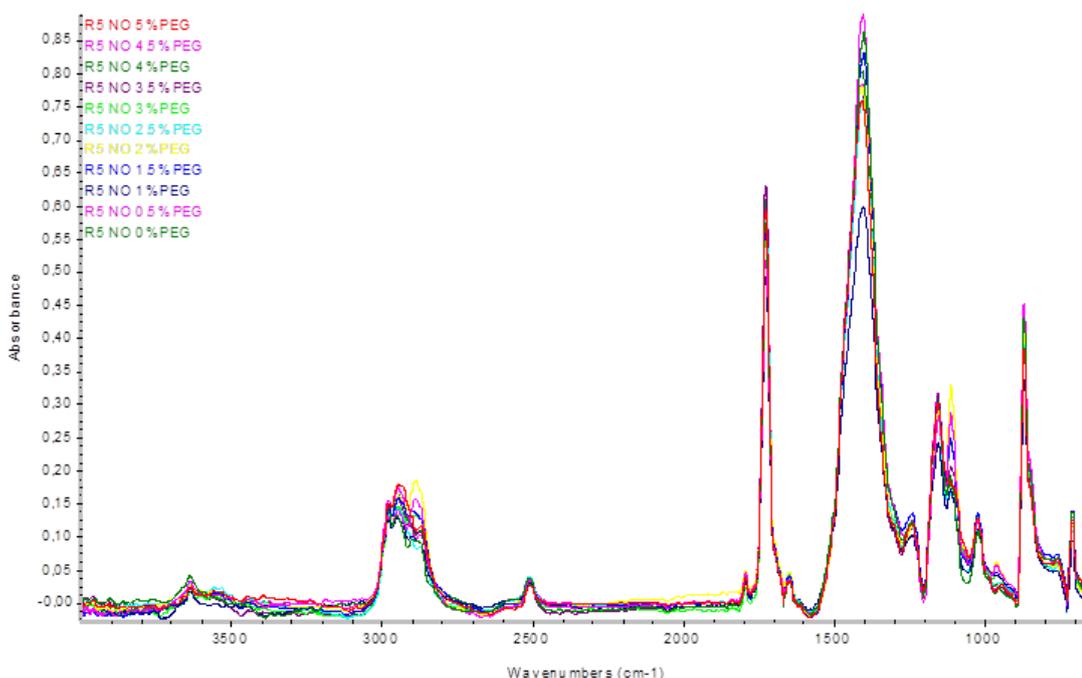


Grafico 11.6. Spettri ATR di campioni contenenti diverse percentuali di aggiunte incrementali di PEG.

Come è visibile dal grafico di confronto 11.4., la morfologia degli spettri non cambia in seguito ad aggiunte incrementali di polietilenglicole. L'unica differenza che è possibile individuare è la variazione di intensità dei picchi di assorbimento relativi caratteristici del legante acrilico (grafico 11.7.) e del polietilenglicole (grafico 11.8.).

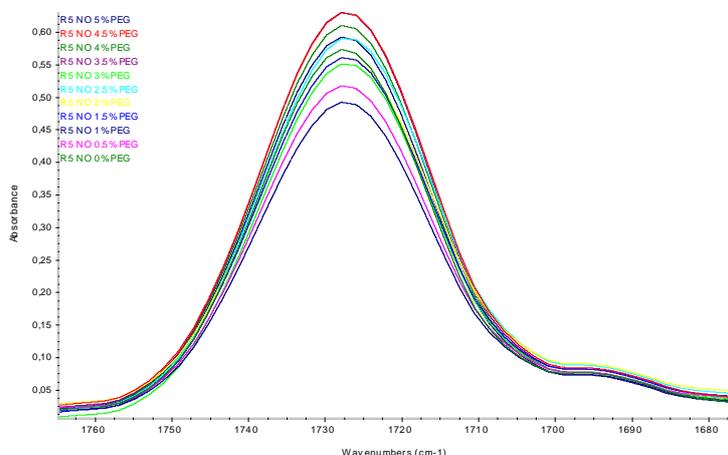


Grafico 11.7. Picco a 1727 cm^{-1} legato agli stiramenti del legame C=O nel gruppo estereo (espansione dello spettro ATR in grafico 11.4.).

Grafico 11.8. Picco a 1110 cm^{-1} (espansione dello spettro ATR in grafico 11.4.).

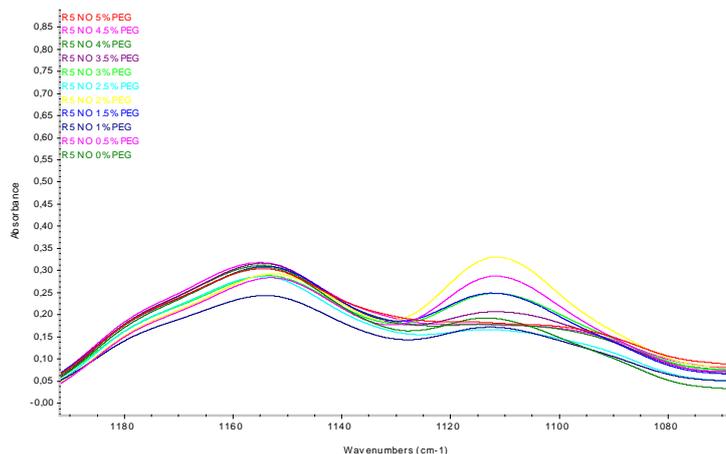


Tabella 11.1. Intensità relativa dei picchi di assorbimento a 1110, 1727 e 2887 cm^{-1} .

% PEG	I _{1110 cm-1}	I _{1727 cm-1}	I _{2887 cm-1}
0	0	0,572	0
0,5	0,284	0,517	0,153
1	0,168	0,491	0,09
1,5	0,245	0,56	0,132
2	0,328	0,56	0,181
2,5	0,162	0,589	0,079
3	0,246	0,55	0,128
3,5	0,204	0,63	0,103
4	0,175	0,609	0,1
4,5	0,174	0,629	0,093
5	0,178	0,592	0,106

Si è determinato il rapporto tra le intensità relative del picco caratteristico del legante acrilico, a 1727 cm^{-1} , rispetto all'intensità del picco principale, a 1110 cm^{-1} , del polietilenglicole. Plottando i valori di tale rapporto contro la percentuale di polietilenglicole addizionato ai singoli campioni si è ottenuto il grafico 11.9.. Dall'osservazione di quest'ultimo emerge che per aggiunte del 2,5% in su dell'adulterante, il rapporto tra le intensità dei due picchi non varia: questo fenomeno potrebbe quindi indicare che aggiunte di PEG superiori a tale valore non vengono incorporate nella massa colorata durante la fase di essiccazione del film polimerico.

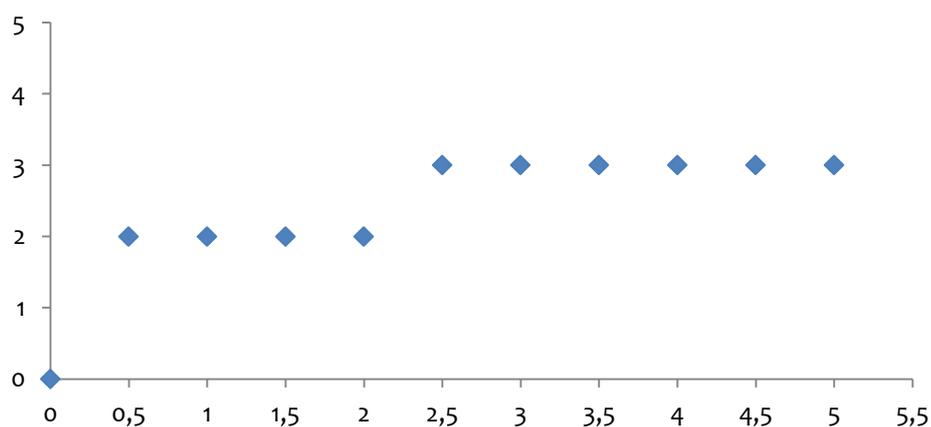
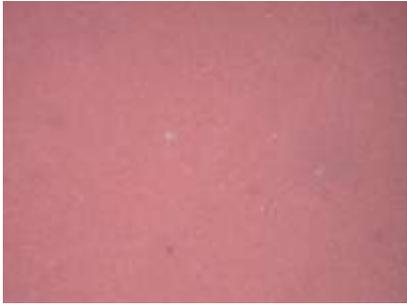


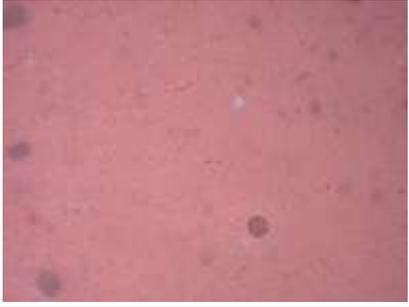
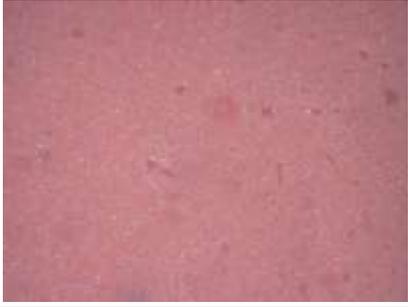
Grafico 11.9. Rapporto tra le intensità relative del picco a 1727 cm^{-1} e quello a 1110 cm^{-1} .

11.1.3. Analisi morfologica superficiale

L'analisi morfologica superficiale ha permesso di rilevare che, mentre il campione R5 NO PEG è caratterizzato da un film pittorico continuo ed omogeneo, nel quale non è individuabile alcuna crettatura, cavità o porosità, nei campioni in cui è presente il polietilenglicole, invece, già per aggiunte dello 0,5% dell'adulterante, è possibile osservare la formazione di microporosità e micro crettature. Tali variazioni morfologiche, tuttavia, risultano significative, in quanto rilevabili anche ad occhio nudo, a partire da aggiunte del 3% dell'additivo. Diventano infatti visibili crateri di forma circolare che sembrano essere il risultato di bolle formatesi e poi scoppiate a livello superficiale. I risultati dell'analisi morfologica superficiale sono riportati in *Tabella 11.2.*

Tabella 11.2. Analisi morfologica superficiale con microscopio digitale DINO dei campioni caratterizzati dalla presenza del pigmento lacca rossa e da diverse percentuali di polietilenglicole.

% PEG	60X (luce normale)	200X (luce normale)
0 %		
0.5 %		
1 %		
1,5 %		
2 %		

2,5 %		
3 %		
3,5 %		
4 %		
4,5 %		
5 %		

CONCLUSIONI

I risultati ottenuti in spettroscopia FTIR permettono di ipotizzare che:

- ∞ aggiunte di polietilenglicole inferiori al 3% consentano all'adulterante di svolgere il ruolo di plastificante;
- ∞ aggiunte dell'adulterante superiori al 3% non vengono incorporate nella massa polimerica durante la fase di essiccazione.

Anche se non è individuabile una percettibile variazione cromatica in seguito all'aggiunta del plastificante, l'ipotesi alla quale si è giunti potrebbe spiegare perché nei film caratterizzati da percentuali di PEG inferiori al 3% sia individuabile una variazione dei parametri colorimetrici, mentre, nei campioni in cui vi è un eccesso di adulterante i parametri siano molto simili a quello della stesura R5 NO PEG:

- ∞ solo quando l'adulterante viene incorporato nella pellicola pittorica si ha variazione percettibile di alcuni parametri cromatici, ed in particolare della saturazione ($\Delta L^* \approx 2$; $\Delta a^* \approx 8$; $\Delta b^* \approx 6$; $\Delta C^* \approx 10$; $\Delta h \approx 1$);
- ∞ l'aggiunta in eccesso di polietilenglicole, non venendo incorporato, porta alla stabilizzazione degli stessi a valori leggermente inferiori a quelli misurati per il campione in cui non è presente l'adulterante.

L'analisi morfologica, infine, è risultata utile nel correlare le variazioni chimiche registrate con la spettroscopia ATR con le variazioni fisiche determinate con lo spettrofotometro: come si evince dalle immagini riportate in *Tabella 11.1.3.*, infatti, c'è una corrispondenza tra massima percentuale di adulterante incorporato e formazione di buchi e irregolarità a livello superficiale. Possiamo osservare che l'eccesso di plastificante, comporta la formazione di cretture e buchi a livello superficiale e quindi risulta addirittura dannoso.

Va considerato infine che durante l'ottenimento delle formulazioni pittoriche si era osservato un netto cambiamento di viscosità dell'impasto fluido a partire da aggiunte del 3% del plastificante. È fondamentale notare che la variazione di tale caratteristica fisica dell'impasto colorato fluido, si traduca in specifiche fenomenologie sia di carattere chimico, sia di carattere fisico, nelle pellicole pittoriche indurite. Le variazioni chimico-fisiche indotte sono quelle individuate e sopra descritte: si rileva dunque una stretta correlazione tra quantità di plastificante aggiunto e caratteristiche del film colorato.

11.2. FILM PITTORICI OTTENUTI CON IL PIGMENTO R10 E CARATTERIZZATI DALLA PRESENZA DI DIVERSE PERCENTUALI DI PEG

11.2.1. Analisi spettrofotometrica

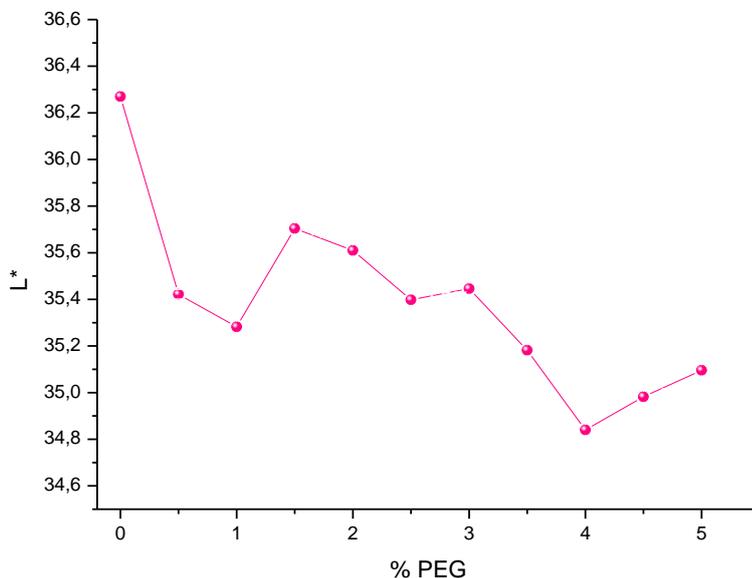


Grafico 11.10. Variazione del parametro colorimetrico L^* in funzione di aggiunte incrementali di PEG.

Il grafico che riporta i valori di L^* per i campioni contenenti incrementali percentuali di polietilenglicole mostra che non si ha significativa variazione di tale parametro, infatti, $\Delta L^*_{\max} \approx 2$. La variazione è talmente piccola che l'unica considerazione possibile è che l'aggiunta dell'adulterante comporta una minima diminuzione di luminosità della pellicola pittorica.

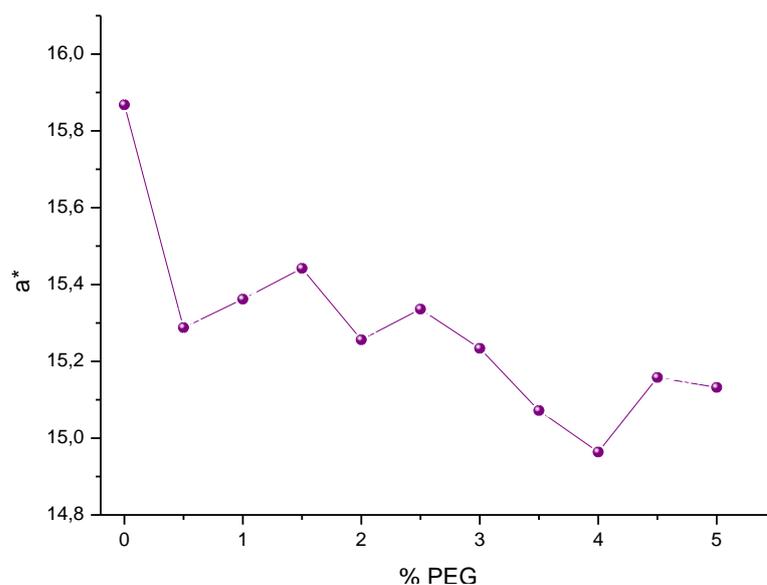


Grafico 11.11. Variazione del parametro colorimetrico a^* in funzione di aggiunte incrementali di PEG.

Anche per il parametro a^* non si rivela nessuna variazione cromatica percettibile, infatti, considerando tutte le percentuali di PEG, si ha un $\Delta a^*_{\max} \approx 1$ rispetto al valore misurato per la stesura pittorica R10 NO PEG. Possiamo solo osservare che i film colorati hanno una lieve variazione di tinta verso tonalità più verdi (fredde) in seguito all'aggiunta dell'adulterante.

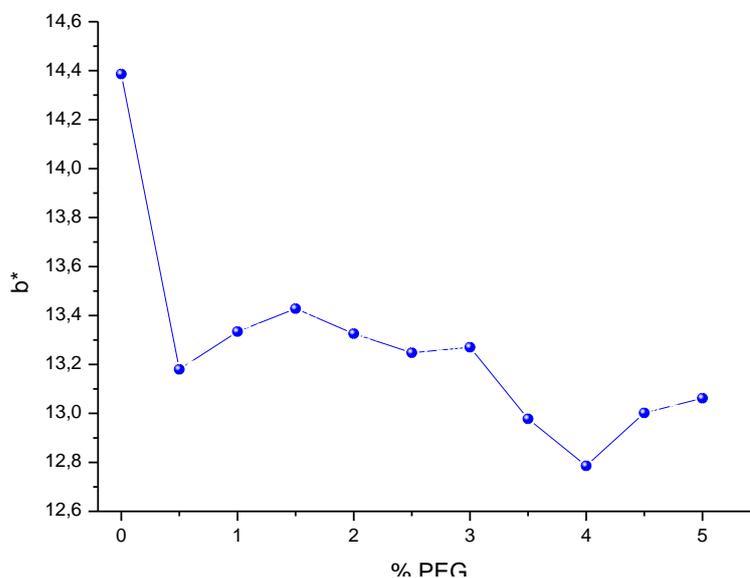


Grafico 11.12. Variazione del parametro colorimetrico b^* in funzione di aggiunte incrementali di PEG.

La variazione di tinta, comunque minima e non percettibile ad occhio nudo, verso tonalità più gialle (calde), è individuabile già con aggiunte dello 0,5% di polietilenglicole ($\Delta b^* \approx 1,2$). Percentuali superiori a tale valore non sembrano indurre ulteriori spostamenti di tinta in quanto le variazioni del parametro diventano insignificanti ($\Delta b^* \approx 0,4$).

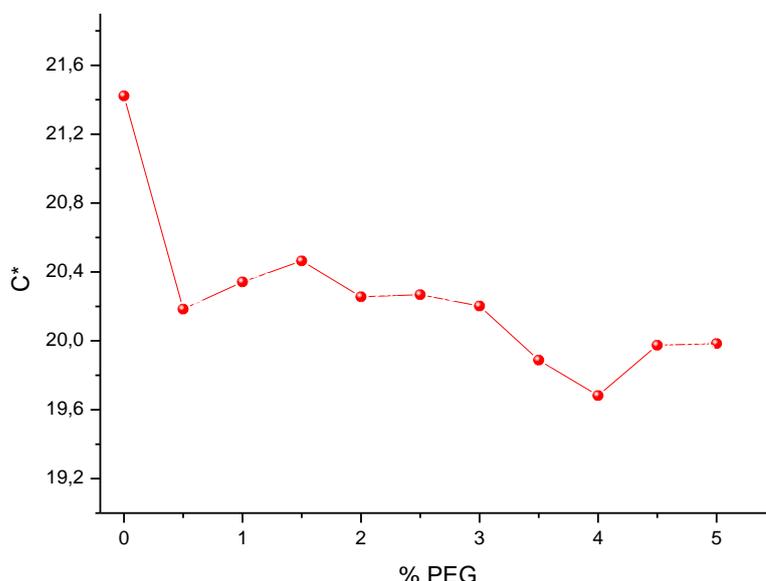


Grafico 11.13. Variazione del parametro colorimetrico C^* in funzione di aggiunte incrementali di PEG.

La saturazione del film pittorico diminuisce, seppur in modo non percettibile ad occhio nudo, in seguito all'aggiunta del plastificante. La variazione della saturazione è individuabile già dalla prima aggiunta di PEG e, in seguito, la si può considerare costante dato che i valori del parametro C^* variano minimamente.

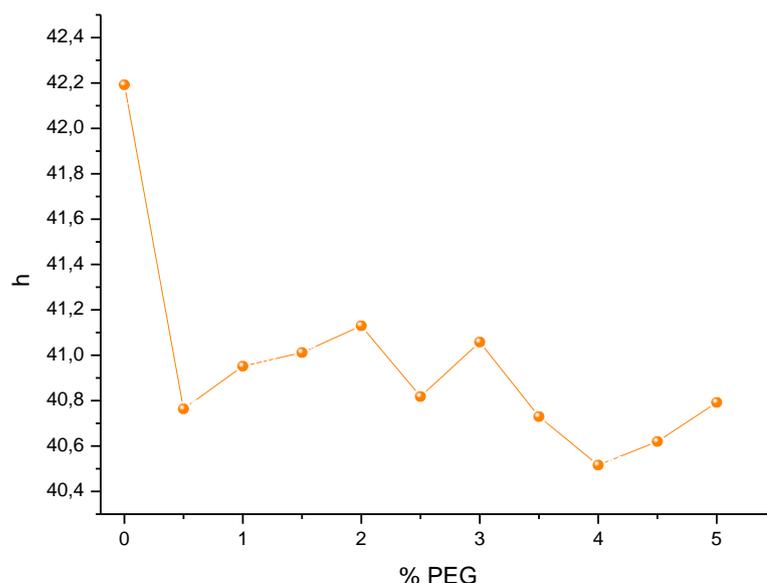


Grafico 11.14. Variazione del parametro colorimetrico h in funzione di aggiunte incrementali di PEG.

Dall'osservazione del *grafico 11.14.* vediamo che non è riscontrabile alcuna variazione percettibile di tinta nei film pittorici: possiamo solo affermare che a partire da aggiunte dello 0,5% si osserva un lieve viraggio verso tinte più rosse (la variazione del parametro angolare è negativa).

I film pittorici ottenuti con il pigmento R10 (Terra Rossa) quindi, non subiscono alterazione cromatica percettibile in seguito all'aggiunta dell'adulterante.

11.2.2. Spettroscopia FTIR

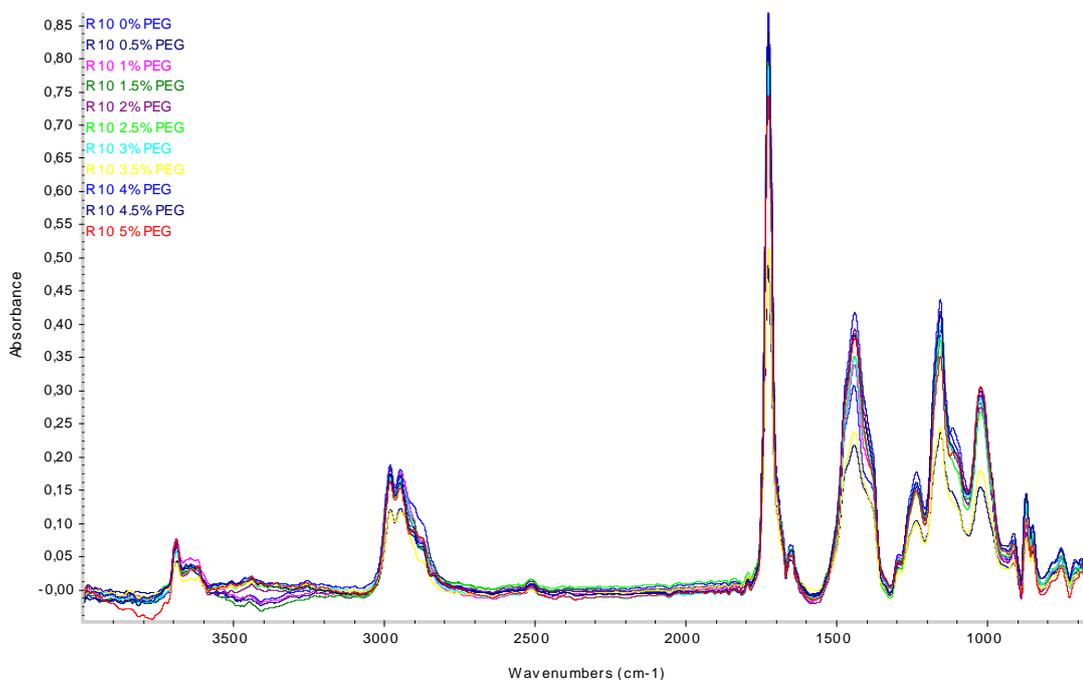
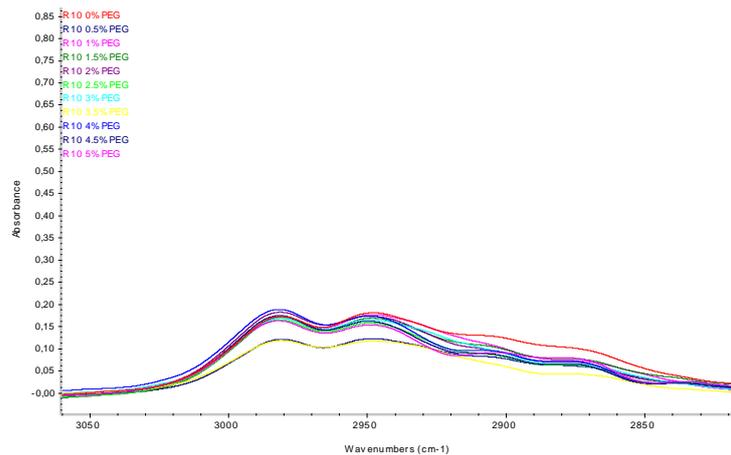
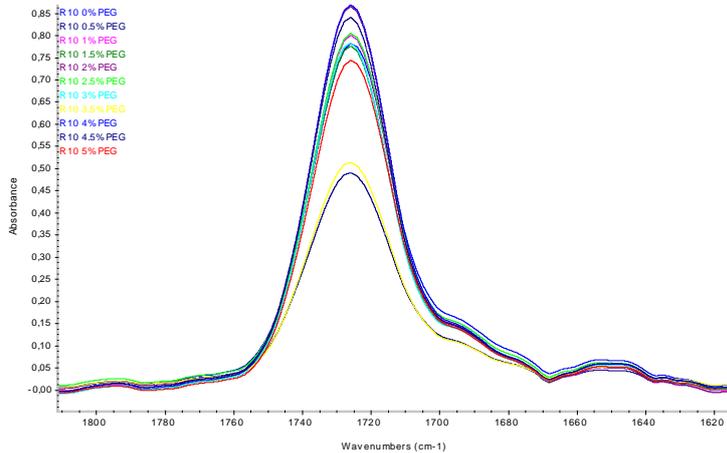


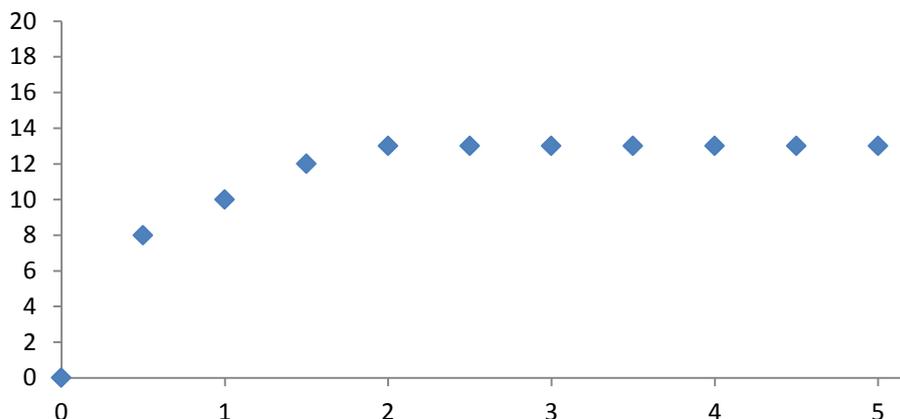
Grafico 11.15. Spettri FTIR delle pellicole pittoriche caratterizzate da diversa percentuale di PEG.

Gli spettri ottenuti per le stesure pittoriche contenenti diverse percentuali di adulterante non mostrano differenze morfologiche tra loro ma solo variazione nelle intensità dei picchi di assorbimento. Si è dunque proceduto, come precedentemente descritto per le stesure pittoriche ottenute con la lacca rossa, alla determinazione dell'intensità dei picchi caratteristici del legante polimerico e del plastificante e si è calcolato il loro rapporto.



% PEG	I 1726 cm ⁻¹	I 2887 cm ⁻¹
0	0,78	0
0,5	0,488	0,061
1	0,799	0,075
1,5	0,775	0,076
2	0,865	0,068
2,5	0,803	0,061
3	0,782	0,065
3,5	0,512	0,041
4	0,868	0,069
4,5	0,84	0,062
5	0,743	0,077

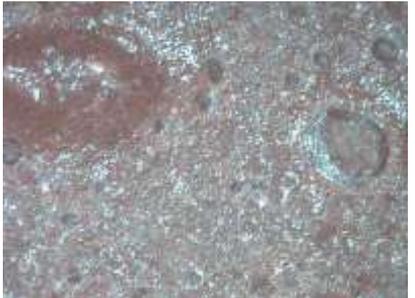
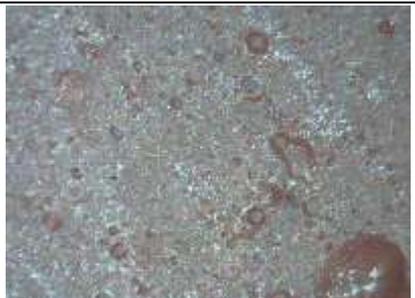
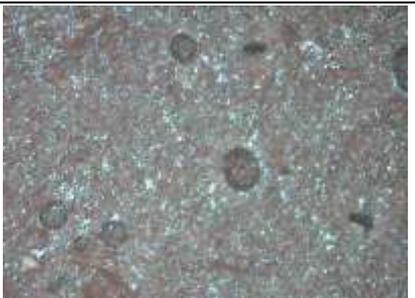
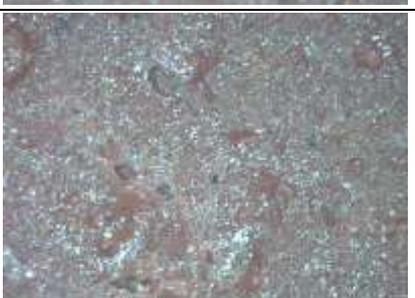
Nel grafico 11.18. si riporta l'andamento del rapporto tra le intensità relative del picco caratteristico del legame estereo, a 1726 cm^{-1} , rispetto al picco del PEG a 2887 cm^{-1} .

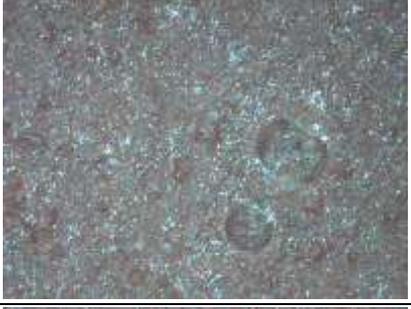
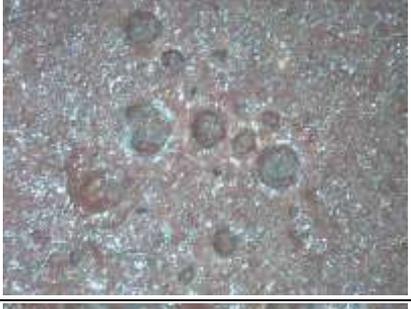
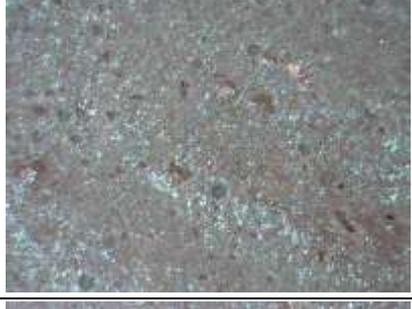
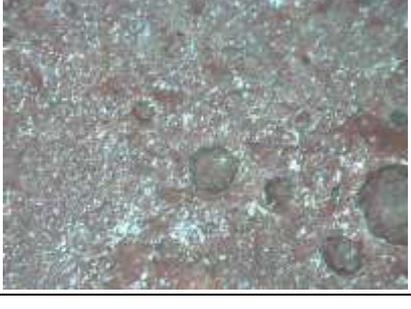


Il fatto che la curva abbia un andamento crescente fino ad aggiunte del 2% dell'adulterante potrebbe indicare che, fino a tale valore, aggiunte incrementali di PEG vengono incorporate nella stesura pittorica; il plateau che si osserva per aggiunte superiori al 2% di plastificante, invece, fa supporre che queste non vengano incorporate nel film essiccato.

11.2.3. *Analisi morfologica superficiale*

L'analisi morfologica superficiale permette di visualizzare come il campione R10 NO PEG sia caratterizzato da un film pittorico continuo ed omogeneo nel quale non è individuabile alcuna crettatura, cavità o porosità. Nei campioni caratterizzati dalla presenza del polietilenglicole, invece, già per aggiunte dello 0,5% dell'adulterante, è possibile osservare formazione di microporosità e micro crettature. Tali variazioni morfologiche, tuttavia, risultano significative, in quanto rilevabili anche ad occhio nudo, da aggiunte del 3% dell'additivo. Diventano infatti visibili crateri di forma circolare che sembrano essere il risultato di bolle formatesi e poi scoppiate a livello superficiale. Tali bolle sono facilmente individuabili, ad esempio, nella foto in luce normale a 200X del campione R10 4,5% PEG.

% PEG	60X (luce normale)	200X (luce normale)
0 %		
0.5 %		
1 %		
1,5 %		
2 %		

2,5 %		
3 %		
3,5 %		
4 %		
4,5 %		
5 %		

CONCLUSIONI

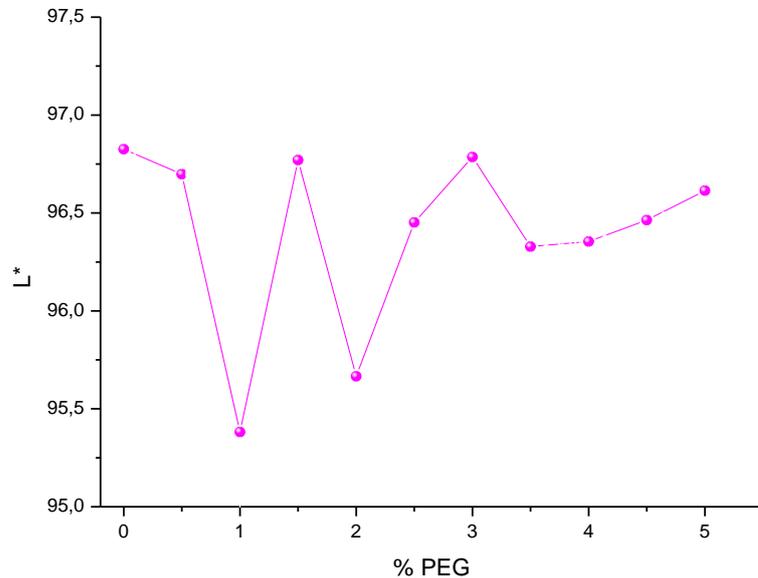
In base ai risultati ottenuti dalle analisi chimico-fisiche sui campioni possiamo ipotizzare che:

- ∞ aggiunte di PEG inferiori al 2% consentano all'adulterante di svolgere il ruolo di plastificante;
- ∞ aggiunte dell'adulterante superiori al 2% non vengono incorporate nella massa polimerica indurita;
- ∞ l'aggiunta dell'adulterante in percentuali comprese tra lo 0,5 e il 5% alla formulazione pittorica, non sembra modificare significativamente i parametri colorimetrici dei film pittorici rispetto al campione in cui non è presente il PEG;
- ∞ l'analisi morfologica, infine, permette di affermare che l'eccesso di plastificante, comportando la formazione di cretture e buchi a livello superficiale, risulta addirittura dannosa.

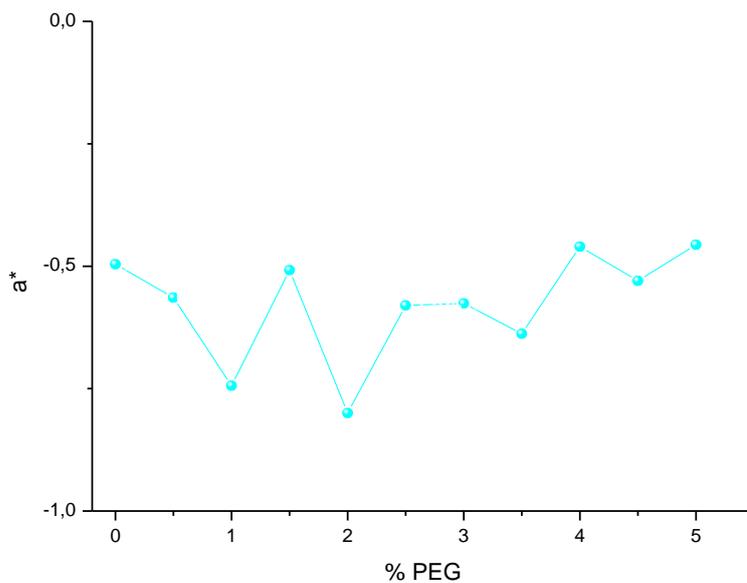
Si ricordi che durante l'ottenimento delle formulazioni pittoriche si era registrato un netto cambiamento di viscosità dell'impasto fluido già a partire da aggiunte dello 0,5% del plastificante: è importante osservare che la variazione di tale caratteristica fisica dell'impasto colorato fluido si traduca in specifiche fenomenologie, ed in particolare, nella formazione di buchi a livello superficiale e nella variazione colorimetrica, sebbene impercettibile, della pellicola pittorica indurita. Si rileva dunque una stretta correlazione tra quantità di plastificante aggiunto e caratteristiche fisiche del film colorato essiccato.

11.3. FILM PITTORICI OTTENUTI CON IL PIGMENTO N1 E CARATTERIZZATI DALLA PRESENZA DI DIVERSE PERCENTUALI DI PEG

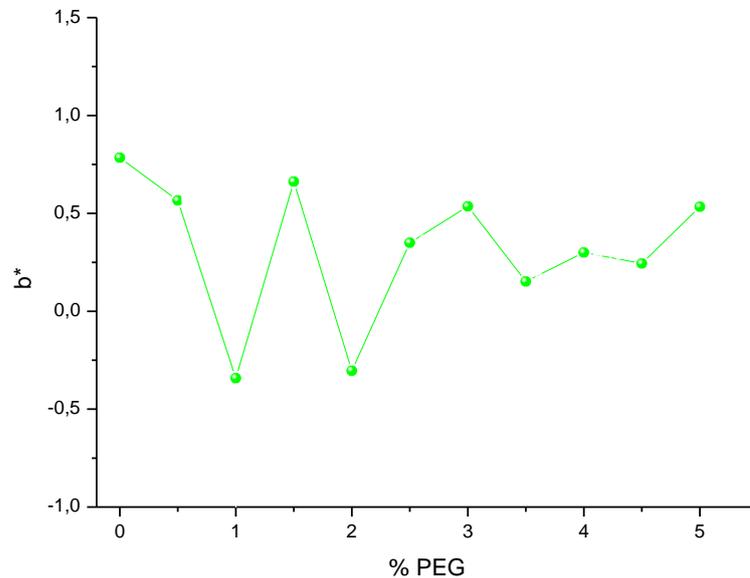
11.3.1. Analisi spettrofotometrica



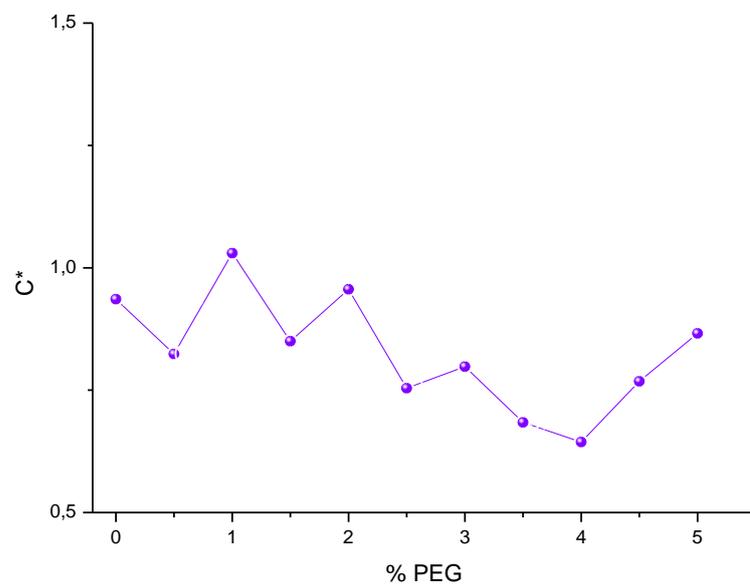
Come è visibile dal grafico, non si individua variazione del parametro luminosità in seguito all'aggiunta del plastificante ($\Delta L^*_{\max} \approx 1,5$). Si nota, tuttavia, che mentre per aggiunte inferiori al 3% dell'adulterante i valori del parametro oscillano attorno ad un valore di L* leggermente più basso di quello individuato per la stesura pittorica N1 NO PEG, per aggiunte superiori al 3,5% di PEG i valori tendono a stabilizzarsi.



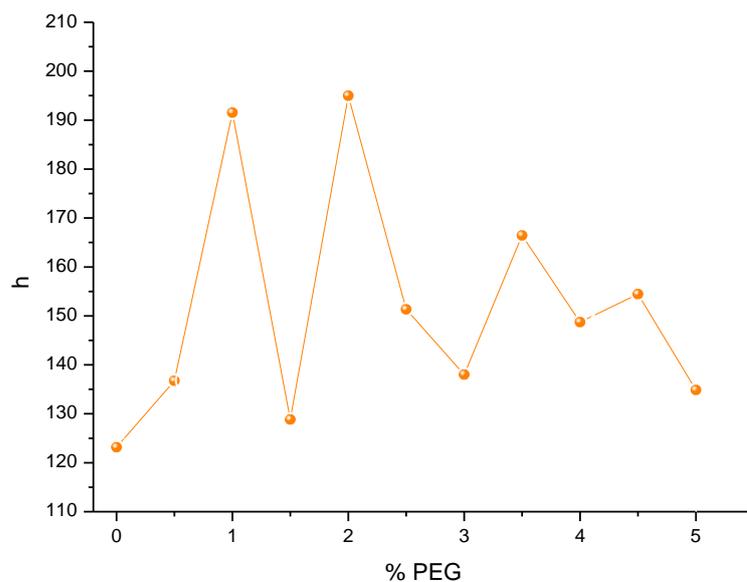
Anche se l'andamento dei dati sembra oscillante, non si può parlare di variazione del parametro a^* in quanto $\Delta a^* \approx 0,3$ considerando tutte le percentuali di adulterante aggiunte. Non si rileva quindi nessuna variazione di tinta, né percettibile a occhio nudo né dallo strumento, verso tonalità più rosse (calde) o più verdi (fredde).



Anche considerando il parametro b^* non si individuano variazioni significative del parametro colorimetrico infatti $\Delta b^* \approx 0,5$.

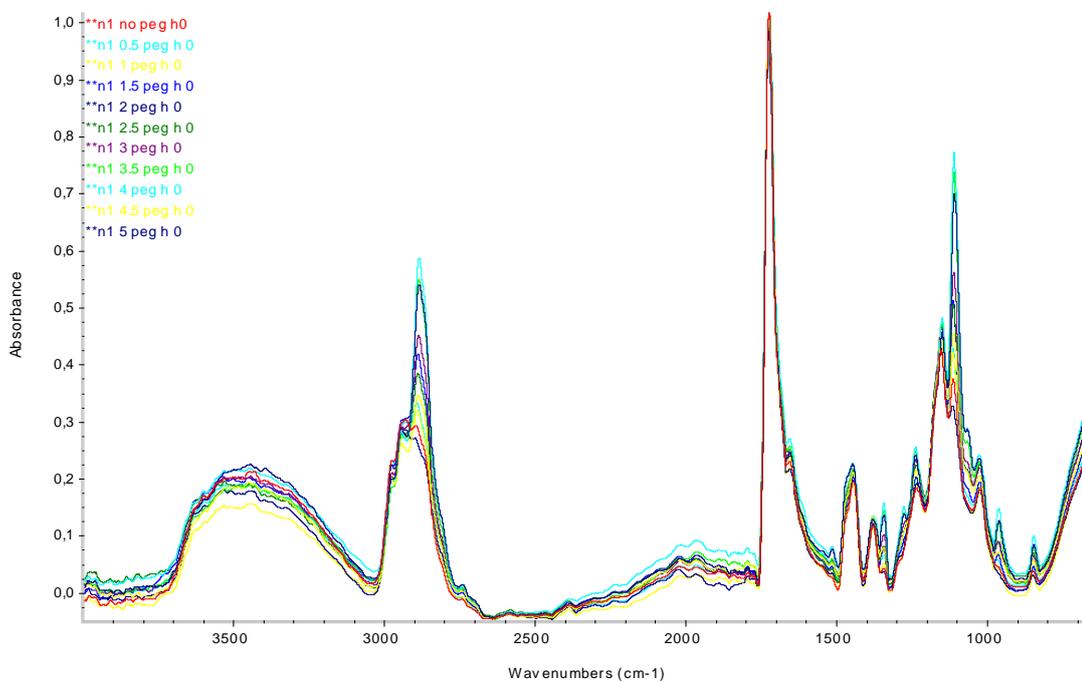


La saturazione del film colorato può essere considerata costante in quanto le variazioni registrate per tale parametro, in seguito ad aggiunte incrementali di polietilenglicole, sono insignificanti ($\Delta C^* \approx 0,3$).

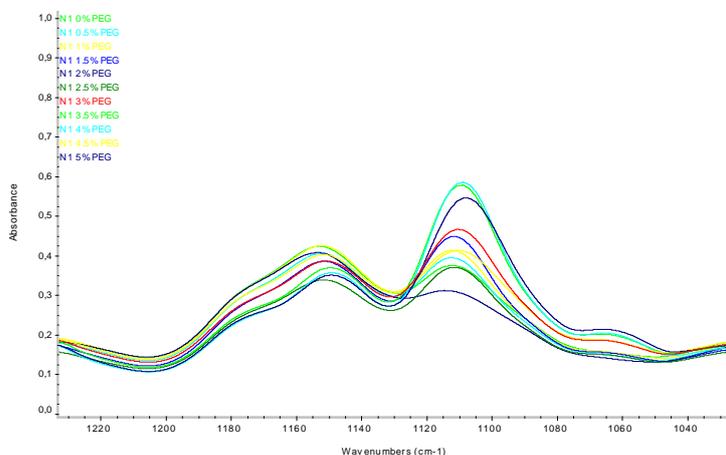
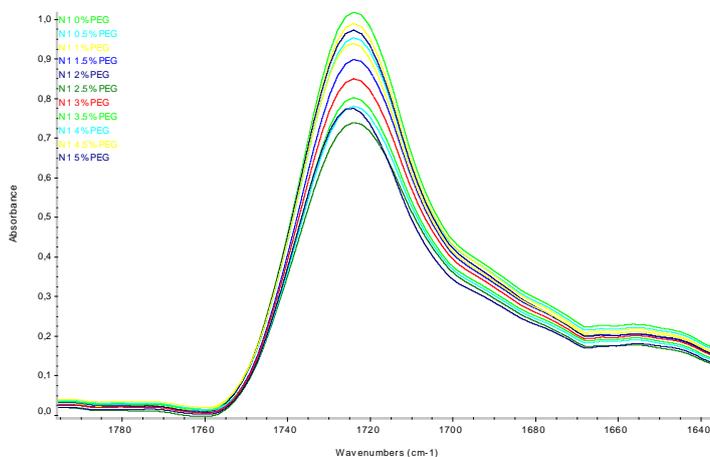


Nonostante lo studio dei singoli parametri colorimetrici indichi che non vi è variazione colorimetrica, l'analisi del grafico in cui si riporta la tinta dei film pittorici in funzione della percentuale di polietilenglicole che li caratterizza, mostra forte variazione. La tinta, infatti, si sposterebbe verso tonalità più gialle e quindi più calde.

11.3.2. Spettroscopia FTIR

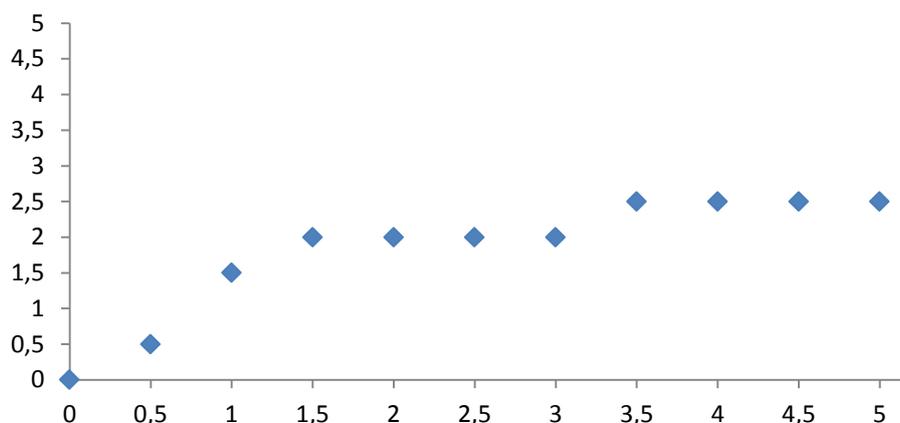


Anche in questi spettri non si individuano differenze morfologiche in seguito all'aggiunta di percentuali incrementali di adulterante. Si è dunque proceduto con la determinazione del rapporto tra le intensità dei picchi caratteristici del legante acrilico e dell'adulterante.



% PEG	I 1110 cm-1	I 1729 cm-1	I 2880 cm-1
0	0	1,017	0
0,5	0,384	0,952	0,292
1	0,402	0,245	0,308
1,5	0,438	0,235	0,357
2	0,301	0,235	0,237
2,5	0,364	0,204	0,274
3	0,462	0,225	0,369
3,5	0,576	0,219	0,425
4	0,584	0,213	0,438
4,5	0,401	0,237	0,309
5	0,543	0,199	0,415

Si è quindi determinato il rapporto tra le intensità relative del picco a 1726 cm^{-1} e a 1110 cm^{-1} per tutte le percentuali di PEG ottenendo in seguito il grafico

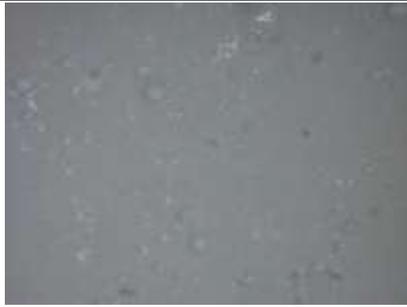


Vediamo che il rapporto tra le intensità dei due picchi ha andamento crescente fino a percentuali aggiunte di polietilenglicole del 3,5% mentre, per quantità maggiori si raggiunge un plateau. Si presuppone dunque che il film pittorico indurito non sia in grado di trattenere al suo interno percentuali di PEG superiori al 3,5%.

11.3.3. *Analisi morfologica superficiale*

Come è visibile dalle foto riportate in tabella, l'analisi morfologica superficiale effettuata con microscopio digitale DINO, ha permesso di rilevare come per aggiunte di polietilenglicole maggiori del 2%, si osservi la formazione di buchi dalle piccole dimensioni a livello superficiale. I campioni N1 NO PEG, N1 0,5% PEG, N1 1% PEG e N1 1,5% PEG sono invece caratterizzati da superfici continue, lisce ed omogenee. Non è possibile rilevare un aumento progressivo nella formazione dei buchi per aggiunte incrementali del plastificante, tuttavia questi risultano macroscopicamente individuabili ad occhio nudo nei campioni a cui è stato addizionato almeno il 3,5% di adulterante.

% PEG	60X (luce normale)	200X (luce normale)
0 %		
0.5 %		
1 %		
1,5 %		
2 %		

2,5 %		
3 %		
3,5 %		
4 %		
4,5 %		
5 %		

CONCLUSIONI

In base ai risultati ottenuti dalle analisi chimico-fisiche sui campioni possiamo ipotizzare che:

- ✓ aggiunte di PEG inferiori al 3,5% vengono completamente incorporate nel film polimerico quando essicca;
- ✓ tale percentuale di adulterante, tuttavia, risulta eccessiva infatti la curva in cui si riporta il rapporto tra l'intensità relativa del picco di assorbimento del legante rispetto a quello del PEG, mostra un primo plateau a partire da aggiunte dell'1,5%;
- ✓ aggiunte dell'adulterante superiori al 3,5% non vengono incorporate nella massa polimerica indurita;
- ✓ l'aggiunta dell'adulterante fa variare significativamente la tinta delle pellicole pittoriche che passa da un bianco brillante e freddo ad un bianco più caldo e meno brillante;
- ✓ l'analisi morfologica, infine, permette di affermare che l'eccesso di plastificante, che in questo caso si individua per aggiunte superiori al 2%, comportando la formazione di crettature e buchi a livello superficiale, risulta addirittura dannosa.

Si rileva ancora una volta una stretta correlazione tra quantità di plastificante aggiunto e caratteristiche fisiche del film colorato indurito. Durante l'ottenimento dei campioni si era osservato un netto cambiamento di viscosità della massa colorata fluida a partire da aggiunte del 2% di adulterante e, anche in questo caso, dal momento in cui si rileva tale variazione della proprietà fisica dell'impasto fluido si registra, nella pellicola pittorica indurita, la formazione di buchi a livello superficiale e l'incapacità di trattenere maggiori quantità di plastificante.

PROVE DI INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE

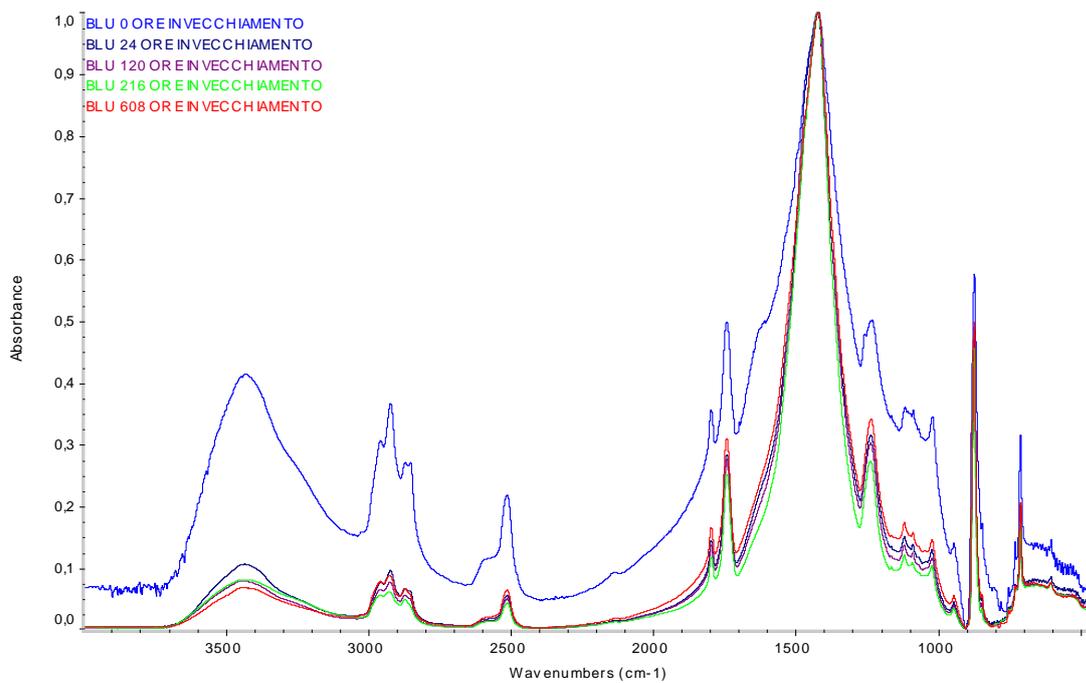
Sono state eseguite preliminari prove di invecchiamento artificiale in modo da terminare quali fossero le condizioni e le tempistiche più idonee per ottenere una degradazione adeguata dei campioni. Si è proceduto inizialmente preparando una serie di vetrini sui quali è stato applicato uno strato di pittura commerciale acrilica blu Maimeri e si è valutato il diverso comportamento di queste quando sottoposte ad invecchiamento in stufa alle temperature di 80 e 120°C. Su ogni campione si sono dunque eseguite analisi in spettroscopia FTIR, in spettroscopia ATR, analisi spettrofotometriche e con microscopio digitale DINO, sia in luce normale che con luce UV. Tali tecniche di indagine ci hanno permesso di valutare sia le eventuali variazioni nella composizione chimica del film pittorico, sia le variazioni cromatiche e morfologiche dello stesso.

12.1. TRATTAMENTO TERMO-OSSIDATIVO A 80°C

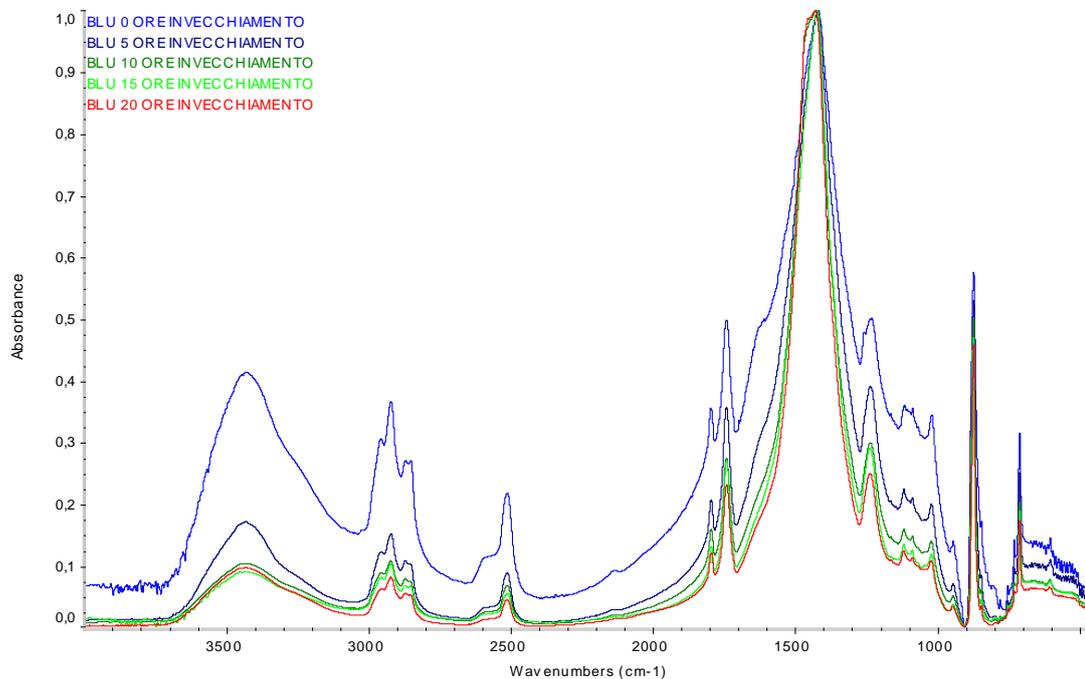
12.1.1. Spettroscopia FTIR

L'analisi in spettroscopia FTIR è stata effettuata al fine di individuare eventuali variazioni chimico-strutturali indotte nel film pittorico in seguito a invecchiamento termo-ossidativo dello stesso. I campioni di pittura blu Maimeri sono stati posti in stufa alla temperatura di 80°C per un tempo massimo di 610 ore, tuttavia, come è visibile dagli **spettri che seguono**, per l'intero processo di invecchiamento non si registra la formazione di nuovi prodotti di ossidazione, ma solo una diminuzione delle intensità relative di tutti i picchi di assorbimento.

In seguito al loro ottenimento, gli spettri sono stati normalizzati rispetto al picco del carbonato. Tale componente è abbondantemente presente come *extender* all'interno della formulazione commerciale: il fatto che il carbonato non subisca nessuna variazione chimica alle temperature imposte per ottenere l'invecchiamento artificiale dei campioni, fa sì che la sua quantità venga considerata costante nel tempo e quindi possa essere utilizzato come standard interno di riferimento.



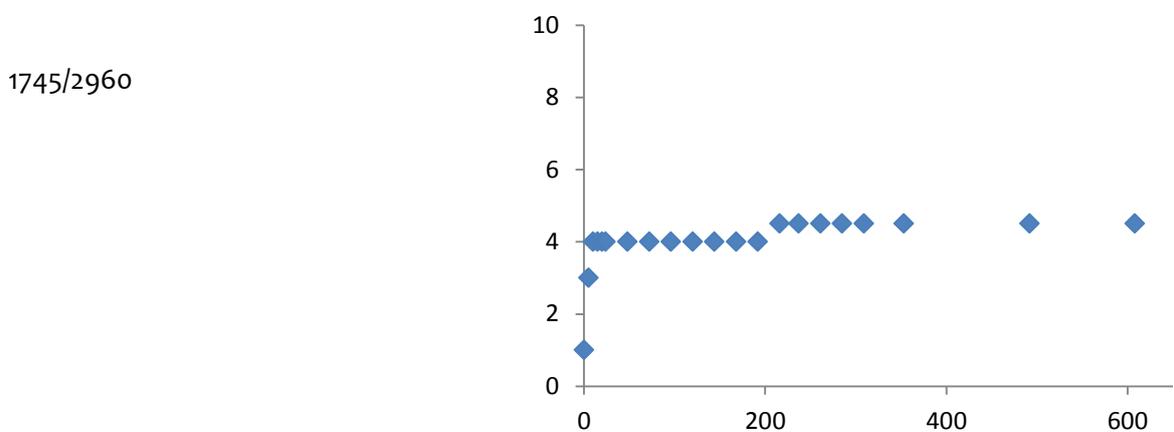
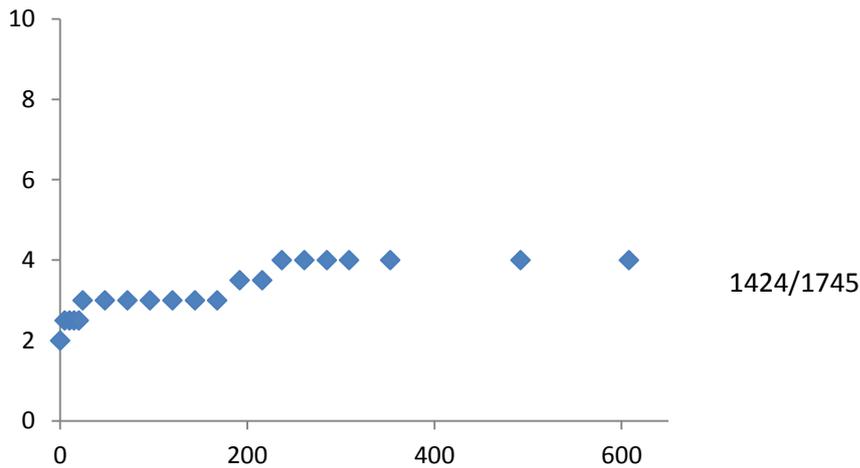
Dagli spettri riportati in **grafico.....** è immediatamente visibile che sono le prime 24 ore quelle in cui si ha la maggiore variazione delle intensità relative dei picchi di assorbimento.



Al fine di seguire il processo degradativo delle pellicole pittoriche si è determinata la variazione di intensità del picco a 1745 cm^{-1} , associata alle vibrazioni di stretching simmetrico del legame C=O attribuita al gruppo estereo caratteristico di acrilati e metacrilati. Si è inoltre valutata la variazione di intensità del picco di assorbimento a 2960 cm^{-1} , legata alle vibrazioni di stretching asimmetriche dei gruppi $-\text{CH}_3$ legati alla catena polimerica.

TEMPO INVECCHIAMENTO	$I_{(A)} 1745\text{ cm}^{-1}$	$I_{(A)} 2955\text{ cm}^{-1}$
0	0,496	0,305
5	0,355	0,122
10	0,271	0,088
15	0,266	0,079
20	0,228	0,061
24	0,28	0,075
48	0,285	0,078
72	0,281	0,076
96	0,283	0,072
120	0,272	0,063
144	0,286	0,066
168	0,321	0,079
192	0,331	0,100
216	0,247	0,055
237	0,243	0,054
261	0,299	0,078
285	0,293	0,072
309	0,299	0,082
353	0,273	0,062
492	0,327	0,092
608	0,307	0,077

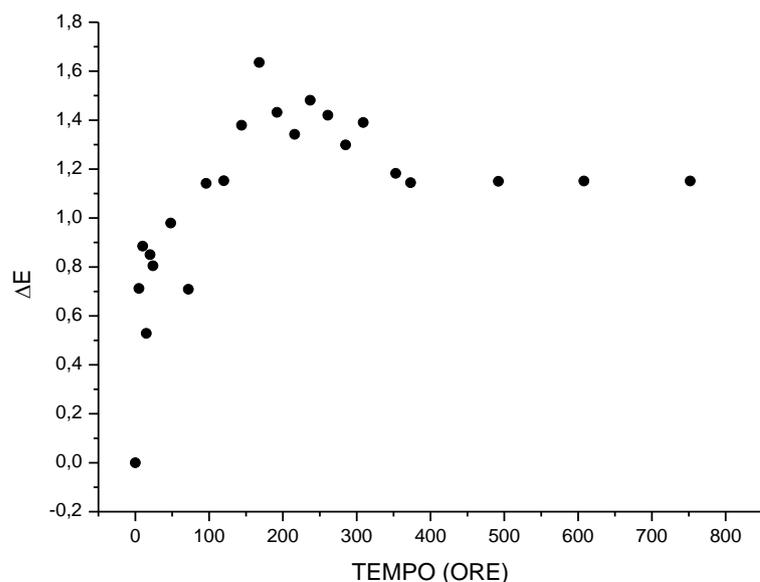
Si è calcolato il rapporto tra i picchi di assorbimento $I(\text{CO}_3^{2-})/I(\text{C=O})$, ovvero il rapporto tra le intensità dei picchi a 1424 e a 1745 cm^{-1} , che consente di valutare come il polimero degradati durante il trattamento termico utilizzando il picco del carbonato come standard interno di riferimento. Al fine di verificare se intervenisse anche una variazione nella struttura della catena polimerica si è inoltre determinato il rapporto tra l'intensità dei picchi $I(\text{CH}_3)/I(\text{C=O})$: tale parametro permette di quantificare i gruppi CH_3 che vengono sottratti dalle catene polimeriche in seguito a trattamento termico. Il calcolo è stato effettuato utilizzando le intensità rilevate per i picchi corrispondenti alle vibrazioni di stretching del gruppo CH_3 , a 2960 cm^{-1} , e a quelle di stretching del gruppo C=O a 1745 cm^{-1} .



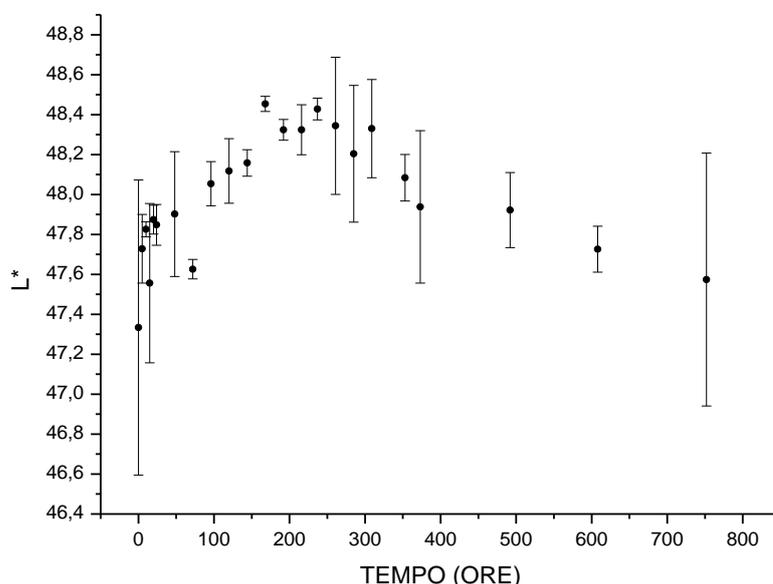
Come emerge dai due grafici, sembrerebbe possibile individuare due step degradativi. Entrambi i rapporti tra le intensità relative dei picchi aumentano sensibilmente entro le prime 24 ore di trattamento termico. Il processo di degradazione sembra quindi quasi arrestarsi per poi riprendere solo dopo circa 200 ore di termo-ossidazione. Il fatto che non compaiano picchi di neoformazione negli spettri non permette però di individuare quali siano i prodotti di degradazione della matrice polimerica.

12.1.2. Analisi spettrofotometrica

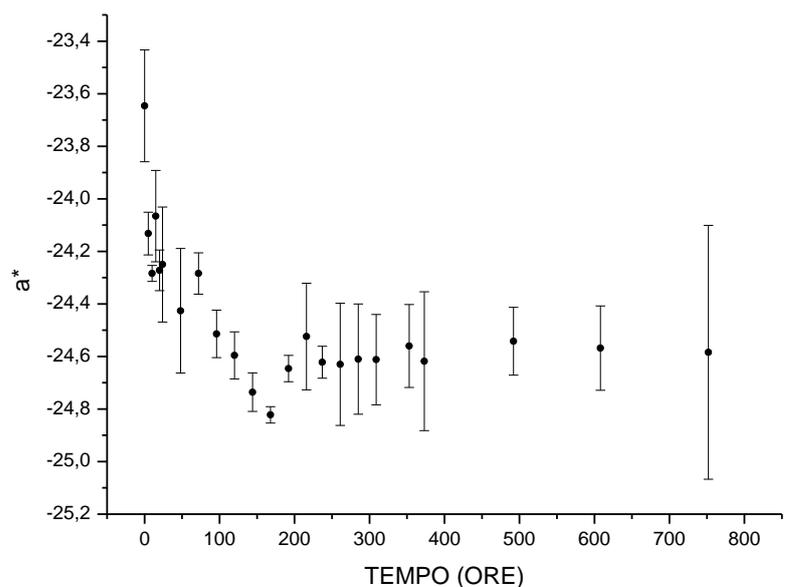
L'analisi colorimetrica è servita a valutare la variazione delle coordinate colorimetriche dei campioni in seguito ad incrementali tempi di invecchiamento termico condotto alla temperatura di 80°C in ambiente ossidante. Il grafico... In cui si plottano i valori di ΔE contro il tempo di invecchiamento mostra che, il trattamento termo-ossidativo condotto a 80°C per 610 ore, non produce alcuna variazione colorimetrica percettibile ad occhio nudo nel film pittorico ($\Delta E^* \approx 1,8$ per l'intero processo).



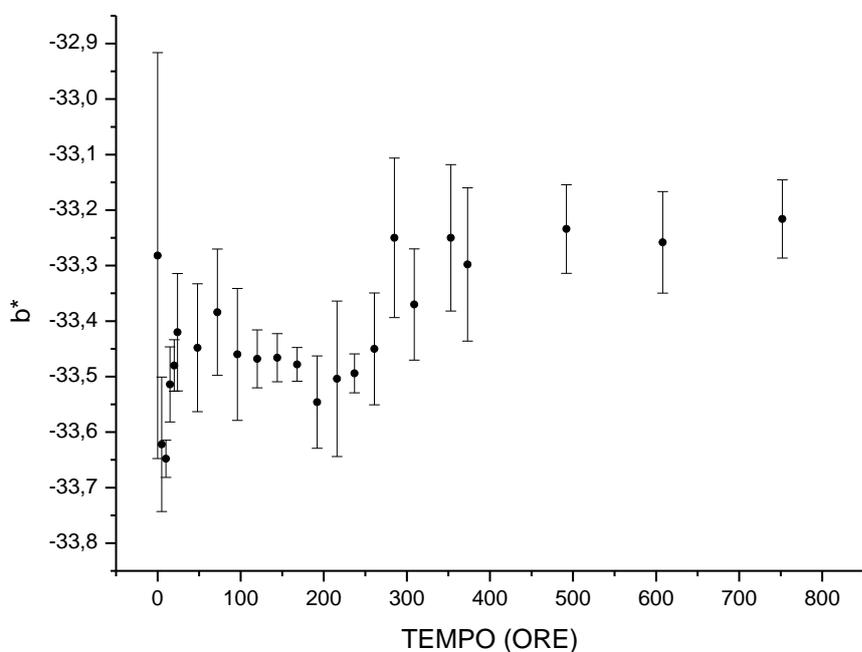
L'andamento dei dati evidenzia inoltre che il parametro ΔE può essere considerato costante dalle 250 ore di invecchiamento. Anche se non è intervenuta alcuna variazione cromatica percettibile ad occhio nudo, si sono voluti valutare singolarmente i contributi dati dai parametri L^* , a^* e b^* alla variazione cromatica complessiva espressa dal ΔE .



Si osserva un iniziale incremento della luminosità del film pittorico ($\Delta L^* \approx +1$) e in seguito una sua diminuzione: le variazioni registrate, tuttavia, sono minime e il valore di L^* finale risulta perfettamente compatibile con quello determinato per il campione non invecchiato. Possiamo quindi concludere che non sia il parametro L^* a determinare la variazione di ΔE .

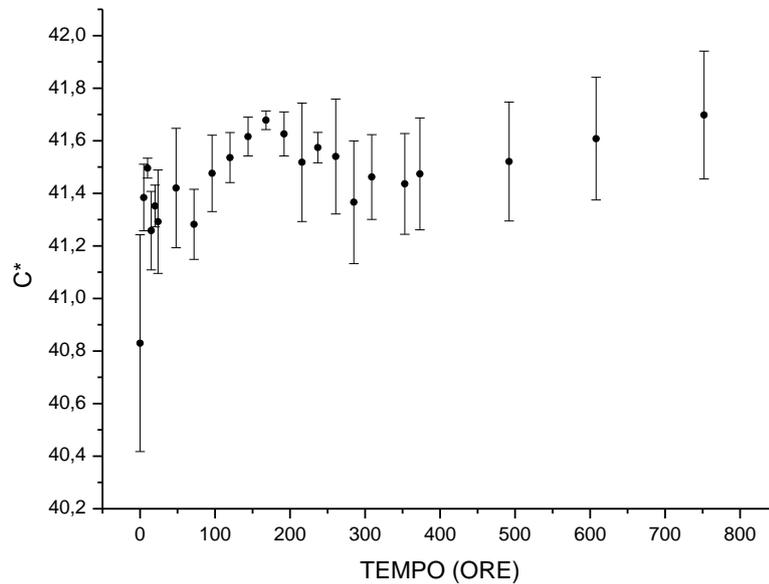


Anche per il parametro a^* non si evidenziano visibili variazioni colorimetriche durante il processo di invecchiamento anche se possiamo osservare come, con il procede del tempo, la tinta si sposti progressivamente verso tonalità più verdi (fredde). L'analisi dell'andamento del parametro colorimetrico a^* in funzione del tempo mostra inoltre che dalle 200 ore di invecchiamento il parametro può essere considerato costante.

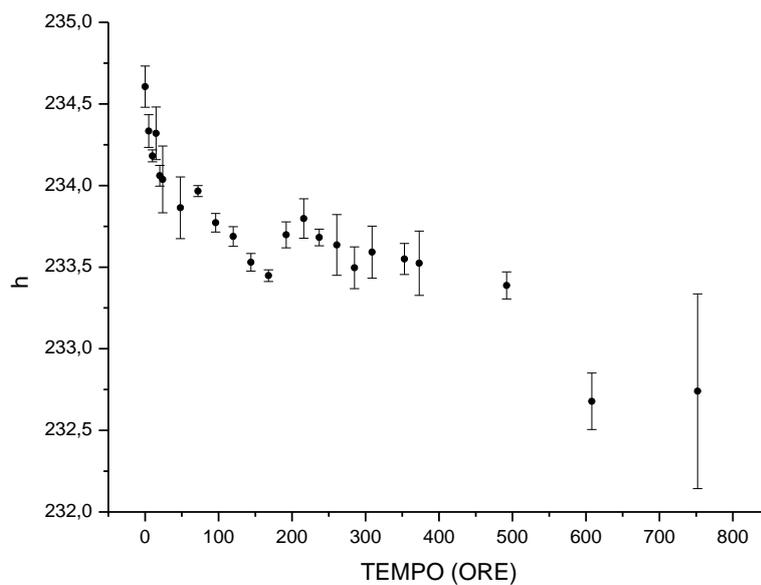


Il grafico...., in cui si riporta la variazione di b^* rispetto al tempo, evidenzia che tale parametro colorimetrico può essere considerato costante per tutta la durata del trattamento termo-

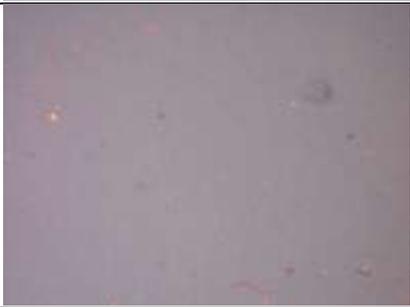
ossidativo in quanto la barra d'errore calcolata per il campione non invecchiato, comprende tutti i punti colorimetrici registrati in seguito ad invecchiamento del campione. L'analisi delle tre componenti, L^* , a^* e b^* ci permette dunque di affermare che la variazione colorimetrica complessiva nel grafico ($\Delta E/\text{tempo}$) è imputabili alla variazione del parametro a^* mentre nessun contributo è dato dai parametri L^* e b^* .



Il grafico... riporta l'andamento della saturazione del film pittorico in funzione del tempo di invecchiamento. L'andamento dei dati mostra come il film tenda ad aumentare la propria saturazione durante il processo di invecchiamento. Il grafico.... mostra invece come la tinta tenda a spostarsi verso tonalità più verdi. Entrambi le variazioni non sono percettibili ad occhio nudo.



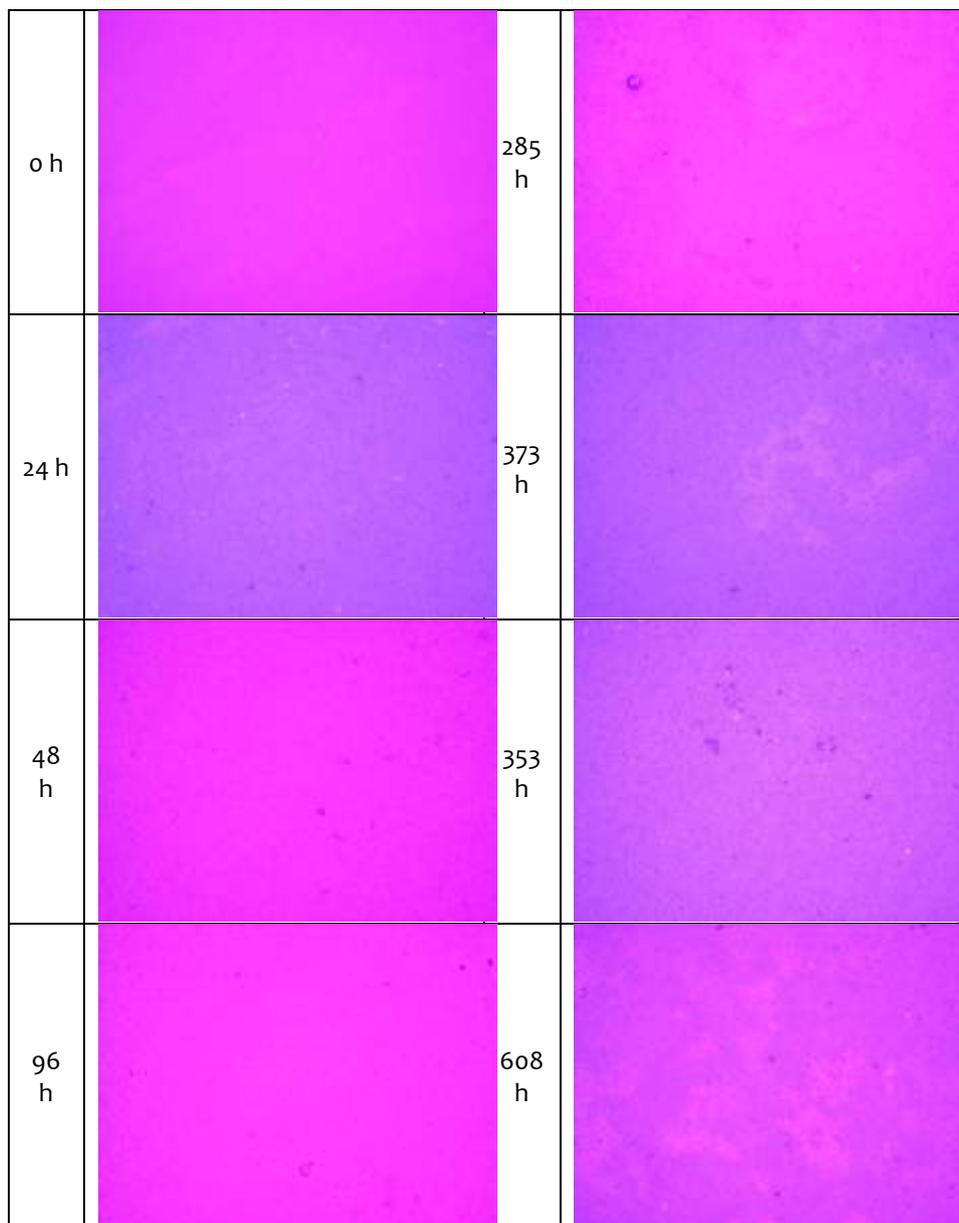
12.1.3. *Analisi morfologica superficiale*

0 h		285 h	
24 h		373 h	
48 h		353 h	
96 h		608 h	

L'analisi con il microscopio portatile DINO ci ha permesso di seguire i cambiamenti morfologici indotti dall'invecchiamento sulla superficie pittorica: si osserva la comparsa incrementale di zone di decolorazione e di macchie di colorazione più scura. Si è potuto inoltre constatare come all'aumentare del tempo di invecchiamento, si formino bolle e microcavità, non sono visibili, tuttavia, cretture del film.

L'analisi è stata eseguita anche con luce UV e ha permesso di individuare al meglio le patologie indotte a livello superficiale dal trattamento termico. Le foto UV vanno analizzate singolarmente

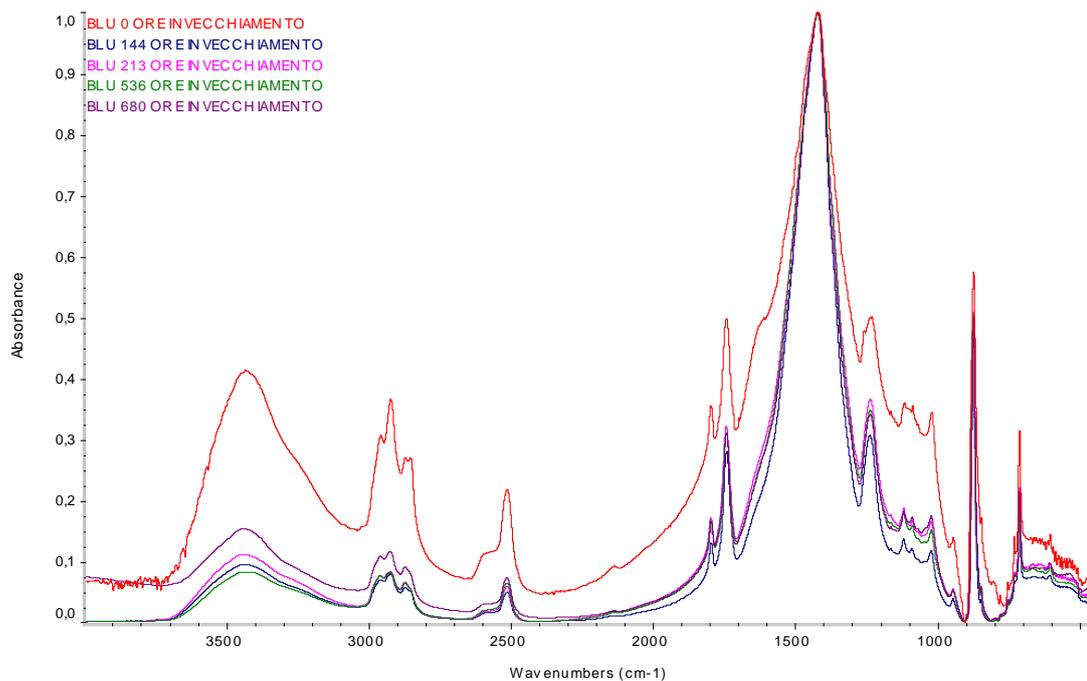
in quanto zone a diversa fluorescenza sono indice di un avvenuto degrado della matrice polimerica.



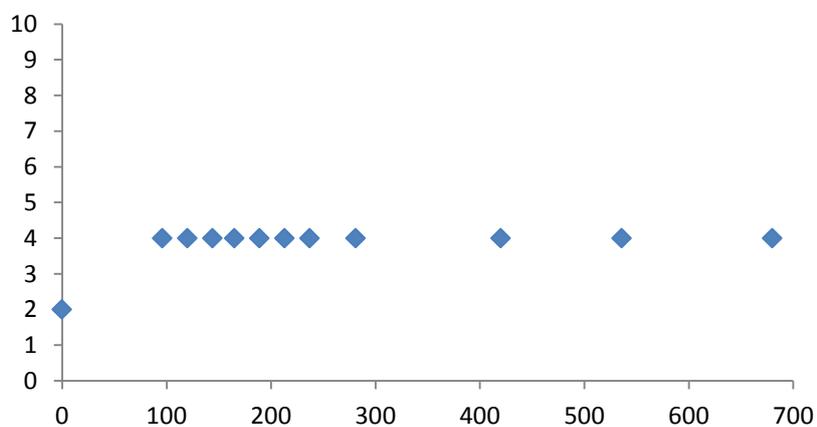
12.2. TRATTAMENTO TERMO-OSSIDATIVO A 120°

12.2.1. *Spettroscopia FTIR*

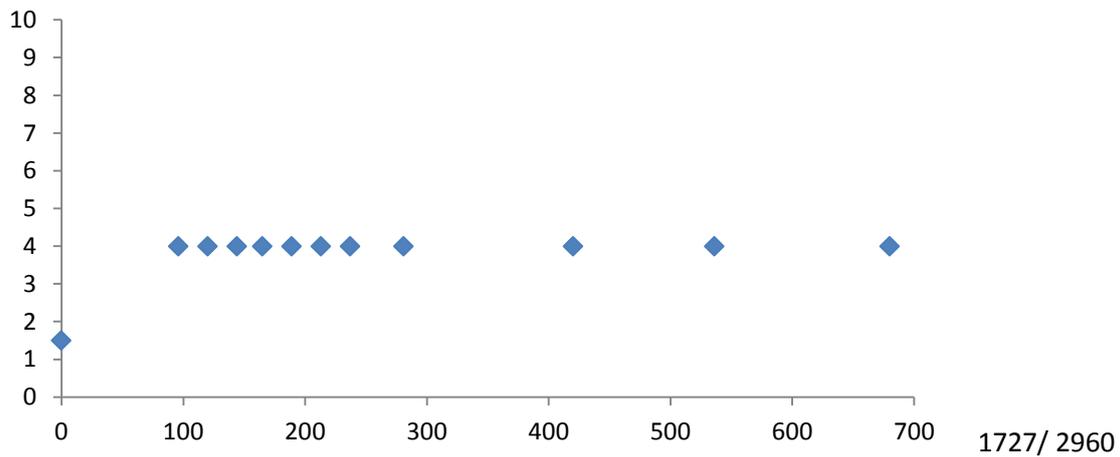
Anche il trattamento termico a 120°C in ambiente ossidante non ha prodotto variazioni morfologiche negli spetti infrarossi. Al fine di valutare le cinetiche di degrado si è calcolato, come precedentemente descritto per il trattamento termo-ossidativo a 80°C, il rapporto tra i picchi di assorbimento $I(\text{CO}_3^{2-})/I(\text{C}=\text{O})$ e $(\text{CH}_3)/I(\text{C}=\text{O})$.



ORE INVECCHIAMENTO	I (1745 cm-1)	I (2960 cm-1)
0	0,496	0,301
96	0,248	0,052
120	0,268	0,061
144	0,279	0,069
165	0,228	0,055
189	0,308	0,09
213	0,318	0,076
237	0,311	0,072
281	0,326	0,079
420	0,338	0,085
536	0,307	0,075
680	0,308	0,108

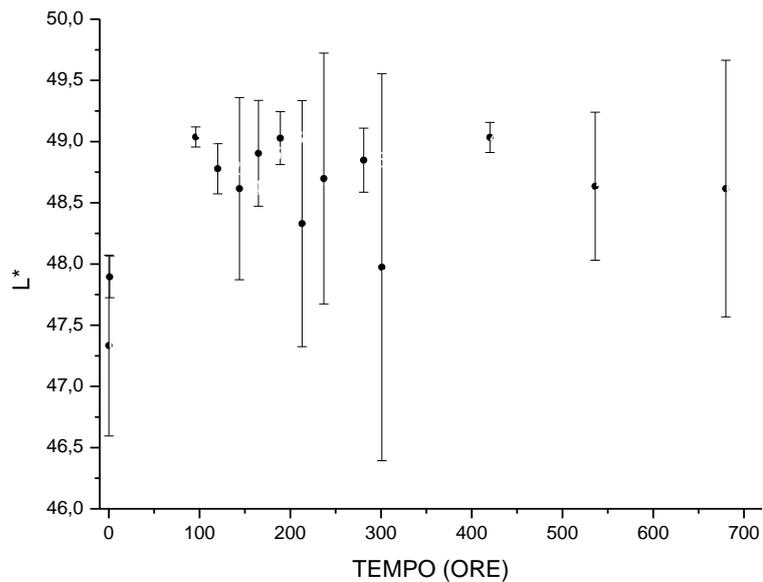


1424/1745

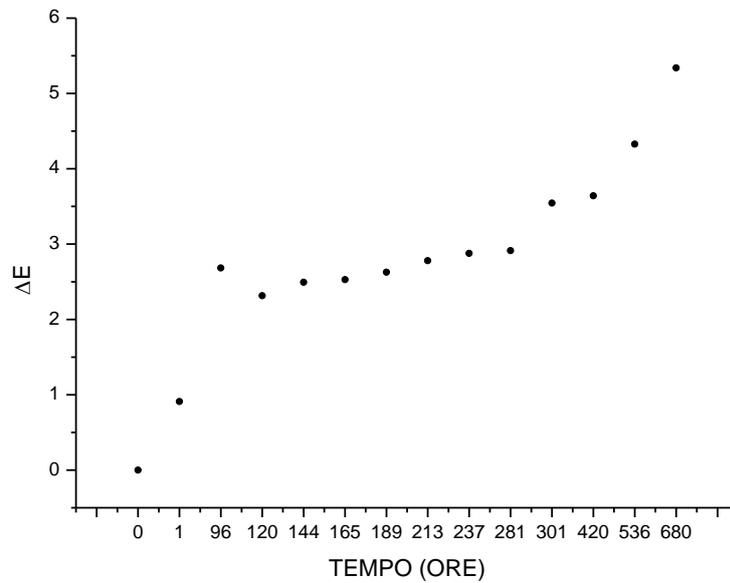


Si osserva che per il trattamento termico condotto in ambiente ossidante alla temperatura di 120°C si individua solo uno step di degradazione. Per entrambi i processi, variazione delle vibrazioni di stretching del gruppo C=O e perdita dei gruppi laterali di catena -CH₃, si è determinato lo stesso valore massimo del rapporto individuato per il trattamento a 80°C: mentre alla temperatura di 120°C i rapporti relativi tra le intensità dei picchi (CO₃²⁻)/(C=O) e (CH₃)/(C=O) assumono il valore 4 entro le prime 96 ore di invecchiamento, per ottenere lo stesso valore sono necessarie 250 ore di invecchiamento termico a 80°C. Le due temperature, quindi, non sembrerebbero indurre trasformazioni chimico-strutturali differenti, sono i tempi in cui queste intervengono ad essere diversi.

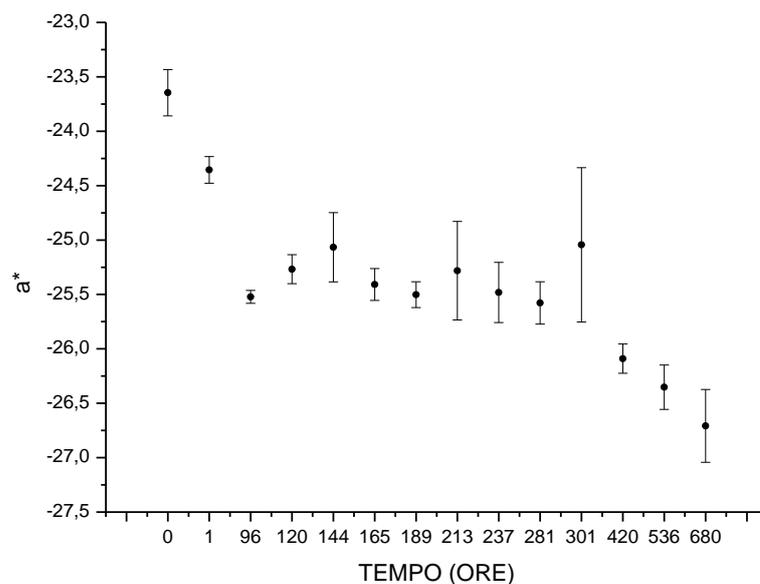
12.2.2. Analisi spettrofotometrica



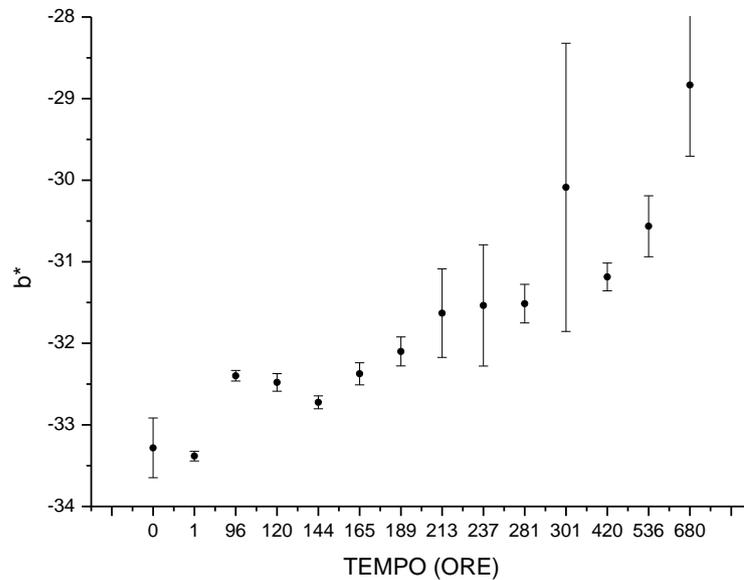
Il grafico... riporta i valori di ΔE in funzione di tempi incrementali di invecchiamento: la variazione colorimetrica della superficie pittorica diventa percettibile ad occhio nudo a partire da circa 600 ore di invecchiamento. È evidente che il trattamento termico a 120°C risulta più efficace nel termo-ossidare la pellicola pittorica che non lo stesso trattamento condotto a 80°C: a parità di ore di invecchiamento infatti i valori di ΔE risultano decisamente maggiori. Al fine di evidenziare quali parametri determinino i ΔE , si valutano singolarmente le variazioni nel tempo dei parametri L^* , a^* e b^* .



Anche per l'invecchiamento a 120°C non sembra la luminosità il parametro che determina i valori di ΔE infatti il valore di L^* del film non invecchiato risulta molto simile a quello del campione dopo 680 ore di invecchiamento termico.

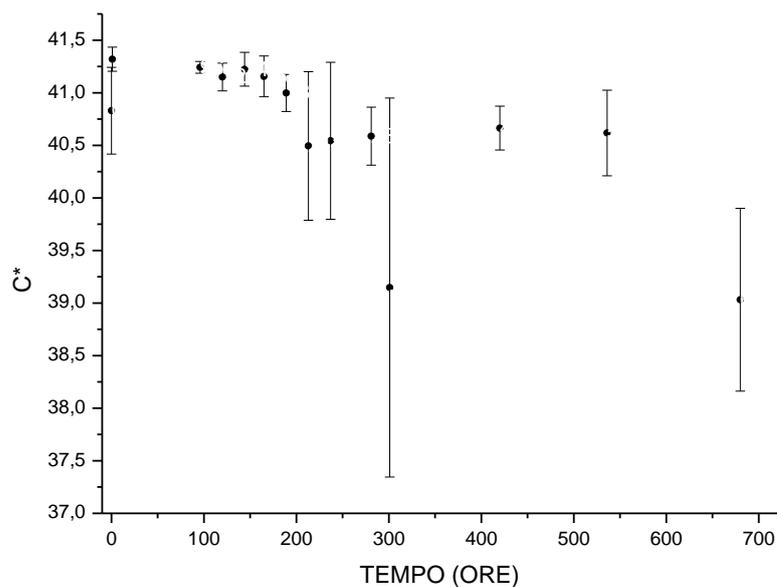


Per il parametro colorimetrico a^* si individua un $\Delta a^* \approx -4$ ovvero si ha uno spostamento di tonalità verso il verde (o verso tinte più fredde).

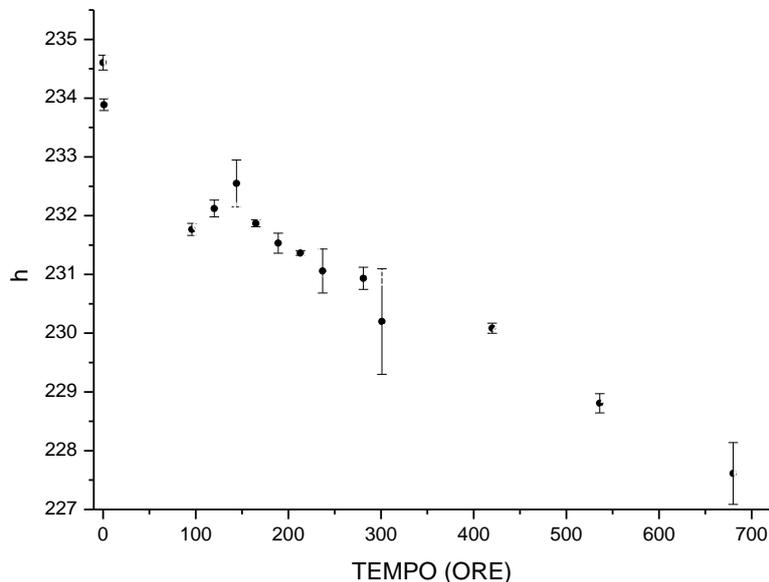


Per il parametro b^* si individua un $\Delta b^* \approx +5$ quindi, in seguito a trattamento termico del campione a 120°C , si registra una appena percettibile variazione di tinta del film pittorico verso tonalità più gialle. Differentemente da quanto osservato per il trattamento a 80°C , in questo caso si ha variazione sia del parametro a^* che b^* mentre rimane trascurabile l'effetto della variazione di luminosità: il ΔE sarebbe attribuibile all'effetto sinergico dato dalla variazione di tali parametri.

Si sono dunque valutati i cambiamenti colorimetrici indotti in termini di saturazione e di cromia.



La saturazione della pellicola pittorica, al contrario di quanto avviene nel trattamento termico a 80°C, tende a diminuire per tempi incrementali di invecchiamento: $\Delta C^* \approx -2$ (variazione non percettibile comunque ad occhio nudo).



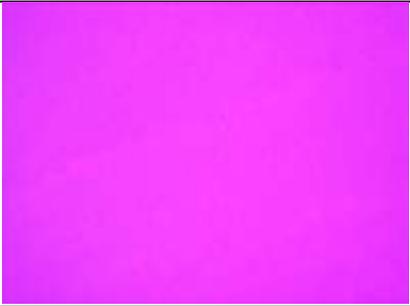
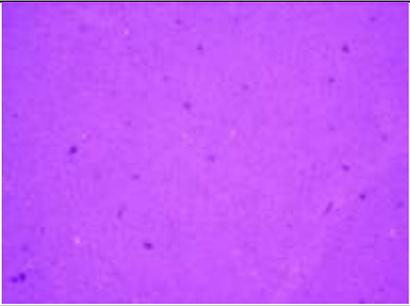
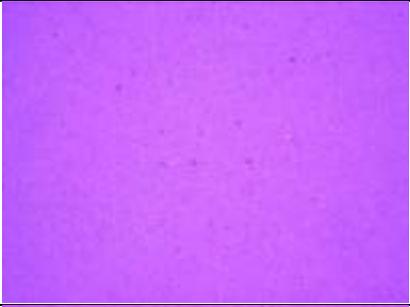
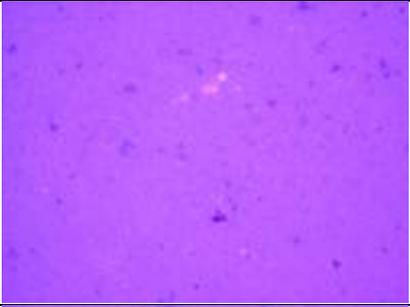
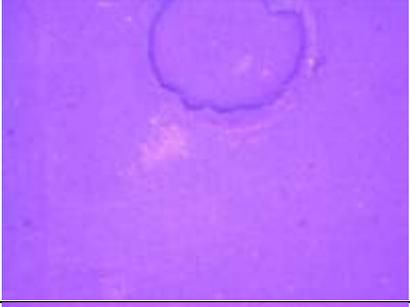
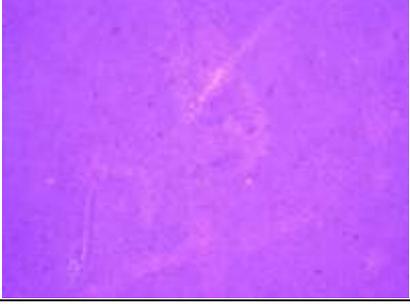
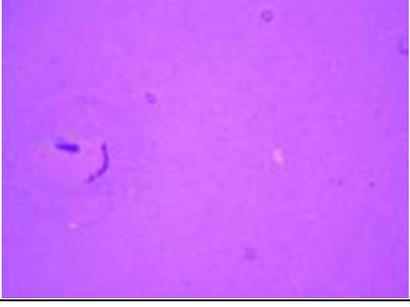
Il grafico... mette in evidenza come la tinta si sposti apprezzabilmente, $\Delta h \approx -8$, da tinte blu verso tonalità più calde (tinta verde-gialla).

12.2.3. Analisi morfologica superficiale

Per tempi incrementali di invecchiamento termico si è potuta determinare la formazione e il progressivo aumento sia delle zone di decolorazione del film che di bolle e microcavità. La morfologia del film risulta fortemente alterata dopo 680 ore di trattamento termico tanto che iniziano ad essere visibili, anche ad occhio nudo, cretture (tabella....).

Anche da tale analisi emerge come la seconda temperatura scelta per condurre l'invecchiamento artificiale sia più efficace nell'indurre degrado delle pellicole pittoriche: a parità di tempo di invecchiamento, infatti, le fenomenologie del deterioramento sono molto più marcate nei campioni termo-ossidati alla temperatura di 120°C piuttosto che a 80°C. Particolarmente utile a tale confronto è lo studio delle immagini di fluorescenza UV in **tabella...**

0 h		237 h	
96 h		420 h	
144 h		536 h	
189 h		680 h	

0 h		237 h	
96 h		420 h	
144 h		536 h	
189 h		680 h	

CONCLUSIONI

I dati ottenuti sono stati determinanti nell'impostare le condizioni con le quali condurre l'invecchiamento di tutti i campioni oggetto di tesi: si è deciso di lavorare alla temperatura di 120°C in quanto tale temperatura da effettivamente variazione delle caratteristiche chimiche e fisiche del materiale. Bisogna tuttavia tener presente che, anche se non dichiarato, nelle pitture commerciali sono presenti additivi quali stabilizzanti e antiossidanti che potrebbero giustificare la stabilità alla degradazione termo-ossidativa mostrata da questi campioni durante il processo di invecchiamento. Prevedendo un comportamento molto diverso per le formulazioni preparate in laboratorio, si è proceduto con l'invecchiamento di una serie di formulazioni pittoriche esenti da qualunque adulterante (se non gli stabilizzanti colloidali presenti all'interno del legante polimerico Acril 33).

INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE DI FORMULAZIONI PITTORICHE ESENTI DA ADULTERANTI

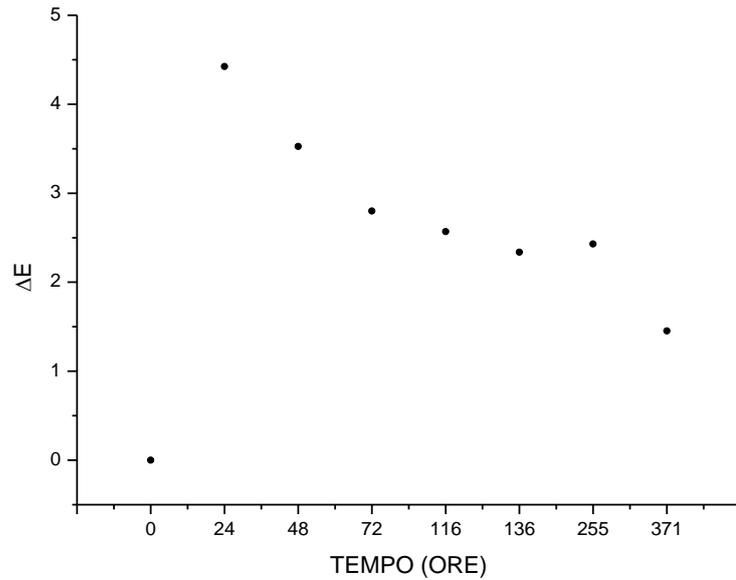
Al fine di determinare la stabilità a termo-ossidazione delle pellicole pittoriche ottenute in laboratorio con particolare formulazione (vedi capitolo...), queste sono state sottoposte a trattamento termico condotto a 120°C, per un tempo massimo di 400 ore. La fenomenologia di degrado è stata inizialmente studiata per formulazioni pittoriche esenti da polietilenglicole, ovvero per i coatings ottenuti miscelando solo pigmento (lacca rossa, terra rossa o bianco di titanio), carica inerte (carbonato di calcio) e legante (Acril 33), indicati come R5 NO PEG, R10 NO PEG e N1 NO PEG. Si sono quindi valutate, ad opportuni intervalli di tempo, quali fossero le modificazioni indotte sia a livello morfologico che a livello chimico e strutturale, nei film pittorici. Questo studio è risultato quindi fondamentale nel determinare quale fosse la tempistica ideale per ottenere l'invecchiamento dei nostri campioni.

13.1. CAMPIONE R5 NO PEG

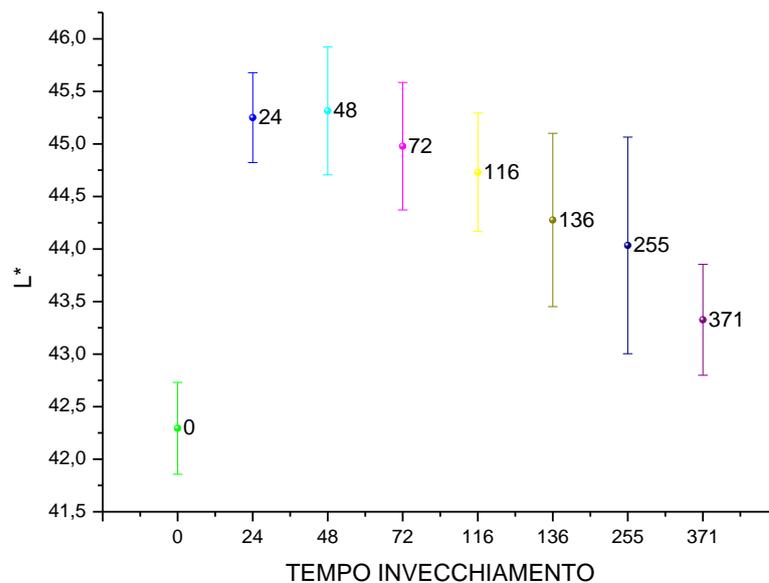
13.1.1. Analisi spettrofotometrica

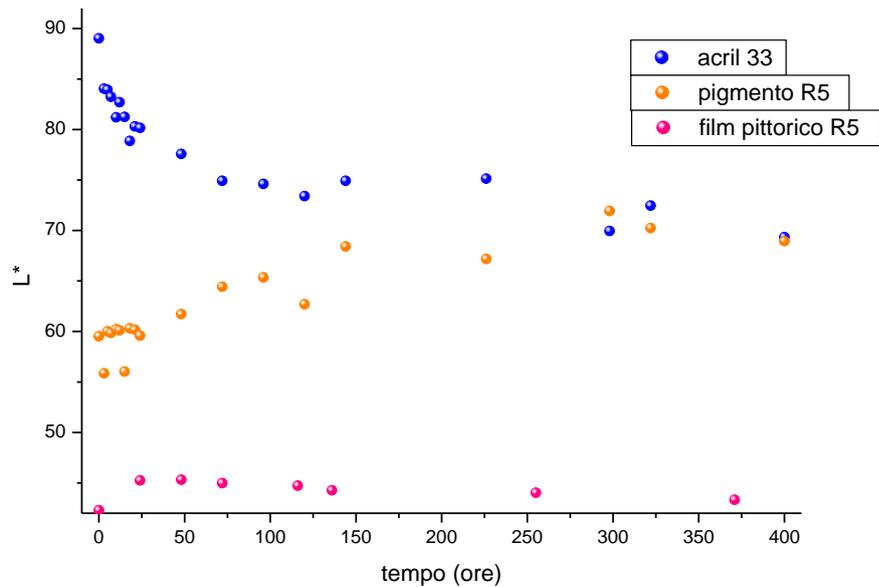
Tale analisi ci ha permesso, ancora una volta, di seguire la variazione delle coordinate colorimetriche dei campioni quando sottoposti a tempi incrementali di invecchiamento termico. Si è inoltre proceduto in modo da determinare le cinetiche di degradazione delle singole componenti che costituiscono il film pittorico, ovvero si sono sottoposti ad invecchiamento termico singolarmente il legante acrilico e le cariche pigmentanti. Tale metodologia di indagine ha permesso di individuare in modo specifico, di volta in volta, quale o quali componenti avessero eventualmente un ruolo preponderante nel determinare la variazione colorimetrica del coatings.

Il grafico... in cui si riportano i valori di ΔE in funzione del tempo, mostra come si registri una appena percettibile variazione colorimetrica delle pellicole pittoriche entro le prime 24 ore di invecchiamento termico ($\Delta E \approx 4,5$) e come tale differenza cromatica tenda ad attenuarsi, tornando verso i valori determinati per la stesura pittorica non invecchiata, per tempi incrementali di invecchiamento.

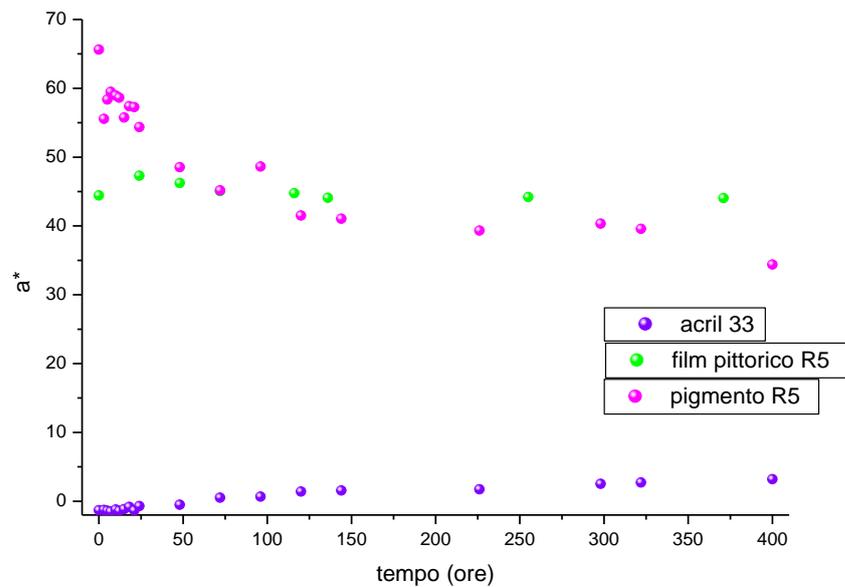
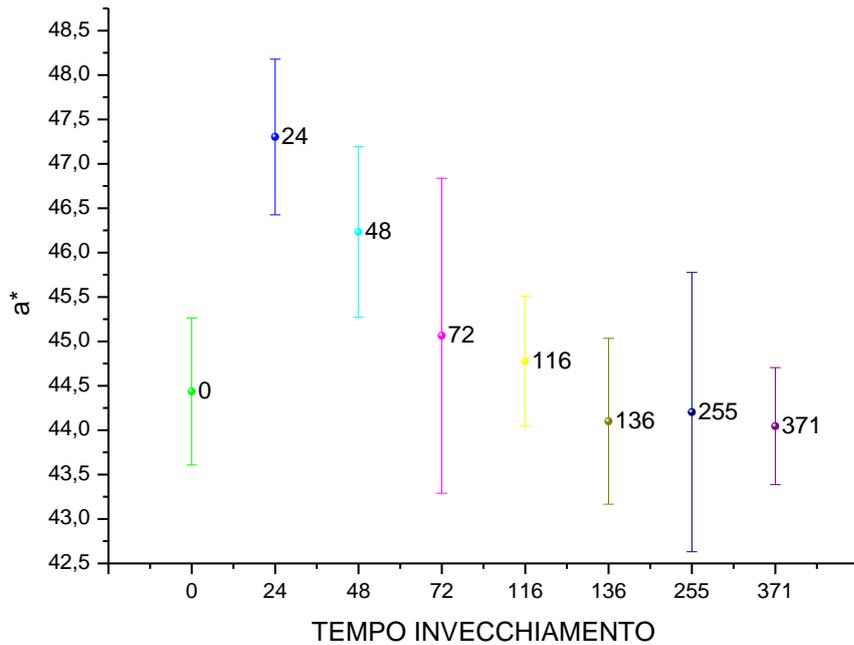


Al fine di determinare quali siano i parametri colorimetrici che determinano tale variazione colorimetrica si sono analizzati singolarmente i parametri L^* , a^* e b^* . La valutazione dell'influenza dei singoli parametri, così come l'interpretazione dei grafici in cui si mostra la variazione di saturazione e di tinta della pellicola pittorica, è stata ottenuta dapprima studiando come si comportasse il solo film pittorico e, in seguito, comparando le diverse cinetiche di degrado di legante polimerico, carica pigmentante e film pittorico. Si sono quindi ottenuti due grafici per ogni parametro colorimetrico.



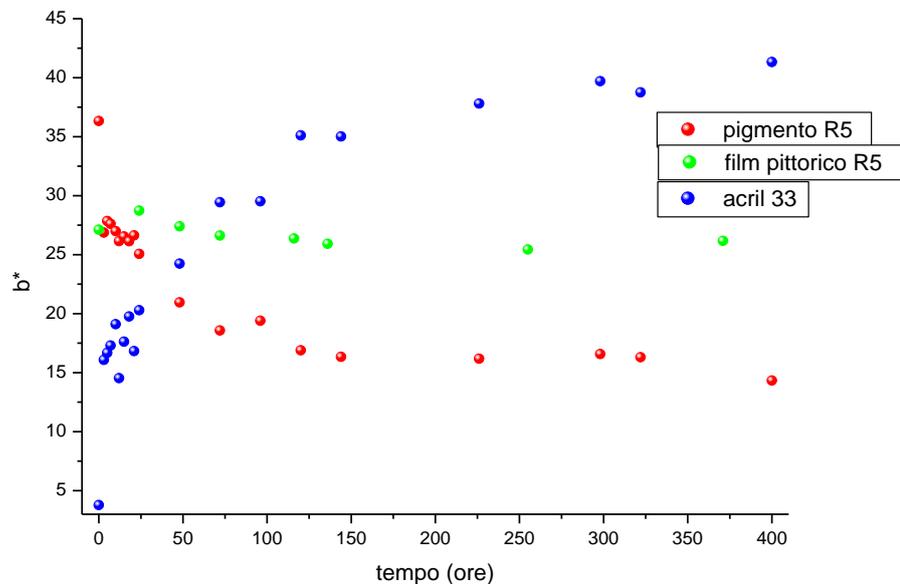
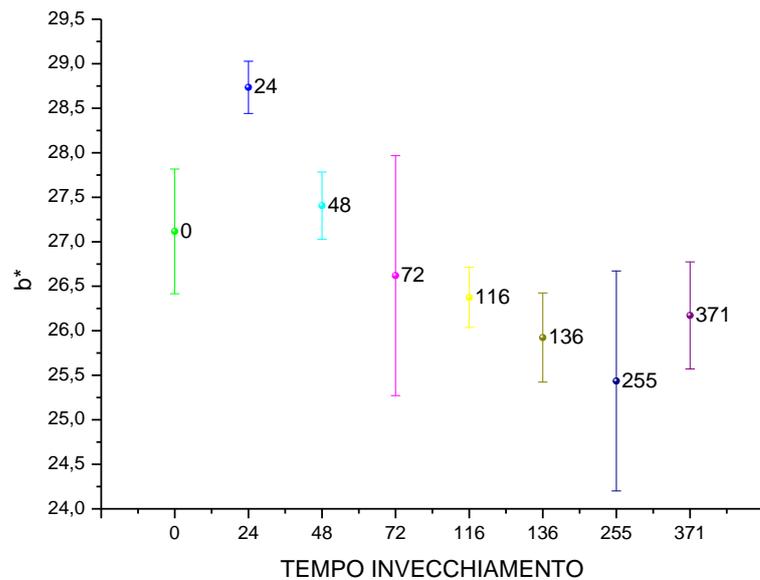


Come è visibile dal **grafico primo**, nel quale si riportano i valori di L^* determinati a intervalli regolari di tempo d'invecchiamento, si registra, per il film pittorico, un'iniziale forte aumento del parametro luminosità e, in seguito, una sua diminuzione. La variazione massima di L^* si ha entro le prime 48 ore di trattamento termo-ossidativo, tuttavia, la variazione del parametro non produce un effetto visibile ad occhio nudo in quanto $\Delta L^* \approx +3,5$. Anche considerando l'intero intervallo di tempo nel quale è stato condotto l'invecchiamento, comunque, la variazione del parametro L^* risulta minima e mai percepibile. I processi che determinano l'andamento di questa curva (prima crescente e poi decrescente) sembrano essere due e vengono evidenziati dallo studio delle singole componenti che costituiscono il film pittorico. Il **grafico secondo** compara le cinetiche di degrado del film pittorico (rosa) con quelle del pigmento (arancione) e del legante Acril 33 (blu). Tale grafico evidenzia come effettivamente sembrano essere individuabili due processi degradativi distinti in quanto operati da componenti diverse del sistema complesso pellicola pittorica. Un primo processo, veloce in quanto avviene nelle prime 24 ore, è stato individuato nella degradazione termo-ossidativa del pigmento e comporta l'aumento del parametro di luminosità della carica pigmentante. Un secondo processo, lento, è attribuibile invece al legante per il quale si determina un abbassamento complessivo della luminosità. Nonostante la forte variazione del parametro per il pigmento ($\Delta L^* \approx +15$) e per il legante ($\Delta L^* \approx -30$) nel film pittorico i singoli effetti sembrano compensarsi tanto che il valore del parametro L^* del film invecchiato per 400 ore a 120°C in ambiente ossidante è molto simile a quello determinato per il film pittorico non degradato.



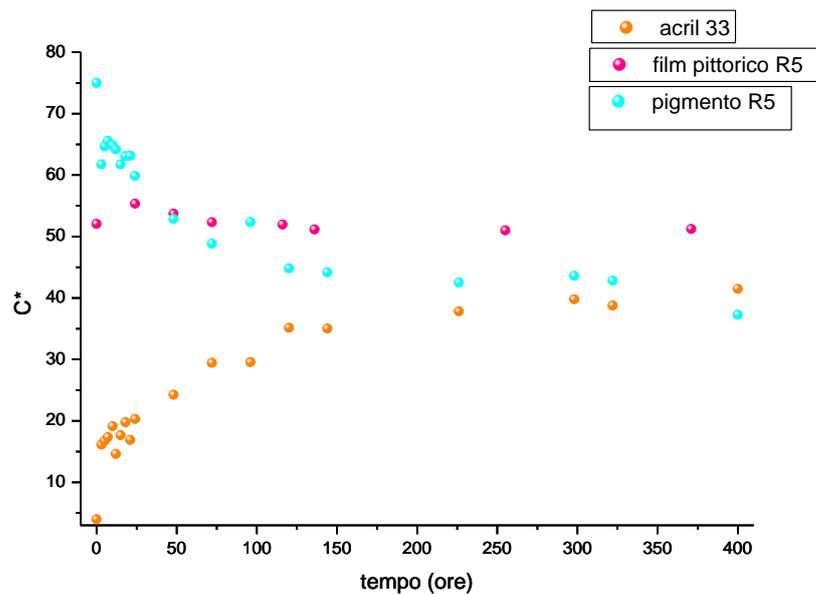
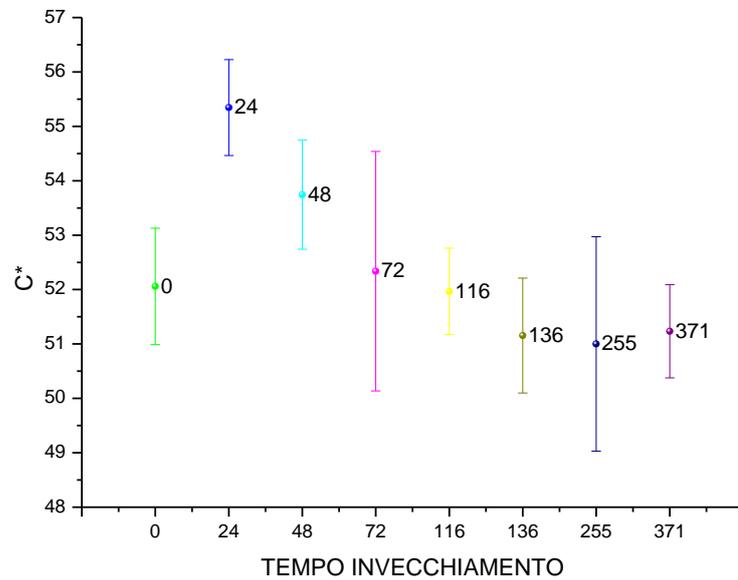
Le variazioni del parametro a^* per il film pittorico ottenuto con il pigmento R5 non risultano percepibili ad occhio nudo nemmeno considerando lunghi tempi di trattamento termico (vedi grafico primo). $\Delta a^* \approx +3$ entro le prime 24 ore di invecchiamento mentre, per tempi maggiori si osserva una diminuzione dei valori di tale parametro fino alle 136 ore di trattamento dalle quali può essere considerato costante. Anche per il parametro a^* sono individuabili due processi che determinano l'andamento del parametro e sono individuabili attraverso lo studio delle singole componenti. Quest'ultimo rivela che si ha forte variazione cromatica del pigmento entro le prime 150 ore di invecchiamento ($\Delta a^* \approx 20$) con viraggio cromatico dello stesso verso tinte più verdi (fredde). Non si registra, invece, una variazione così sensibile per il legante tuttavia questo tende

a virare verso tonalità più calde. Il primo processo degradativo, che comporta un lieve spostamento di tinta verso tonalità più rosse, sarebbe quindi attribuibile al legante pittorico mentre lo spostamento verso tonalità più fredde, che si osserva a partire dalle 24 ore di invecchiamento del film pittorico in **grafico primo**, sarebbe attribuibile al pigmento. Possiamo quindi dedurre che l'andamento del parametro a^* del film pittorico rispetto a tempi di invecchiamento incrementali non sia imputabile ad una sola delle componenti che costituiscono il coatings ma ipotizzo un loro meccanismo sinergico attribuibile ad una forte interazione chimico-fisica tra pigmento organico e legante polimerico.

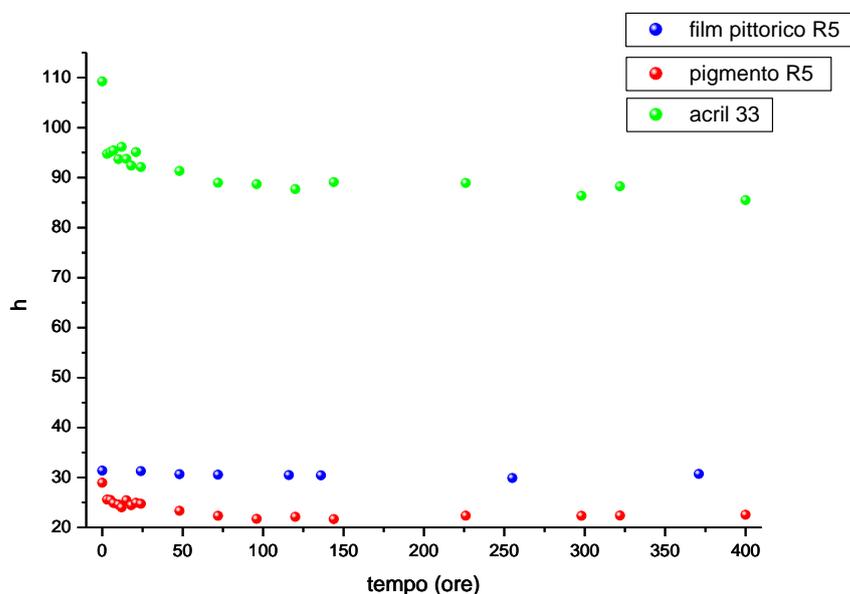
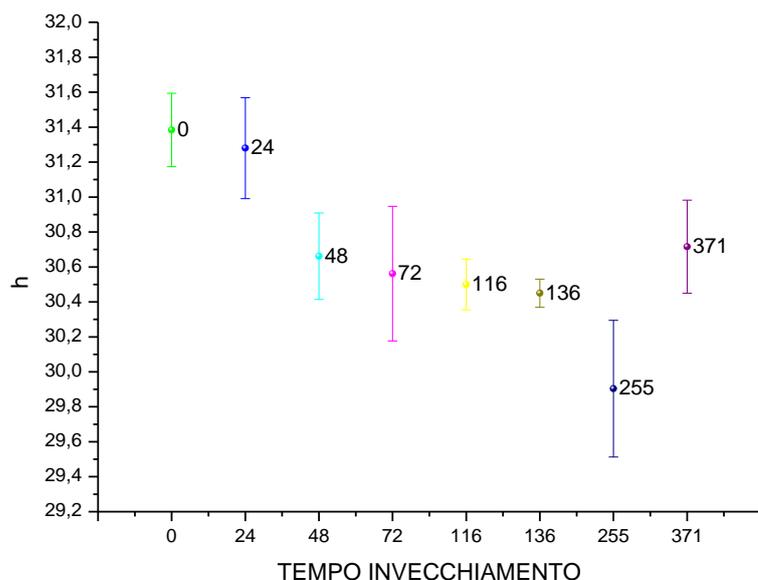


Per il film pittorico (**grafico primo**) possiamo affermare che non vi è una variazione percepibile ad occhio nudo del parametro colorimetrico b^* e, anche in questo caso, in seguito all'analisi delle

singole componenti, riportata in **grafico secondo**, si individuano due processi: il primo, veloce, comporta una minima variazione di tinta verso tonalità più gialle ed è attribuito al legante pittorico, il secondo, lento, comporta una variazione di tinta verso tonalità più fredde ed è imputabile al pigmento. La forte variazione che si registra per le singole componenti sembra tuttavia compensarsi, anche per tale parametro, nel film pittorico.



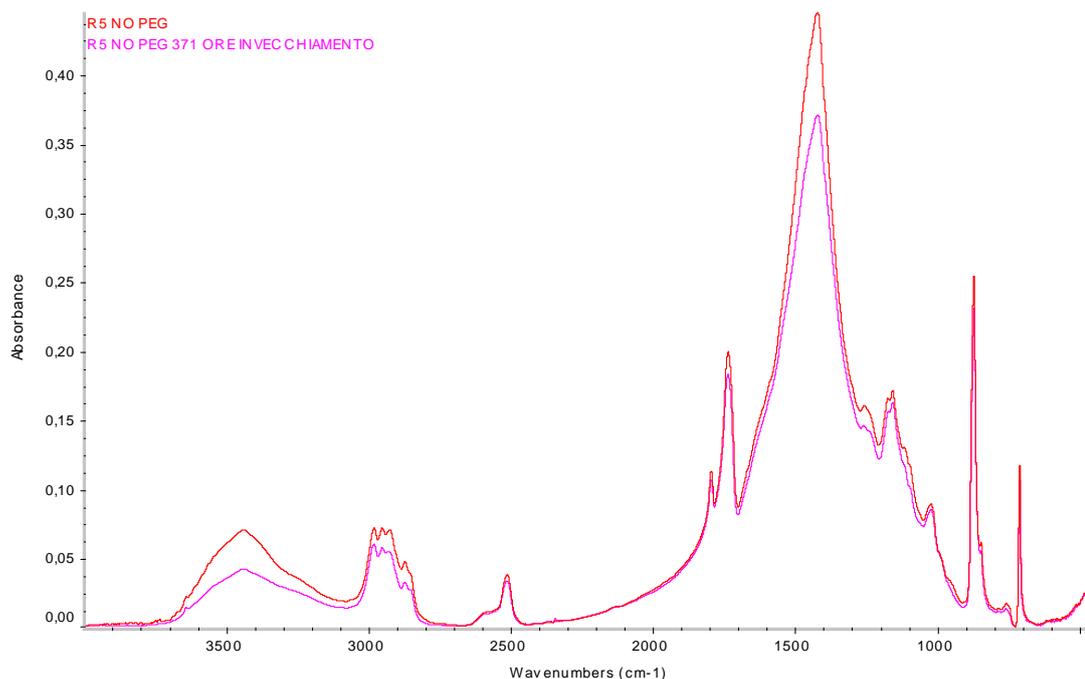
Come si evince dal **grafico primo**, non si registra una significativa variazione di saturazione per il film pittorico. Analogamente a quanto detto per i parametri colorimetrici sopra discussi, si individuano, in seguito all'analisi del **grafico secondo**, due processi: il primo comporta, nelle prime 24 ore, un aumento di saturazione della pellicola pittorica ed è attribuito al legante pittorico mentre, il secondo, che comporta una diminuzione dello stesso parametro, è attribuito al legante.



Il **grafico primo** evidenzia come per tutto il processo di invecchiamento non sia individuabile una variazione di tinta percepibile ad occhio nudo. Lo studio delle singole componenti, **grafico secondo**, rivela come per entrambe le componenti si abbia un effetto globale di spostamento di tinta verso tonalità più calde.

Possiamo concludere affermando che nessuno dei parametri colorimetrici considerati determina una percettibile variazione cromatica del film pittorico in seguito ad invecchiamento artificiale, tuttavia, considerando le singole componenti che costituiscono il sistema, l'invecchiamento termo-ossidativo del pigmento comporta una sua variazione verso tinte rosse più fredde e meno sature mentre per il legante, si determina un viraggio cromatico da trasparente a tinte brune e più sature.

13.1.2. Analisi spettroscopica



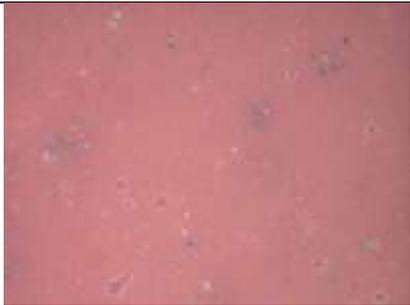
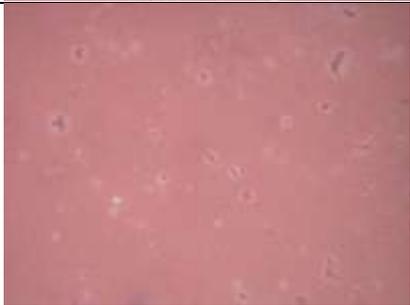
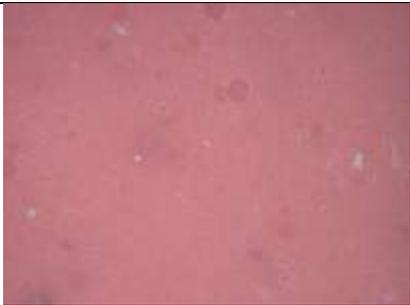
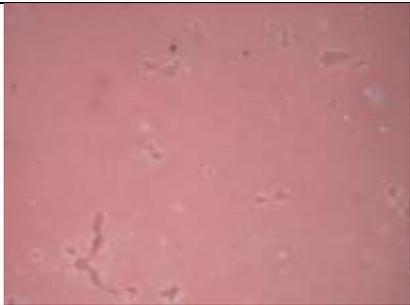
	0 h INVECCHIAMENTO	371 h INVECCHIAMENTO
I(A) PICCO 1420 cm-1	0,443	0,370
I(A) PICCO 1726 cm-1	0,199	0,183

Al fine di determinare se vi fosse stato degrado della matrice polimerica si è determinato l'indice di carbonile ovvero il rapporto tra le intensità relative del picco di assorbimento del gruppo CO_3^{-2} a 1420 cm^{-1} , usato come standard interno di riferimento in quanto il carbonato non subisce alcuna variazione chimica in seguito a trattamento termico condotto a 120°C in ambiente ossidante, e il picco a 1726 cm^{-1} , relativo alle vibrazioni di stretching dei gruppi esterei presenti nelle catene polimeriche acriliche. Tale rapporto è pari a 2,2 nel campione non invecchiato e a 2 nel campione termo-ossidato per un tempo di circa 400 ore. La diminuzione di tale rapporto indica che il polimero acrilico si è degradato, come testimoniato dalla lettura degli spettri in cui si evidenzia una diminuzione dell'intensità relativa.

Si sottolinea come l'abbassamento dell'intensità relativa del picco di assorbimento a 3400 cm^{-1} sia dovuta all'allontanamento dell'acqua dal film pittorico: questa è ancora presente all'interno del coatings asciutto come acqua intrappolata tra le particelle polimeriche che non hanno ancora dato completa coalescenza.

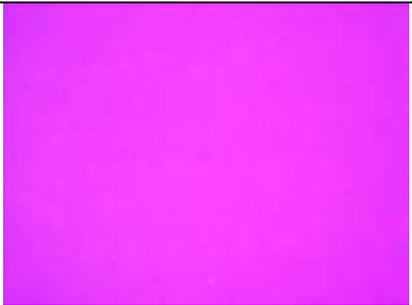
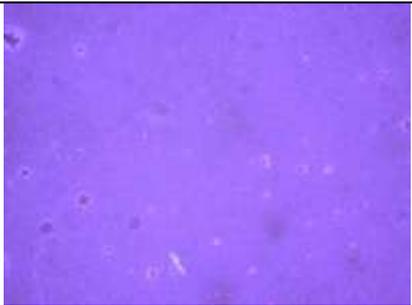
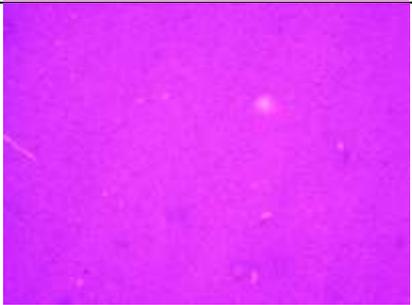
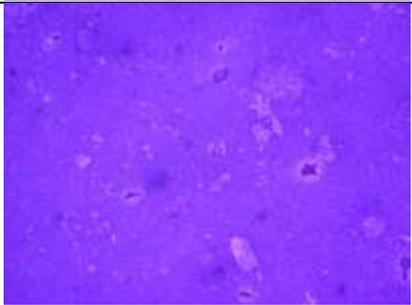
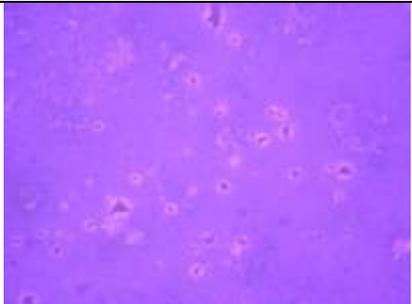
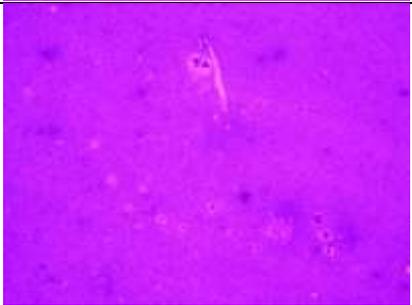
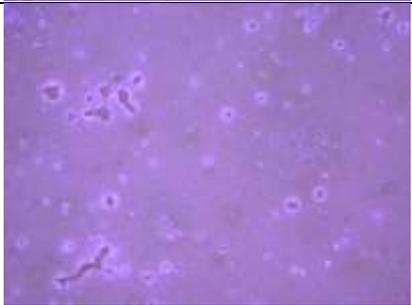
13.1.3. *Analisi morfologica superficiale*

L'analisi morfologica superficiale è stata effettuata mediante microscopio digitale DINO lavorando sia in luce normale che in luce UV. Ha permesso di evidenziare le fenomenologie indotte nelle pellicole pittoriche in seguito a tempi incrementali di invecchiamento. I risultati ottenuti sono visibili in **tabella prima** e **tabella seconda**.

0 h		116 h	
24 h		136 h	
48 h		255 h	
72 h		371 h	

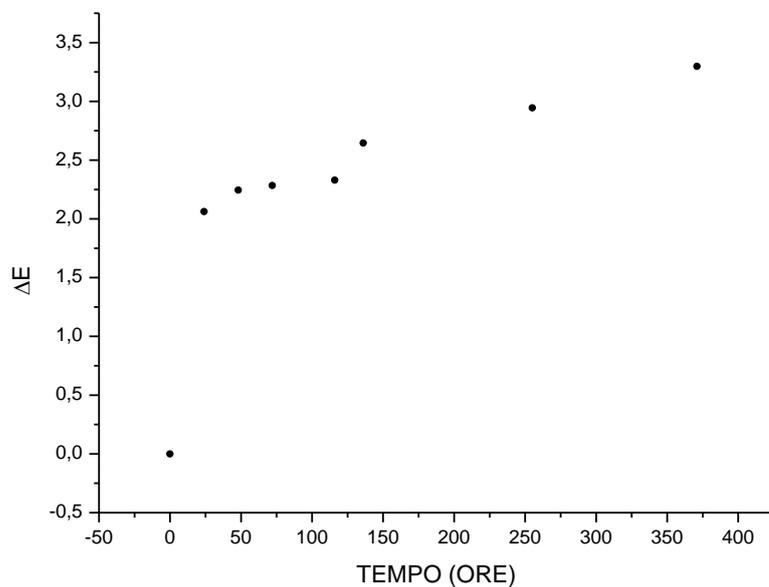
Sia l'analisi eseguita in luce normale, sia quella in luce UV, mostrano superfici compromesse già a partire dalle 72 ore di invecchiamento. L'omogeneità cromatica della pellicola pittorica diminuisce già nelle prime 24 ore di trattamento termico tuttavia solo a partire dalle 72 si registra la formazione di buchi a livello superficiale (questi ultimi sarebbero attribuibili al rilascio di sostanze

volatili dal bulk del campione). Il numero e le dimensioni di questi tendono ad aumentare nel tempo, come è bene evidenziato dalle foto UV in **tabella.....**. Per tempi di invecchiamento prossimi alle 400 ore si individua, infine, la comparsa di microfratture nella pellicola pittorica. Dalle immagini riportate emerge, inoltre, come diminuisca la luminosità del film pittorico: il degrado fisico-morfologico qui individuato sembrerebbe legato alla degradazione termica del polimero più che a quella del pigmento.

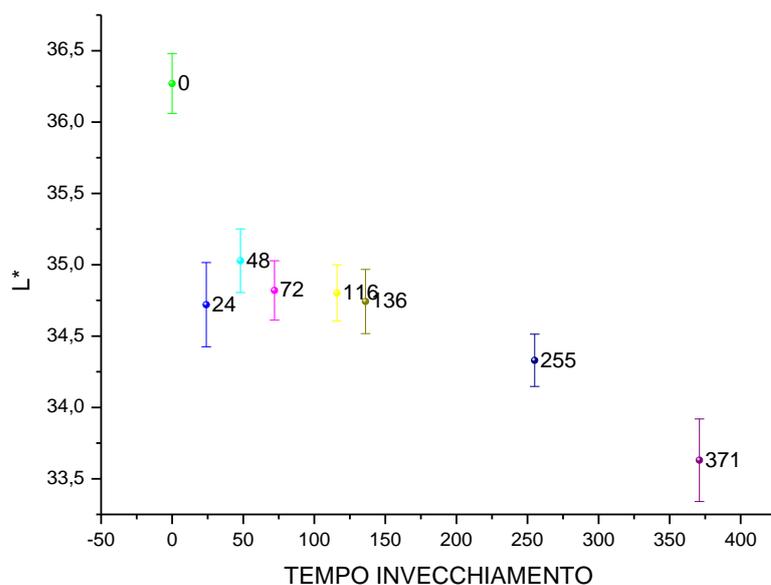
0 h		116 h	
24 h		136 h	
48 h		255 h	
72 h		371 h	

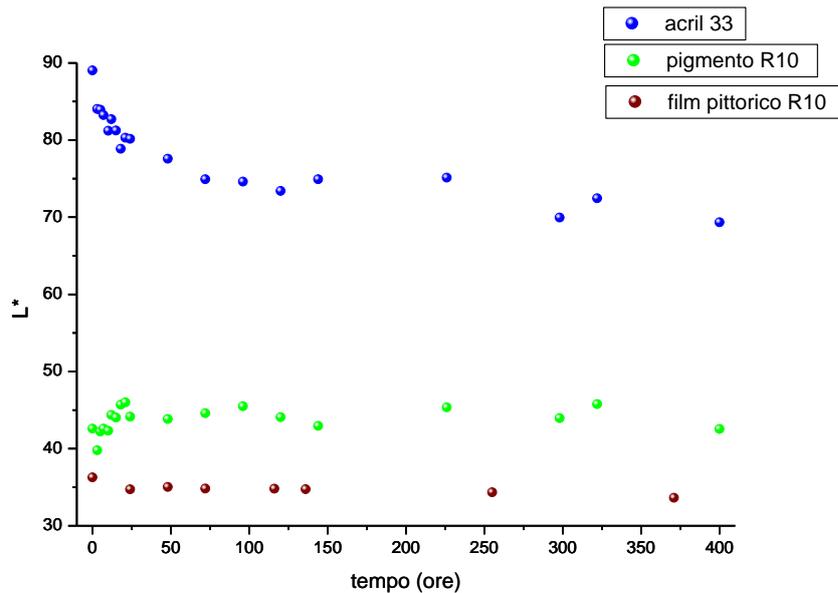
13.2. CAMPIONE R10 NO PEG

13.2.1. Analisi spettrofotometrica

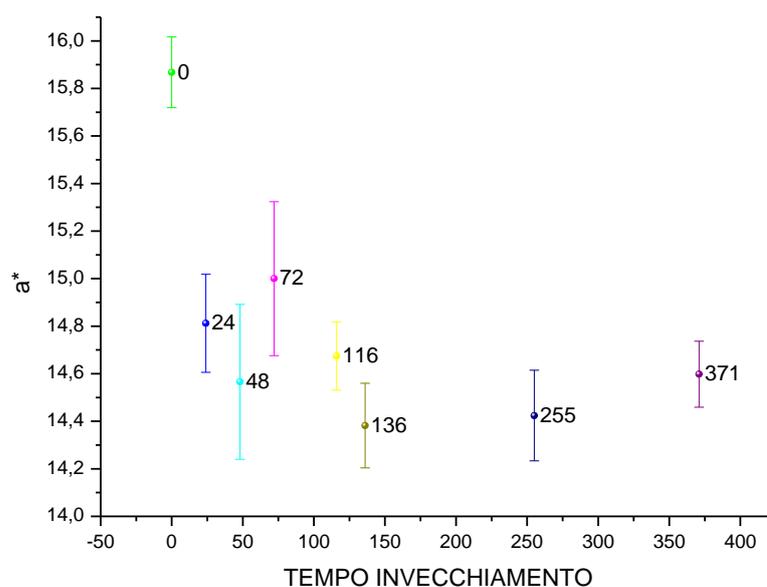


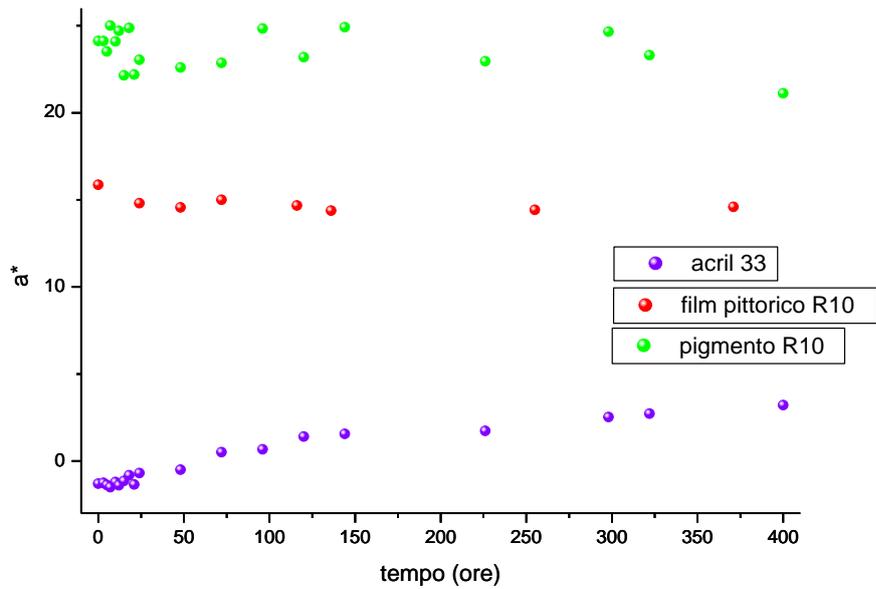
Il grafico....., nel quale si riportano i valori di ΔE in funzione di tempi incrementali di invecchiamento, mostra come in seguito a trattamento termico delle pellicole pittoriche condotto a 120°C in ambiente ossidante per un massimo di 400 ore, non sia individuabile una variazione cromatica del film pittorico. Si è comunque proceduto, come descritto per il campione R5 NO PEG, con l'analisi delle singole componenti che costituiscono il sistema complesso film pittorico.



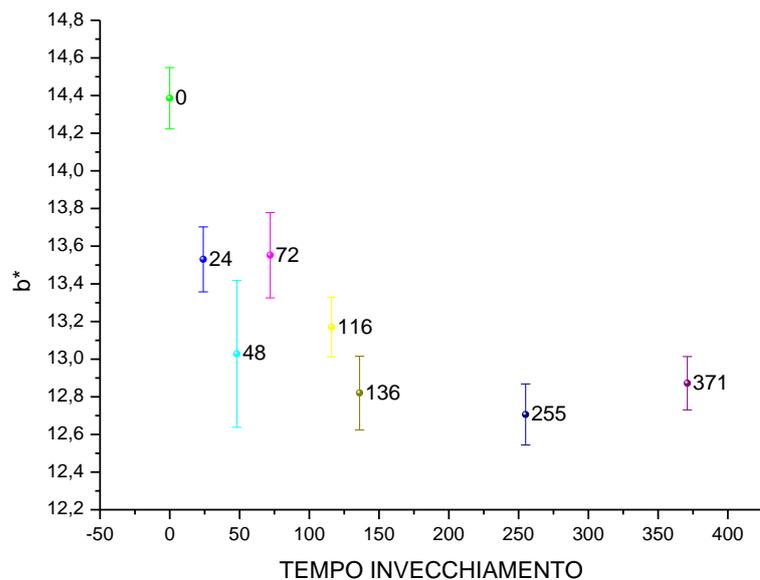


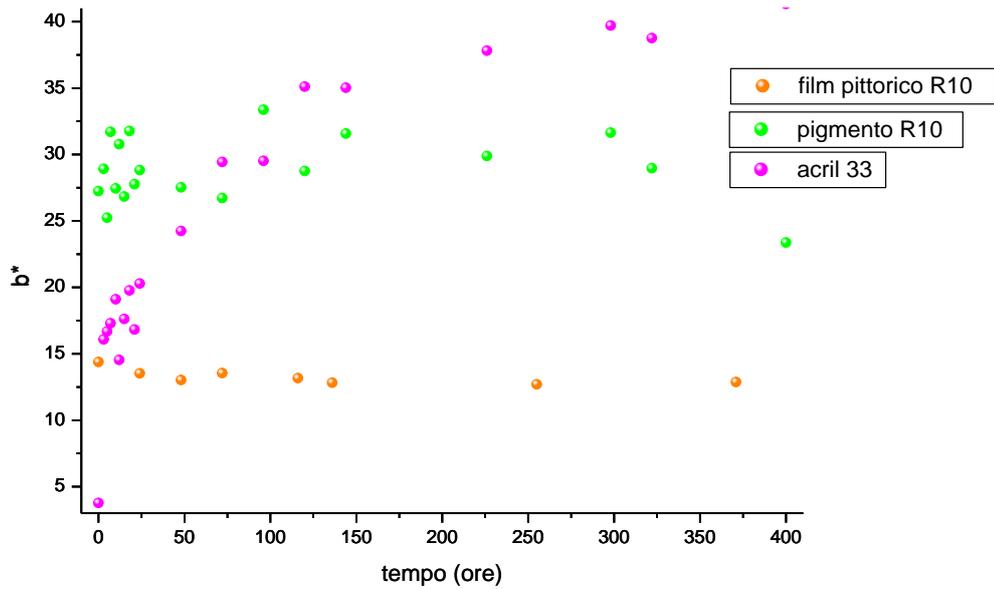
La luminosità del film pittorico, **grafico primo**, ha un andamento decrescente e comunque, per tutto il processo di invecchiamento, si ha un $\Delta L^* \approx -3$ quindi non si registra alcuna variazione colorimetrica percettibile ad occhio nudo. L'analisi delle singole componenti, **grafico secondo**, mostra il ruolo fondamentale del legante nel determinare la diminuzione di tale parametro, infatti, $\Delta L^*_{acril33} \approx -20$. Nonostante si individui un $\Delta L^* \approx +5$ per il pigmento, l'aumento di luminosità del pigmento non sembra produrre alcun effetto nella pellicola pittorica. Si osservi, d'altro canto, che tale variazione non è stabile e i valori determinati per il pigmento termo-degradato oscillano attorno a quello rilevato per il pigmento non invecchiato.



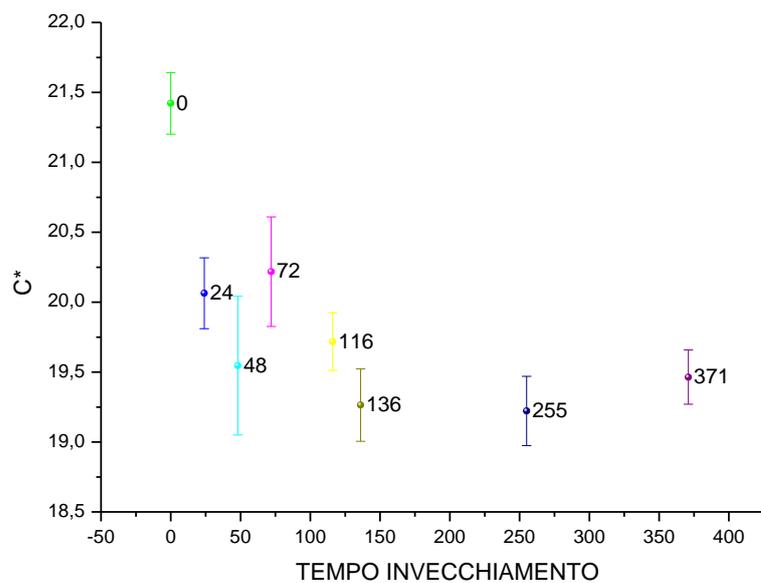


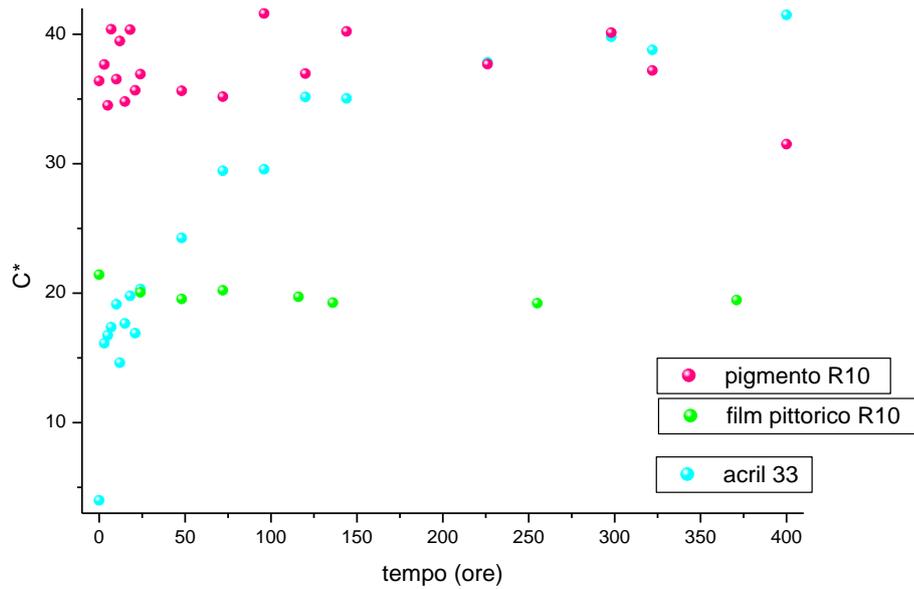
Il parametro a^* per il film pittorico si può ritenere invariato per tutto il processo di invecchiamento in quanto, come visibile dal **grafico primo**, $\Delta L^* \approx -1.5$. Si osservi come tale variazione intervenga nelle prime 24 ore di invecchiamento e, per tempi incrementali non si verificano ulteriori variazioni. Lo studio delle singole componenti, **grafico secondo**, rivela inoltre come le variazioni del parametro a^* non siano significative ne per il pigmento ne per il legante pittorico.



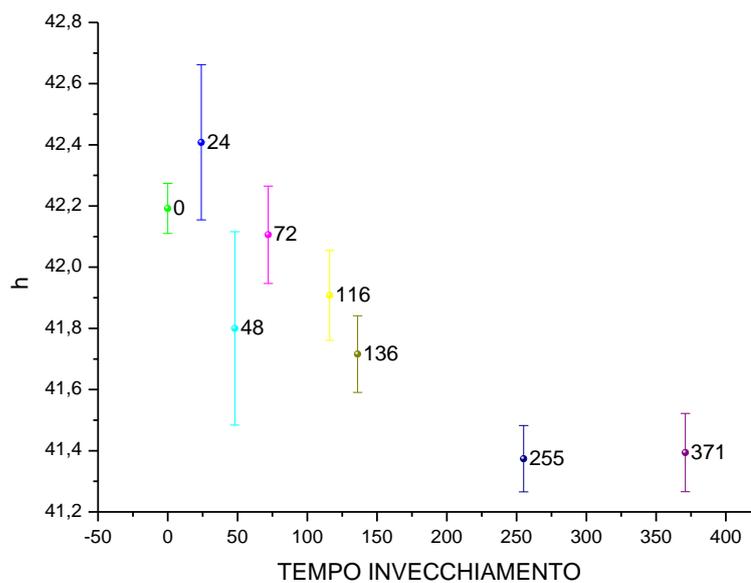


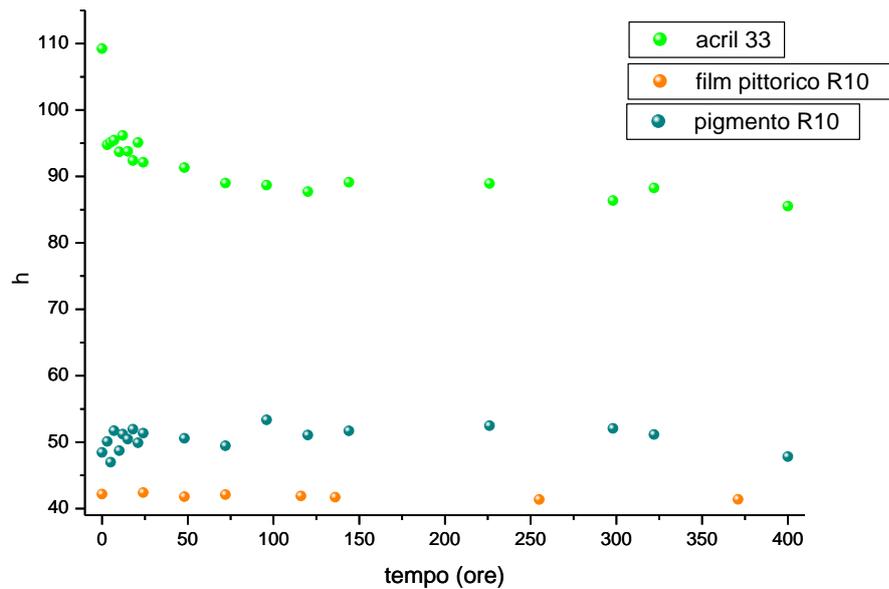
Il film pittorico non mostra variazioni significative, infatti, come visibile dal **grafico primo** $\Delta b \approx -2$ per l'intero processo. Lo studio delle singole componenti, **grafico secondo**, mostra tuttavia un $\Delta L^*_{acril33} \approx +40$ e un $\Delta L^*_{R10} \approx +8$ considerando l'intero tempo in cui è stato condotto il trattamento termo-ossidativo. Anche nell'analisi di questo film pittorico, al fine di determinare l'entità della variazione cromatica, sembra più rilevante l'interazione tra le singole componenti che costituiscono il film pittorico rispetto al contributo che queste portano singolarmente alla variazione cromatica. Sembra infatti che l'interazione tra legante polimerico e pigmento si traduca in una stabilizzazione del coatings rispetto a variazioni del parametro b^* .





Si evidenzia innanzitutto come, anche per il parametro che indica la saturazione del film pittorico, non è rilevabile una significativa variazione dello stesso per l'intero processo di invecchiamento. comunque $\Delta C^* \approx -2,5$, come visibile da **grafico primo**, e questo indica che si individua una perdita di saturazione della pellicola pittorica. Lo studio delle singole componenti, **grafico secondo**, evidenzia un forte aumento di saturazione della componente acrilica ($\Delta C^*_{acril33} \approx +40$): tale effetto, tuttavia, non si riscontra anche nel film pittorico. Si osservi infine come la saturazione della polvere pigmentata oscilli, per tempi incrementali di invecchiamento, attorno ai valori iniziali ottenuti per la stessa non sottoposta a trattamento termico.





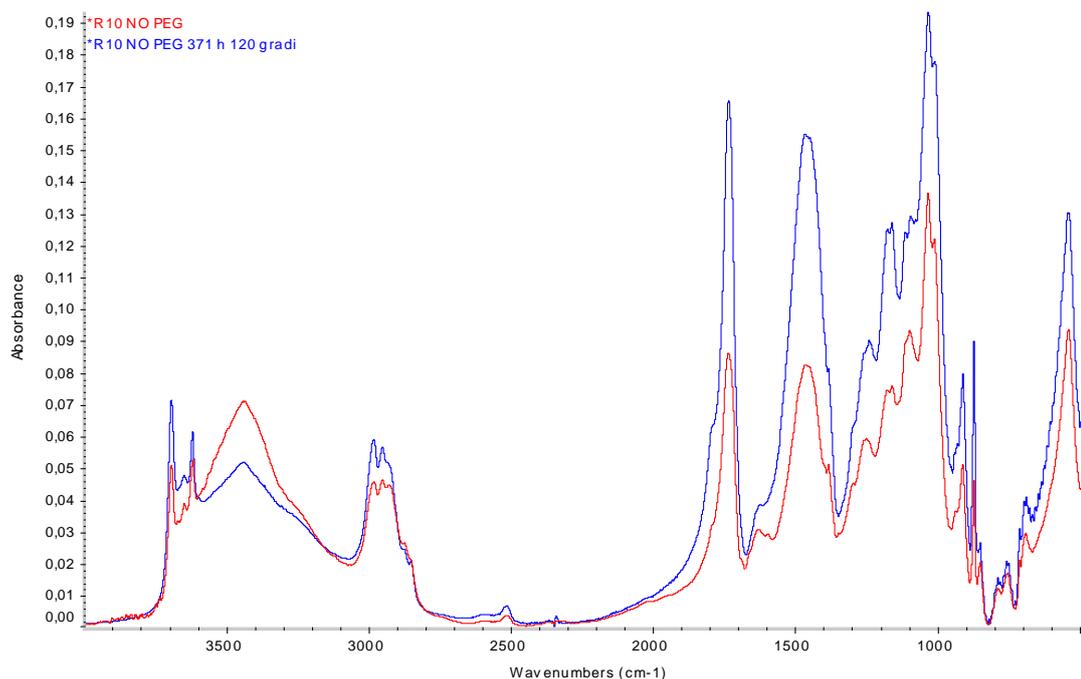
Ancora una volta l'interazione tra le due componenti, legante e pigmento, sembra avere un ruolo preponderante nel determinare la variazione colorimetrica. Come si osserva dal **grafico primo**, la tinta si sposta progressivamente verso tonalità più rosse sebbene in modo non percettibile. La forte variazione di tinta registra per l'Acril 33, $\Delta h \approx -30$ (grafico secondo), con spostamento di tinta da trasparente a bruno, potrebbe tuttavia essere certo dalla tonalità del pigmento.

Concludiamo affermando che non si rileva una variazione cromatica sensibile per nessuno dei parametri colorimetrici studiati durante le 400 ore di invecchiamento: si ipotizza una stabilizzazione del legante acrilico quando miscelato al pigmento Terra Rossa. Si tenga conto del fatto, tuttavia che il viraggio cromatico indotto dal polimero in seguito a trattamento termico potrebbe essere mascherato, in questi film, dalla cromia della carica pigmentante.

13.2.2. *Analisi spettroscopica*

L'indice di carbonile, ovvero il rapporto tra le intensità del picco di assorbimento del gruppo CO_3^{-2} a 1420 cm^{-1} e il picco a 1726 cm^{-1} relativo alle vibrazioni di stretching dei gruppi esterei presenti nelle catene polimeriche acriliche è risultato esser pari a 0,95 nel campione non invecchiato e a 0,90 nel campione termo-ossidato per un tempo di 371 ore. La diminuzione di tale rapporto indica che il polimero acrilico si è termo-degradato. Al contrario di quanto si osserva nel **grafico di confronto**, relativo alla stesura pittorica contenente il pigmento R5 invecchiato e non, dalla lettura degli spettri sembrerebbe che, in seguito a trattamento termico, tutte le specie chimiche diano intensità relative delle bande di assorbimento maggiori: si ricordi, tuttavia, che la quantità di

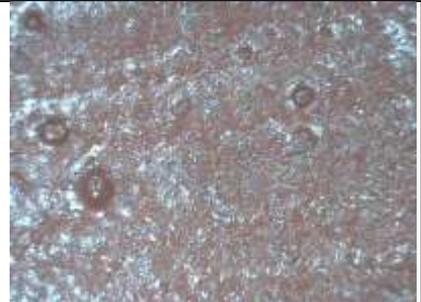
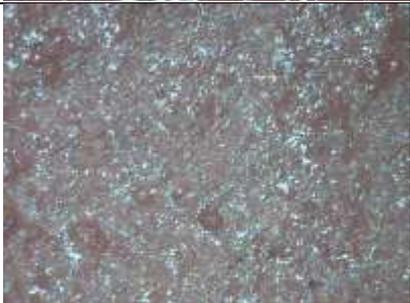
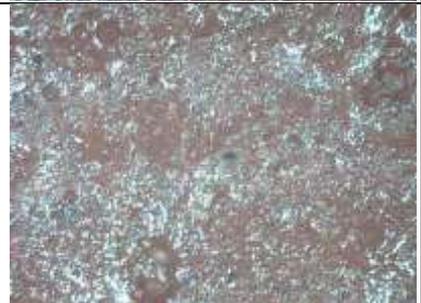
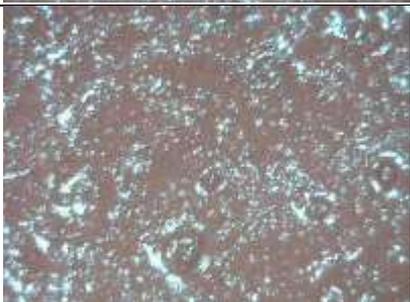
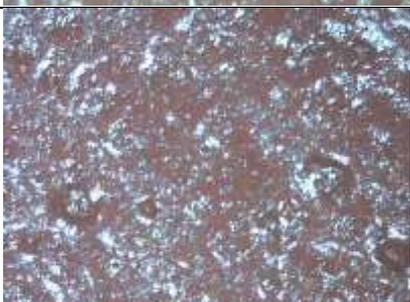
campione analizzata non è sempre la stessa. Attribuisco, infatti, la più alta intensità dei segnali ad un'analisi effettuata su una quantità maggiore di campione.



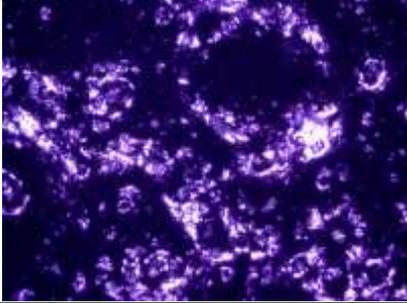
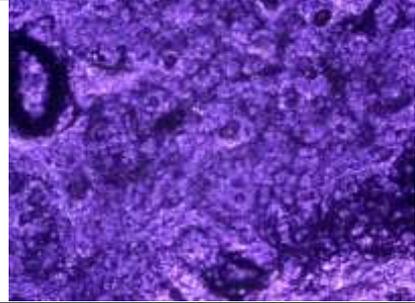
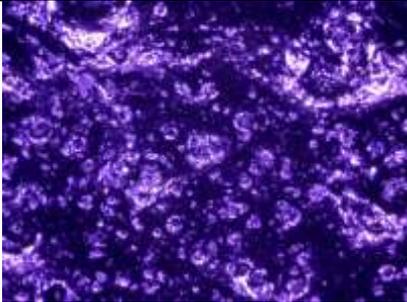
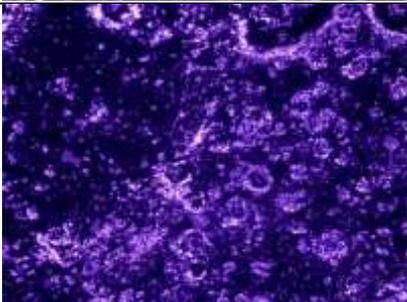
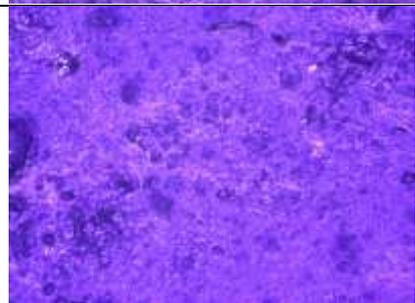
	0 h INVECCHIAMENTO	371 h INVECCHIAMENTO
I(A) PICCO 1420 cm-1	0,080	0,154
I(A) PICCO 1726 cm-1	0,086	0,165

13.2.3. *Analisi morfologica superficiale*

L'analisi morfologica superficiale è stata effettuata mediante microscopio digitale DINO lavorando sia in luce normale che in luce UV. Ha permesso di evidenziare le fenomenologie indotte nelle pellicole pittoriche in seguito a tempi incrementali di invecchiamento. I risultati ottenuti sono visibili in **tabella prima** e **tabella seconda**.

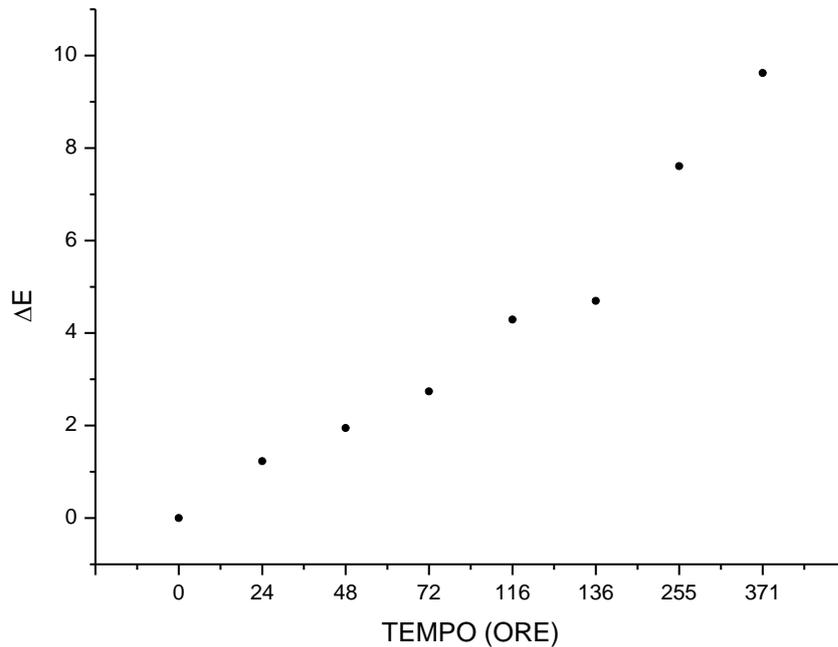
0 h		116 h	
24 h		136 h	
48 h		255 h	
72 h		371 h	

Nelle foto riportate in **tabelle prima** e **tabella seconda** emerge come la morfologia del film pittorico non vari durante il processo di termo-ossidazione. L'unico dato rilevabile è una lieve diminuzione della luminosità del film polimerico e la prima comparsa di piccole bolle a livello superficiale per tempi di invecchiamento prossimi alle 400 ore. L'analisi morfologica superficiale fornisce dunque un dato perfettamente in accordo con i risultati ottenuti attraverso analisi colorimetrica: è plausibile che avvenga una stabilizzazione del legante pittorico quando addizionato con cariche pigmentati notoriamente stabili come le Terre.

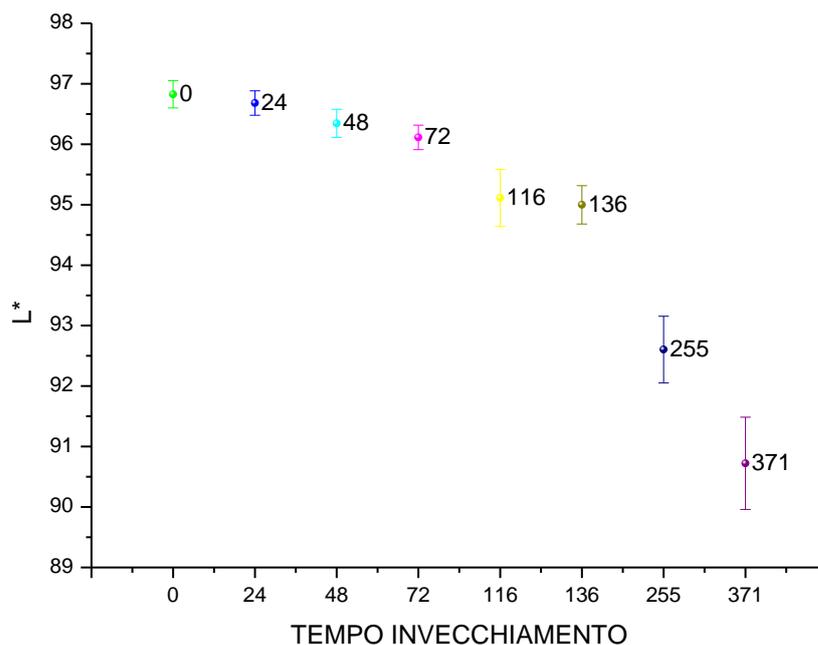
0 h		116 h	
24 h		136 h	
48 h		255 h	
72 h		371 h	

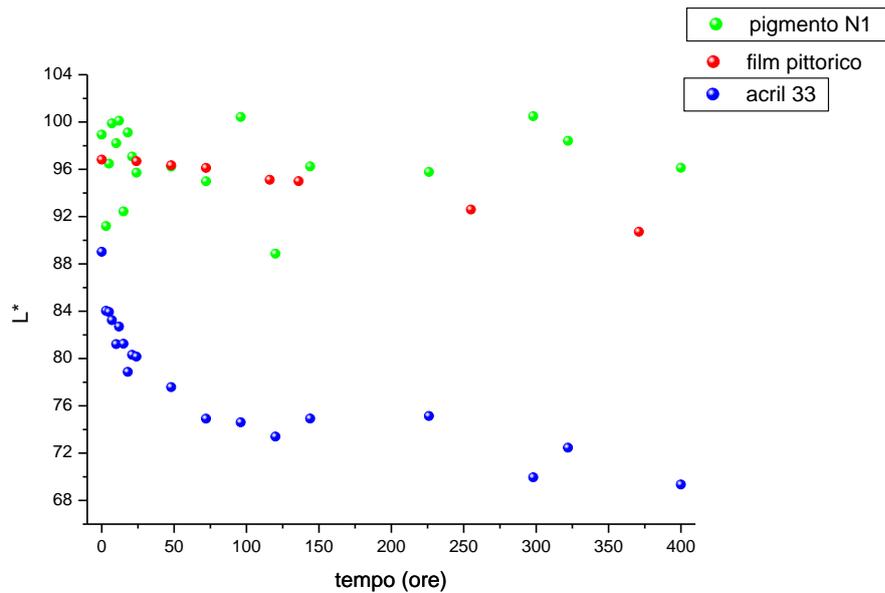
13.3. CAMPIONE N1 NO PEG

13.2.1. Analisi spettrofotometrica

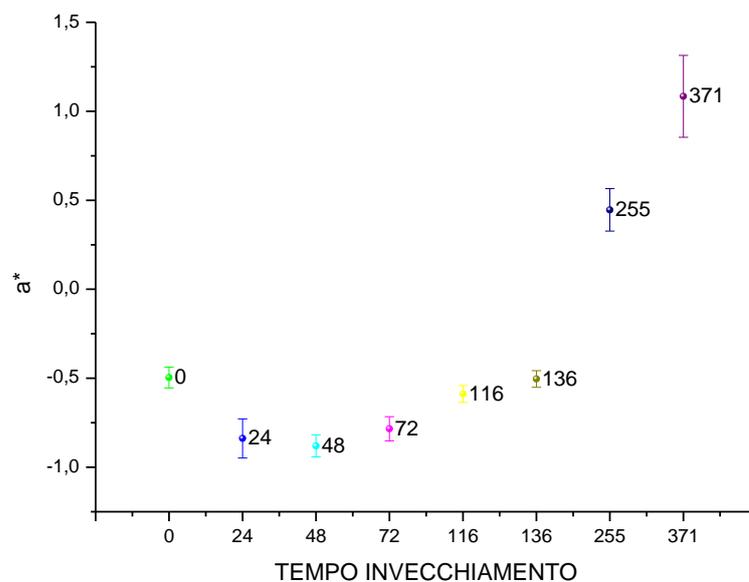


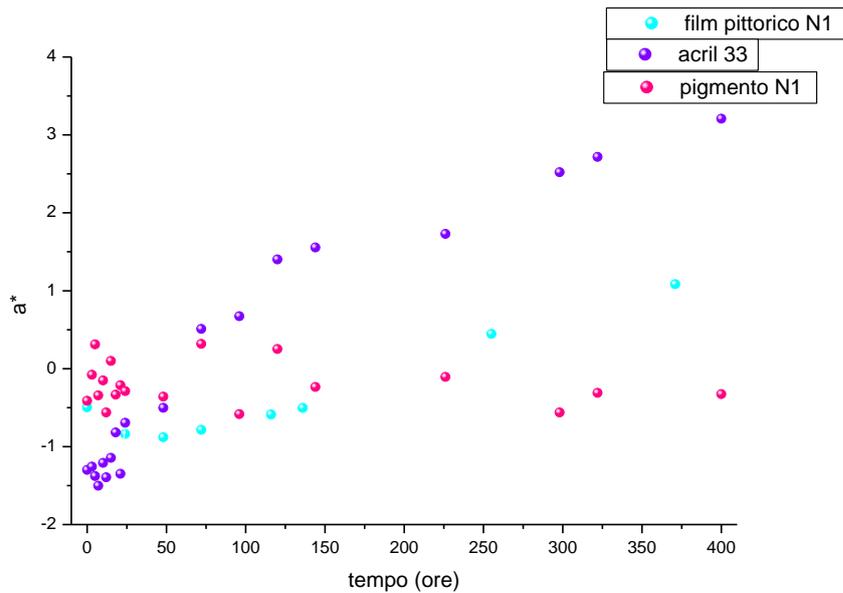
Il grafico..., in cui si riportano i valori di ΔE calcolati per tempi incrementali di invecchiamento, mostra che a partire dalle 136 ore di trattamento termico condotto a 120°C in ambiente ossidante, diventa percettibile una variazione cromatica del film colorato. La determinazione delle variazioni colorimetriche indotte dai singoli parametri, sia per i film pittorici che per le singole componenti, è utile a individuare quali siano le variabili determinanti in tale cambiamento.



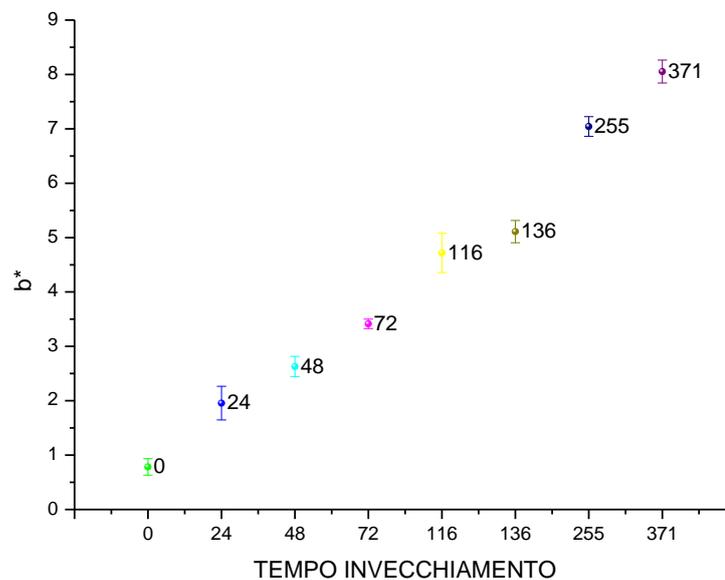


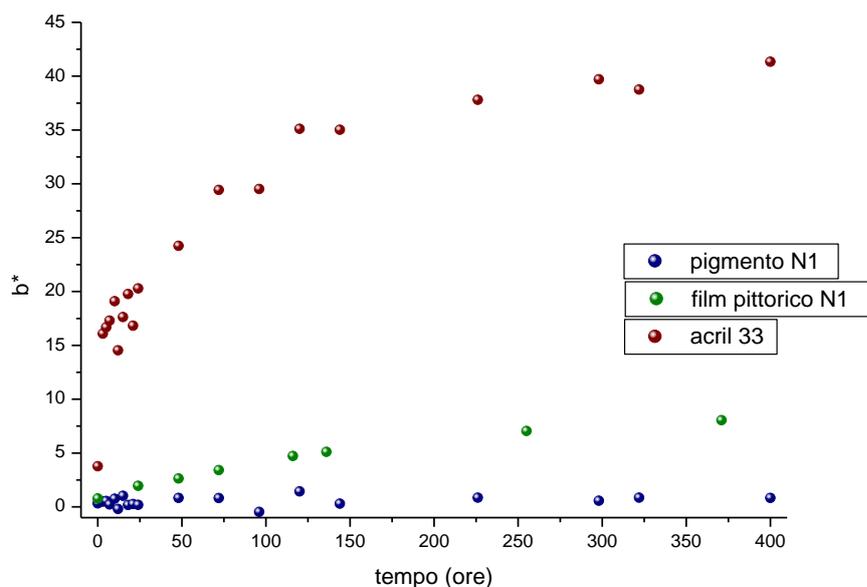
La diminuzione di luminosità del film pittorico è percettibile ad occhio nudo a partire dalle 255 ore di invecchiamento e per tutto il processo di termo-ossidazione si individua un $\Delta L^* \approx -7$ (grafico primo). Lo studio delle singole componenti, grafico secondo, rivela che tale variazione è attribuibile al forte abbassamento di luminosità del legante, per il quale si individua un $\Delta L^* \approx -15$, dal momento che i valori di tale parametro per il pigmento variano poco oscillando attorno al valore iniziale di L^* ottenuto per la polvere colorata non invecchiata.



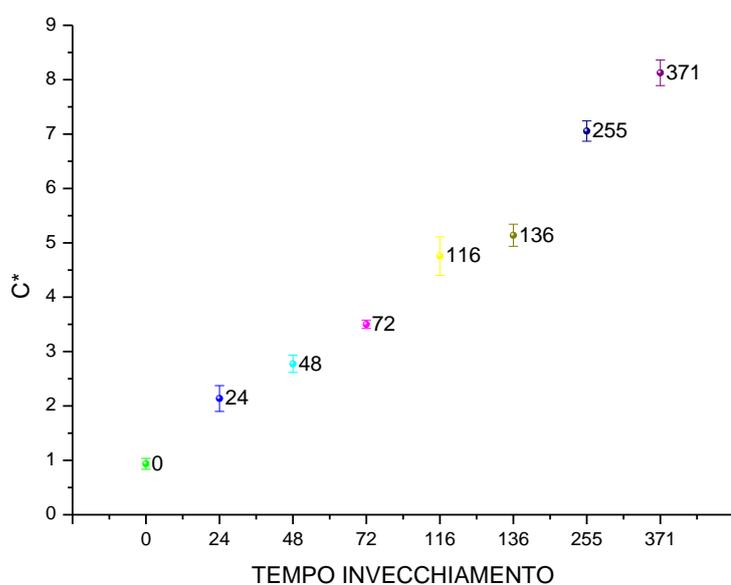


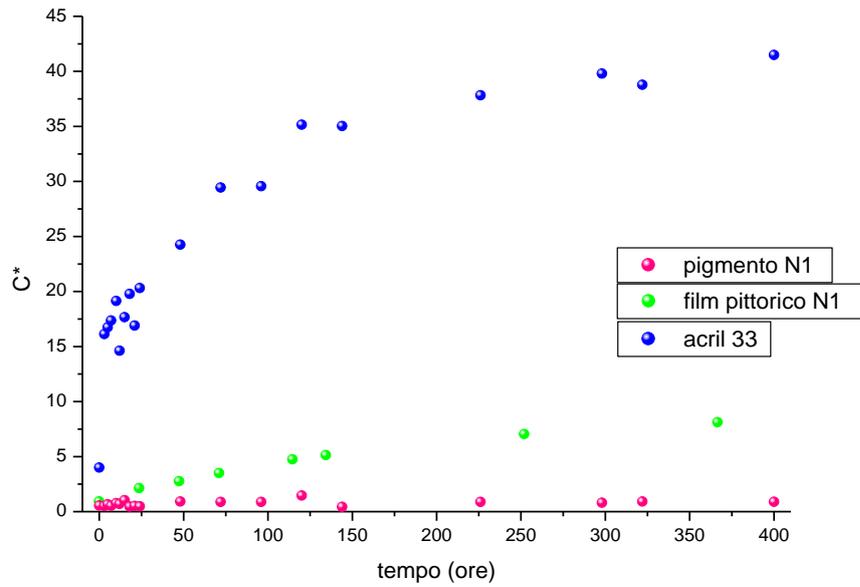
Nel **grafico primo**, si vede come per il film pittorico, il parametro a^* nelle prime 48 ore, tenda a diminuire ovvero come si abbia variazione verso tinte più verdi e quindi fredde; per tempi di invecchiamento maggiori i valori di a^* si spostano, invece, verso valori più positivi, si ha cioè spostamento verso tinte più rosse (calde). Nel complesso, comunque, tali variazioni non sono percettibili ad occhio nudo, infatti, $\Delta a^* \approx 2$ per l'intero processo. Dallo studio delle singole componenti riportato in **grafico secondo** emerge, tuttavia, come la tendenza ad aumentare del parametro a^* nel film pittorico sia determinato dall'andamento crescente dello stesso parametro misurato per il legante pittorico ($\Delta a^*_{acril33} \approx +4.5$). Il pigmento, invece, mostra limitate oscillazioni rispetto ai valori iniziale.



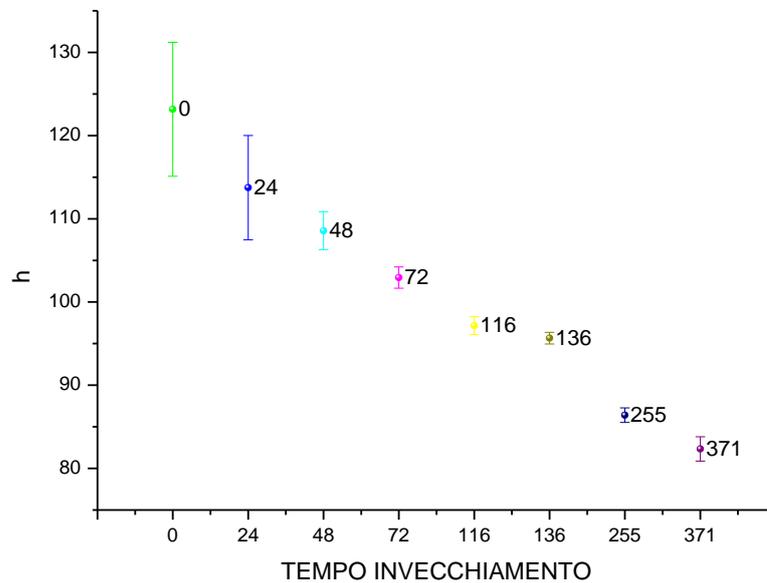


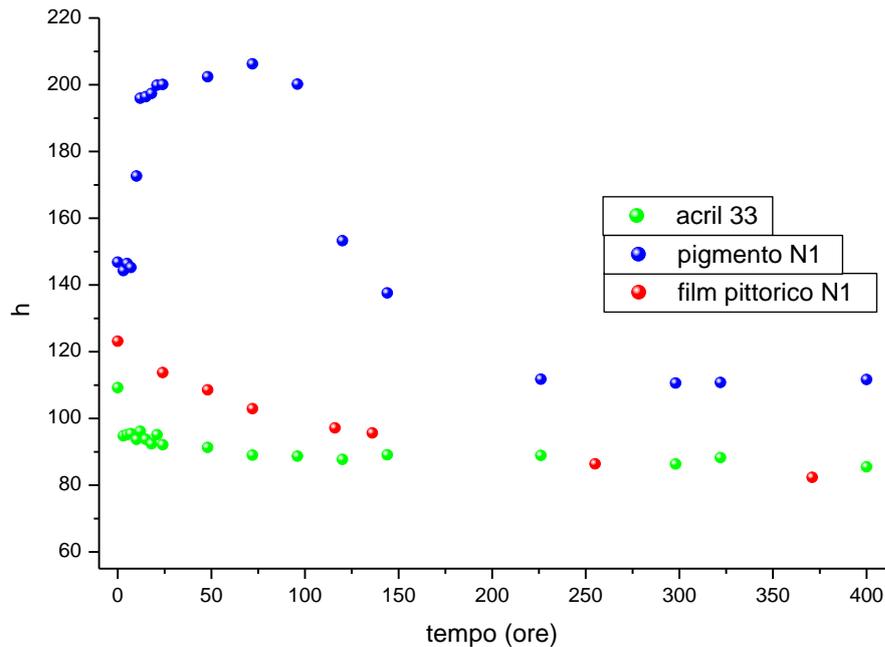
Si osserva, nel **grafico primo**, un sensibile ingiallimento del film pittorico a partire dalle 116 ore di invecchiamento accelerato, dato dall'aumento del parametro colorimetrico b^* ($\Delta b^*_{\text{film}} \approx +8$). Come emerge dallo studio delle singole componenti, **grafico secondo**, si vede che tale variazione è imputabile, anche in questo caso, al solo legante il quale mostra un $\Delta b^*_{\text{acril33}} \approx +35$, mentre si può considerare invariante tale parametro per il pigmento durante l'intero processo di invecchiamento. L'effetto globale è quello del viraggio cromatico verso tinte gialle.





Il film pittorico sottoposto ad invecchiamento termo-ossidativo vede variare di molto il parametro relativo alla saturazione: per l'intero processo infatti $\Delta C^* \approx +8$ (grafico primo). Ancora una volta tale variazione è attribuibile alla sensibile variazione di saturazione del legante, $\Delta C^*_{acril33} \approx +35$, mentre minima è la variazione del pigmento (grafico secondo).





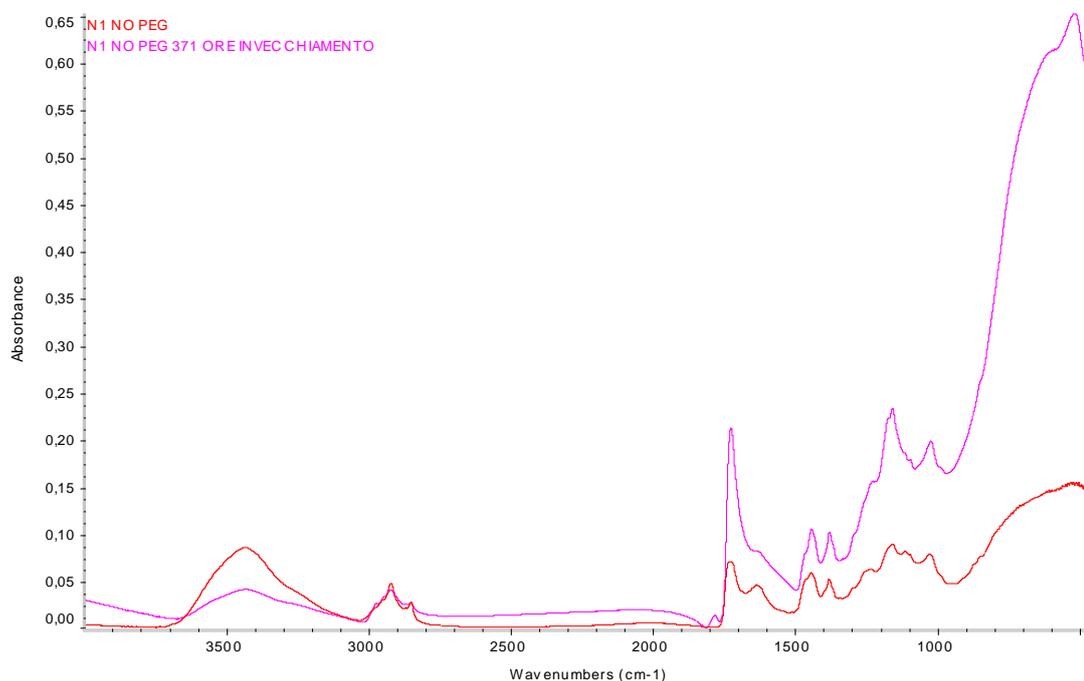
Il **grafico primo** permette di visualizzare che per il film pittorico si rileva una forte variazione di tinta da bianco brillante e freddo, al giallo-bruno, colore più caldo e meno brillante. Considerando le singole componenti si rileva (**grafico secondo**) come, il pigmento, nelle prime 100 ore di invecchiamento, viri verso tinte più fredde per tornare, a tempi di invecchiamento maggiori, verso tinte più calde. Nonostante ciò, l'andamento decrescente del parametro tinta del film pittorico non simula affatto questa situazione ma è, invece, più simile alla variazione di tinta registrata per il legante.

Possiamo concludere che è macroscopicamente individuabile una variazione cromatica del film pittorico verso tinte brune già dalle prime 100 ore di invecchiamento. L'analisi colorimetrica ci permette di affermare che in film pittorici in cui la carica pigmentante è rappresentata dal pigmento bianco di titanio e Acril 33, la termo-ossidazione comporta perdita di luminosità e di saturazione del colore e viraggio di tinta verso tonalità brune. Si attribuiscono inoltre tali variazioni alla degradazione del legante pittorico.

13.2.2. *Analisi spettroscopica*

Per la stesura pittorica caratterizzata dalla presenza del pigmento bianco di titanio non è stato possibile calcolare l'indice di carbonile in quanto non è presente, all'interno della formulazione, la specie carbonato: dall'andamento degli spettri possiamo tuttavia presupporre che avvenga termo-degrado esattamente come nei film polimerici in cui la carica pigmentate è la lacca o la terra rossa. Esattamente come osservato per i campioni R10 NO PEG invecchiato e non, anche in

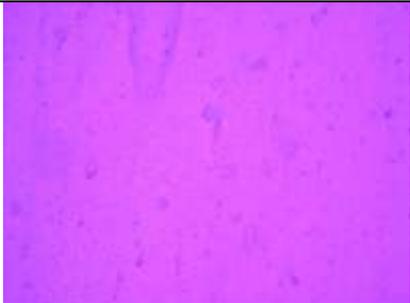
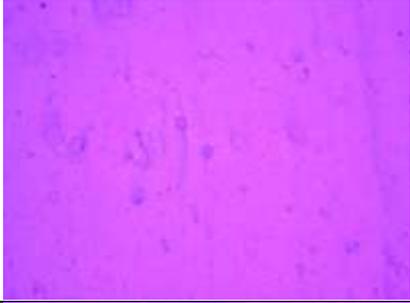
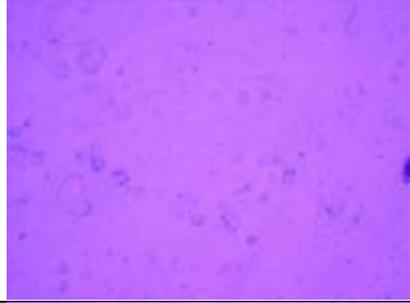
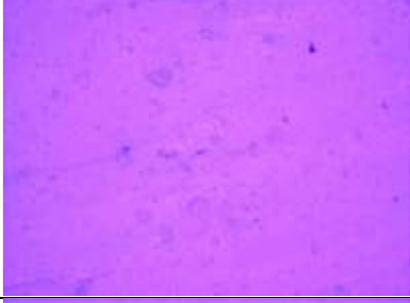
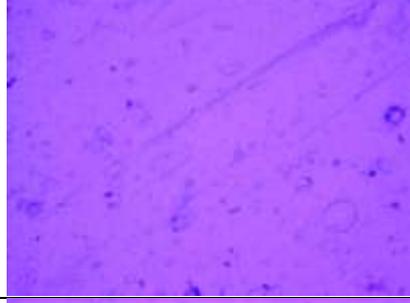
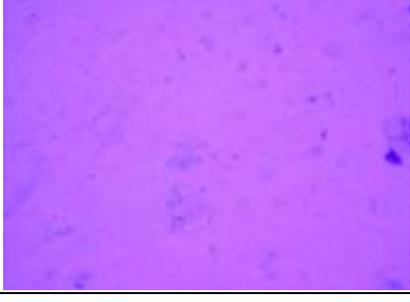
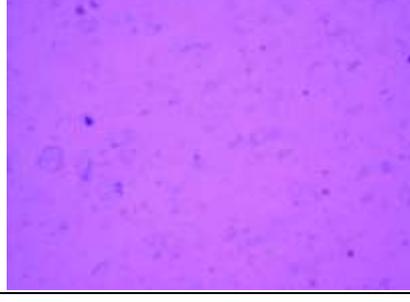
questo caso, la termo-ossidazione sembra comportare aumento dell'intensità relativa dei picchi di assorbimento delle specie chimiche presenti: si può affermare, tuttavia, che tale aumento è dovuto alla quantità di campione maggiore utilizzata per l'analisi spettrometrica.



13.2.3. Analisi morfologica superficiale

L'analisi morfologica superficiale ha permesso di rilevare come il film pittorico subisca forti modificazioni durante l'invecchiamento artificiale. Variazioni significative sono visibili a partire dalle 100 ore di trattamento termico: la fenomenologia di degrado comprende macchie di colorazione scura a livello superficiale e aumento della porosità della pellicola pittorica. La formazione di buchi a livello superficiale potrebbe essere indotta dall'allontanamento di prodotti di degrado volatili o dell'acqua intrappolata tra le particelle polimeriche. Si noti come tutte le patologie di degrado tendono ad aumentare nel tempo e che queste sono facilmente individuabili ad occhio nudo in seguito a 72 ore di trattamento termo-ossidativo. I risultati dell'analisi sono riportati in tabella prima e tabella seconda.

0 h		116 h	
24 h		136 h	
48 h		255 h	
72 h		371 h	

0 h		116 h	
24 h		136 h	
48 h		255 h	
72 h		371 h	

CONCLUSIONI

La rilevazione dei parametri colorimetrici ci ha permesso di determinare che viraggi sensibili e percepibili ad occhio nudo sono stati rilevati solo nelle stesure pittoriche in cui si è utilizzata come carica pigmentante il bianco di titanio (inserire foto vetrini prima/dopo invecchiamento): come sopra discusso, tuttavia, tale variazione non è imputabile allo specifico pigmento ma è attribuibile esclusivamente al legante polimerico. Si potrebbe inoltre ipotizzare che nei film pittorici ottenuti con i pigmenti lacca rossa e terra rossa la variazione cromatica indotta dal degrado del legante polimerico non sia percettibile a causa della cromia degli stessi.

Lo studio delle componenti che costituiscono il film pittorico ci ha permesso di rilevare che:

1. Il legante Acril 33, in seguito ad invecchiamento artificiale, subisce forte perdita di luminosità ($\Delta L^* \approx -20$), aumento di saturazione ($\Delta C^* \approx +40$) con viraggio di tinta verso il giallo ($\Delta b^* \approx +40$). (foto vetrini prima/dopo invecchiam) Il film polimerico, come visibile nelle foto, da trasparente assume colorazione giallo-bruna.
2. Il pigmento R5, in seguito ad invecchiamento termo-ossidativo, vira verso tonalità più verdi ($\Delta a^* \approx -30$) e blu ($\Delta b^* \approx -32$); la luminosità aumenta ($\Delta L^* \approx +15$) ma diminuisce la saturazione ($\Delta C^* \approx -30$). Il colore del pigmento varia percettibilmente da rosso intenso a rosso pallido (rosa) come visibile in foto. Foto pigm prima dop inv
3. Il pigmento R10 appare stabile all'invecchiamento termo-ossidativo nelle tempistiche qui considerate infatti le variazioni medie di tutti i parametri colorimetrici analizzati oscillano minimamente attorno ai valori ottenuti per il pigmento non invecchiato come visibile in foto. Foto pigm prima dop inv
4. Per il pigmento N1 valgono le medesime considerazioni immediatamente sopra riportate per il pigmento R10. foto

Giustifico i dati colorimetrici relativi ai fil pittorici come segue:

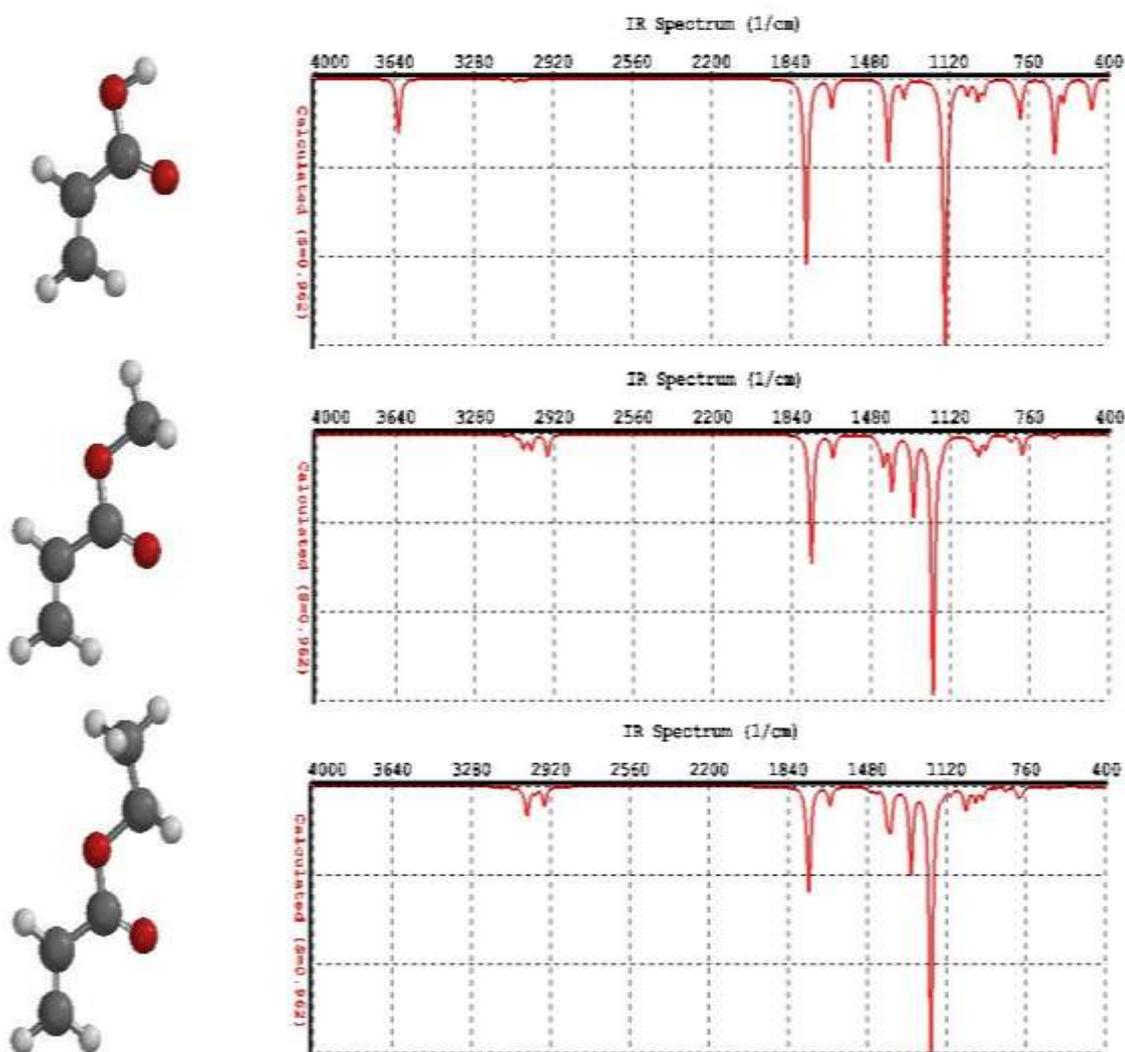
1. Per il film pittorico ottenuto con il pigmento R5, nonostante il colorimetro non indichi una variazione cromatica percettibile, questa è invece individuabile ad occhio nudo come dimostrano le foto che seguono.
Tale variazione cromatica ha comunque entità inferiore a quella che si registra per il solo pigmento. Risulta infatti fondamentale, nello studio di questa stesura pittorica, considerare il contributo sinergico dato dal legante: le variazioni che si registrano singolarmente per tutti i parametri colorimetrici delle due componenti sembrano infatti compensarsi comportando un effetto di minima variazione cromatica del film pittorico.
2. Come è visibile dalle foto e dai risultati colorimetrici, non si registra variazione cromatica per i film pittorici ottenuti con il pigmento R10, infatti, nonostante il legante comporti forti ingiallimenti della pellicola pittorica, la tonalità del pigmento non permette la rilevazione di tale variazione.

L'analisi in spettroscopia FTIR ha permesso di verificare l'avvenuto degrado della matrice polimerica attraverso la determinazione dell'indice di carbonile. Non è stato possibile tuttavia determinare quali fossero i prodotti di degrado in quanto non si è mai verificato un cambiamento di morfologia degli spettri. Si è cercato tuttavia di determinare quale potesse essere il meccanismo con il quale avvenisse il degrado. Tra i potenziali meccanismi in grado di comportare

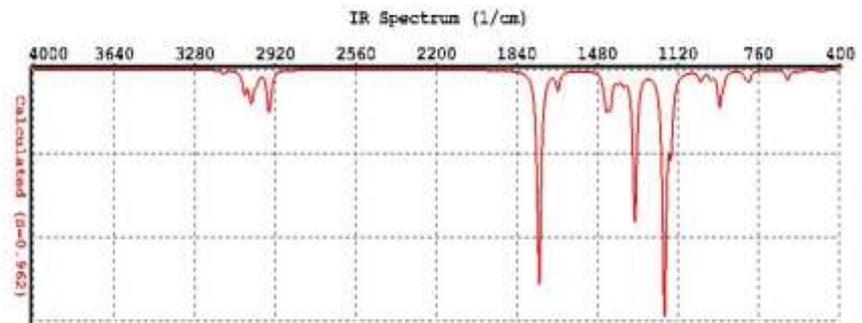
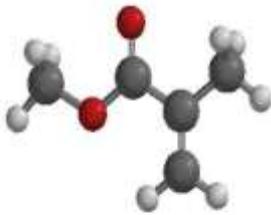
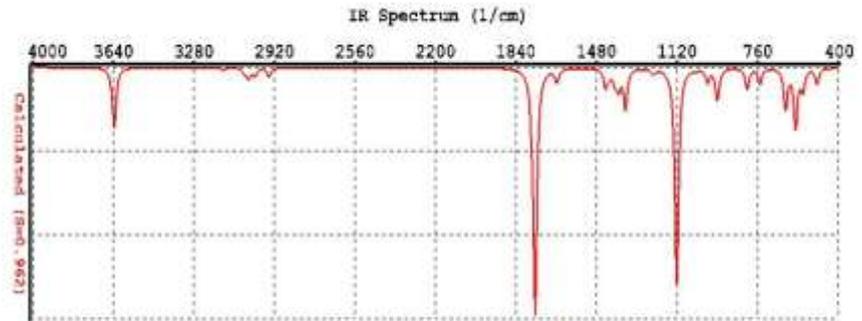
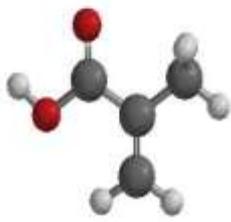
una variazione dell'intensità relativa della banda corrispondente agli stiramenti C=O, è stata considerata anche la possibile idrolisi dei gruppi esterei.

Simulazioni computazionali basate sulla teoria DFT (Density Functional Theory) sulle molecole acido acrilico, metilacrilato, etilacrilato, acido metacrilico e metilmetacrilato sono state effettuate per verificare una variazione dell'intensità dello stiramento C=O passando dagli esteri ai corrispondenti acidi.

Il rapporto delle intensità tra lo stiramento del gruppo C=O e quello del legame C=C è risultato paria a 6.5 per l'acido acrilico e a 5.7 per il metilacrilato e l'etilacrilato. Le simulazioni sono riportate in **figura sotto**



Per quanto concerne l'acido metacrilico e il metilmetacrilato il rapporto tra le intensità relative delle bande C=O e C=C è risultato rispettivamente 17.9 e 11.7 (**figura.....**



Tali dati mostrano quindi che l'intensità relativa degli stiramenti C=O è maggiore negli acidi rispetto ai corrispettivi esteri, permettendo perciò di escludere che la variazione delle intensità relative dei picchi osservata sperimentalmente, ad esempio in [grafico.....](#), sia imputabile a idrolisi dei gruppi esterei.

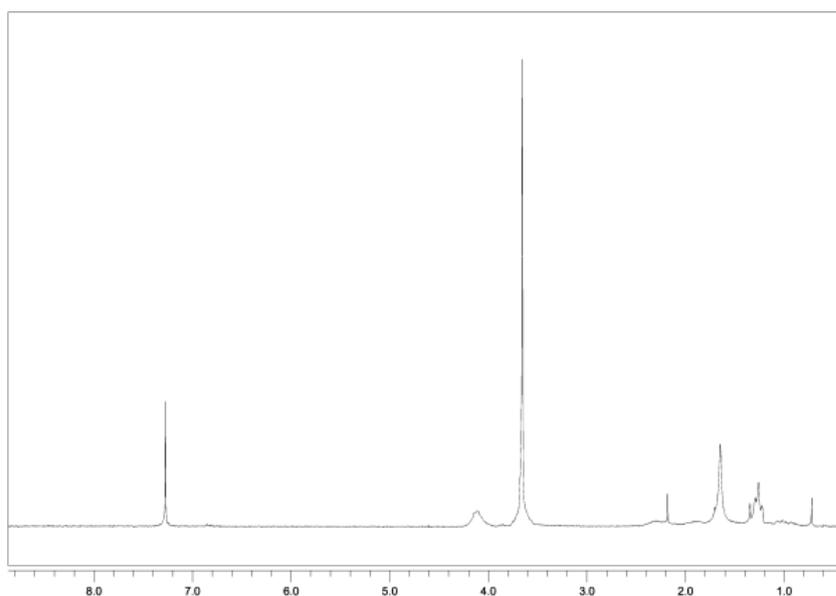
L'analisi morfologica superficiale ha permesso di rilevare che nelle pellicole pittoriche ottenuta con i pigmenti lacca rossa e terra rossa, a partire dalle 72 ore di invecchiamento termico, si rileva la formazione a livello superficiale di zone di decolorazione, di macchie scure ed un aumento della porosità.

DETERMINAZIONE DEI PRODOTTI DI DEGRADO DEL LEGANTE POLIMERICO ACRIL 33 MEDIANTE ANALISI NMR

La Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) ha permesso di ottenere informazioni inerenti la struttura chimica del copolimero acrilico prima e dopo il trattamento termico condotto in ambiente ossidante alla temperatura di 120°C.

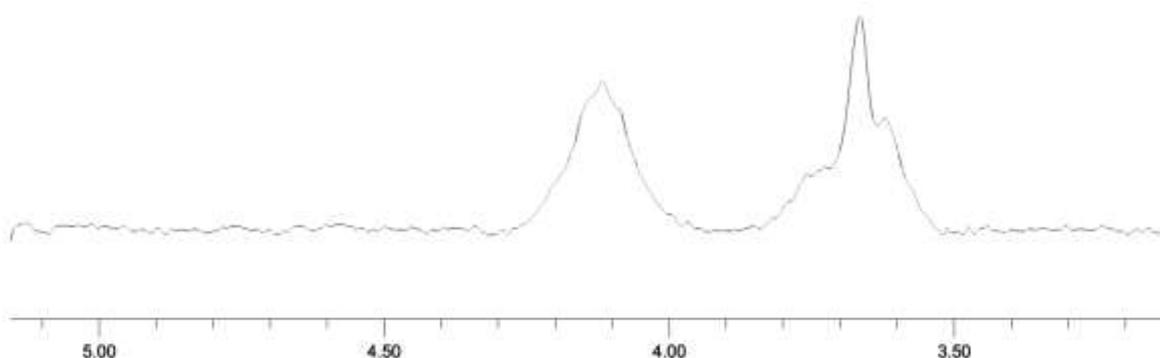
Lo spettro ^1H NMR è stato registrato sia per l'emulsione liquida che per il prodotto anidro. Quest'ultimo, ottenuto per trattamento sotto vuoto in presenza di anidride fosforica come disidratante per 24 ore, non ha mostrato significative variazioni nello spettro rispetto a quello riportato in **figura.....**, relativo all'emulsione allo stato liquido.

Lo spettro ^1H NMR in CDCl_3 ottenuto a 298 K mostra tre segnali a 4.10, 3.66 e 3.61 ppm attribuibili ad atomi di H di frammenti $-\text{C}-\text{H}$ O-legati. Il segnale *broad* a 4.10 ppm corrisponde al frammento CH_2 di un gruppo $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, come dimostrato attraverso esperimenti di *homodecoupling*. Il segnale dei CH_3 è un tripletto leggermente allargato a 1,25 ppm, con costante di accoppiamento $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz. I segnali a 3.66 e 3.61 ppm sono invece dovuti a gruppi $\text{O}-\text{CH}_3$. La presenza di tre segnali tra 4.10 e 3.61 ppm conferma che nel campione siano presenti derivati dei monomeri metilmetacrilato, metilacrilato ed etilacrilato. Non si osserva invece la presenza di alcun segnale nella regione vinilica (tra 5 e 6 ppm). Sono presenti invece alcune risonanze allargate a campi alti, attribuibili ai CH_2 e ai CH di catena e ai CH_3 C-legati derivanti dal MMA. Non si osservano quindi nello spettro quantità apprezzabili di monomero, ma solo prodotti di polimerizzazione.



Il trattamento termico porta ad una progressiva diminuzione della solubilità dei campioni (accompagnata, inoltre, da progressivo ingiallimento del polimero) in cloroformio deuterato. I segnali a campi alti corrispondenti ad atomi di H delle catene polimeriche si allargano fino a confondersi con la linea di base. La presenza dei gruppi R O-legati è comunque osservabile attraverso i segnali allargati presenti tra i 4.30 e i 3.50 ppm. Il trattamento termico altera comunque in modo significativo la larghezza dei segnali, il che suggerisce un aumento del grado di polimerizzazione del materiale.

In **figura....** è riportata l'espansione di uno spettro ^1H NMR in CDCl_3 ottenuto alla temperatura di 298 K per il campione sottoposto a trattamento termo-ossidativo per 24 ore a 120°C .



Gli spettri ottenuti per i campioni di legante polimerico sottoposti a trattamento termo-ossidativo a 120°C per 96 e 144 ore non sono riportati, in quanto il polimero diventa fortemente insolubile in cloroformio deuterato e negli spettri si vede praticamente solo rumore di fondo. Si ritiene dunque che il trattamento termo-ossidativo comporti progressiva reticolazione del materiale polimerico.

Si è deciso quindi di condurre l'invecchiamento termico di tutti i campioni oggetto di studio ad una temperatura di 120°C per un massimo di 96 ore in quanto le condizioni imposte permettono, come sperimentalmente determinato nei capitoli 13 e 14, di ottenere la degradazione sia chimica che fisica dei film pittorici ottenuti con legante acrilico.

VALUTAZIONE DELLA STABILITÀ TERMO-OSSIDATIVA DI CAMPIONI CONTENENTI DIVERSE PERCENTUALI DI POLIETILEN GLICOLE

Prima di procedere con l'invecchiamento di tutti i campioni si sono ottenuti tre stesure pittoriche, caratterizzate ciascuna da una diversa percentuale di polietilen glicole (0%, 2,5% e 5%), al fine di determinare se e come l'adulterante contribuisce al degrado del film pittorico. I campioni oggetto di studio sono coatings ottenuti utilizzando come legante l'Acril 33 e come pigmento il bianco di titanio: i tre provini si differenziano tra loro solo per la diversa percentuale di PEG e verranno indicati di seguito come N1 NO PEG, N1 2,5% PEG e N1 5% PEG. In seguito al loro ottenimento, i campioni sono stati posti in stufa ad una temperatura di 120°C (tecnica di invecchiamento termo-ossidativa) per un tempo massimo di 96 ore valutando, a intervalli di tempo opportuni, le variazioni indotte nel film sia a livello chimico, mediante analisi spettroscopica ATR, sia a livello fisico, attraverso analisi spettrofotometrica. Si è inoltre valutato come variasse la morfologia superficiale dei film pittorici grazie al microscopio digitale DINO. Le analisi per la caratterizzazione superficiale dei campioni sono state affiancate dall'analisi con spettroscopia micro-FTIR, che ha permesso di studiare le sezioni pittoriche valutando, in particolar modo, se vi fosse stato un cambiamento di distribuzione del legante nello spessore del coating e/o vi fosse stata migrazione del plastificante verso una delle interfacce. Tale analisi ha permesso quindi di valutare se questi due fenomeni avessero determinato particolari fenomenologie di degrado.

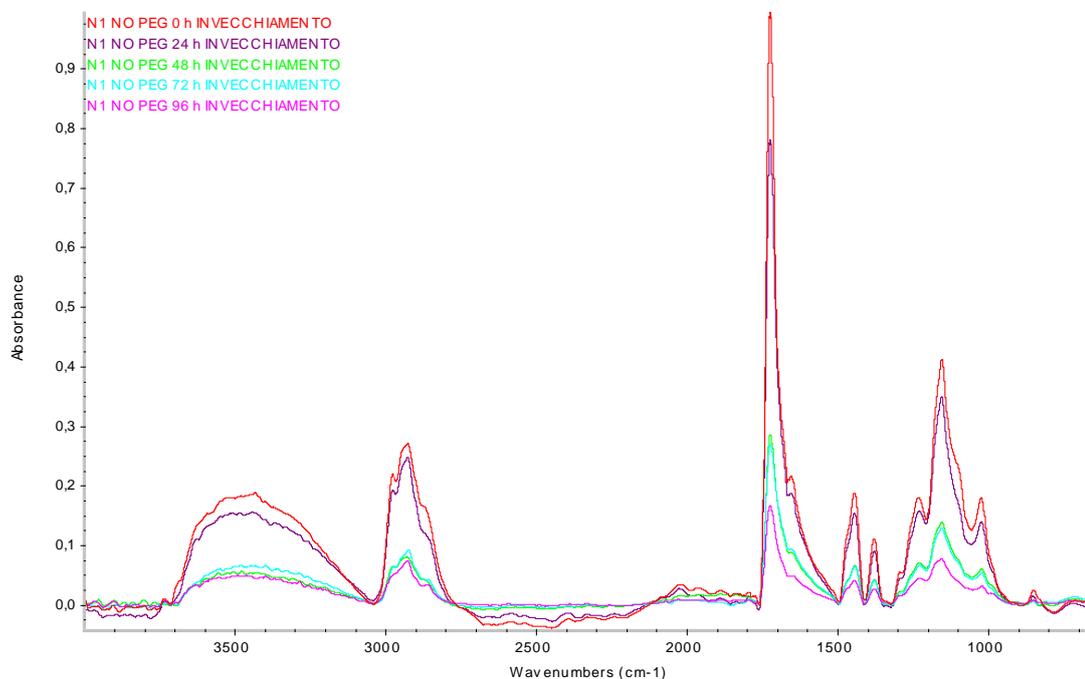
15.1. ANALISI SPETTROSCOPICA ATR

L'analisi spettroscopica ATR ha permesso di individuare le modificazioni indotte a livello superficiale nei campioni in seguito a trattamento termo-ossidativo. Gli spettri riportati sono ciascuno il risultato di 100 scansioni consecutive della medesima circoscritta area superficiale del campione. La tecnica di analisi è stata utilizzata inoltre per caratterizzare chimicamente alcune specifiche patologie che, a tempi incrementali di invecchiamento, si presentavano nelle superfici dei campioni: macchie di colorazione bruna-opaca, dalle piccole dimensioni, e macchie trasparenti, macroscopicamente individuabili.

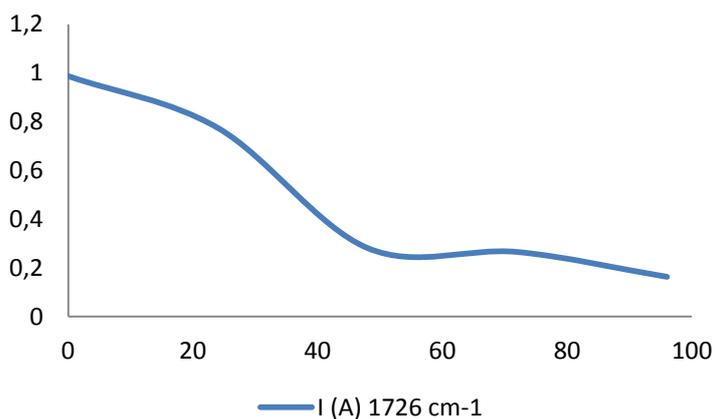
Al fine di verificare le cinetiche di degrado si analizza, di seguito, la variazione d'intensità dei picchi di assorbimento caratteristici del legante e dell'adulterante nel tempo. Si noti che,

nonostante l'analisi si stia eseguita anche per tempi d'invecchiamento di 30, 60, 150, 300, 450 e 900 minuti, gli spettri ottenuti non sono riportati in quanto le variazioni registrate sono minime e la loro visualizzazione all'interno dei grafici comporta solo problemi alla corretta lettura.

15.1.1. Campione: N1 NO PEG

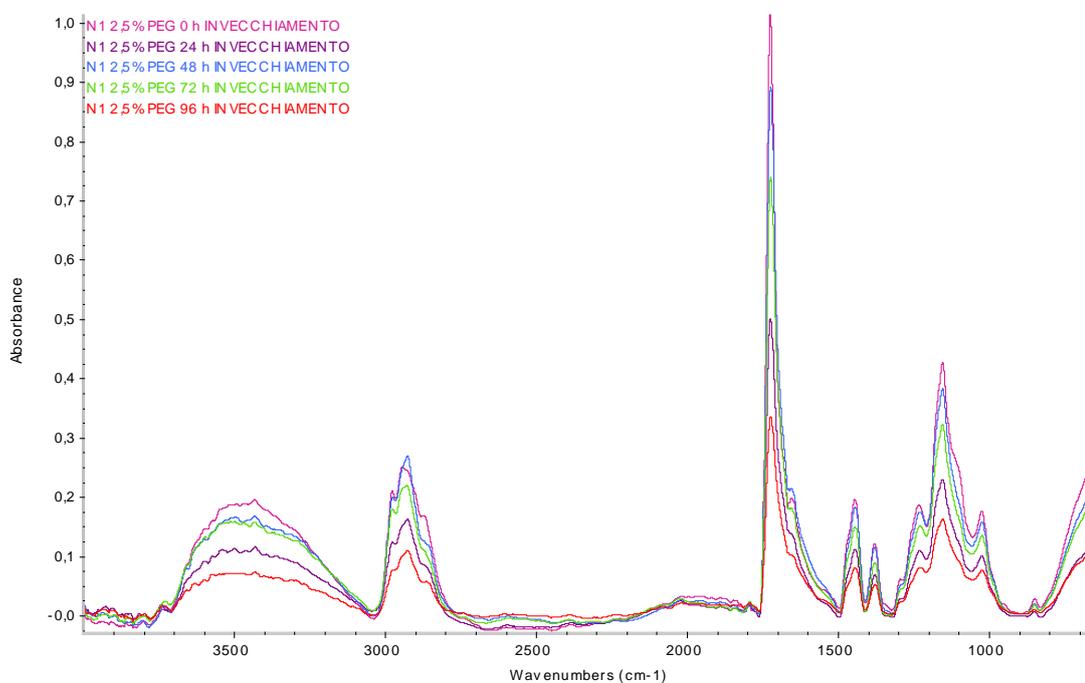


Non si osservano variazioni nella morfologia degli spettri durante il processo di invecchiamento foto-ossidativo, ma solo una diminuzione delle intensità di tutti i picchi di assorbimento. I picchi di assorbimento caratteristici del legante polimerico Acril 33, tra i quali il più rappresentativo è il picco a 1726 cm⁻¹ legato alle vibrazioni di stretching del legame C=O dei gruppi acrilati e metacrilati, diminuiscono di intensità per tempi incrementali di invecchiamento e come ipotizzato da analisi NMR, il meccanismo di degrado dovrebbe essere la reticolazione. Possiamo seguire la cinetica di degrado del polimero plottando l'intensità del picco a 1725 cm⁻¹ rispetto al tempo come visibile in **grafico sotto**. Quest'ultima evidenzia come si abbia progressiva diminuzione della banda di assorbimento attribuita ad progressiva reticolazione del polimero: nelle prime 24 ore la variazione di assorbimento è piccola mentre è grande tra le 24 e le 48 ore di invecchiamento; dalle 48 alle 72 ore il parametro di assorbimento si può considerare quasi costante mentre torna a decrescere attorno alle 80 ore.

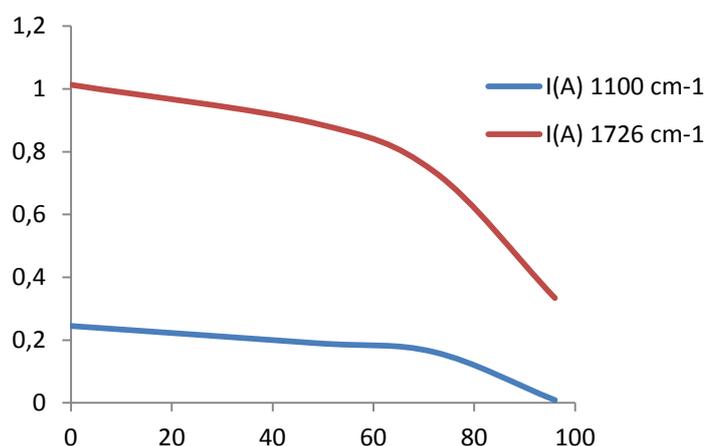


Ore di invecchiamento	Intensità picco a 1726 cm ⁻¹
0 h	0,987
24 h	0,774
48 h	0,281
72 h	0,265
96 h	0,163

15.1.2. Campione: N1 2,5% PEG



Anche in questo caso non cambia la morfologia degli spettri. Si nota solo come le intensità di tutti i picchi tendano a diminuire: molto evidente è la variazione del picco a 1100 cm⁻¹, associato alla vibrazione di stretching del gruppo C-O-C del polietilenglicole, che è quasi irrilevante in seguito a trattamento termo-ossidativo di 96 ore. Il legante acrilico, invece, subisce le stesse variazioni sopra descritte per il campione N1 NO PEG.



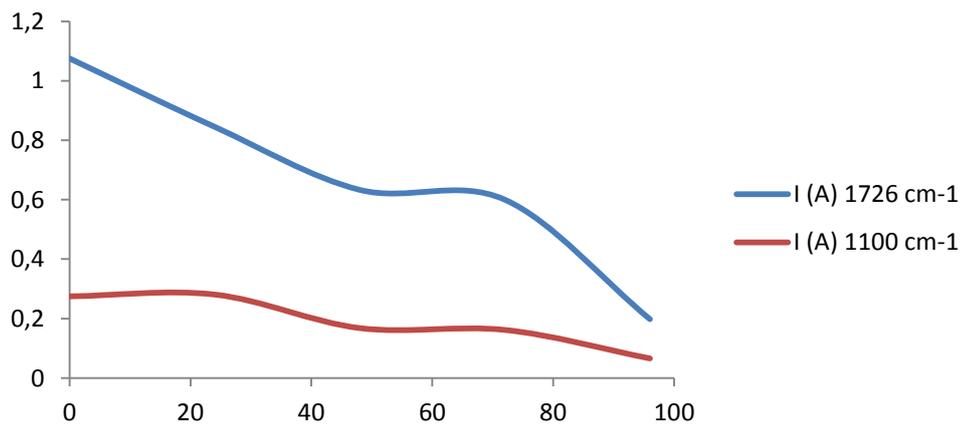
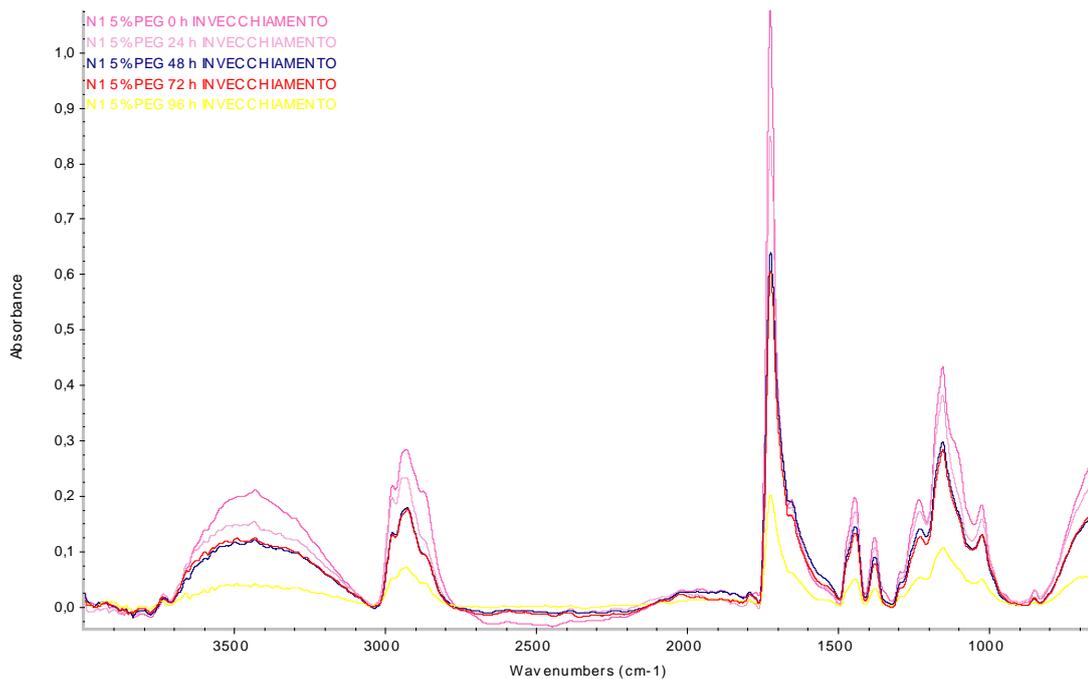
Ore di invecchiamento	Intensità picco a 1100 cm ⁻¹	Intensità picco a 1726 cm ⁻¹	Rapporto I ₁₇₂₆ /I _{1100 cm⁻¹}
0 h	0,245	1,013	0,419
24 h	0,123	0,507	0,315
48 h	0,191	0,892	16,361
72 h	0,162	0,737	24,299
96 h	0,009	0,334	32,114

Vediamo, a differenza del campione N1 NO PEG, che nel film pittorico N1 2,5% PEG l'intensità del picco di assorbimento a 1726 cm⁻¹, legata alle vibrazioni di stretching del legame C=O dei gruppi acrilati e metacrilati, diminuisce progressivamente nel tempo tuttavia forte variazione si ha solo in seguito alle 50 ore di invecchiamento. Anche la curva che indica l'intensità di assorbimento a 1100 cm⁻¹ ha lo stesso andamento, solo che in questa si ha variazione di pendenza della curva dalle 70 ore di invecchiamento.

Il rapporto tra le intensità dei picchi di assorbimento a 1726 e 1100 cm⁻¹ mostra infine che si ha una progressiva perdita dell'adulterante dalla pellicola pittorica.

15.1.3. Campione: N1 5% PEG

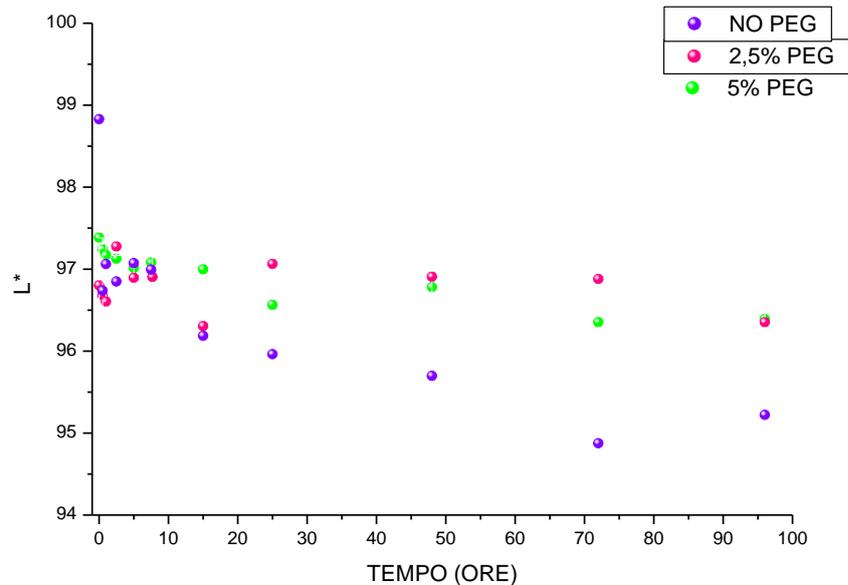
Anche per il campione N1 5% PEG non si individua una variazione nella morfologia degli spettri ma solo una diminuzione delle intensità dei picchi di assorbimento. Per studiare le cinetiche dunque si sono valutate le variazioni di intensità dei picchi di assorbimento del legante acrilico e dell'additivo per tempi incrementali di invecchiamento. Come si osserva dal **grafico**, le curve cinetiche hanno lo stesso andamento. Il rapporto tra le intensità dei picchi a 1726 e 1100 cm⁻¹ contrariamente a quanto avviene per il campione N1 2,5% PEG, è costante nel tempo: non si può quindi ipotizzare l'allontanamento della specie chimica dalla superficie del campione.



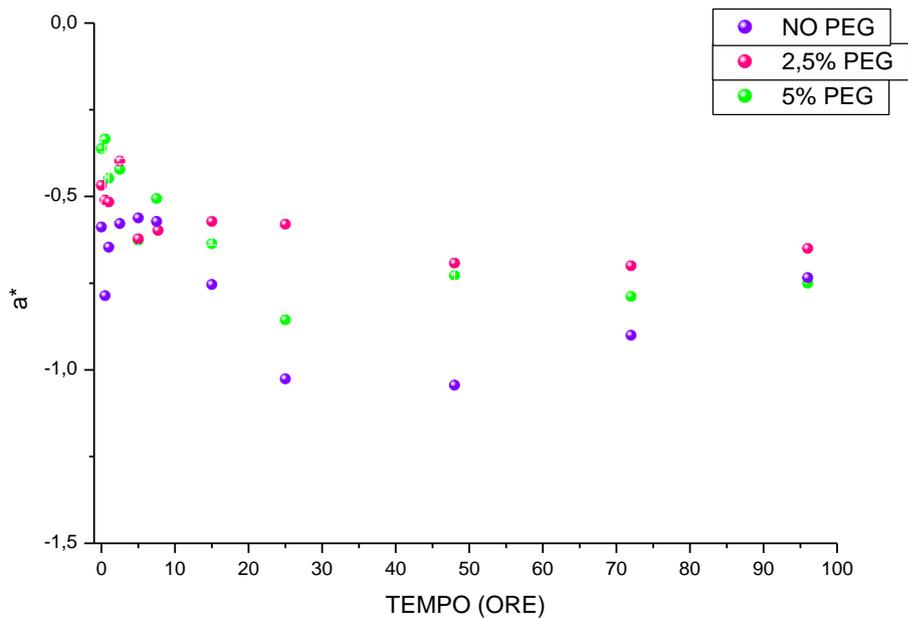
Ore di invecchiamento	Intensità picco a 1726 cm ⁻¹	Intensità picco a 1100 cm ⁻¹	Rapporto I ₁₇₂₆ /I ₁₁₀₀ cm ⁻¹
0 h	1,075	0,275	3
24 h	0,845	0,281	3
48 h	0,633	0,168	3
72 h	0,600	0,162	3
96 h	0,198	0,066	3

15.2. ANALISI SPETTROFOTOMETRICA

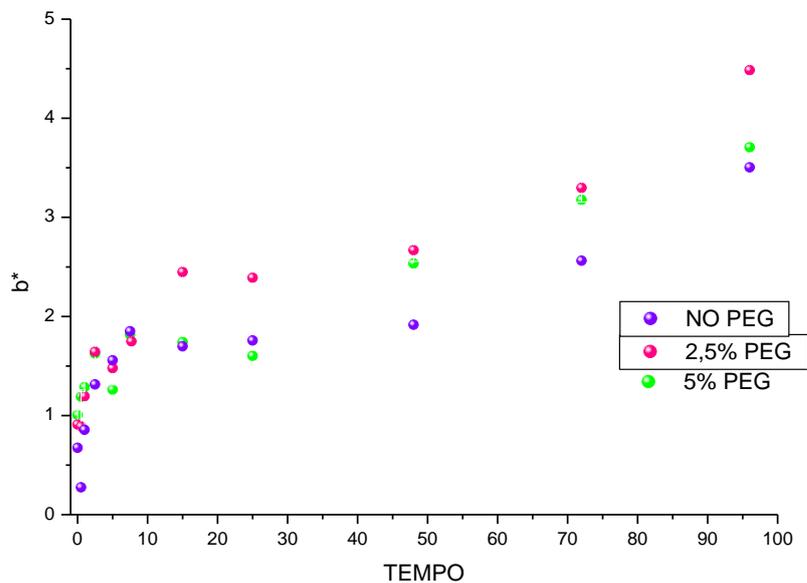
Si sono studiate, contemporaneamente per i tre campioni, le variazioni dei singoli parametri colorimetrici in modo da verificare se percentuali diverse di additivo (0%, 2.5%, 5%), implicassero una stabilità termo-ossidativa diversa nel film pittorico. I risultati sono riportati di seguito.



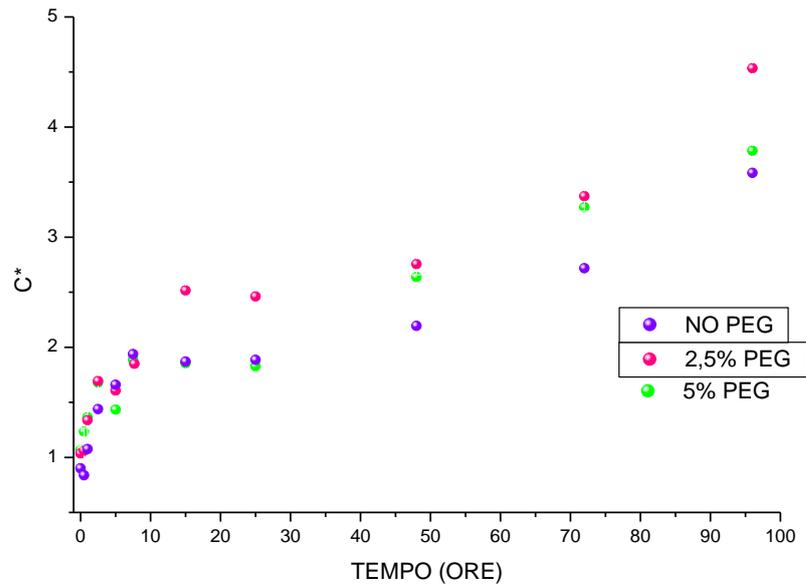
Si noti innanzitutto come il valore iniziale del parametro L^* per il film pittorico a cui non è stato aggiunto l'adulterante, sia più alto che per i film pittorici caratterizzati dalla presenza del polietilenglicole. Si osserva, inoltre, che mentre $\Delta L^*_{NO PEG} \approx -4$, il parametro L^* rimane pressoché invariato durante tutto il processo termo-ossidativo nei campioni contenenti il 2,5 e il 5% di additivo. Si rileva infine come la luminosità di questi ultimi, dopo 96 ore di trattamento termico, sia molto simile (i punti colorimetrici sono quasi perfettamente sovrapposti). In tutti e tre i campioni comunque, non si rileva alcuna variazione percettibile di luminosità.



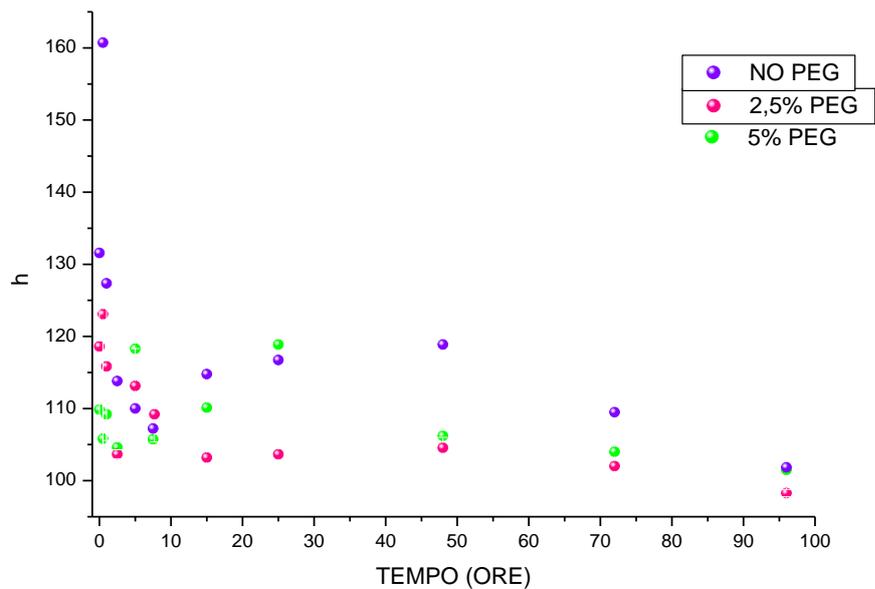
Le variazioni colorimetriche registrate per il parametro colorimetrico a^* sono talmente piccole che lo si può considerare costante durante l'intero processo di invecchiamento in tutti e tre i campioni. Non si rileva dunque nessuno spostamento di tinta delle pellicole pittoriche ne verso tonalità più calde ne verso quelle più fredde



Per tutti e tre i film pittorici la variazione colorimetrica del parametro b^* è circa la stessa, $\Delta b^* \approx +3$, e anche l'andamento della variazione è il medesimo. Quello che cambia tra i diversi campioni sono i valori di partenza e quelli finali: il campione esente dall'adulterante è infatti caratterizzato da tinta leggermente più calda sia all'inizio che alla fine del trattamento termico, mentre gli altri due da una tinta più fredda. In tutti i campioni comunque non è percettibile una variazione cromatica.

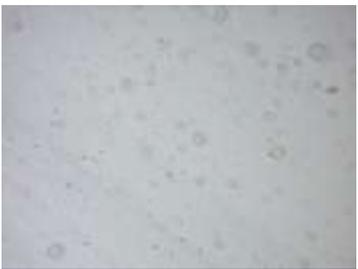


La saturazione dei film pittorici varia durante il trattamento termico tuttavia non in modo rilevabile all'occhio umano. In tutti e tre i casi la variazione ha lo stesso ordine di grandezza, $\Delta C^* \approx 4$ anche se i valori iniziali e finali del campione N1 NO PEG sono più bassi. Grazie allo studio delle singole componenti che costituiscono il film pittorico, effettuato nel **capito pr**, possiamo affermare che l'aumento di saturazione dei film pittorici, è dovuto esclusivamente al degrado del legante, in quanto la saturazione del pigmento rimane pressoché inalterata per tutto il processo. Questo potrebbe inoltre giustificare il fatto che in tutti e tre i campioni i ΔC^* sono simili.



Per i film pittorici N1 NO PEG e N1 2,5% PEG, si rileva una forte variazione di tinta dal bianco brillante e freddo, al bianco-giallo, colore più caldo e meno brillante. Si noti, infine, come il parametro tinta sia molto simile in tutti i campioni in seguito a 96 ore di trattamento termo-ossidativo.

15.3. ANALISI MORFOLOGICA SUPERFICIALE

	N1 NO PEG	N1 2,5% PEG	N1 5% PEG
0 h			
24 h			
48 h			
72 h			
96 h			

L'analisi morfologica superficiale ha permesso di rilevare che:

- ∞ in tutti e tre i rivestimenti pittorici, in seguito a trattamento termo-ossidativo condotto a 120°C per 24 ore, si osserva una visibile diminuzione della luminosità;
- ∞ le fenomenologie di degrado indotte dal processo termico sono molto simili se non che, nei campioni caratterizzati dalla presenza del PEG, si rileva un maggiore numero di cavità e crettature;
- ∞ tali cavità e crettature però compaiono, nei singoli campioni, con modalità e tempi diversi: nel campione N1 NO PEG si iniziano ad osservare dopo 96 ore di trattamento termico e comunque sono di piccole dimensioni, appena rilevabili ad occhio nudo; nel campione N1 2,5% PEG sono visibili dalle 72 ore di invecchiamento mentre nel provino N1 5% PEG sono individuabili già dopo le prime 48; per tempi di invecchiamento maggiori, si osserva un loro aumento sia nelle dimensioni che nella quantità;
- ∞ solo nei campioni caratterizzati dalla presenza dell'adulterante, in seguito ad invecchiamento termico, si registra la formazione di macchie lucide a livello superficiale; queste sono in alcuni casi di grandi dimensioni e sono facilmente individuabili anche ad occhio nudo.

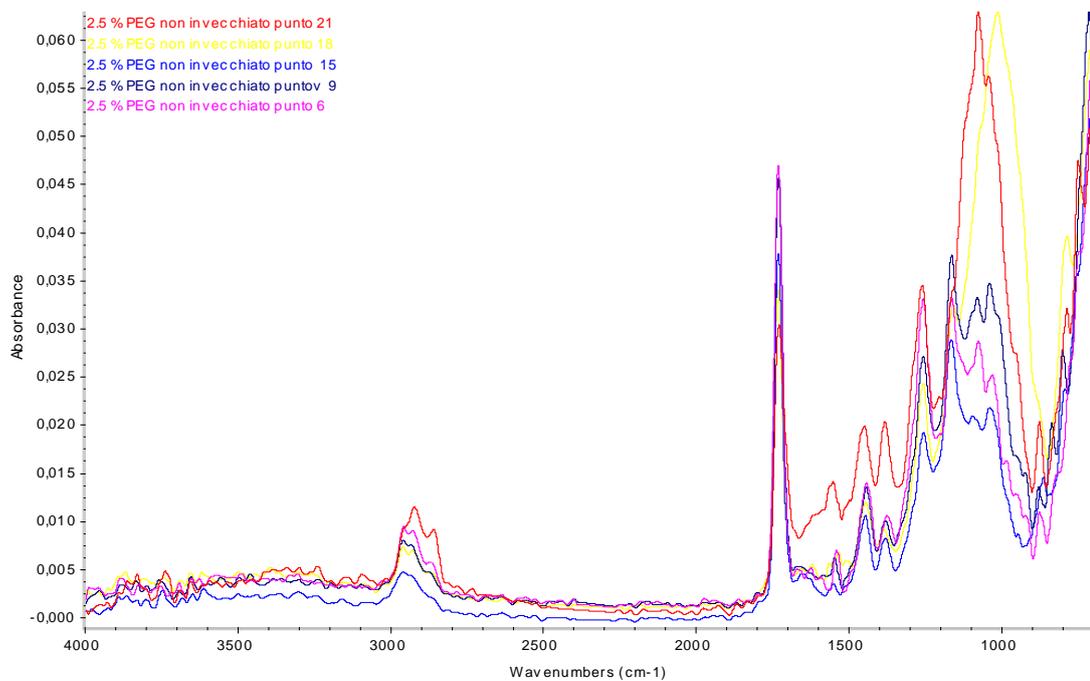
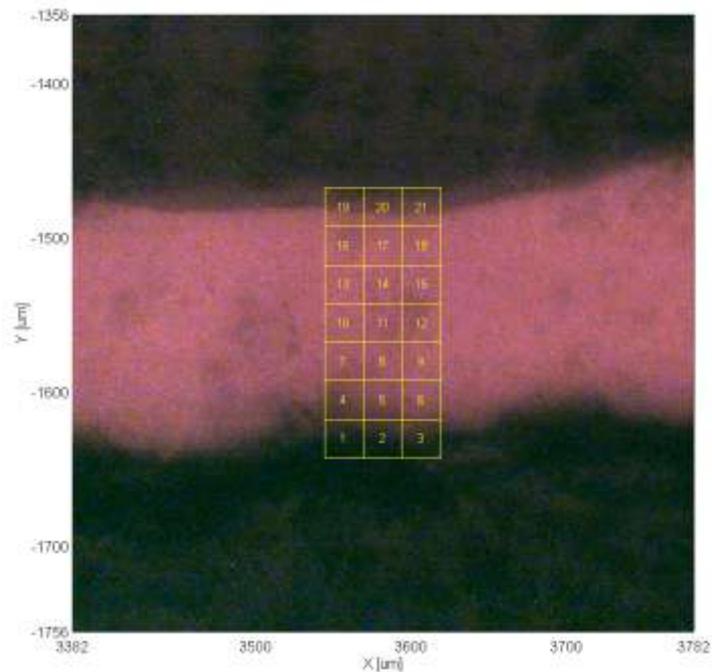
15.4. ANALISI MICRO-FTIR

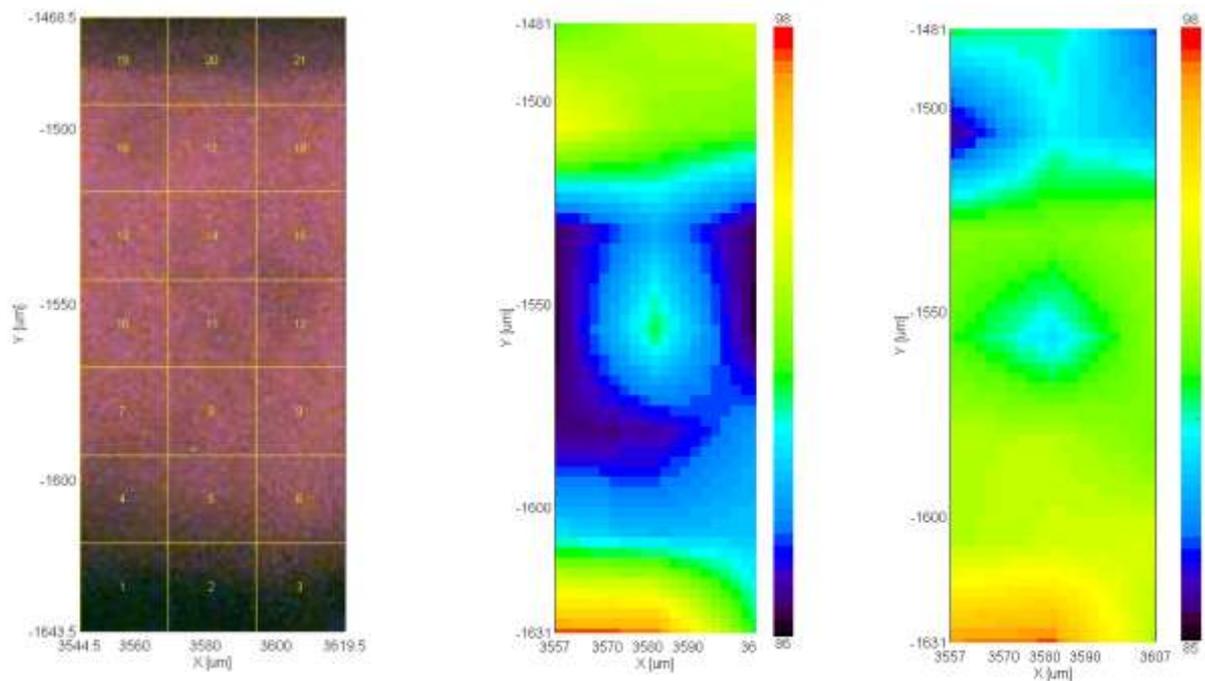
L'analisi micro-FTIR è stata eseguita su quattro sezioni stratigrafiche e ci ha permesso di determinare come, in seguito a trattamento termico, si abbia redistribuzione delle componenti nella pellicola pittorica. Questo risultato è stato raggiunto in quanto l'analisi micro-FTIR prevede l'accoppiamento dell'analisi in spettroscopia infrarossa con l'analisi microscopica: la prima permette di identificare i gruppi funzionali caratteristici dei composti e la seconda di individuare la loro distribuzione spaziale nell'area di misura. Si è lavorato in modalità ATR effettuando 50 scansioni per ogni punto di analisi. I campioni analizzati sono stesure pittoriche in cui la quantità di bianco di titanio e di legante acrilico è la stessa, quello che cambia è la percentuale di polietilenglicole aggiunta. Si noti che negli spettri non compare mai la banda di assorbimento del pigmento bianco di titanio in quanto lo spettro indagato è limitato alla regione infrarossa superiore ai 700 cm^{-1} (il pigmento dà invece un unico picco di assorbimento attorno ai 500 cm^{-1}). I campioni N1 2,5% PEG e N1 5% PEG sono stati inglobati in resina epossidica tal quali e in seguito ad invecchiamento artificiale condotto per 96 ore a temperatura di 120°C in ambiente ossidante.

In seguito alla visualizzazione delle stratigrafie al microscopio analitico si è determinata la porzione di campione da analizzare. Per ogni punto della griglia di campionamento è stato registrato lo spettro ATR e questo ha permesso, attraverso l'analisi dei picchi caratteristici del

legante acrilico e del polietilenglicole, di ottenere mappature bidimensionali che facilmente aiutano a individuare come le diverse specie chimiche costituenti il sistema complesso si distribuiscano all'interno dello strato pittorico.

15.4.1. *Campione 2.5% PEG non invecchiato*

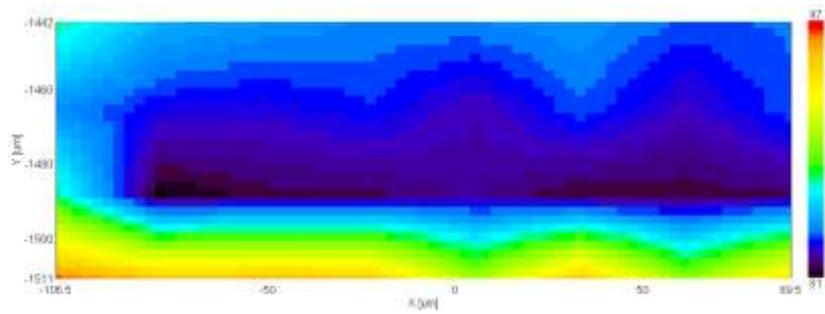
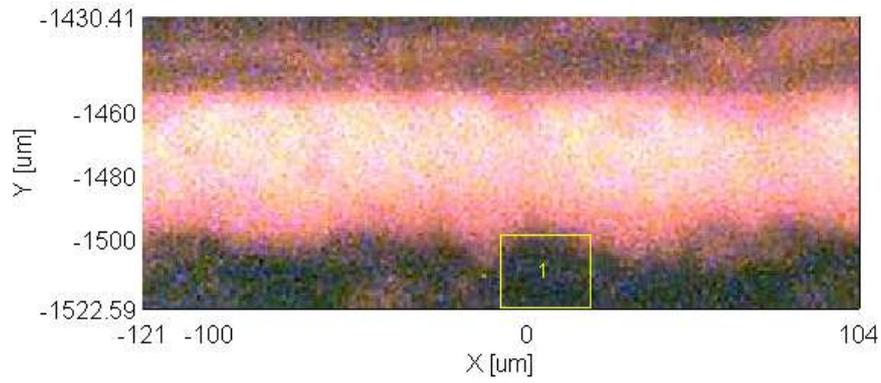
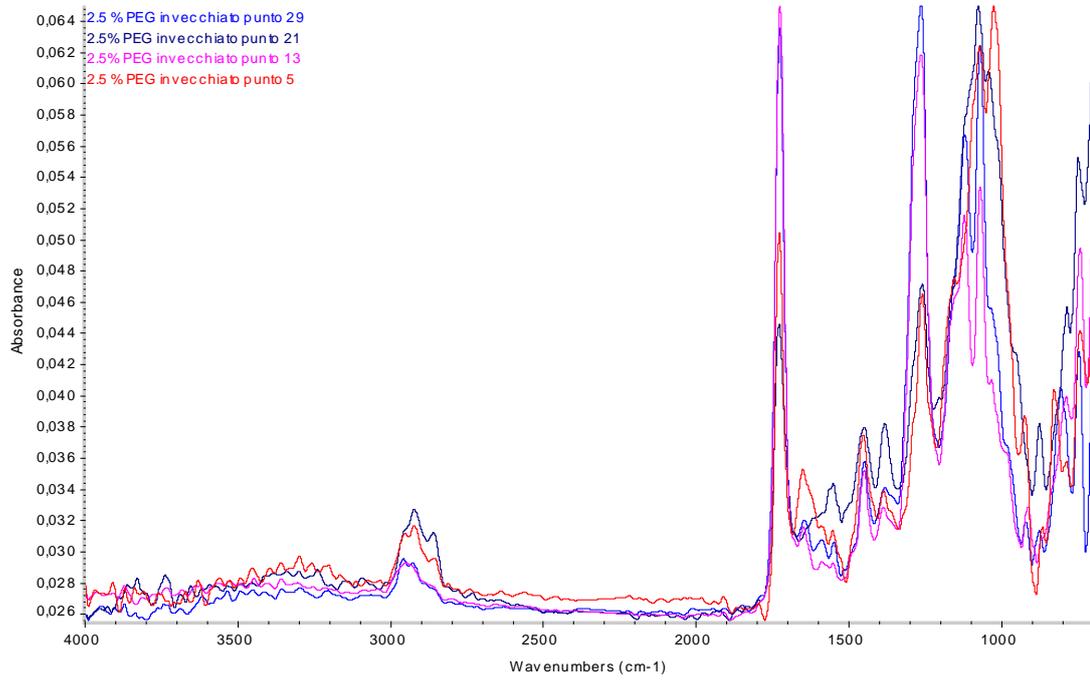


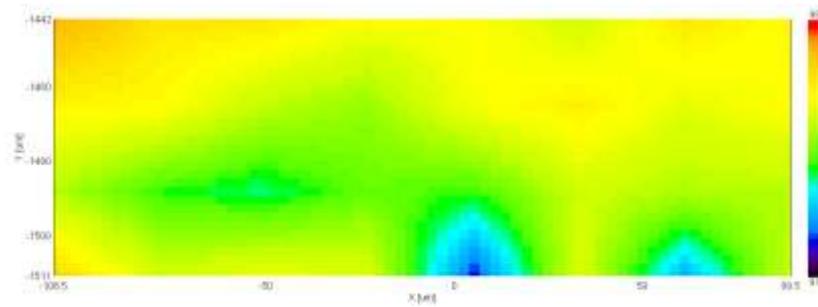


Dall'analisi emerge che nel campione N1 2,5% PEG non invecchiato, si ha distribuzione abbastanza omogenea del legante pittorico all'interno del coatings anche se questo tende a concentrarsi nell'interfaccia film-substrato piuttosto che in quella film-aria come visibile nell'immagine..... Quest'ultima va interpretata tenendo presente che le zone con colorazione blu intenso rappresentano la massima concentrazione della specie chimica mappata mentre, il rosso, rappresenta l'assenza della stessa.

Valutando la distribuzione del polietilenglicole all'interno dello strato, visibile in immagine..., si vede come, anche questo, sia distribuito in modo uniforme all'interno della pellicola pittorica, tuttavia esso tende a concentrarsi nell'interfaccia film-aria. Grazie all'analisi dell'immagine è inoltre possibile osservare che all'interno della stesura pittorica si hanno *pockets*, o aggregati, di plastificante e dal confronto tra le due immagini di distribuzione delle specie chimiche, si osserva forte complementarità.

15.4.2. Campione 2.5% PEG invecchiato

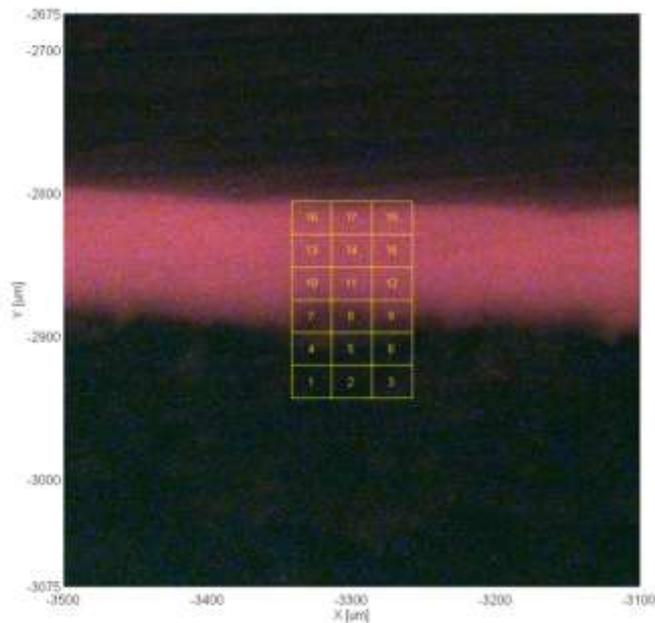


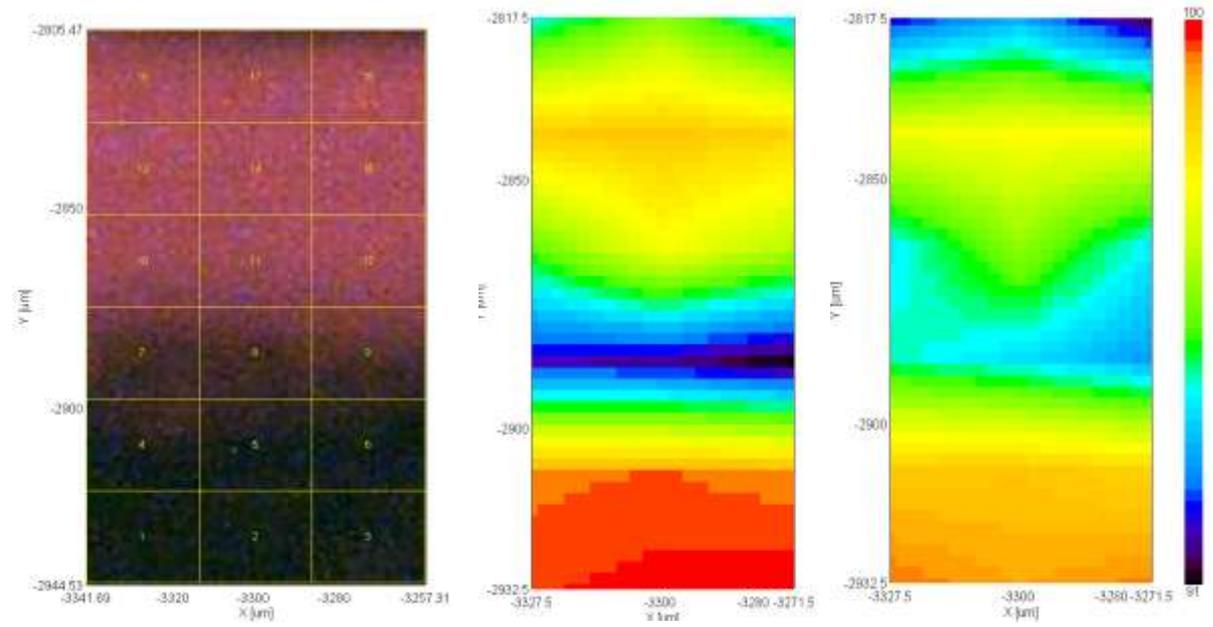
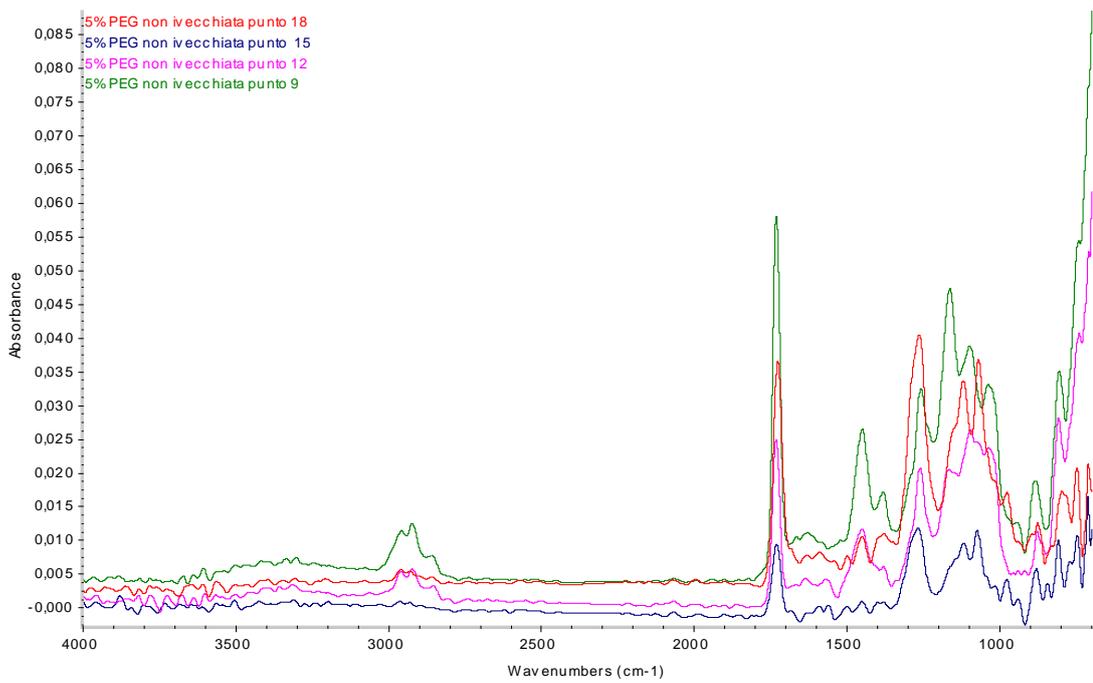


L'analisi ha permesso di rilevare che la distribuzione del legante pittorico all'interno del film non sembra variare in seguito a trattamento termico: resta distribuito in modo omogeneo nello spessore del coatings ed è più concentrato nell'interfaccia film-substrato come visibile in **immagine ...**.

Varia fortemente, in seguito a trattamento termo-ossidativo, la distribuzione dell'adulterante che scompare dalla superficie pittorica e tende a concentrarsi come *pockets* nell'interfaccia film-substrato. Si noti, come anche in questo caso, le due immagini siano tra loro complementari.

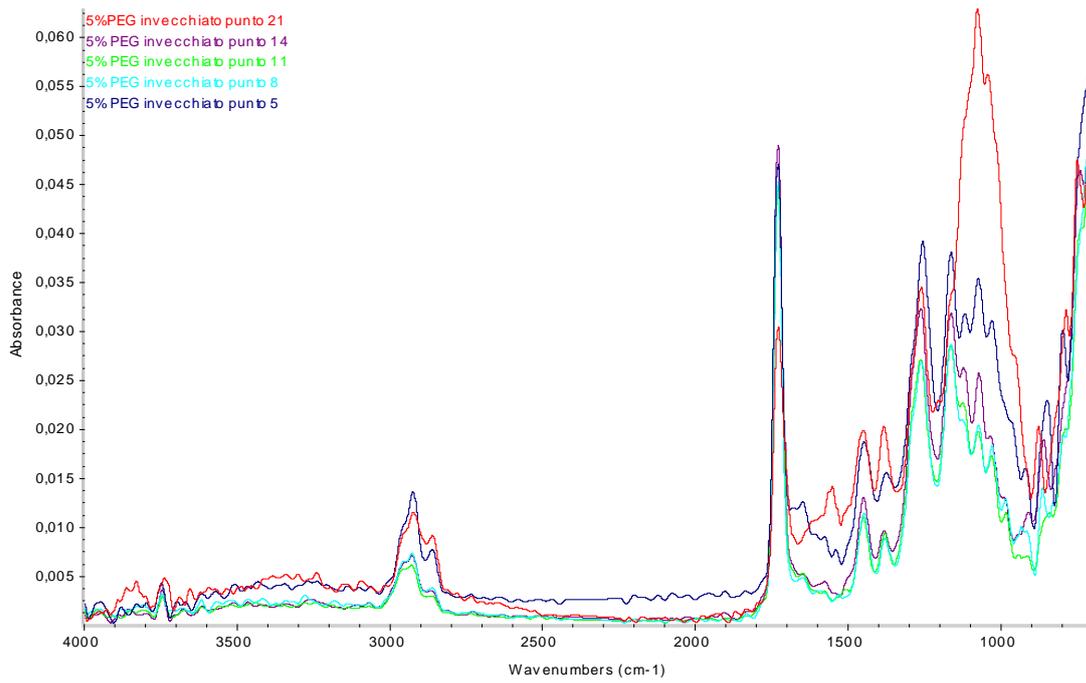
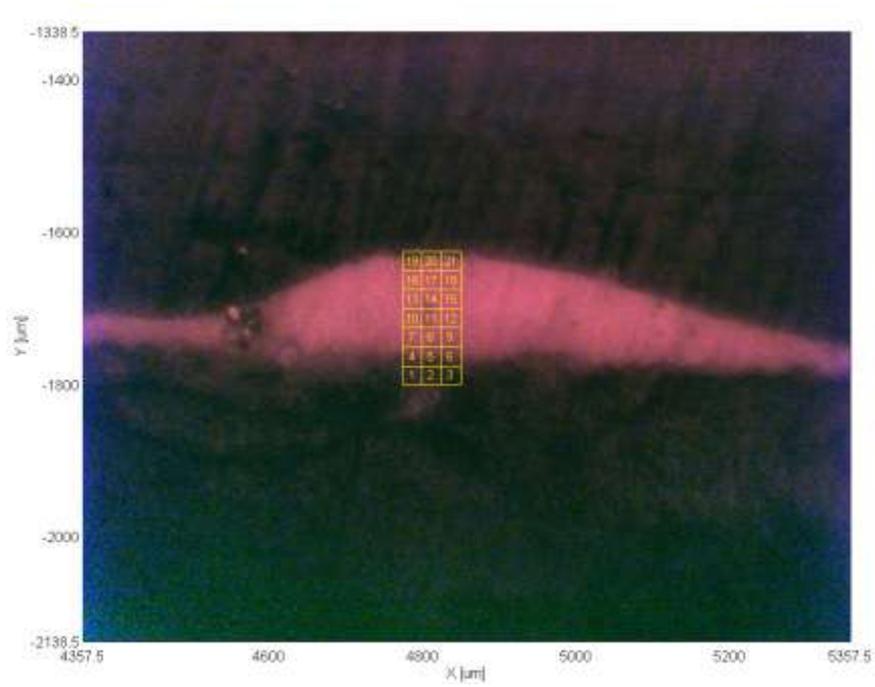
15.4.3. Campione 5% PEG non invecchiato

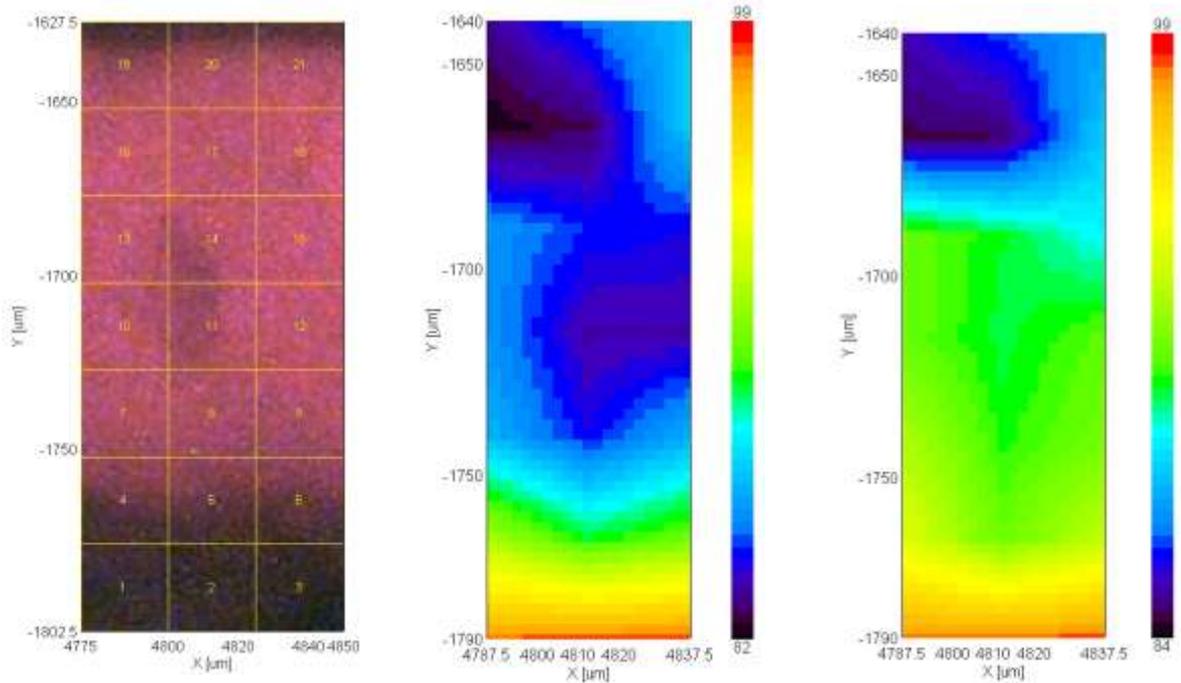




Anche per il campione N1 5% PEG si individua una distribuzione abbastanza omogenea sia del legante polimerico Acril 33 che del polietilenglicole, tuttavia, mentre il primo tende a concentrarsi nell'interfaccia film-substrato, il secondo nell'interfaccia film-aria. La forte complementarità tra le immagini nelle due stratigrafie precedenti non è in questo caso individuabile: la zona centrale con colorazione gialla, visibile in entrambe le mappature, potrebbe essere attribuita ad un aggregato di pigmento.

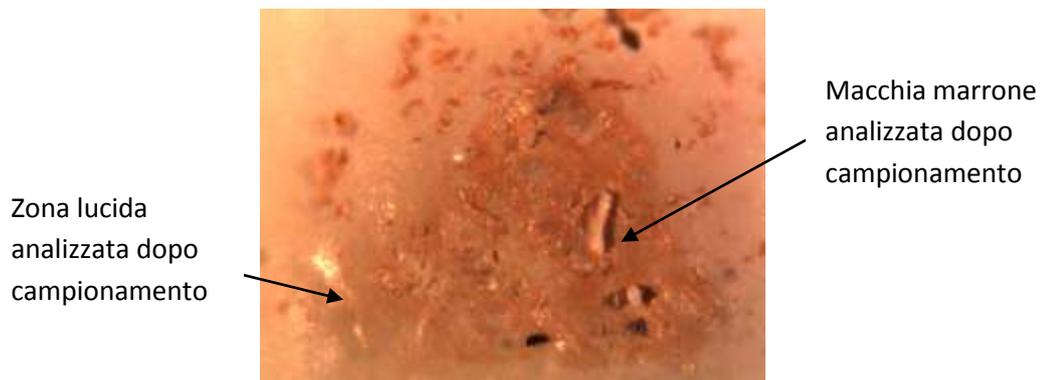
15.4.4. Campione 5% PEG non invecchiato





In seguito ad invecchiamento termico del campione N1 5% PEG si individua una redistribuzione di entrambe le specie chimiche: si passa da una loro distribuzione omogenea alla concentrazione, per entrambe, nell'interfaccia film-aria. Si osserva la formazione di *pockets* di adulterante per cui la distribuzione della specie chimica viene considerata non uniforme a livello superficiale. Nella scelta dell'area da mappare si è optato per una porzione stratigrafica in cui era presente una macchia di colorazione bruno-marrone molto simile a quelle formatesi a livello superficiale nelle stesure pittoriche in seguito a trattamento termico: l'analisi micro-FTIR ha permesso di determinare che tale macchia è attribuibile a una zona di concentrazione del legante acrilico.

In seguito al campionamento di alcune macchie di colorazione bruno-opaco e trasparenti lucide, si è proceduto alla loro caratterizzazione mediante analisi micro-FTIR.



In seguito ad analisi micro-FTIR si è potuta constatare la diversa origine delle due patologie di degrado. Attraverso l'analisi dei picchi caratteristici si sono attribuite le macchie lucide a zone in cui si ha concentrazione di plastificante a livello superficiale mentre, le macchie di colorazione bruna, sono state individuate come grumi di legante.

CONCLUSIONI

L'analisi spettroscopica ci ha permesso di rilevare come il rapporto tra le intensità relative del picco caratteristico di acrilati e metacrilati rispetto il picco caratteristico del polietilenglicole, tenda ad aumentare nel campione N1 2,5% PEG mentre rimanga costante per il campione N1 5% PEG. Questo fenomeno potrebbe essere giustificato dai risultati ottenuti mediante analisi micro-FTIR. Quest'ultima, infatti, mostra la diminuzione dell'adulterante dalla pellicola pittorica N1 2,5% PEG mentre si riscontra la migrazione e concentrazione dell'adulterante a livello superficiale nel campione N1 5% PEG. Tenendo conto del fatto che, come individuato nel capitolo 11, aggiunte di adulterante superiori al 3,5% in pellicole pittoriche caratterizzate dalla presenza del pigmento bianco di titanio non vengono trattenute nel film essiccato e che per percentuali dell'1,5% si individua una prima stabilizzazione della quantità di adulterante incorporata, possiamo affermare che se il polietilenglicole è addizionato nella quantità minima necessaria (qui rappresentata dalla percentuale di 2,5), in seguito ad invecchiamento termico della pellicola pittorica, si ha l'allontanamento della specie chimica dalla superficie mentre, se la percentuale addizionata è massima, si ha sua effettiva migrazione a livello superficiale.

L'analisi spettrofotometrica ha permesso di rilevare come, in seguito a trattamento termico, si abbia una forte variazione di tinta dal bianco brillante e freddo, al bianco-giallo, colore più caldo e meno brillante. Tale variazione si riscontra, tuttavia, in tutti e tre i campioni per cui non è imputabile alla percentuale di additivo addizionato.

L'analisi morfologica superficiale ha permesso di rilevare che nei tre rivestimenti pittorici, in seguito a trattamento termo-ossidativo condotto a 120°C per 24 ore, si osserva una visibile diminuzione della luminosità. Ha permesso inoltre di osservare che la fenomenologia di degrado è la stessa in tutti e tre i campioni anche se questi mostrano stabilità diversa in quanto, mentre nel campione N1 NO PEG si iniziano ad osservare aumento della porosità dopo 96, nel campione N1 2,5% PEG la stessa patologia, con entità maggiore, è individuabile dalle 72 ore di invecchiamento e nel provino N1 5% PEG entro le prime 48 ore. È emerso anche che, mentre la variazione morfologica nel campione N1 NO PEG non è visibile ad occhio nudo, è facilmente individuabile

invece nelle altre due stesure pittoriche. Si è constatato inoltre come solo nei campioni caratterizzati dalla presenza dell'adulterante, in seguito a termo-ossidazione, si registra la formazione di macchie lucide a livello superficiale. Queste sono, in alcuni casi di grandi dimensioni e sono facilmente individuabili anche ad occhio nudo. L'analisi micro-FTIR ha permesso la loro caratterizzazione chimica: mentre le zone lucide sarebbero dovute a "isole" superficiali di polietilenglicole, le macchie marroni sono identificate come grumi di legante.

INVECCHIAMENTO TERMO-OSSIDATIVO DELLE STESURE PITTORICHE CARATTERIZZATE DA DIVERSE PERCENTUALI DI POLIETILENGLICOLE

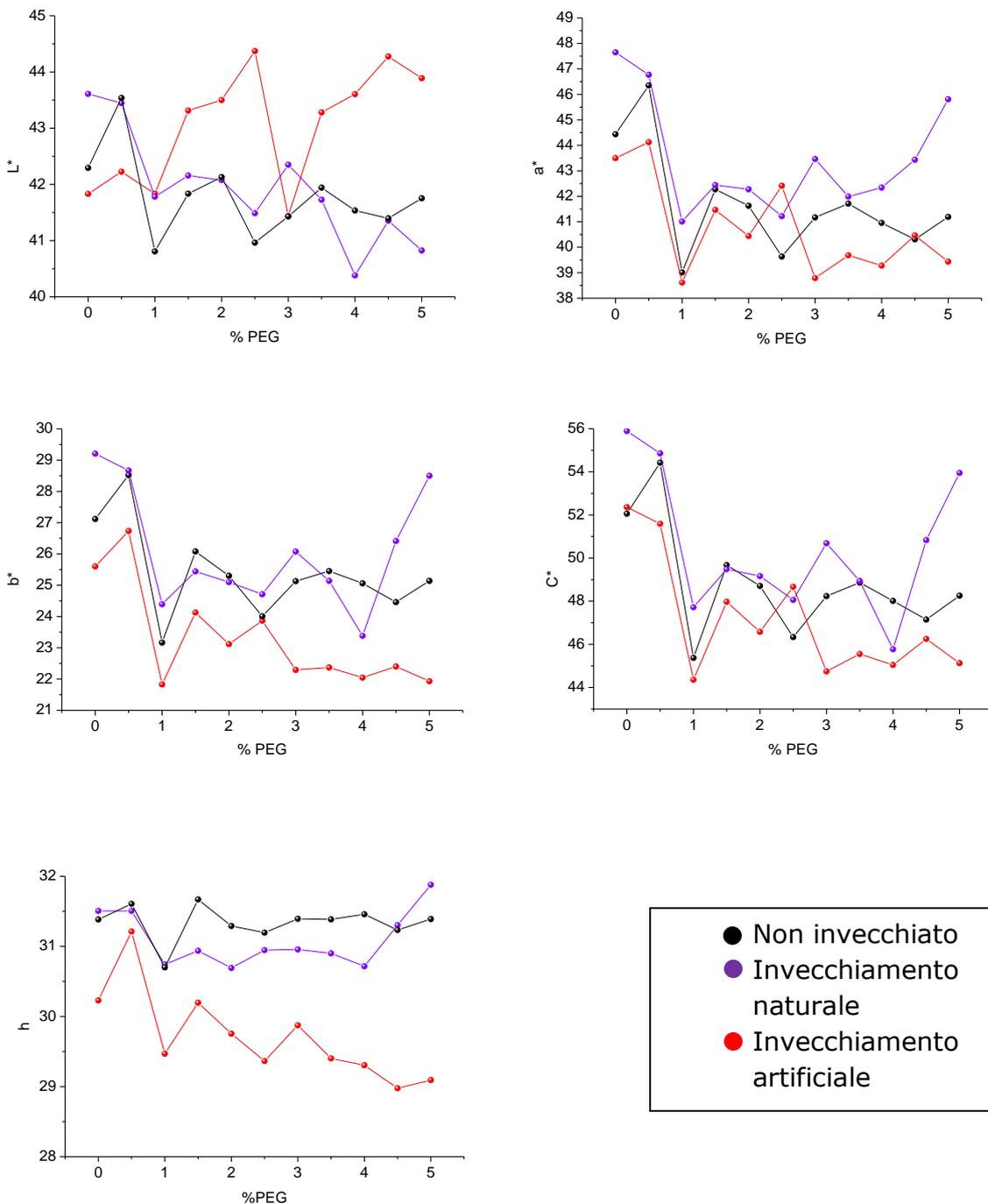
I tre set di campioni, che ricordo si differenziano tra loro per la carica pigmentata (lacca rossa, terra rossa e bianco di titanio) mentre all'interno di ogni set abbiamo undici campioni che differiscono per la percentuale di polietilenglicole aggiunta (dallo 0 al 5%), sono stati sottoposti a invecchiamento termo-ossidativo (trattamento a 120°C in presenza di ossigeno) per 96 ore, intervallo di tempo per il quale, come precedentemente determinato, si ha forte degrado della componente polimerica costituente il legante pittorico. L'analisi in spettroscopia FTIR affiancata all'analisi colorimetrica ci ha permesso di valutare, in questa fase, come variassero le proprietà chimiche e fisiche dei film pittorici caratterizzati da diverse percentuali di adulterante in seguito a trattamento termico. Si è andati a valutare, inoltre, se le diverse cariche pigmentate comportassero fenomenologie di degrado diversificate. Si noti che i risultati dell'analisi spettrofotometrica ottenuti per i campioni invecchiati artificialmente, sono affiancati dai dati ottenuti per i film pittorici appena asciutti e agli stessi ottenuti su campioni invecchiati naturalmente per 10 mesi. L'invecchiamento naturale dei campioni è stato raggiunto esponendo gli stessi ai cicli naturali di luce e buio in ambiente interno, nel quale la variazione di temperatura nei dieci mesi, seppur minima, è legata alle fluttuazioni stagionali.

16.1. STESURE PITTORICHE OTTENUTE CON IL PIGMENTO LACCA ROSSA (R₅)E CARATTERIZZATE DA DIVERSA PERCENTUALE DI POLIETILENGLICOLE

16.1.1. Analisi spettrofotometrica

L'analisi colorimetrica è stata effettuata con l'obiettivo di individuare se percentuali di adulterante diverse comportassero particolari alterazioni cromatiche in relazione al pigmento utilizzato nelle specifiche formulazioni pittoriche. Le variazioni indotte nel film pittorico in seguito a invecchiamento artificiale, sono messe a confronto con le stesse registrate in seguito ad invecchiamento naturale condotto per 10 mesi. Si sottolinea il fatto che le spezzate sono riportate nei singoli grafici con il solo obiettivo di visualizzare l'andamento dei dati all'interno dei diversi set: in nero sono riportati i valori dei parametri colorimetrici relativi alle stesure pittoriche appena

asciutte, in viola i dati ottenuti in seguito ad invecchiamento naturale e, in rosso, gli stessi per l'invecchiamento accelerato.

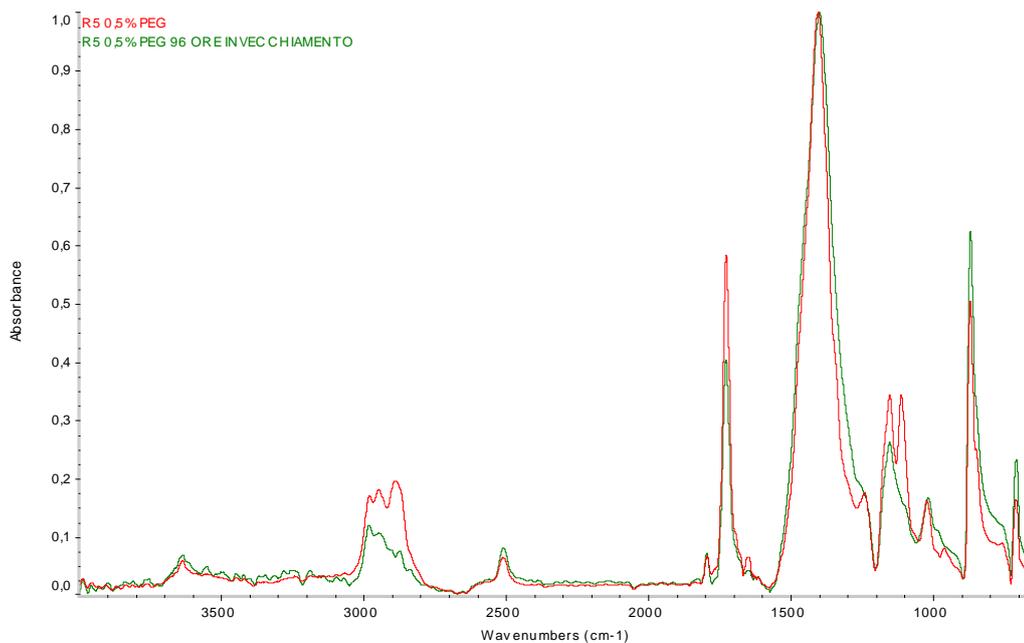


Si sottolinea innanzitutto che entrambi i metodi di invecchiamento non hanno determinato una percettibile variazione dei parametri colorimetrici considerando i singoli campioni a parità di percentuale di polietilenglicole aggiunto (la lettura dei risultati colorimetrici va fatta considerando le singole percentuali di adulterante aggiunto e non valutando l'andamento del set durante l'invecchiamento). Valutando i singoli parametri colorimetrici si rileva che:

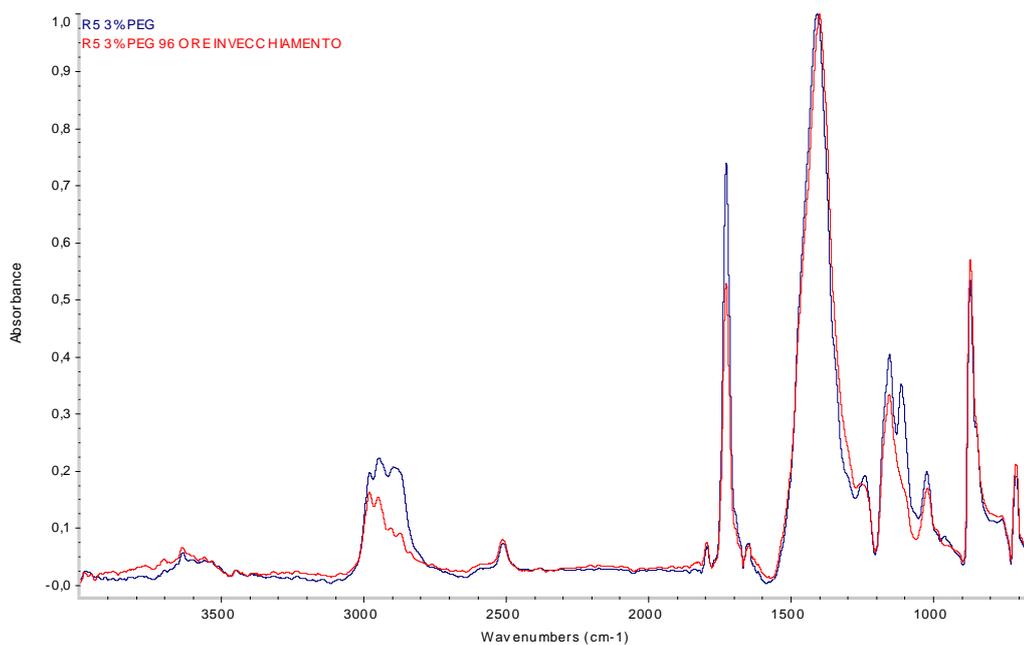
- ∞ in linea generale, si osserva che l'invvecchiamento naturale comporta una diminuzione della luminosità del film pittorico mentre l'invvecchiamento artificiale mostra un aumento dei valori dello stesso parametro (si noti che è considerato un *out layer* il punto ottenuto per il campione R5 3% PEG nell'invvecchiamento artificiale);
- ∞ in seguito ad invvecchiamento naturale si ha un lieve spostamento di tinta, nei singoli campioni, verso tonalità leggermente più rosse (aumenta il valore del parametro a^*) rispetto a quelle determinate per i campioni non invvecchiati, mentre con l'invvecchiamento artificiale lo spostamento è verso tinte più verdi (diminuzione dei valori del parametro a^*) rispetto alle stesure pittoriche iniziali;
- ∞ l'invvecchiamento naturale produce un lieve spostamento di tinta, nei singoli campioni, verso tonalità leggermente più gialle (aumenta il valore del parametro b^*) rispetto a quelle determinate per i campioni non invvecchiati, mentre con l'invvecchiamento artificiale lo spostamento è verso tinte più blu (diminuzione dei valori del parametro b^*) rispetto al campione non termo-ossidato;
- ∞ generalmente, l'invvecchiamento artificiale determina una lieve diminuzione di saturazione della pellicola pittorica rispetto a quella non invvecchiata mentre l'invvecchiamento naturale un aumento dello stesso parametro;
- ∞ Si osservi come in seguito ai due processi di invvecchiamento la tinta dei singoli campioni si sposti verso tonalità generalmente più fredde e in modo più sensibile nell'invvecchiamento artificiale. La variazione di tinta indotta non è comunque percettibile ad occhio nudo.

16.1.2. Spettroscopia ATR

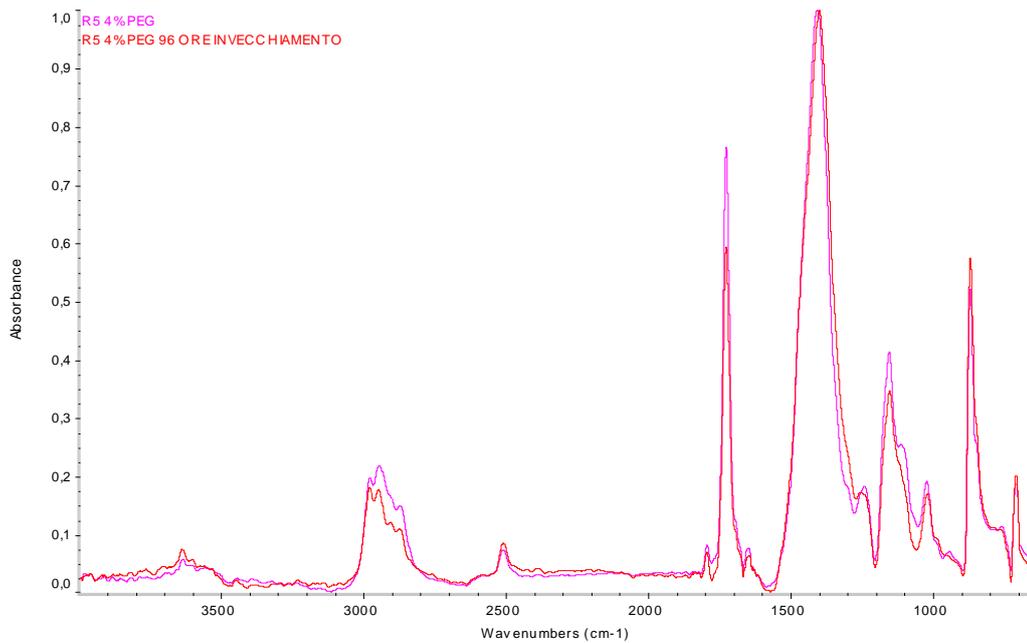
Si riportano solo alcuni degli spettri ottenuti per le diverse percentuali di polietilenglicole dai campioni prima e dopo trattamento termo-ossidativo, in quanto le conclusioni che si evincono dai singoli grafici sono sempre le stesse. L'interpretazione dei dati relativi all'analisi ATR viene facilitata mediante tabelle in cui si riportano, relativamente al caso specifico, le intensità dei picchi caratteristici di interesse.



	0h INVECCHIAMENTO	96h INVECCHIAMENTO
I(A) PICCO 1100 cm-1	0,342	0,161
I(A) PICCO 1726 cm-1	0,578	0,397
I(A) PICCO 2880 cm-1	0,190	0,071



	0h INVECCHIAMENTO	96h INVECCHIAMENTO
I(A) PICCO 1100 cm-1	0,350	0,177
I(A) PICCO 1726 cm-1	0,734	0,522
I(A) PICCO 2880 cm-1	0,201	0,085



	0h INVECCHIAMENTO	96h INVECCHIAMENTO
I(A) PICCO 1100 cm-1	0,253	0,205
I(A) PICCO 1726 cm-1	0,758	0,587
I(A) PICCO 2880 cm-1	0,145	0,106

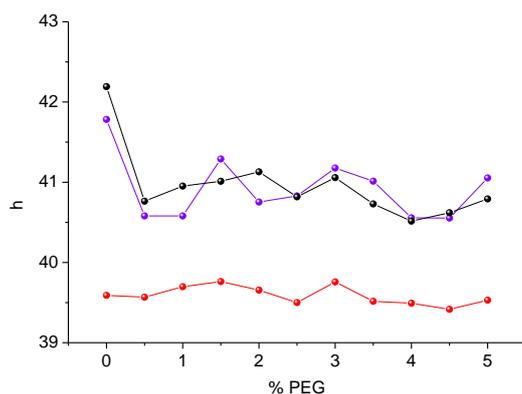
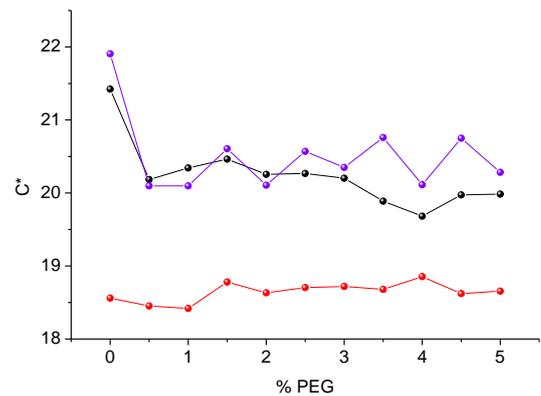
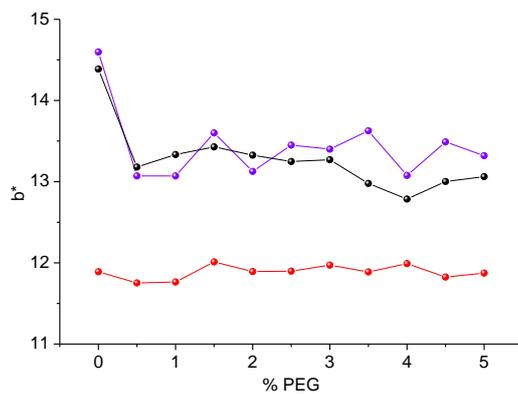
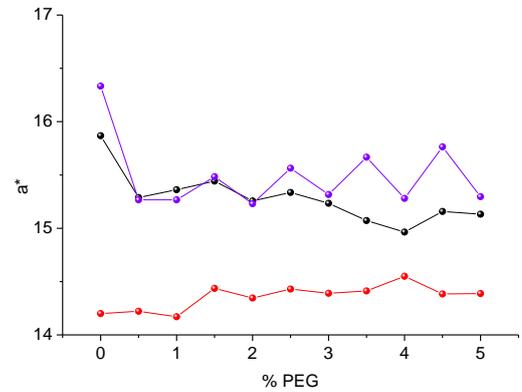
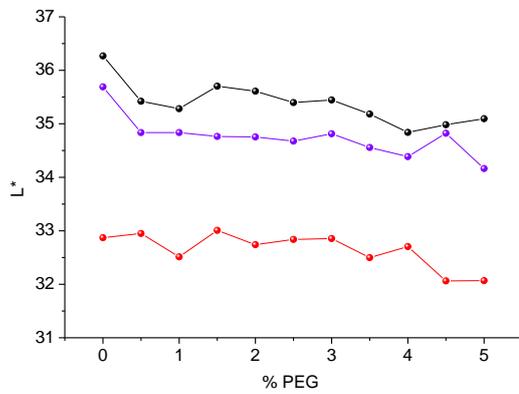
Si è considerato il carbonato di calcio come standard interno in quanto, alla temperatura a cui è stato condotto l'invecchiamento artificiale, il filler non subisce alcuna trasformazione chimica. Per tale motivo gli spettri sono stati normalizzati rispetto il picco della specie carbonato.

Sottolineo innanzitutto che non sono individuabili variazioni morfologiche negli spettri ma solo una variazione delle intensità di alcuni picchi di assorbimento.

Il trattamento termico comporta una diminuzione della quantità del polietilenglicole presente a livello superficiale: nei grafici spettrali, infatti, si osserva la diminuzione delle intensità dei picchi di assorbimento caratteristici della specie chimica individuati a 1110, 1240 e a 2880 cm^{-1} . Lo stesso risultato è visualizzabile attraverso l'analisi delle **tabelle.....** in cui si riportano le intensità relative dei picchi prima e dopo termo-ossidazione dei campioni. Possiamo quindi affermare che non si ha solo migrazione del plastificante verso l'interfaccia film-aria, come determinato da misure in micro-FTIR ma, in seguito ad invecchiamento termico condotto a 120°C in ambiente ossidante, si ha parziale perdita, probabilmente per volatilizzazione, della specie chimica a basso peso molecolare. Si osserva inoltre una diminuzione dell'intensità della banda di assorbimento caratteristica del legame C=O, attribuita ai gruppi carbonilici del legante acrilico, a 1726 cm^{-1} : come precedentemente determinato attraverso analisi NMR, questo fenomeno è attribuito alla reticolazione del polimero.

16.2. STESURE PITTORICHE OTTENUTE CON IL PIGMENTO TERRA ROSSA (R10)E CARATTERIZZATE DA DIVERSA PERCENTUALE DI POLIETILENGLICOLE

16.2.1. Analisi spettrofotometrica



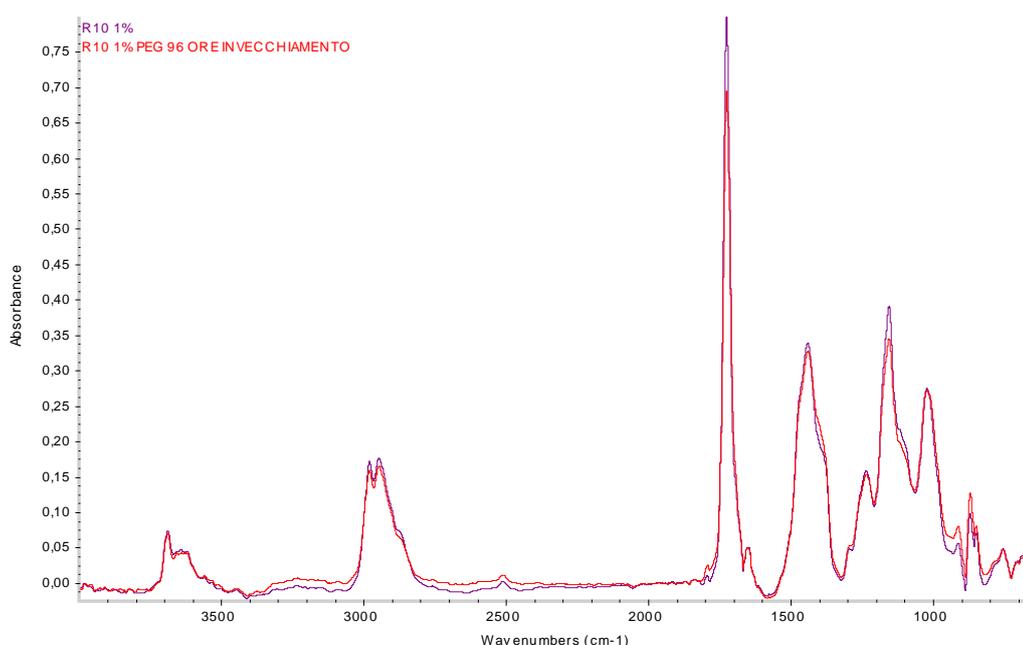
In entrambe i processi di invecchiamento non è prodotta una percettibile variazione dei parametri colorimetrici, nei singoli campioni, a parità di percentuale di polietilenglicole aggiunto.

Possiamo osservare che l'invecchiamento naturale non è stato condotto per tempi sufficienti a determinare variazione colorimetrica del film pittorico come evidenziato dai valori rilevati per i

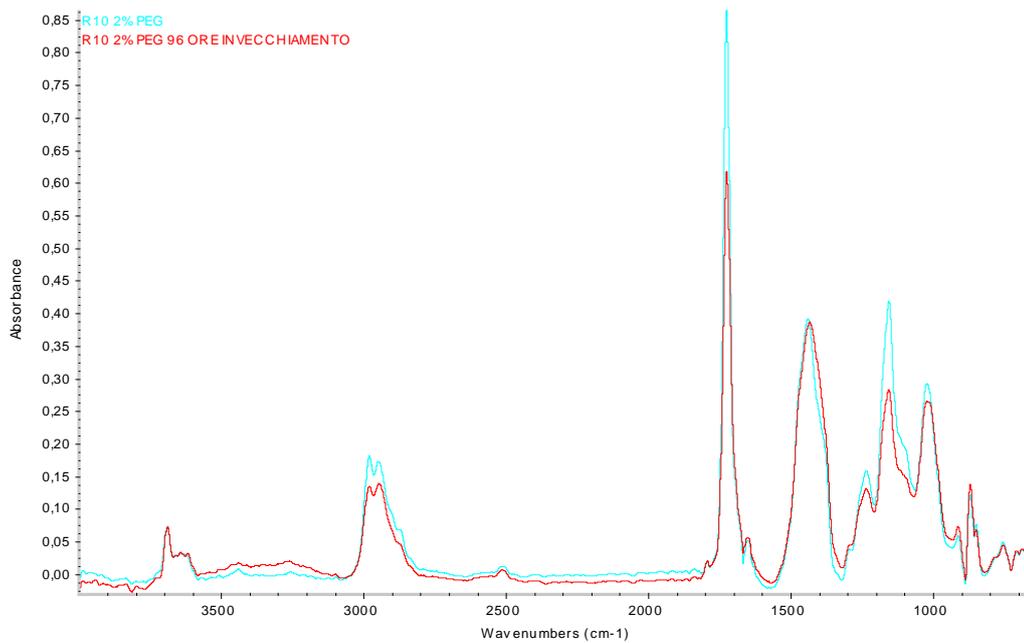
singoli campioni che risultano, infatti, molto simili agli stessi determinati per le stesure pittoriche non invecchiate. L'invecchiamento artificiale invece determina una diminuzione più evidente dei valori dei singoli parametri colorimetrici e, nel complesso, si osserva uno spostamento verso tinte più fredde e una diminuzione della saturazione del film pittorico. Si osservi infine che il trattamento termico tende ad omogenizzare la variazione colorimetrica che si riscontra all'interno dello stesso set di campioni.

16.2.2. *Analisi spettroscopica*

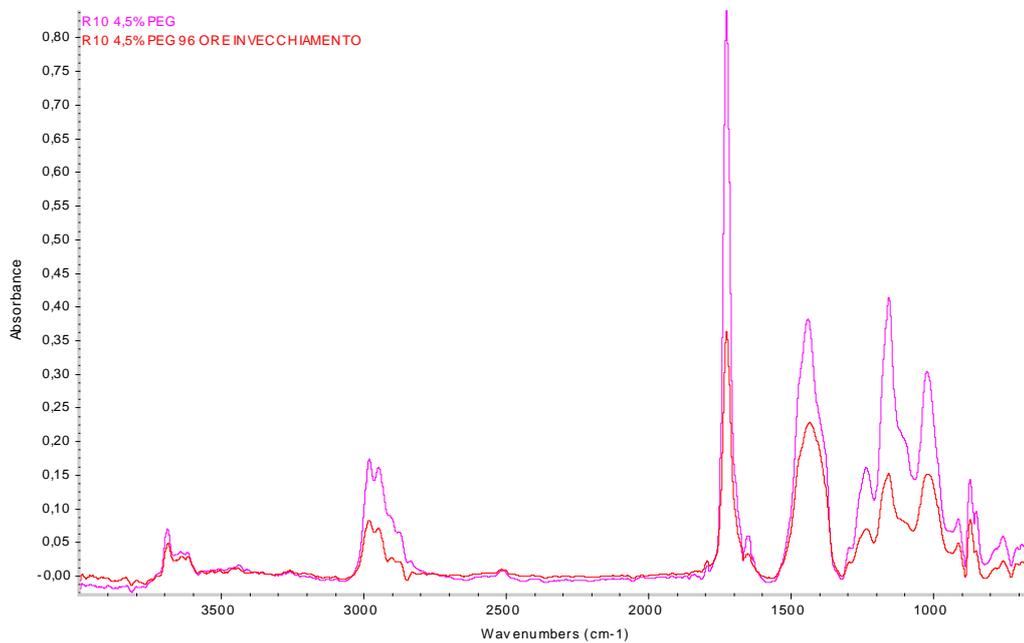
Si riportano solo alcuni degli spettri ottenuti per le diverse percentuali di polietilenglicole dai campioni prima e dopo trattamento termo-ossidativo, in quanto le conclusioni che si evincono dai singoli grafici sono sempre le stesse. L'interpretazione dei dati relativi all'analisi ATR viene facilitata mediante tabelle in cui si riportano, relativamente al caso specifico, le intensità dei picchi caratteristici di interesse.



	0h INVECCHIAMENTO	96h INVECCHIAMENTO
I(A) PICCO 1100 cm-1	0,208	0,191
I(A) PICCO 1726 cm-1	0,799	0,693
I(A) PICCO 2880 cm-1	0,071	0,065



	0h INVECCHIAMENTO	96h INVECCHIAMENTO
I(A) PICCO 1100 cm-1	0,202	0,154
I(A) PICCO 1726 cm-1	0,865	0,615
I(A) PICCO 2880 cm-1	0,067	0,046



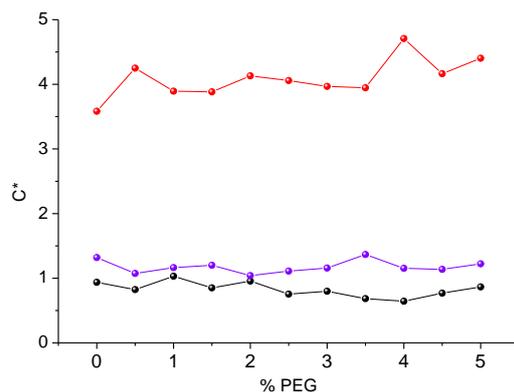
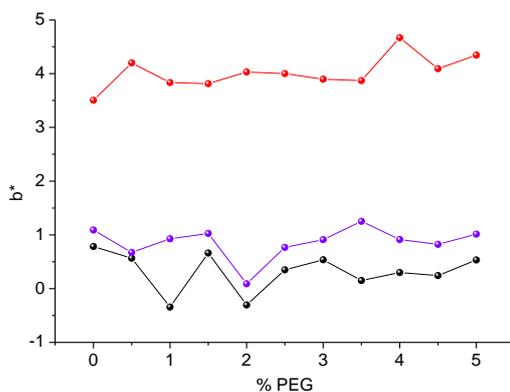
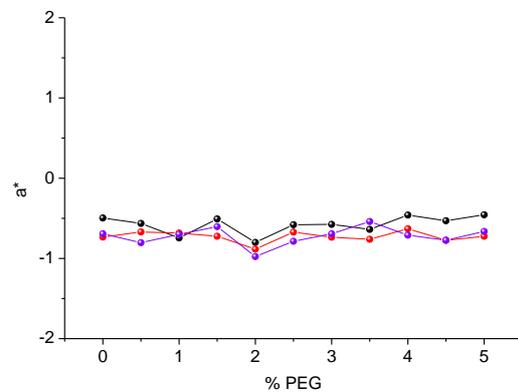
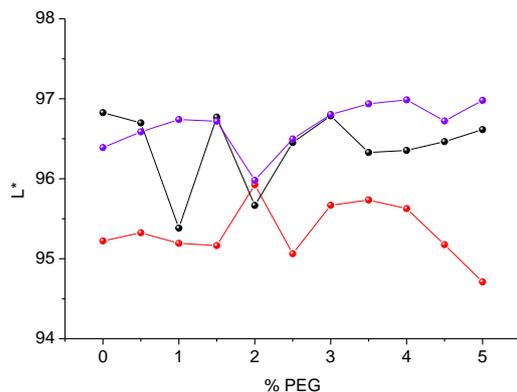
	0h INVECCHIAMENTO	96h INVECCHIAMENTO
I(A) PICCO 1100 cm-1	0,209	0,081
I(A) PICCO 1726 cm-1	0,840	0,362
I(A) PICCO 2880 cm-1	0,062	0,018

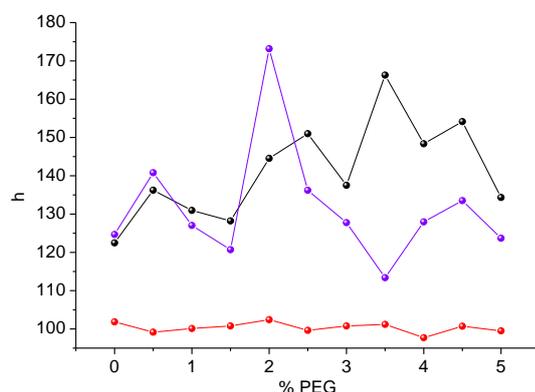
Sottolineo innanzitutto che non sono individuabili variazioni morfologiche negli spettri ma solo una variazione delle intensità di alcuni picchi di assorbimento.

Esattamente come riportato per le analisi in spettroscopia ATR dei film pittorici caratterizzati dalla presenza del pigmento R5, si osserva che il trattamento termico comporta una diminuzione della quantità del polietilenglicole presente a livello superficiale giustificabile attraverso la diminuzione delle intensità dei picchi di assorbimento caratteristici dell'adulterante a 1110, 1240 e a 2880 cm^{-1} . Anche in tali spettri, inoltre, si osserva la diminuzione dell'intensità della banda di assorbimento caratteristica del legame C=O, attribuita ai gruppi carbonilici del legante acrilico, a 1726 cm^{-1} , in seguito ad invecchiamento artificiale dei campioni.

16.2. STESURE PITTORICHE OTTENUTE CON IL PIGMENTO LACCA ROSSA (R5)E CARATTERIZZATE DA DIVERSA PERCENTUALE DI POLIETILENGLICOLE

16.2.1. Analisi spettrofotometrica





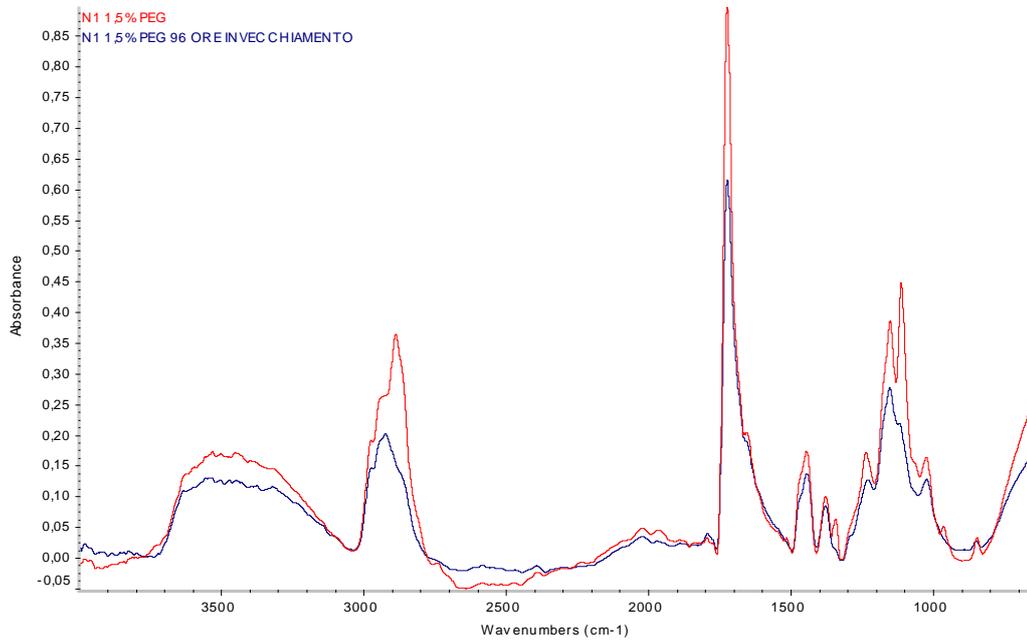
Tutti e due i processi di invecchiamento non hanno determinato una percettibile variazione dei parametri colorimetrici nei singoli campioni a parità di percentuale di polietilenglicole aggiunto. Considerando i singoli parametri possiamo osservare che:

- ☞ entrambi i tipi di invecchiamento non hanno prodotto variazioni del parametro L^* percettibili ad occhio nudo anche se si può osservare, in linea generale, che l'invecchiamento naturale comporta un leggerissimo aumento di luminosità del film pittorico mentre l'invecchiamento artificiale una sua diminuzione;
- ☞ il parametro a^* può essere considerato invariante in seguito ai due processi di invecchiamento, tuttavia sembra che quest'ultimo comporti spostamento della tonalità verso tinte più fredde;
- ☞ le due tipologie di invecchiamento non comportano variazione sensibile del parametro b^* ; si osserva comunque la tendenza, più evidente nei campioni invecchiati artificialmente, all'ingiallimento della pellicola pittorica.
- ☞ I due processi di invecchiamento determinano un aumento della saturazione dei film pittorici e, anche in questo caso, la variazione del parametro è più evidente quando l'invecchiamento è accelerato.
- ☞ La valutazione del parametro colorimetrico h evidenzia maggior ingiallimento nei campioni termo-ossidati, piuttosto che in quelli invecchiati naturalmente, rispetto ai campioni iniziali.

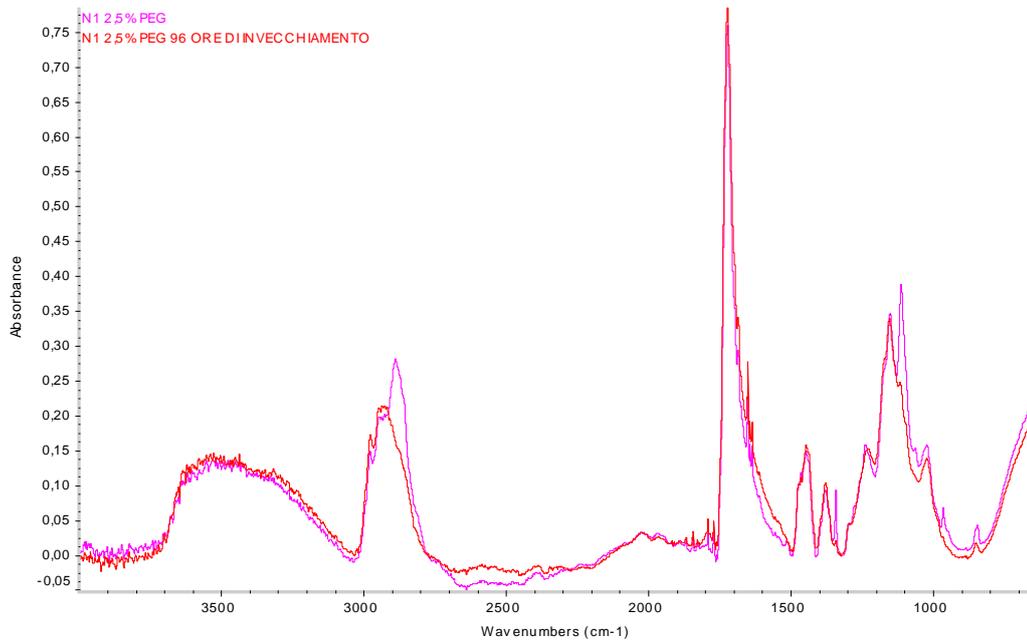
16.2.1. Analisi spettroscopica

Si riportano solo alcuni degli spettri ottenuti per le diverse percentuali di polietilenglicole dai campioni prima e dopo trattamento termo-ossidativo, in quanto le conclusioni che si evincono dai singoli grafici sono sempre le stesse. L'interpretazione dei dati relativi all'analisi ATR viene

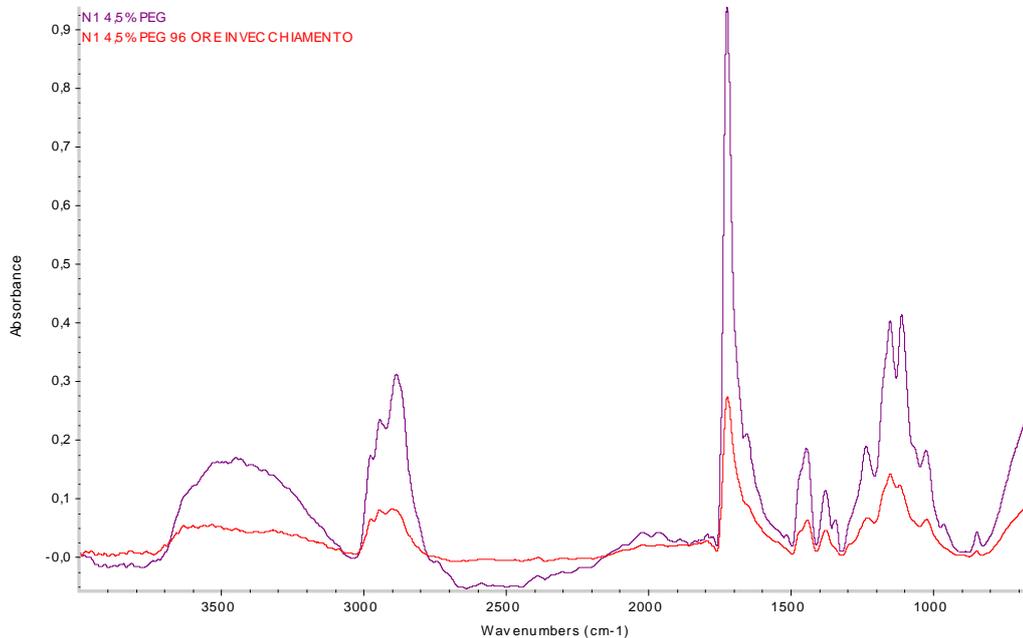
facilitata mediante tabelle in cui si riportano, relativamente al caso specifico, le intensità dei picchi caratteristici di interesse.



	0h INVECCHIAMENTO	96h INVECCHIAMENTO
I(A) PICCO 1100 cm-1	0,446	0,207
I(A) PICCO 1726 cm-1	0,892	0,613
I(A) PICCO 2880 cm-1	0,362	0,151



	0h INVECCHIAMENTO	96h INVECCHIAMENTO
I(A) PICCO 1100 cm-1	0,385	0,246
I(A) PICCO 1726 cm-1	0,759	0,784
I(A) PICCO 2880 cm-1	0,280	0,158



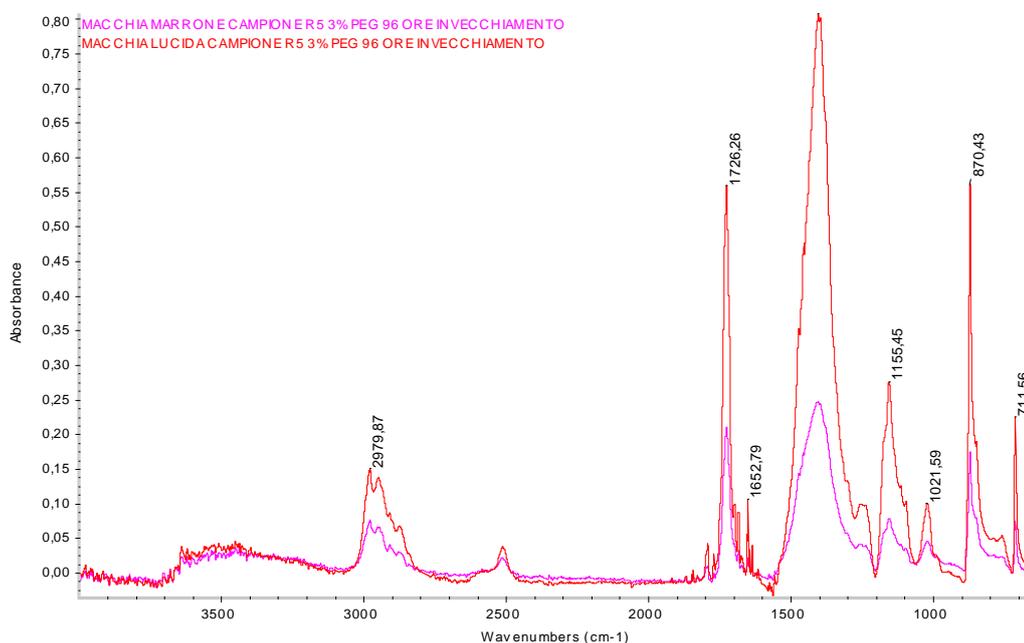
	0h INVECCHIAMENTO	96h INVECCHIAMENTO
I(A) PICCO 1100 cm-1	0,411	0,116
I(A) PICCO 1726 cm-1	0,930	0,268
I(A) PICCO 2880 cm-1	0,309	0,076

L'analisi degli spettri ottenuti in seguito a trattamento termo-ossidativo dei campioni caratterizzati dalla presenza del pigmento bianco di titanio e diverse percentuali di polietilenglicole, porta alle stesse conclusioni fatte precedentemente per i campioni caratterizzati dalla presenza dei pigmenti lacca rossa e terra rossa. Escludendo l'influenza del pigmento nel processo di degrado chimico indotto da invecchiamento artificiale, possiamo riassumere i risultati come:

- ✂ non rilevabili variazioni morfologiche negli spettri;
- ✂ diminuzione della quantità del polietilenglicole presente a livello superficiale;
- ✂ diminuzione dell'intensità della banda di assorbimento caratteristica del legame C=O.

16.4. CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DI PARTICOLARI PATOLOGIE INDIVIDUABILI SULLE SUPERFICI DEI CAMPIONI IN SEGUITO AD INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE

In seguito ad invecchiamento termico del set dei campioni ottenuti con i pigmenti R5 e N1 e le undici diverse percentuali di polietilenglicole, si è osservata la formazione di macchie lucide e bruno-nere sulla superficie dei campioni. L'analisi ATR è stata eseguita puntualmente su queste zone in modo da determinarne l'origine. Tutte le macchie analizzate hanno dato come risposta lo stesso risultato per cui si riportano, a scopo esemplificativo, gli spettri ottenuti per le due tipologie di macchie comparse nel campione R5 3% PEG.



Entrambi le tipologie di macchie, in seguito all'analisi dei picchi caratteristici individuati nello spettro, sono state attribuite a zone di concentrazione del legante acrilico. Si osserva tuttavia che l'analisi micro-FTIR aveva determinato la sola presenza dell'adulterante nella macchia lucida: si tenga infatti presente che l'analisi ATR, pur essendo un'analisi superficiale, risente del contorno chimico al punto di analisi e proprio per tale motivo, potrebbe non essere stata in grado di distinguere tra macchia superficiale e pellicola pittorica sottostante.

CONCLUSIONI

Sebbene avvenga degrado del legante polimerico, non si individua per nessuno dei campioni invecchiati artificialmente, una variazione dei parametri colorimetrici in seguito a loro trattamento termo-ossidativo condotto per un tempo massimo di 96 ore a 120°C in ambiente ossidante. Le diverse percentuali di adulterante addizionate non sembrano dunque indurre variazioni colorimetriche particolari. L'unico fenomeno a loro attribuibile è la formazione di macchie lucide, a volte anche di grandi dimensioni, a livello superficiale.

Anche l'invecchiamento naturale non ha prodotto alcuna variazione colorimetrica nei film pittorici.

L'analisi spettroscopica ha evidenziato che in tutti i campioni, in seguito a loro termodegradazione, non è rilevabile alcuna variazioni morfologica negli spettri ma solo una diminuzione dell'intensità relativa dei picchi caratteristici del polietilenglicole: questo è indice di una diminuzione della quantità di adulterante presente a livello superficiale. Si noti, infatti, che la migrazione del plastificante a livello superficiale determinata per il campione N1 5% PEG nel capitolo..., in seguito ad invecchiamento artificiale, non è uniforme in tutta la campitura, ma avviene in modo puntuale. Tale fenomeno darebbe infatti origine alle macchie di colorazione lucida e trasparente caratterizzate come film di solo polietilenglicole.

L'analisi spettroscopica ATR ha permesso di osservare, inoltre, la diminuzione dell'intensità della banda di assorbimento caratteristica del legame C=O, indice di un avvenuto degrado del polimero e ha confermato il risultato dell'analisi micro-FTIR che identificava le macchie di colorazione bruna come grumi di legante.

VALUTAZIONE DELLA BIORECETTIVITÀ DI PELLICOLE PITTORICHE OTTENUTE CON LEGANTE ACRILICO

In seguito all'inoculazione di quattro specie fungine, *Cladosporium spp.*, *Aspergillus spp.*, *Penicillium spp.* e *Alternaria spp.*, le più frequentemente riscontrate in pellicole pittoriche ottenute con medium acrilico, si è valutata la diversa biorecettività dei campioni contenenti percentuali incrementali di polietilenglicole. I tre set di campioni, caratterizzati ciascuno da un pigmento diverso (una lacca organica, R5, una terra, R10 ed un pigmento inorganico, N1) ci hanno permesso di valutare, dunque, come la biorecettività dei film polimerici sia influenzata da:

1. tipo di legante polimerico;
2. carica pigmentante;
3. presenza di tensioattivi.

La determinazione della biorecettività delle pellicole pittoriche è stata effettuata, oltre che sui campioni tal quali, sugli stessi sottoposti and invecchiamento termo-ossidativo: questo ci ha permesso di valutare come vari la suscettibilità ai biodeteriogeni dei film polimerici in seguito al loro degrado chimico-fisico. Si ricorda che le stesure pittoriche ottenute in laboratorio, distinte in tre set che differiscono tra loro per la carica pigmentata mentre all'interno di ogni set abbiamo undici campioni che si differenziano per la diversa percentuale di PEG aggiunto, dallo 0 al 5%, sono state studiate parallelamente a stesure pittoriche ottenute con le formulazioni acriliche commercializzate dalla ditta Maimeri: questo ci ha quindi permesso di valutare la diversa biorecettività dei materiali.

La biorecettività dei campione è stata valutata monitorando la crescita della biomassa delle specie inoculate, attraverso osservazioni al microscopio ottico in riflessione, a intervalli regolari di tempo (15, 30, 45, 60 e 90 giorni). Al fine di favorire l'attecchimento e la crescita dei biodeteriogeni si sono conservati i provini in condizioni costanti di temperatura (26°C) e umidità (UR%= 70%). In seguito alla definizione del ruolo del polietilenglicole nel determinare la biodegradabilità del campione a distanza di 3 mesi di tempo dell'inoculazione delle spore fungine, si sono scelti alcuni campioni significativi e, mediante il confronto delle fenomenologie di biodegrado individuabili nelle superfici, si è valutata la suscettibilità ai biodeteriogeni nei film pittorici invecchiati piuttosto che in quelli non sottoposti a trattamento termo-ossidativo.

Prima di descrivere la fenomenologia di biodeterioramento, ritengo opportuno riportare alcune fondamentali definizioni:

- ∞ **Conidio:** propagulo asessuale prodotto in vario modo da cellule specializzate.
- ∞ **Conidioforo:** struttura ifale differenziata, semplice o ramificata, che porta i conidi.
- ∞ **Conidiogenesi:** processo di formazione dei conidi.
- ∞ **Cotonosa:** descrive una colonia composta di ife singole piuttosto lunghe che si accrescono in tutte le direzioni.
- ∞ **Feltrosa:** descrive una colonia con micelio di aspetto cotonoso o lanoso, ma più compatto.
- ∞ **Gemmazione:** processo di riproduzione vegetativa nel quale una cellula figlia si origina da un rigonfiamento localizzato della parete di una cellula madre.
- ∞ **Granulare:** descrive una colonia con aspetto macroscopico grossolanamente polveroso.
- ∞ **Ifa:** struttura fungina filiforme, con o senza setti, che compone il micelio.
- ∞ **Lanosa:** descrive una colonia composta da ife piuttosto lunghe, intrecciate tra loro, di aspetto un po' aggrovigliato.
- ∞ **Micelio:** intreccio di ife.
- ∞ **Setto:** parete trasversale di un'ifa.
- ∞ **Spora:** generalmente si intende un propagulo prodotto per riproduzione sessuale (in contrasto con conidio che è prodotto per riproduzione asessuale).
- ∞ **Sporangio:** cellula che produce al suo interno sporangiospore di origine asessuale attraverso clivaggio citoplasmatico.
- ∞ **Sporangioforo:** ifa aerea portante uno o più sporangi.
- ∞ **Vescicola:** parte apicale rigonfia di un conidioforo (es. in *Aspergillus*).

Molti funghi, tra i quali anche i noti membri del genere *Aspergillus* e *Penicillium*, producono conidi enteroblastici, in successione basipeta, da speciali cellule conidiogene, i fialidi. Il distacco del conidio dalla cellula conidiogena può avvenire mediante due diverse modalità di secessione: schizolitica, in cui i due strati della parete del setto si separano, e rexolitica, in cui l'intero setto si distacca insieme al conidio (in alcuni casi la cellula sottostante può collassare). Al loro distacco i conidi possono lasciare dei dentelli o degli ispessimenti circolari, detti pori, o dare origine a bande a forma di anello (anellazioni). I conidiofori, ovvero le ife fertili che portano i conidi, possono essere singoli o aggregati in corpi fruttiferi (conidiomi).

È inoltre opportuno considerare le caratteristiche fondamentali delle singole specie fungine inoculate sulle superfici pittoriche.

Le specie *Cladosporium* danno origine a colonie con aspetto da vellutato a fioccoso, tendenti ad assumere aspetto polveroso per gli abbondanti conidi. La colorazione delle colonie è da verde

oliva a oliva bruno o nerastro bruno. Le ife vegetative, i conidiofori e i conidi sono tutti ugualmente pigmentati. I conidiofori presentano ramificazioni terminali e laterali; i conidi alla base delle fruttificazioni sono spesso larghi e settati e sono noti come ramoconidi.

Le specie *Aspergillus* danno origine a colonie fiocose, polverose o granulari, con teste conidiche di colore bianco o da crema a giallo o bruno. I conidiofori sono eretti, con parete liscia, incolori e terminanti in vescicole globose o subglobose. Conidi da globosi a subglobosi, con parete liscia. Sclerozi sono presenti in alcune specie.

Le specie *Penicillium* danno origine a colonie che generalmente assumono colorazione bianca con sfumature verdi o blu, dall'aspetto vellutato e fiocoso. I conidi sono formati in catene basipete, lisci o ornamentati, di varie forme.

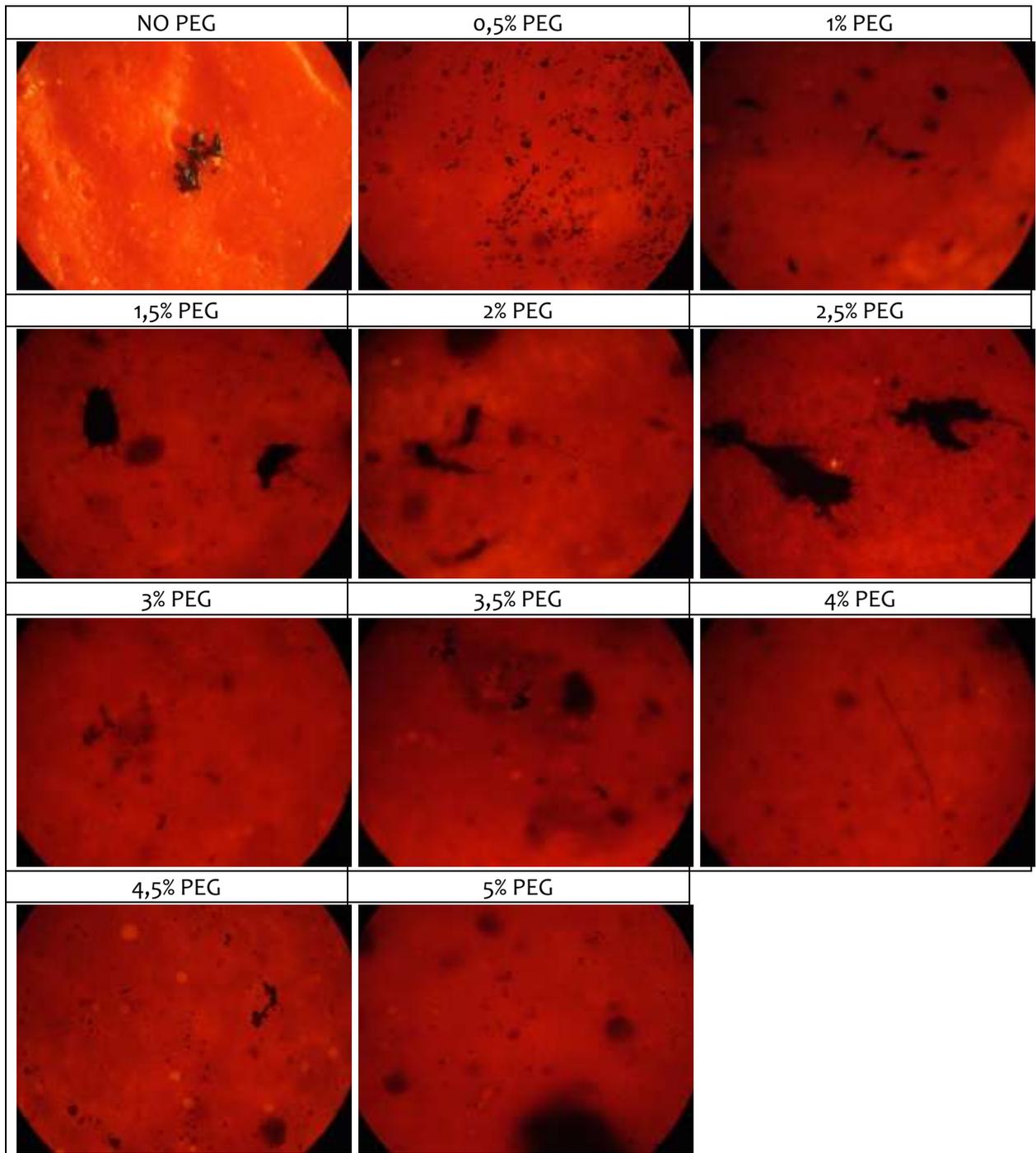
Le specie *Alternaria* (*Comoclathris*, *Graphyllum*, *Lewia*, *Pleospora*, *Pyrenophora*, *Tubeufia*) danno origine a colonie con aspetto polveroso o feltroso, di colore da grigio a oliva nero o nero. I conidiofori hanno colorazione bruna, con parete liscia, semplici o in alcuni casi ramificati, un pò flessuosi o geniculati, con uno o più pori apicali. I conidi si possono presentare singoli o in lunghe catene acropete, spesso ramificate; hanno colorazione bruna, sono lisci o verrucosi, piriformi, in alcuni casi da ovoidali a ellittici, con un rostro cilindrico o conico e con diversi setti longitudinali e trasversali (settazione muriforme).

17.1. VALUTAZIONE DELLA BIORECETTIVITÀ DELLE PELLICOLE PITTORICHE CONTENENTI PERCENTUALI DIVERSE DI POLIETILENGLICOLE

Si ricorda, innanzitutto, che tutte le conclusioni riportate in questo paragrafo fanno riferimento alle visure ottenute con il microscopio ottico in riflessione, sulle superfici pittoriche a distanza di 90 giorni dall'inoculazione delle spore fungine. Si sottolinea inoltre come i sottoparagrafi siano divisi in base al pigmento che caratterizza il film pittorico e, in base al fatto che il campione sia stato termo-ossidato o meno: nelle conclusioni finali, tuttavia, i dati saranno incrociati in modo da verificare se e quale ruolo abbia anche la carica pigmentante nel determinare la biorecettività del materiale.

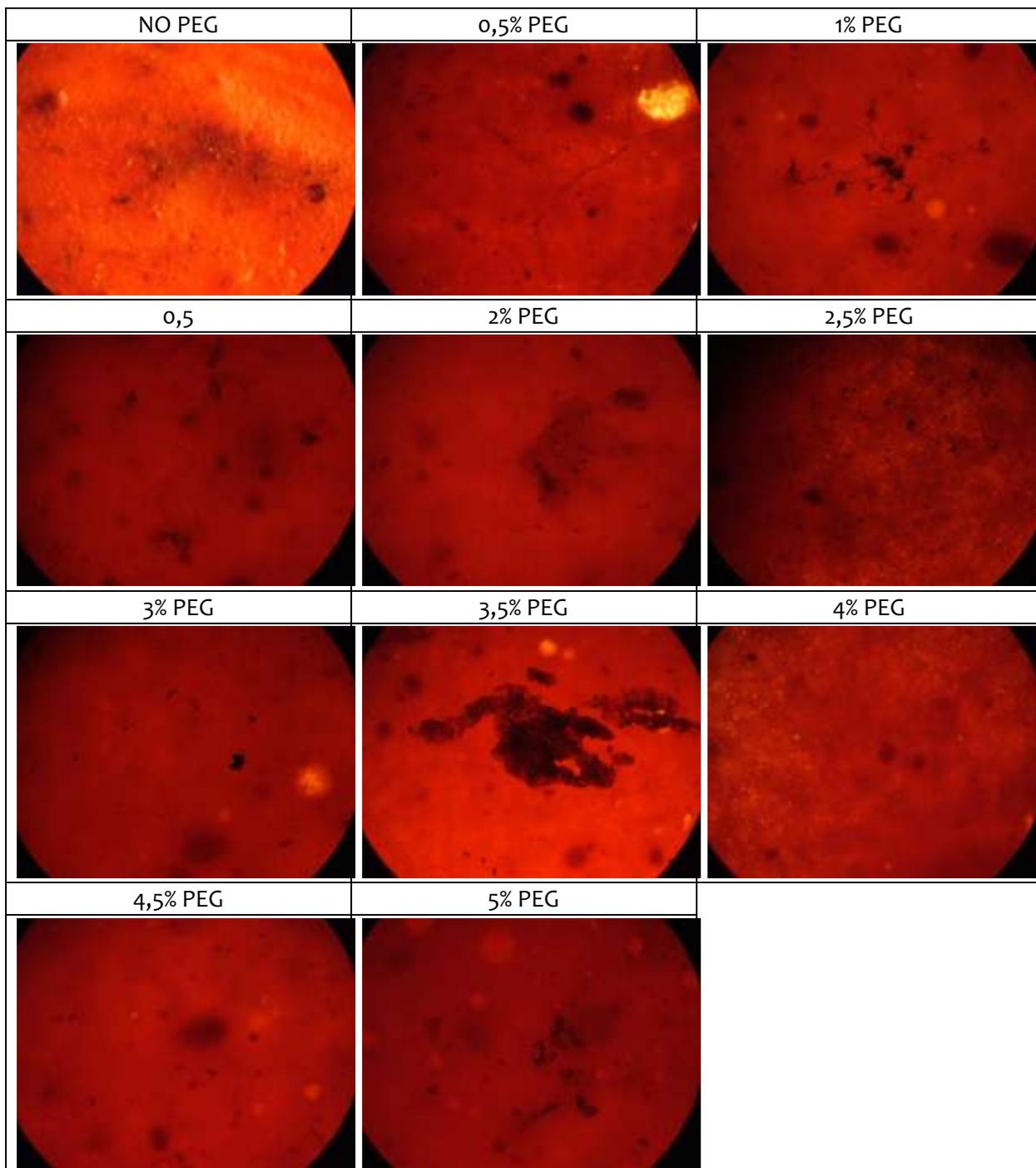
17.1.1. Campione R5 non invecchiato

Specie inoculata: *Aspergillus spp.*



Dall'osservazione dei campioni emerge che sicuramente l'aggiunta di polietilenglicole alla formulazione pittorica caratterizzata dal pigmento lacca rossa, aumenta la biorecettività del sistema: mentre nel campione R5 NO PEG la specie fungina *Cladosporium spp.* non ha attecchito a distanza di tre mesi di tempo dall'esecuzione dell'inoculo, nei campioni caratterizzati dalla presenza dell'adulterante vi è stata gemmazione delle spore e sviluppo di ife sia a livello superficiale che internamente allo strato pittorico. Sono facilmente identificabili i conidiofori. Si osservi come la dimensione della colonia aumenti progressivamente considerando le percentuali

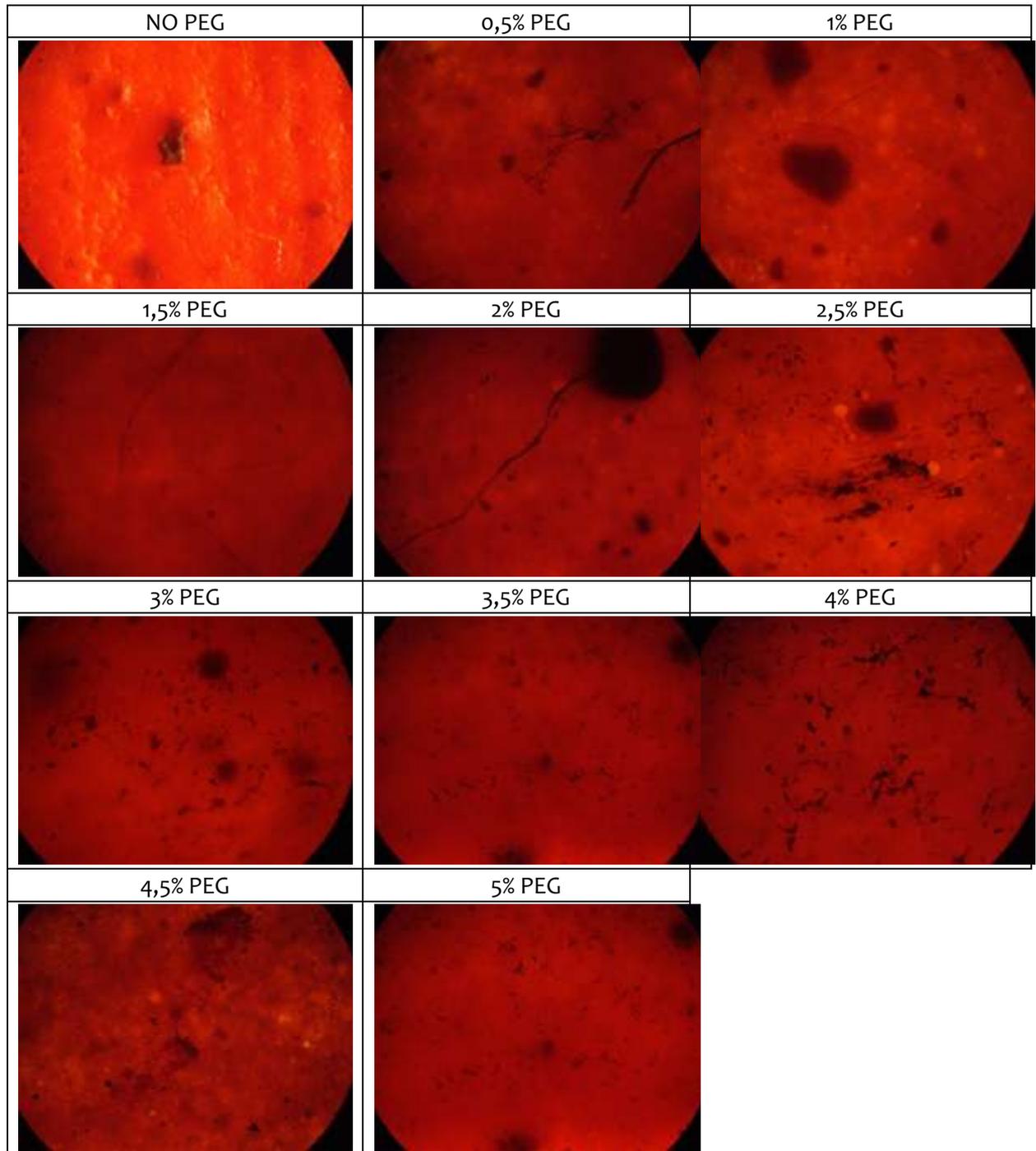
che vanno dallo 0,5 al 2,5%: per quantità maggiori di adulterante non sembra possibile individuare un aumento progressivo della biorecettività delle pellicole pittoriche. Tale fenomeno potrebbe essere legato al fatto che, come determinato in precedenza, la pellicola pittorica non sia in grado di trattenere al suo interno quantità di polietilenglicole superiori al 2,5%.
Specie inoculata: *Aspergillus spp.*



La presenza dell'adulterante determina sicuramente una biorecettività maggiore della pellicola pittorica, infatti, mentre nel campione R5 NO PEG non vi è stato attecchimento della specie fungina *Aspergillus spp.*, in quelli in cui è presente l'adulterante si osserva una, seppur contenuta,

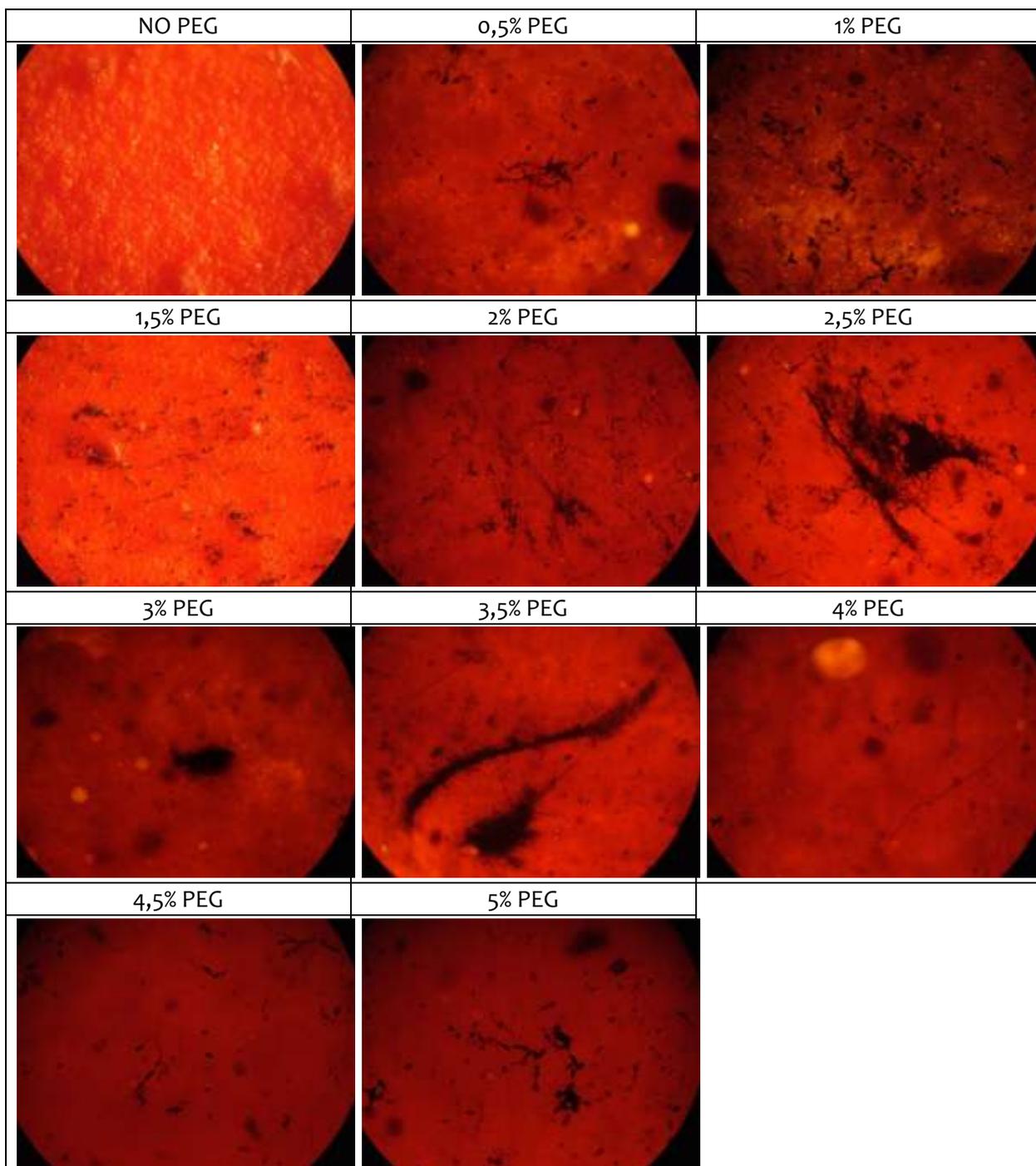
presenza di ife sia a livello superficiale che internamente allo strato pittorico. Si osserva progressivo aumento della dimensione delle colonie per percentuali di adulterante comprese tra lo 0,5 e il 2,5%: per percentuali di additivo superiori non sembra possibile individuare una biodegradazione maggiore, anzi questa sembra attenuarsi. Come precedentemente osservato, questo può essere dovuto al fatto che la pellicola pittorica, in fase di essiccamento, non sia in grado di trattenere l'adulterante aggiunto in eccesso.

Specie inoculata: *Penicillium spp.*



Il polietilenglicole è fondamentale nel determinare la biorecettività del film polimerico infatti, mentre il campione R5 NO PEG non evidenzia alcun attecchimento della specie fungina dopo 90 giorni dalla sua inoculazione, per lo stesso periodo di osservazione tutti i campioni mostrano, seppur diversificata, colonizzazione da parte del biodeteriogeno. Si noti che la specie *Penicillium spp.* sembra aver attecchito nei campioni con percentuale di polietilenglicole compresa tra lo 0,5% e il 2%: per quantità maggiori non è possibile individuare lo sviluppo di tale specie in quanto vi è stata fortissima crescita della colonia di *Alternaria spp.*.

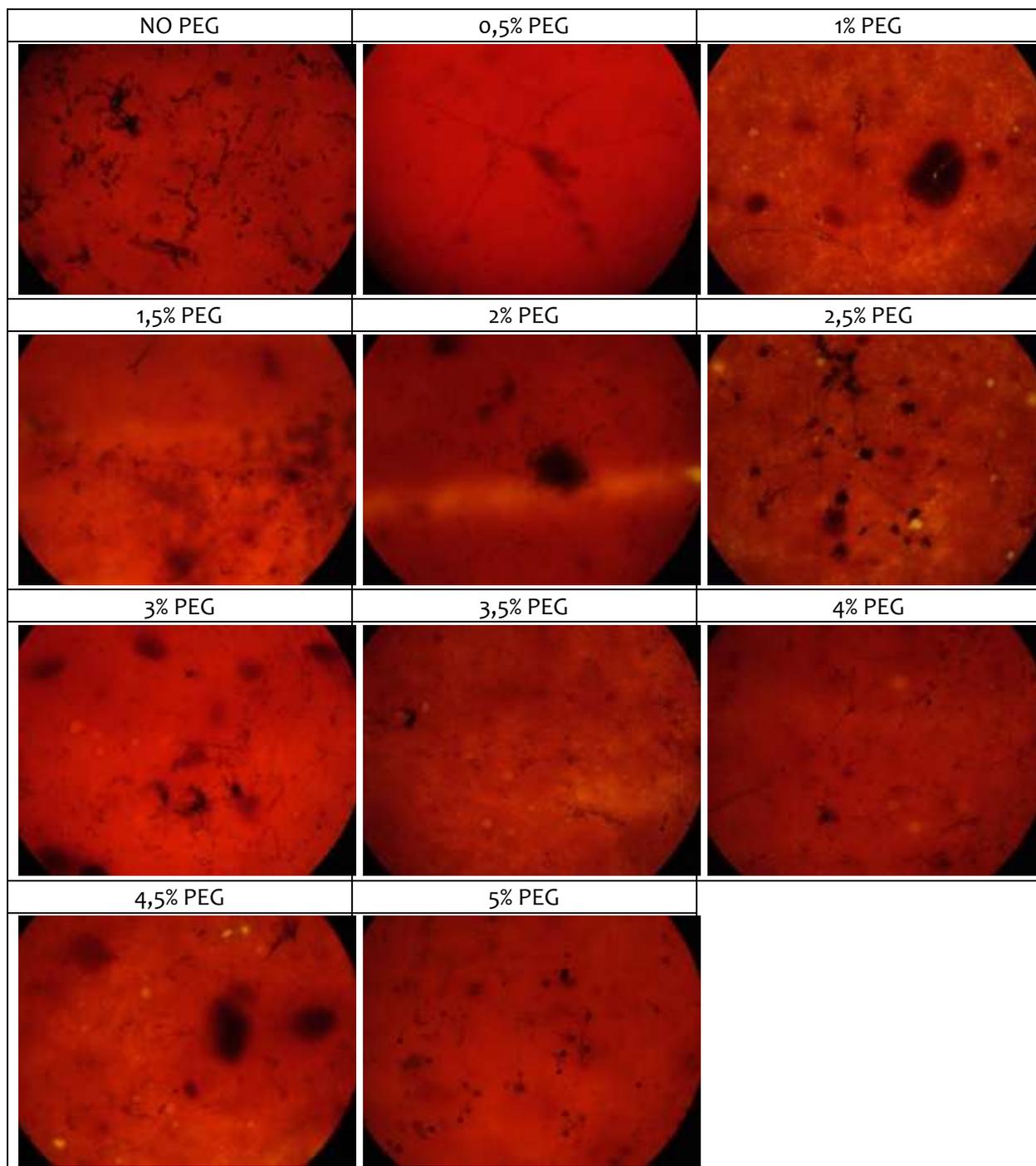
Specie inocolata: *Alternaria spp.*.



Sembra possibile individuare, anche in questo caso, un ruolo fondamentale dell'adulterante nel determinare la suscettibilità della pellicola pittorica al biodeteriogeno: se il campione R5 NO PEG non viene biodegradato nei 3 mesi di inoculazione delle spore fungine, si assiste, invece, ad una rapida gemmazione con sviluppo di apparato ifale molto esteso per tutti gli altri campioni. Sottolineo il fatto che le colonie fungine di *Alternaria spp.* si sono fortemente espanse in tutta la superficie pittorica andando a interferire spesso con gli altri biodeteriogeni inoculati sullo stesso campione, dando origine a interazioni di competizione per i nutrienti. Le colonie, macroscopicamente visibili ad occhio nudo hanno colorazione bianca-grigia. Si osserva uno sviluppo crescente del biodeteriogeno per percentuali di adulterante comprese tra lo 0,5 e il 2,5%: per aggiunte superiori di polietilenglicole l'attacco non sembra esplicarsi con forza maggiore, probabilmente il quanto si ha allontanamento del plastificante in eccesso dal film in essiccamento.

17.1.2. Campione R5 invecchiato

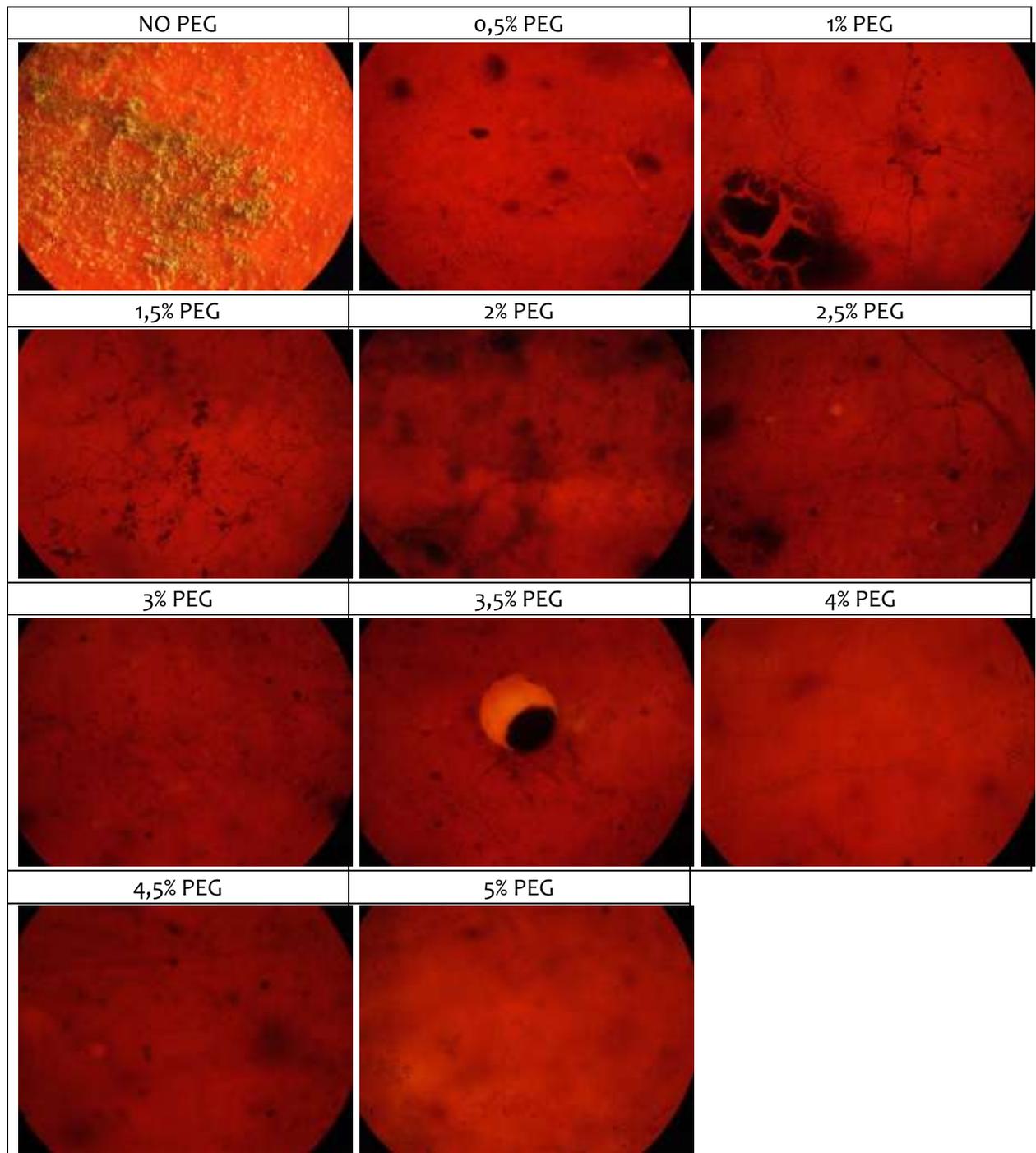
Specie inoculata: *Cladosporium spp.*



Tutti i campioni risultano fortemente biodegradati a distanza di 3 mesi di tempo dall'inoculazione della specie fungina *Cladosporium spp.*: si ipotizza che la maggiore biorecettività dei film pittorici invecchiati sia da imputare al fatto che, in seguito a trattamento termo-ossidativo del polimero, si ha la sua completa reticolazione con formazione, inoltre, di specie chimiche a più basso peso molecolare che dunque risultano più facilmente utilizzabili come fonte nutrizionale dai

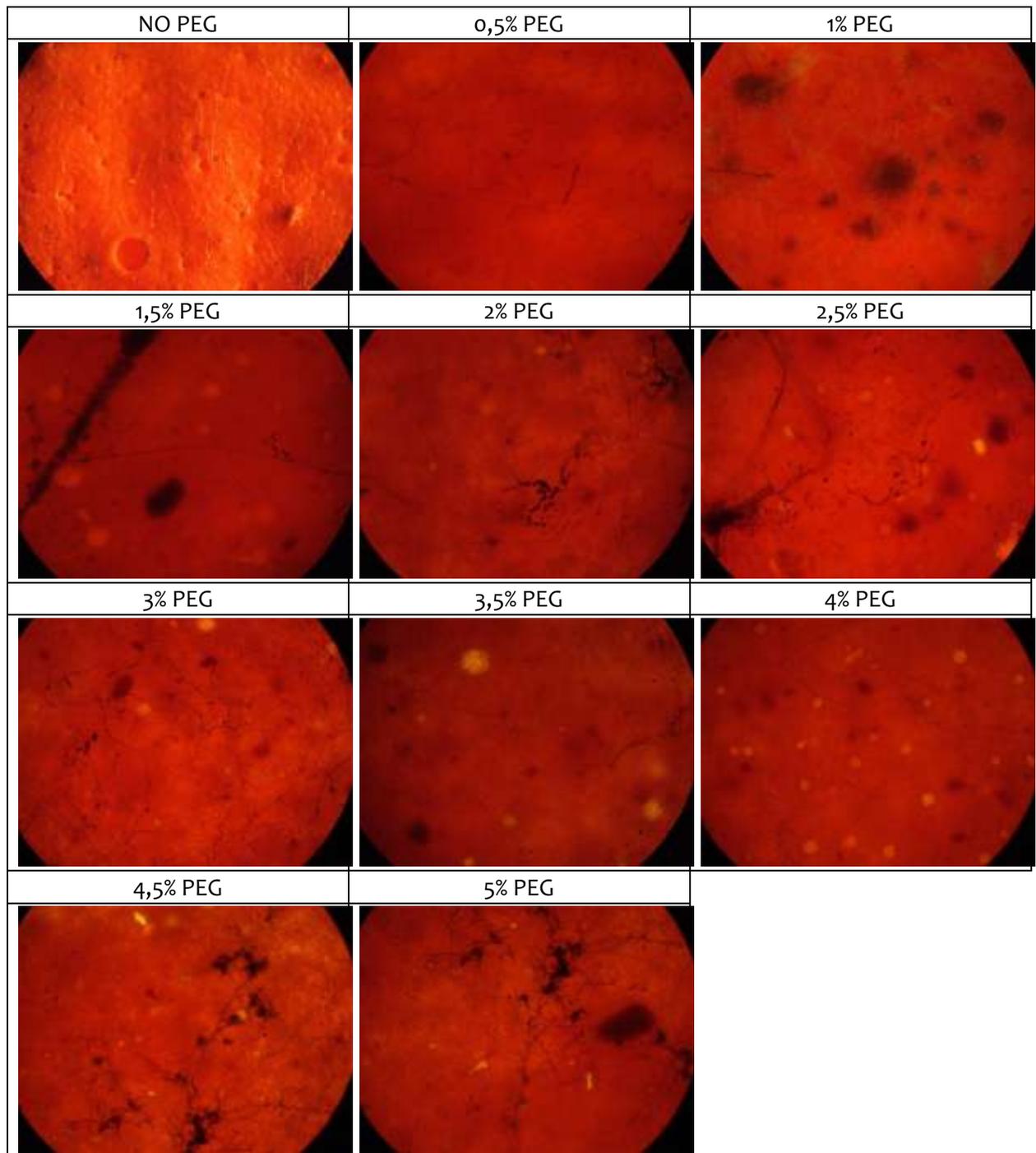
biodeteriogeni. Si ricorda inoltre che nel processo di invecchiamento delle pellicole pittoriche si ha migrazione del PEG dal bulk del campione verso l'interfaccia film-aria: anche tale specie chimica, pur o essendo distribuita in modo uniforme nella superficie, avendo basso peso molecolare risulta facilmente biodegradabile. Nei campioni sono macroscopicamente visibili colonie dall'aspetto vellutato, di colorazione bruna e l'analisi microscopica ha permesso di evidenziare la formazione progressiva di cellule conidiofore e dei conidi.

Specie inoculata: *Aspergillus spp.*.



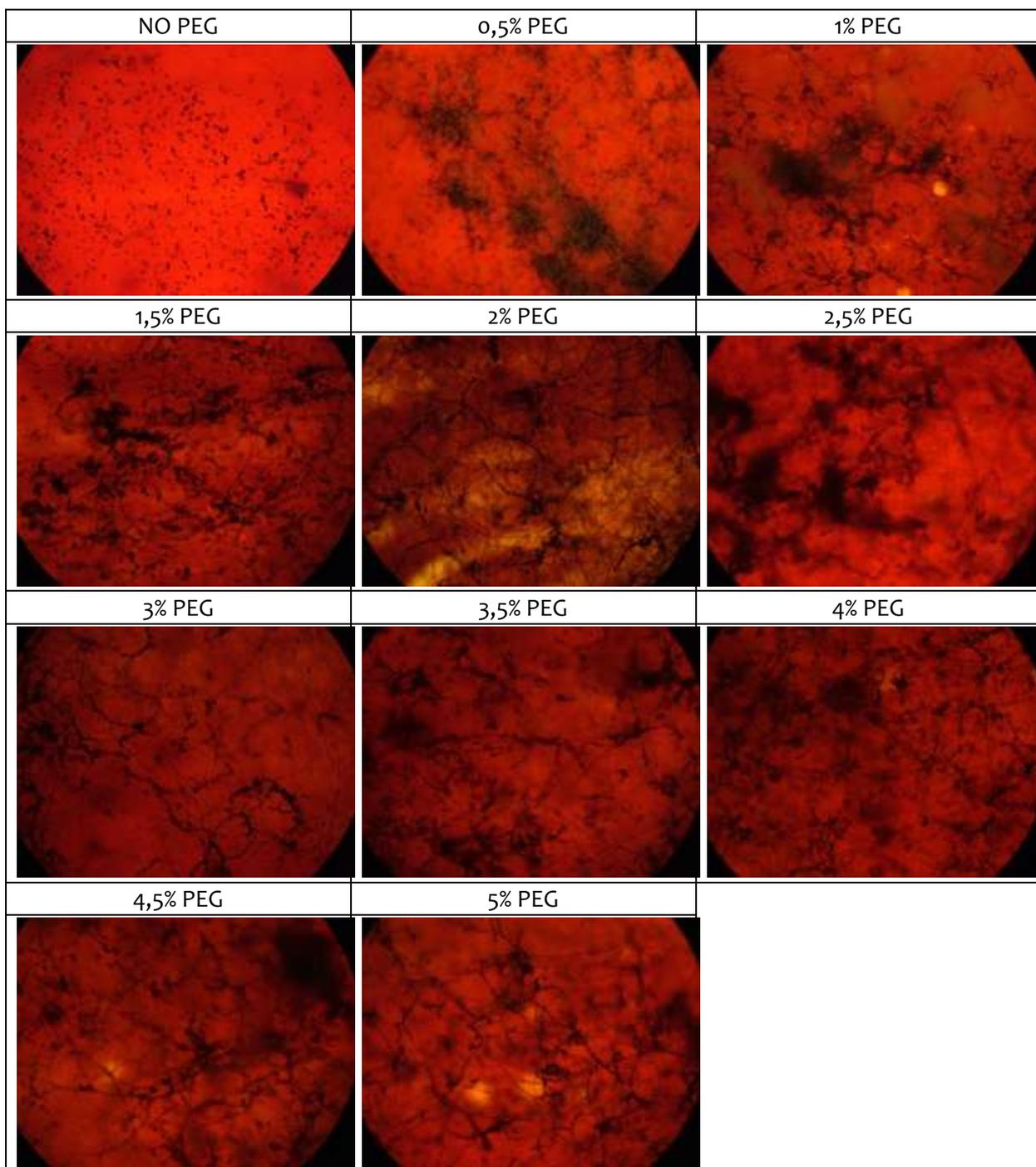
Il polietilenglicole determina una maggiore biorecettività della pellicola pittorica rispetto alla specie fungina *Aspergillus spp.*. Mentre nel campione R5 NO PEG invecchiato non è possibile verificare l'attecchimento del biodeteriogeno, negli altri campioni è facilmente individuabile un massiccio attacco che si esplica con intensità crescente per percentuali di adulterante comprese tra lo 0,5 e il 2,5%. Anche in questo caso la biorecettività sembra essere determinata sia dalle trasformazioni chimiche nel polimero che dalla migrazione del PEG in superficie.

Specie inocolata: *Penicillium spp.*



La specie *Penicillium spp.* viene considerata un forte biodeteriogeno per pellicole pittoriche ottenute con legante acrilico e il pigmento R5. Si noti che l'attacco si esplica con forza crescente considerando le percentuali di PEG dallo 0 al 5% e, anche per tali coatings, la biorecettività maggiore rispetto agli stessi non invecchiati, sembra essere dovuta alla combinazione del degrado della matrice polimerica e alla redistribuzione del plastificante al suo interno.

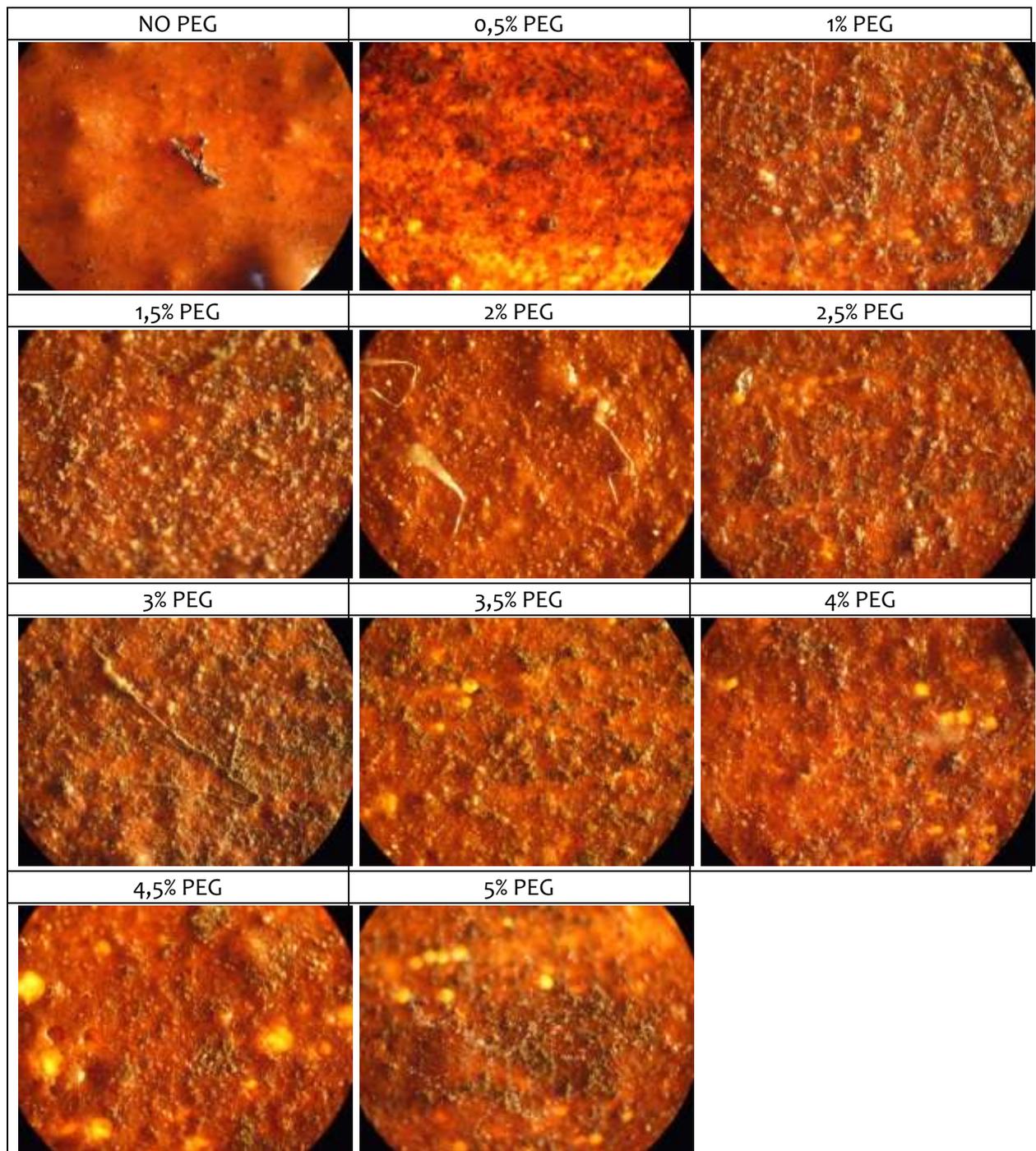
Specie inoculata: *Alternaria spp.*



Anche la specie fungina *Alternaria spp.* è un forte biodeteriogeno tuttavia si osserva che, mentre nel campione R5 NO PEG invecchiato, dopo 3 mesi dall'inoculazione delle spore fungine si può osservare solo una iniziale gemmazione delle stesse, per lo stesso tempo di analisi, nei campioni in cui è presente il polietilenglicole, si possono facilmente individuare, anche ad occhio nudo, estese colonie bianco-grigie nelle superfici dei coatings.

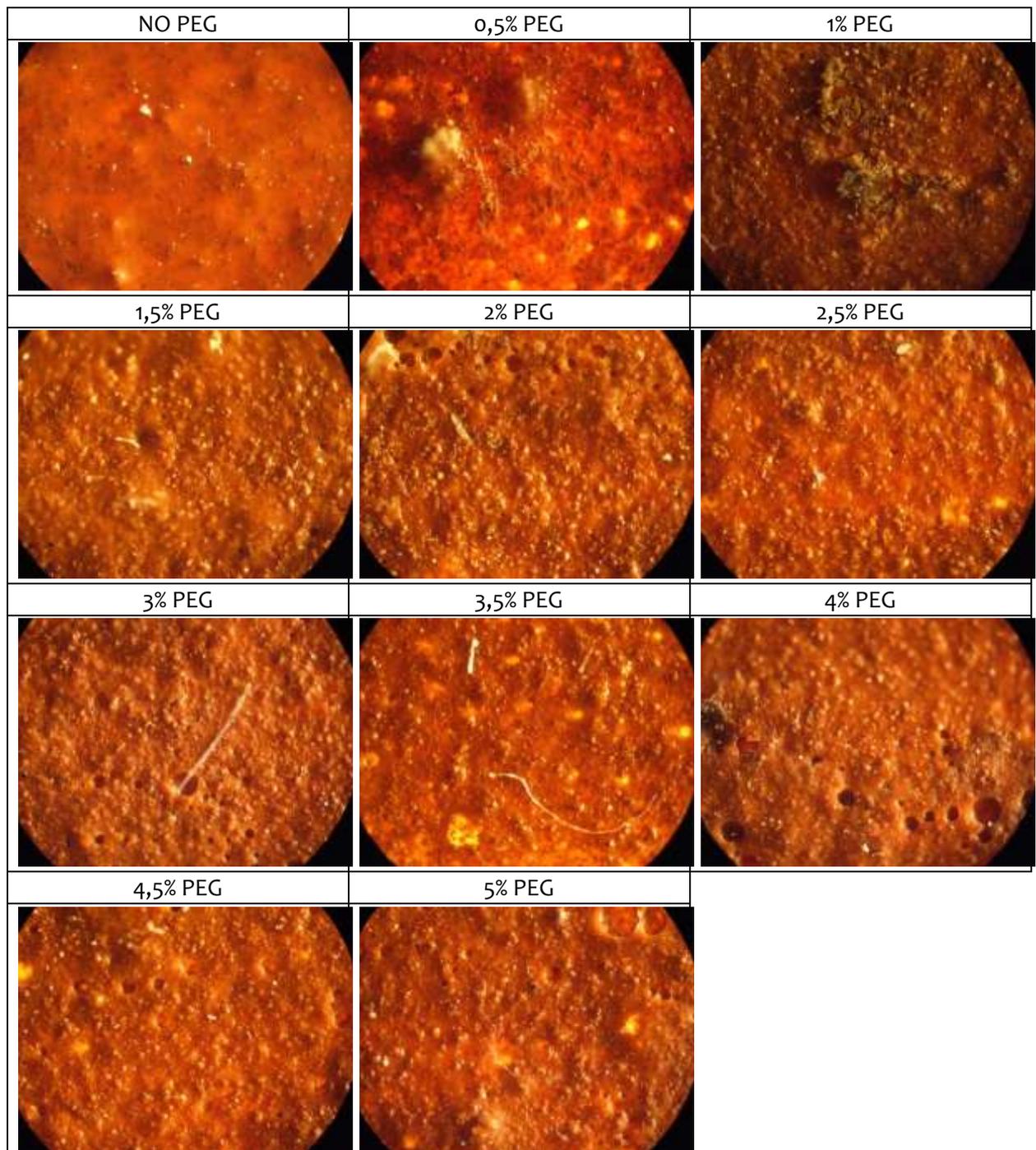
17.1.3. Campione R10 non invecchiato

Specie inoculata: *Cladosporium spp.*



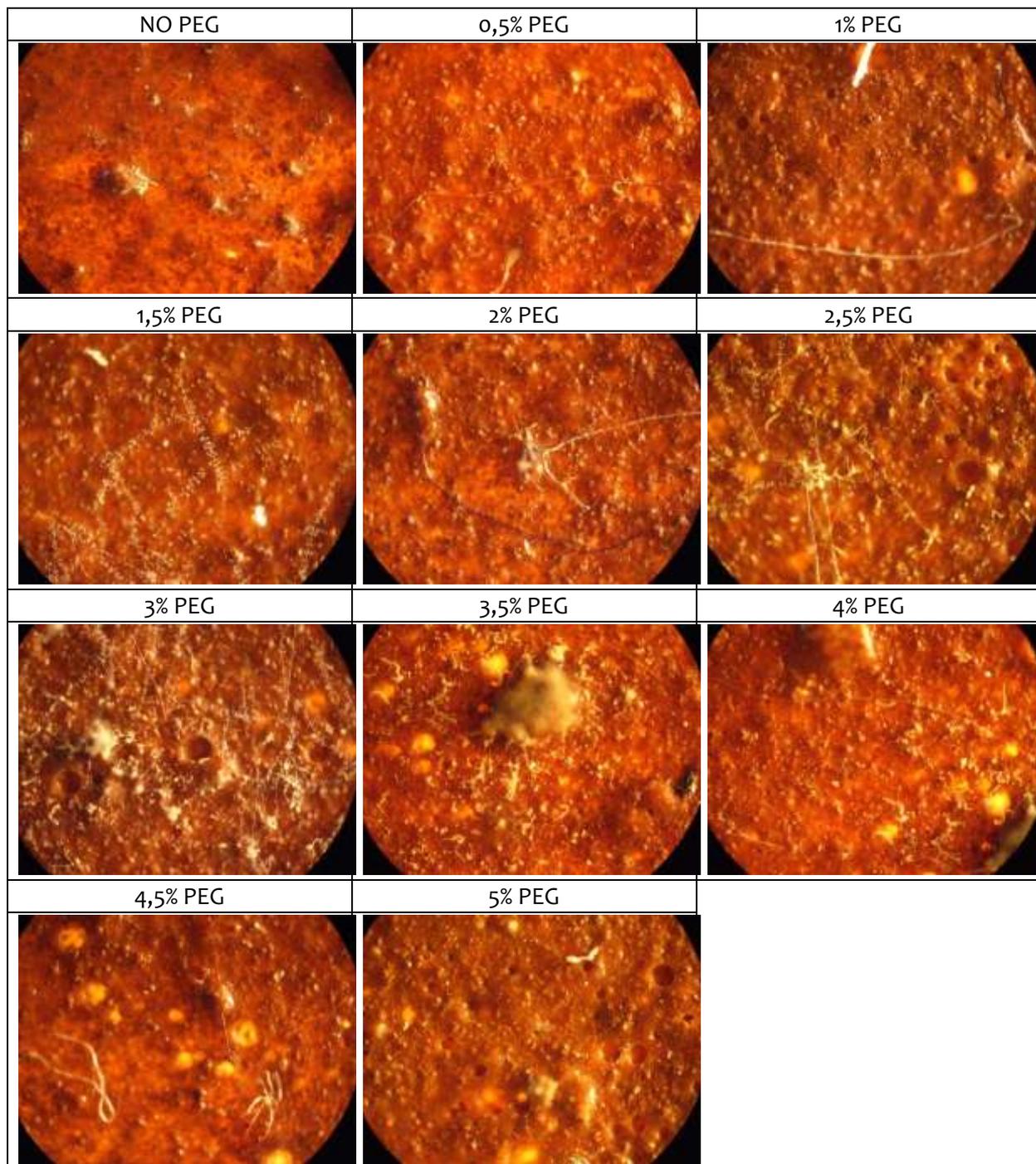
La specie *Cladosporium spp.* non sembra aver attecchito al campione R10 NO PEG non invecchiato mentre sembra aver prodotto solo disgregazione del supporto nel campione R10 0,5% PEG. Per percentuali comprese tra l'1 e il 3% di adulterante l'attacco biologico sembra essere operato con forza crescente. Nei campioni nei quali vi è un maggiore contenuto di polietilenglicole, l'attacco sembra stabilizzarsi. Anche in questi film pittorici la biorecettività dei film sembra essere legata alla massima percentuale di adulterante che il coatings è in grado di incorporare durante l'essiccamento.

Specie inoculata: *Aspergillus spp.*.



La specie fungina *Aspergillus spp.* non sembra aver attecchito al film colorato R10 NO PEG a 3 mesi di tempo dalla sua inoculazione. Nei campioni caratterizzati dalla presenza di adulterante compresa tra lo 0,5 e il 2,5%, si osserva solo disgregazione della pellicola pittorica mentre per percentuali maggiori si rileva anche lo sviluppo, seppur contenuto, di ife a livello superficiale.

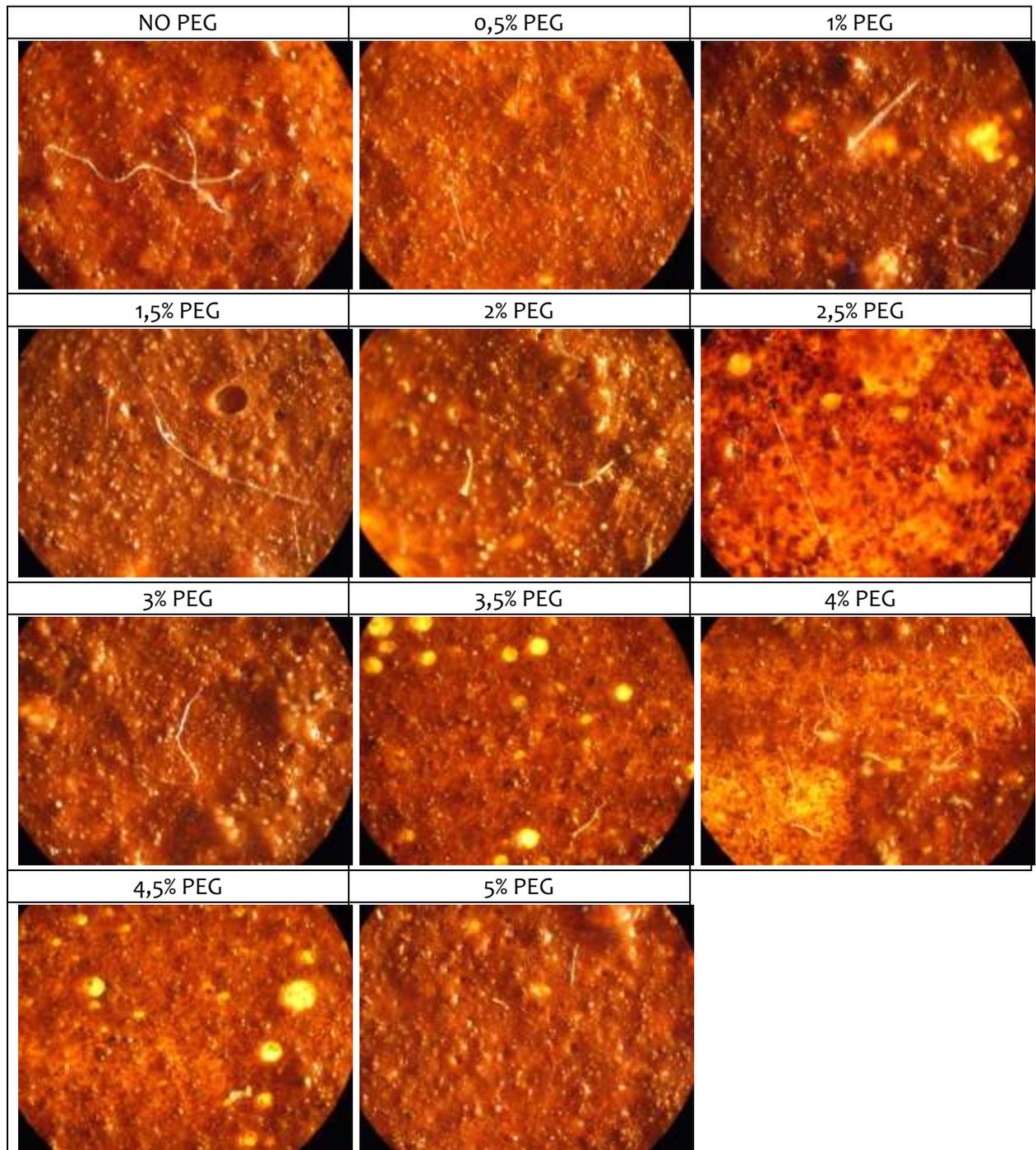
Specie inocolata: *Penicillium spp.*



La specie fungina *Penicillium spp.* risulta un forte biodeteriogeno: tutti i campioni risultano biodeteriorati a distanza di 90 giorni dall'inoculazione delle spore fungine e si noti come l'attacco

si esplica con intensità crescente valutando le percentuali di adulterante che vanno dallo 0 al 3%. Per quest'ultima si individua la massima biorecettività mentre per percentuali maggiori la forza dell'attacco sembra attenuarsi. Anche in questo caso il fenomeno potrebbe essere legato all'incapacità del film di incorporare una quantità di adulterante superiore al 3%.

Specie inoculata: *Alternaria spp.*

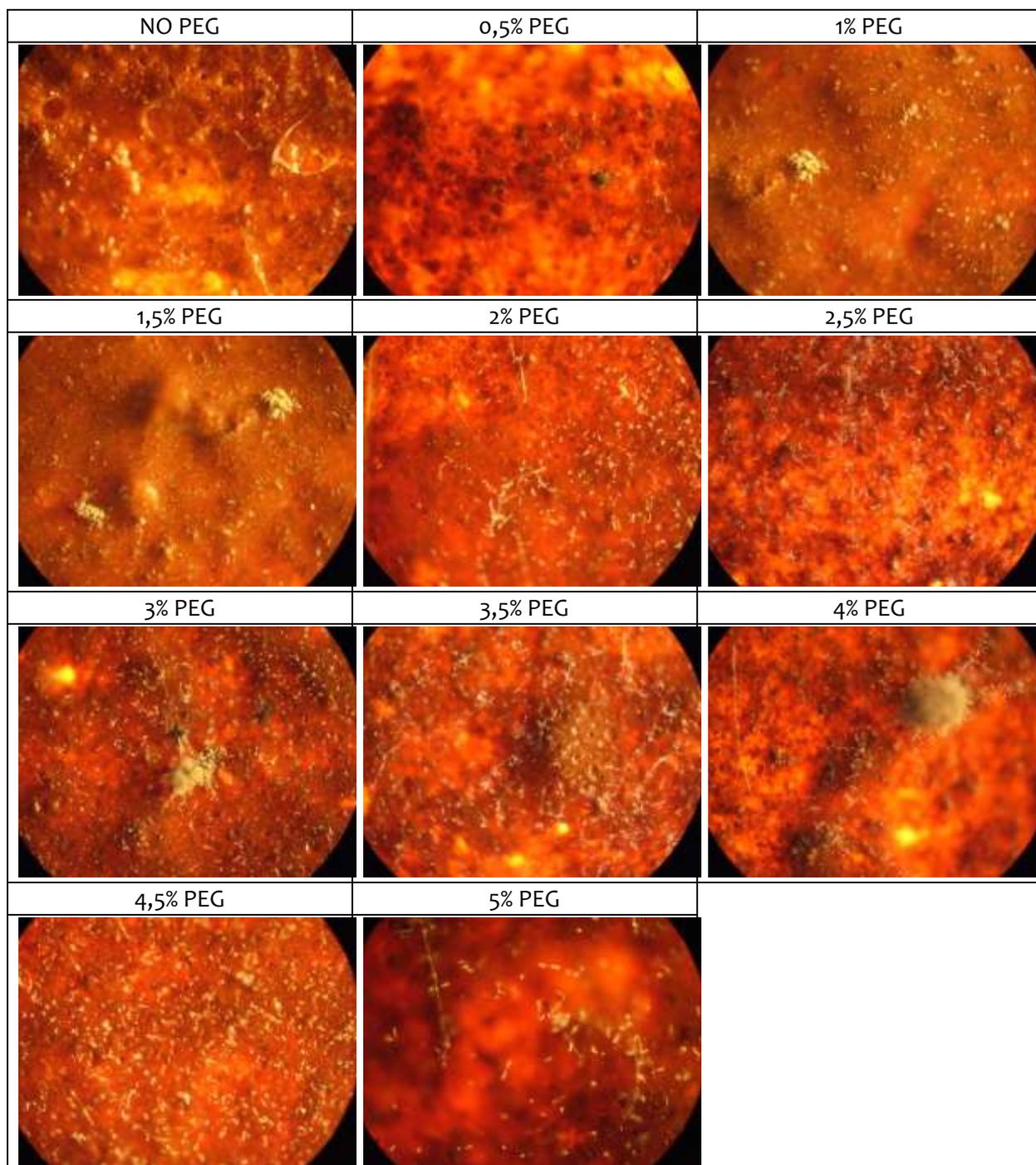


La specie fungina *Alternaria spp.*, sembra produrre nei campioni disgregazione della pellicola pittorica. Si osserva inoltre un limitato sviluppo di ife a livello superficiale che è massimo nel

campione R10 0,5% PEG. Non si rileva una maggiore biodegradabilità delle pellicole pittoriche in funzione di un crescente contenuto di polietilenglicole.

17.1.4. Campione R10 invecchiato

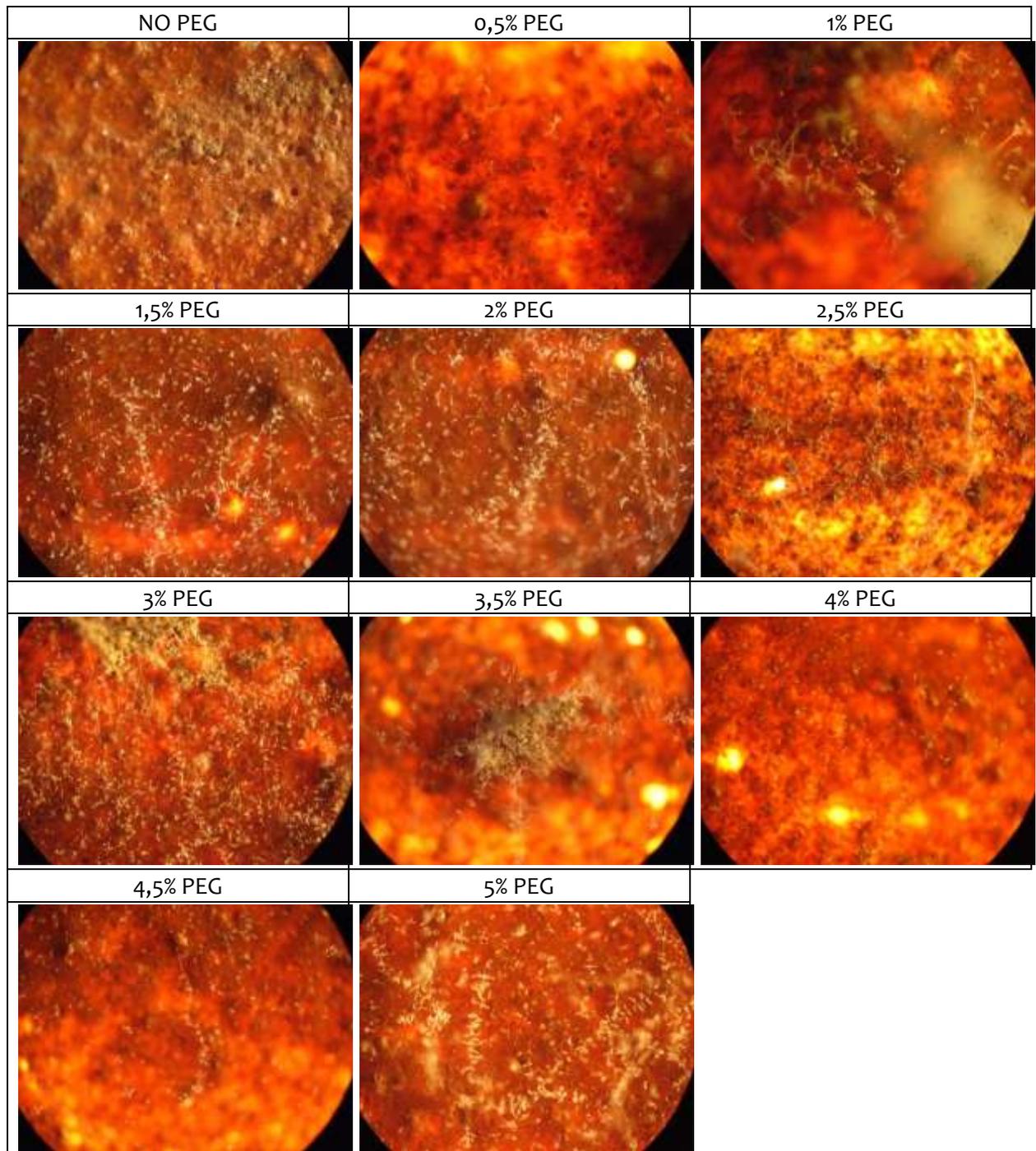
Specie inoculata: *Cladosporium* spp.



Tutti i campioni risultano biodegradati tuttavia i danni maggiori si riscontrano nelle pellicole pittoriche caratterizzate dalla presenza di percentuali di PEG comprese tra il 2,5 e il 5%. In questi le colonie sono facilmente individuabili anche ad occhio nudo nella superficie pittorica. Si osserva

inoltre come l'attecchimento l'attecchimento del biodeteriogeno comporti la disgregazione della matrice polimerica.

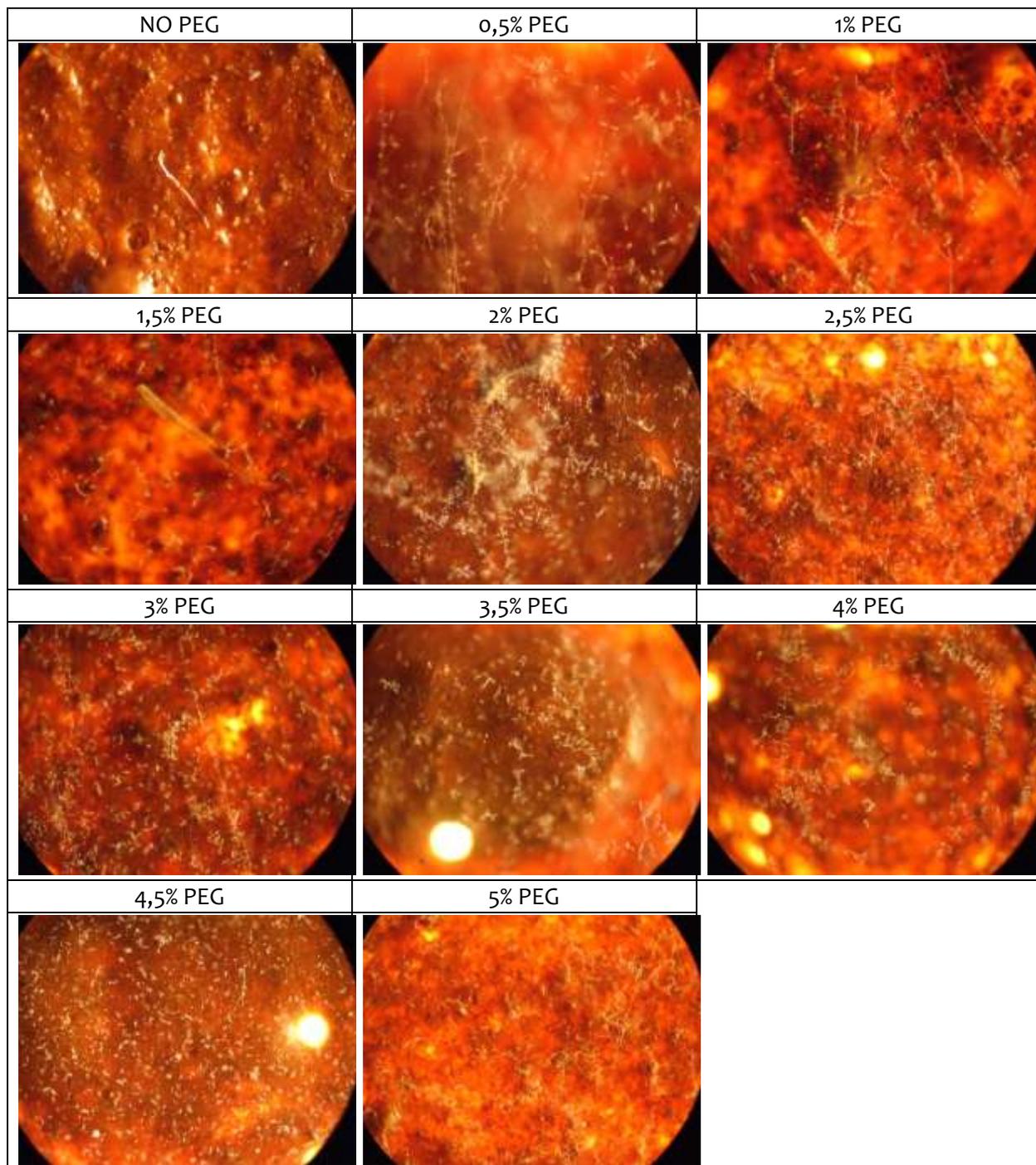
Specie inoculata: *Aspergillus* spp..



Il campione R10 NO PEG sembra presentare solo disgregazione della pellicola pittorica mentre nelle altri film colorati è individuabile una fitta rete di ife che costituiscono colonie facilmente individuabili anche ad occhio nudo. La massima biorecettività si individua nel campione

caratterizzato dalla presenza del 3% di adulterante per cui, anche in questo caso, la suscettibilità al biodeteriogeno sembra essere legata alla percentuale di adulterante incorporato.

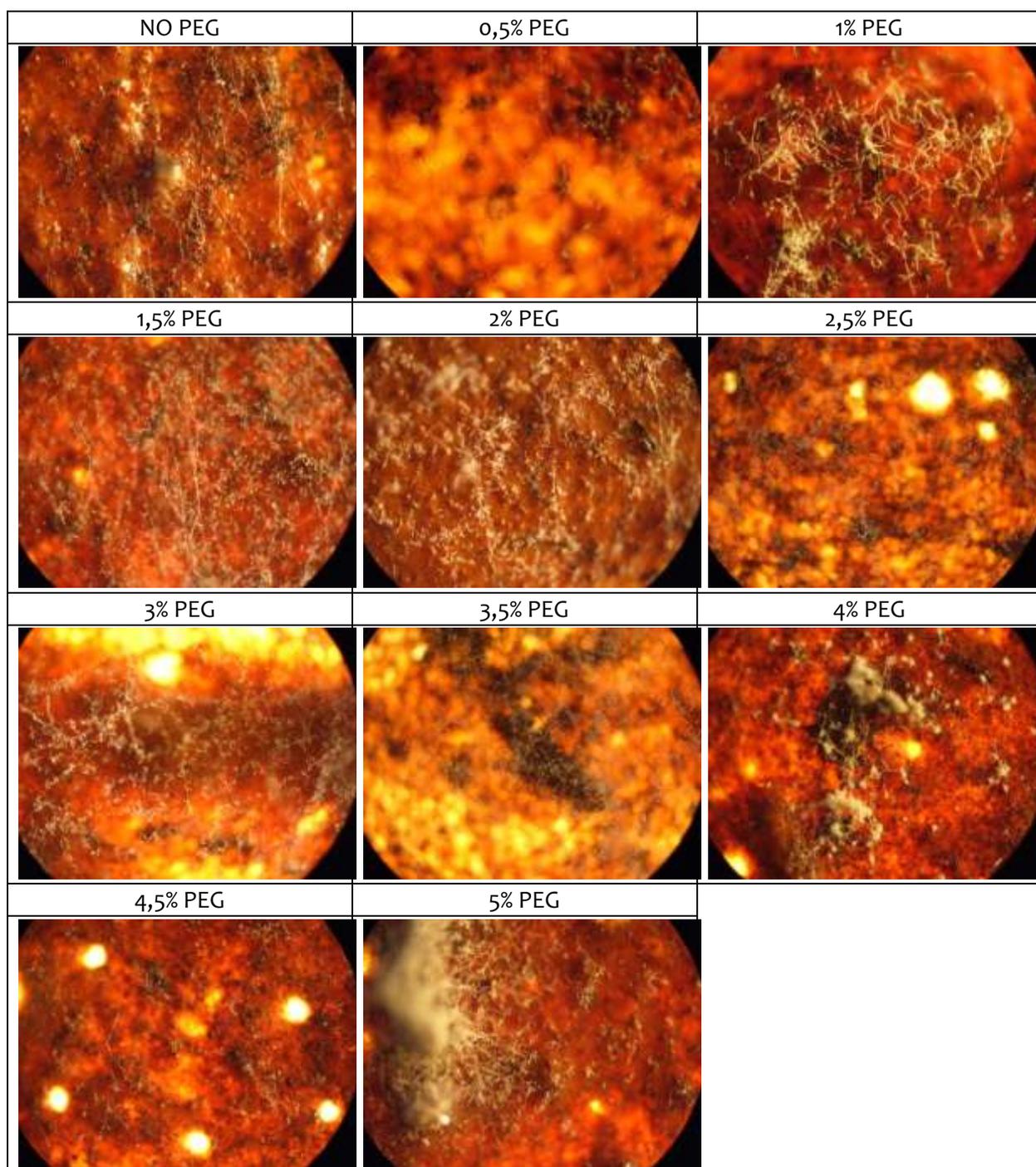
Specie inoculata: *Penicillium* spp..



La specie fungina *Penicillium* spp. ha attecchito in tutte le stesure pittoriche tuttavia si denota un attacco che si esplica con intensità crescente valutando le percentuali dallo 0 al 5%: tale fenomeno

potrebbe essere attribuito, come precedentemente descritto, sia alla degradazione del polimero che alla migrazione del plastificante dal bulk del campione verso l'interfaccia film-aria.

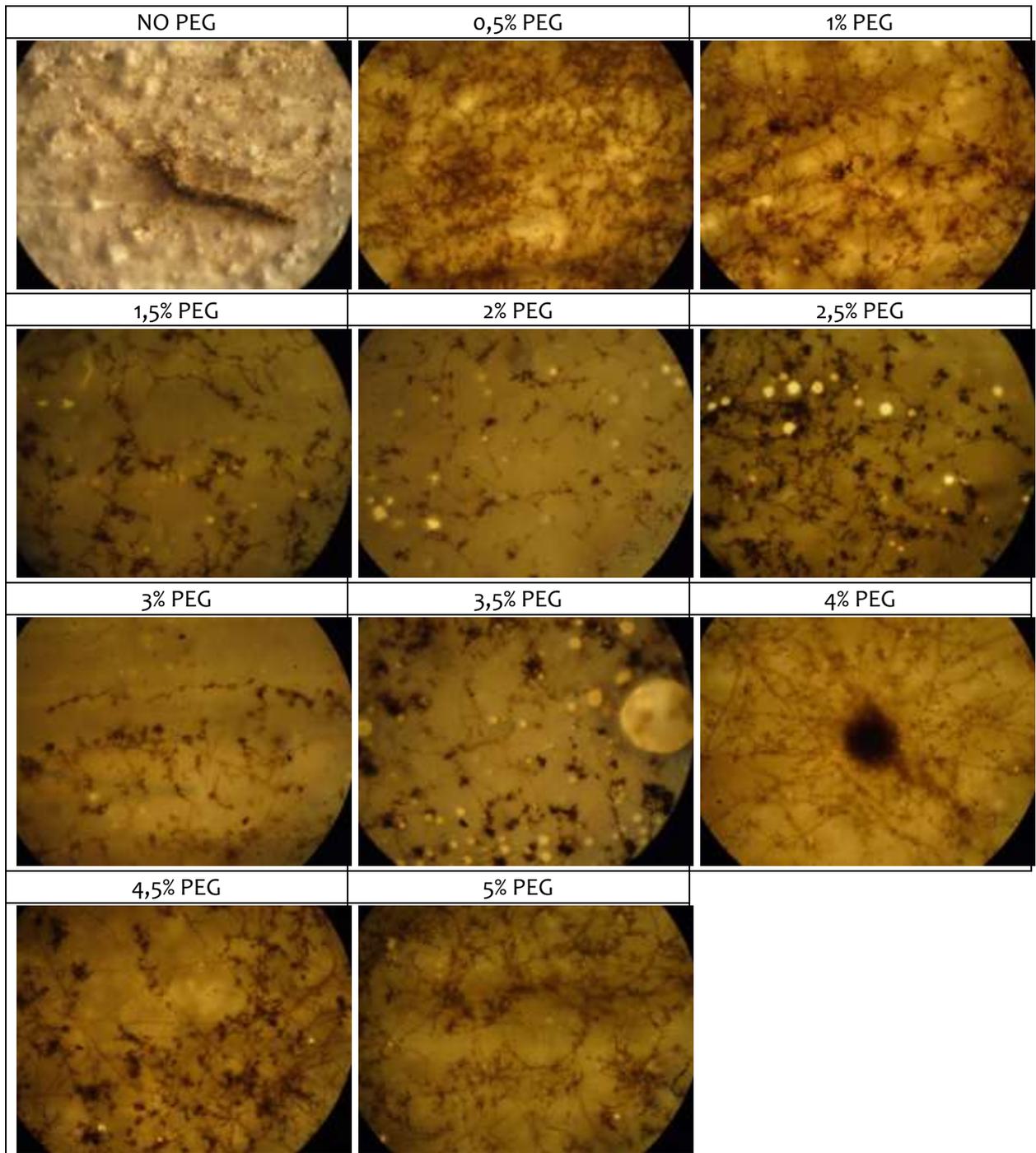
Specie inoculata: *Alternaria spp.*



La specie fungina *Alternaria spp.* ha fortemente compromesso tutte le superfici pittoriche a distanza di 3 mesi di tempo dalla sua inoculazione: in tutti i campioni sono individuabili colonie bianco-grigie che si estendono su buona parte della superficie del coatings. Non è individuabile una relazione tra intensità dell'attacco operato dal biodeteriogeno e percentuale di adulterante che caratterizza il film polimerico.

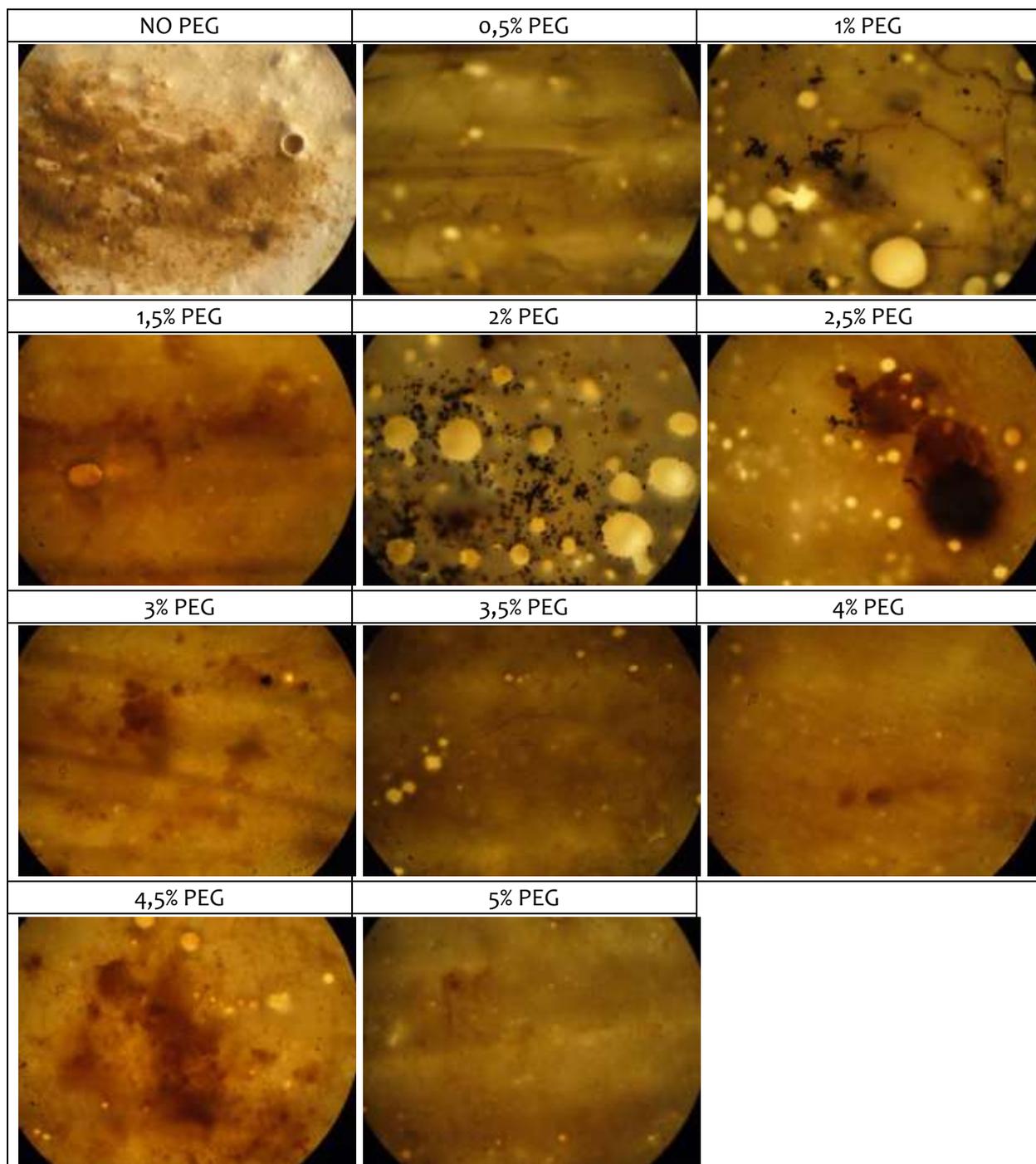
17.1.5. Campione N1 non invecchiato

Specie inoculata: *Cladosporium spp.*



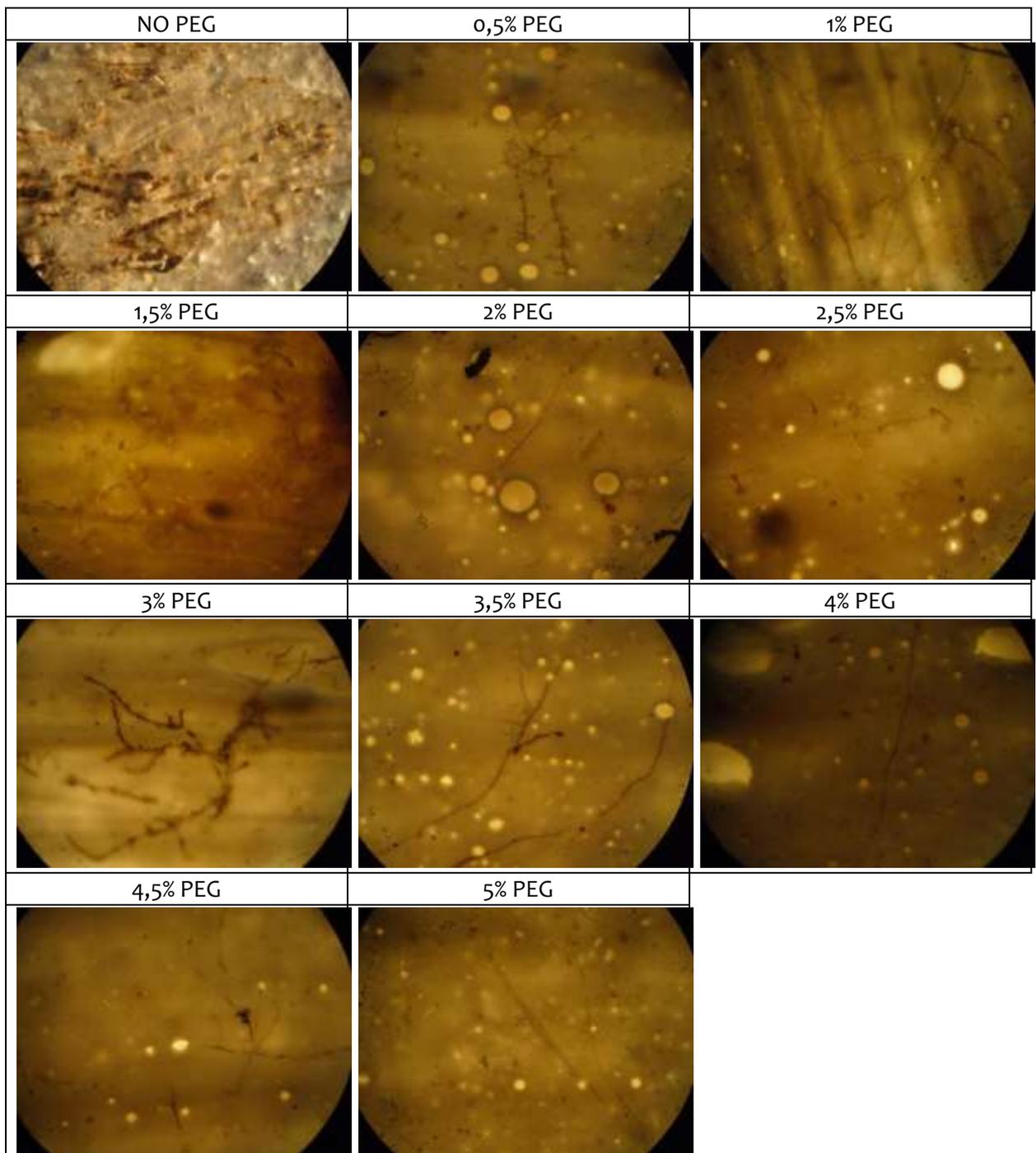
La specie fungina *Cladosporium spp.* risulta essere un forte biodeteriogeno per le pellicole pittoriche ottenute con il legante acrilico e nelle quali la carica pigmentata è costituita dal bianco di titanio: si osservano, infatti, in tutti i campioni estese ife che danno vita a colonie dalla colorazione marrone visibili ad occhio nudo. L'osservazione con il microscopio ottico mette in evidenza, inoltre, la presenza dei conidi: questi, oltre a testimoniare la piena vitalità del biodeteriogeno, fanno ipotizzare che lo stesso stia utilizzando il materiale a scopi nutrizionali e non solo come supporto per la crescita.

Specie inoculata: *Aspergillus spp.*.



La specie fungina *Aspergillus spp.* non sembra aver attecchito nel campione N1 NO PEG mentre si riscontra un contenuto sviluppo di ife in tutti gli altri campioni. Queste sembrano svilupparsi solo internamente allo strato pittorico e non si riscontra una crescita maggiore in funzione di percentuali incrementali di adulterante. Possiamo tuttavia affermare che il polietilenglicole è fondamentale nel determinare la biorecettività della pellicola pittorica.

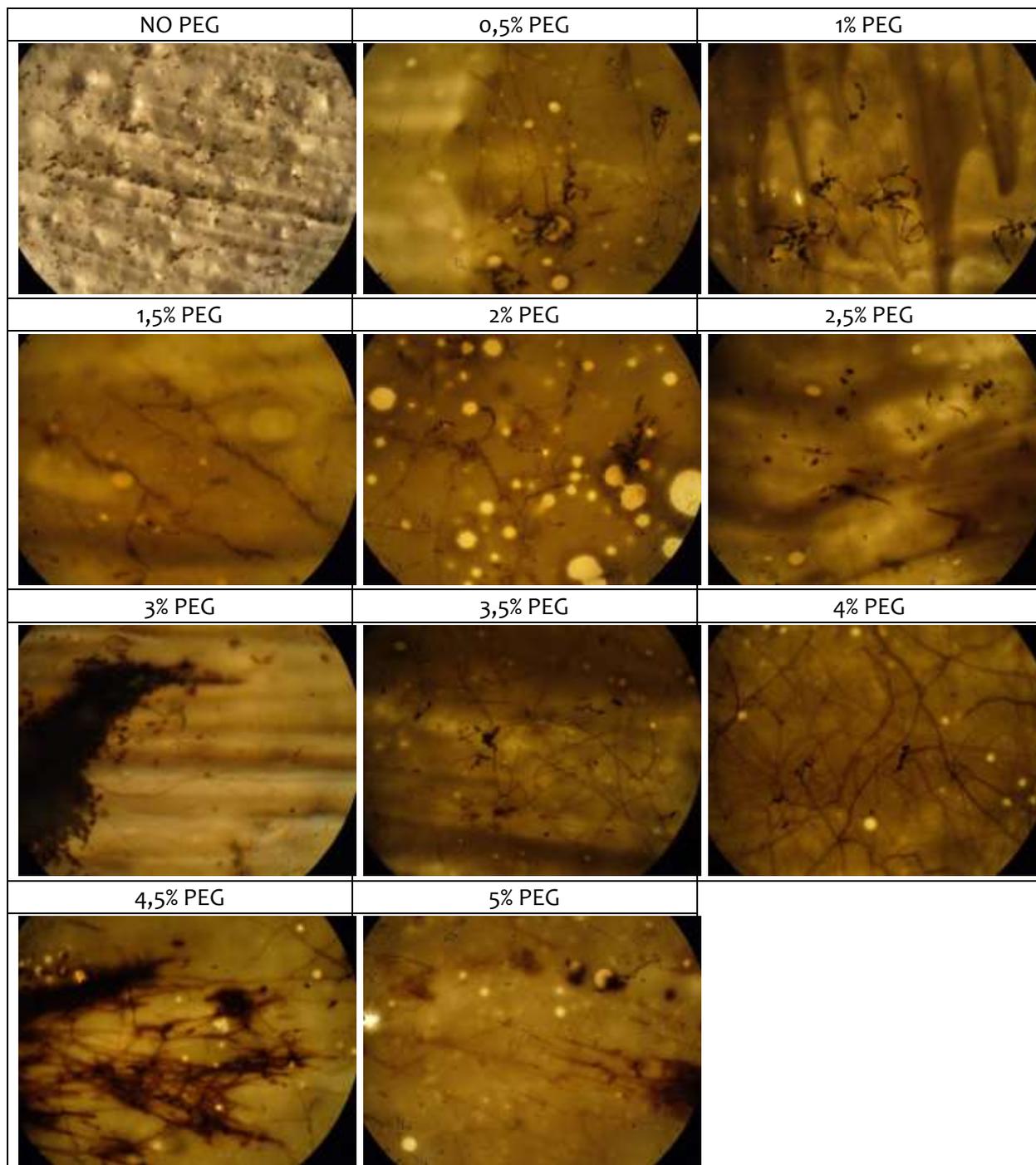
Specie inoculata: *Penicillium spp.*



La specie fungina *Aspergillus spp.* non ha attecchito solo nel campione N1 NO PEG: anche per tale biodeteriogeno, quindi, la presenza dell'adulterante è determinante la biorecettività del film polimerico. La fenomenologia del biodeterioramento si esplica attraverso la formazione di ife che

sembrano svilupparsi all'interno dello strato colorato: non sembra possibile rilevare una loro maggiore presenza per aggiunte incrementali di polietilenglicole.

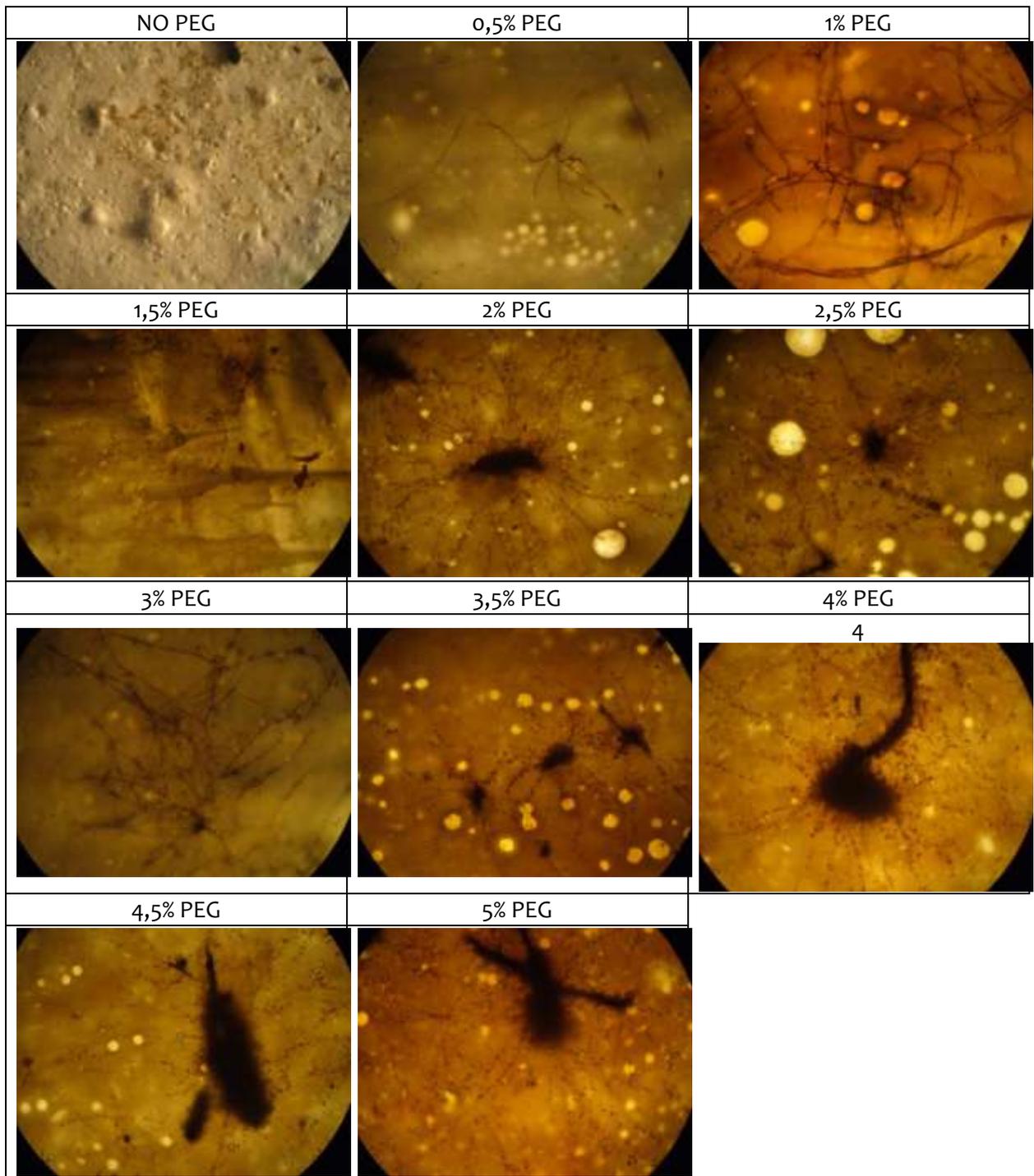
Specie inoculata: *Alternaria* spp..



La specie fungina *Alternaria* spp. risulta un forte biodeteriogeno: tutti i campioni, a 90 giorni di tempo dall'inoculazione delle spore, risultano fortemente compromessi in seguito alla formazione di una fitta trama di ife che costituiscono colonie dall'aspetto bruno-nero visibili anche ad occhio nudo. Si osservi che la massima biorecettività la mostra il campione caratterizzato dalla presenza del 3,5% di adulterante.

17.1.6. Campione N1 invecchiato

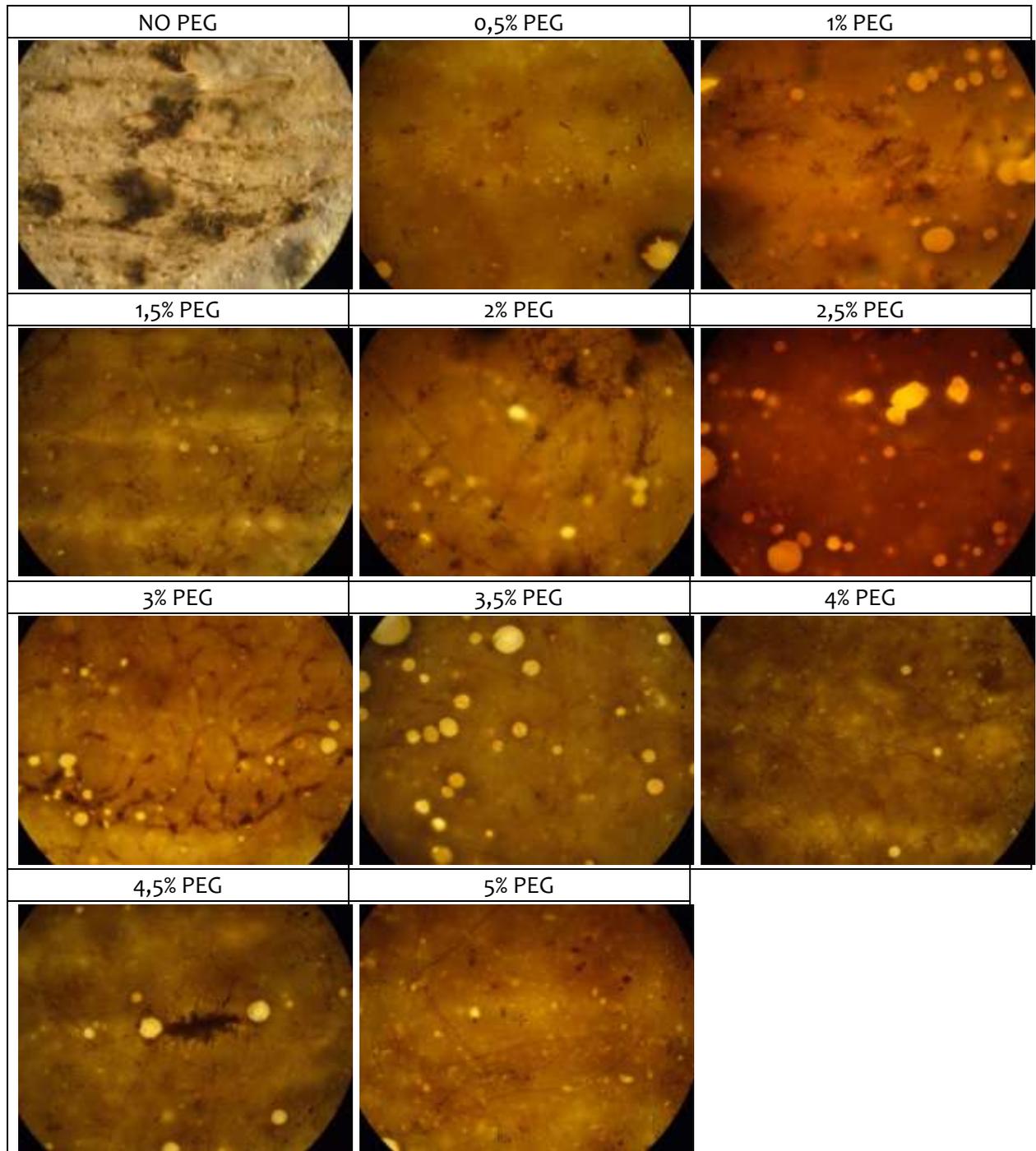
Specie inoculata: *Cladosporium* spp.



La specie fungina *Cladosporium* spp. non sembra aver attecchito nel campione N1 NO PEG invecchiato mentre fortemente compromessi sono tutti gli altri campioni: si osservi come l'attacco si espliciti con intensità costante valutando i campioni caratterizzati da percentuali di adulterante che vanno dallo 0,5 al 2%. Per percentuali maggiori di adulterante si rileva una biorecettività superiore: tale fenomeno potrebbe essere legato alla quantità massima di

adulterante che il film polimerico è in grado di trattenere durante l'essiccamento. Si noti inoltre che il plastificante, migrando verso l'interfaccia film-aria, potrebbe determinare maggiore biorecettività del materiale.

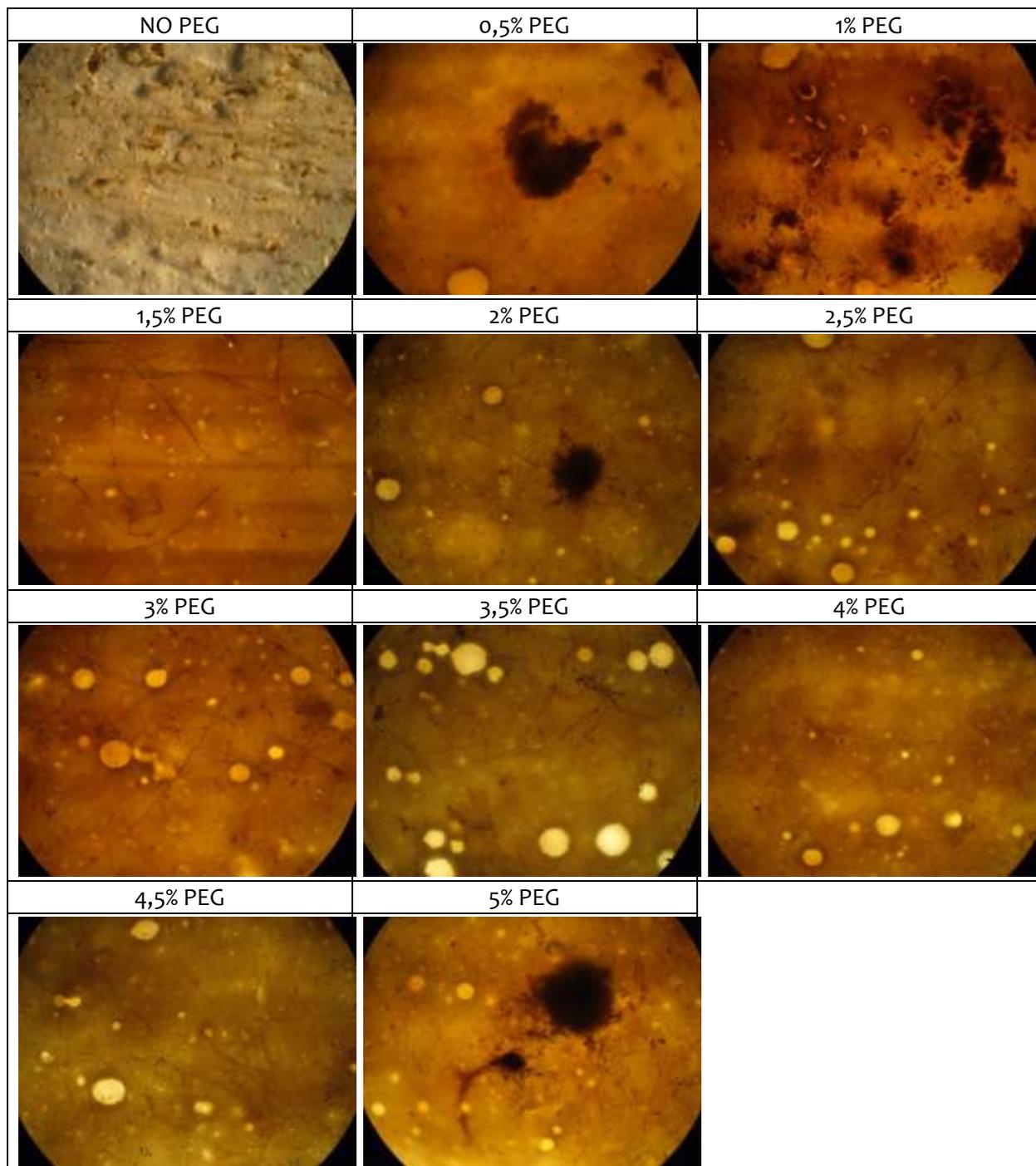
Specie inoculata: *Aspergillus spp.*



La specie fungina *Aspergillus spp.* non sembra aver attecchito nel campione N1 NO PEG invecchiato. Per i campioni caratterizzati dalla presenza di adulterante compresa tra lo 0,5 e il 2%, si osserva che l'attacco si esplica con intensità costante valutando l'incremento di polietilenglicole

nel campione. Per percentuali maggiori di adulterante non rileva una biorecettività superiore: anche in questo caso, il fenomeno potrebbe essere legato alla quantità massima di adulterante incorporata e alla migrazione del PEG dall'interno verso la superficie dello strato pittorico.

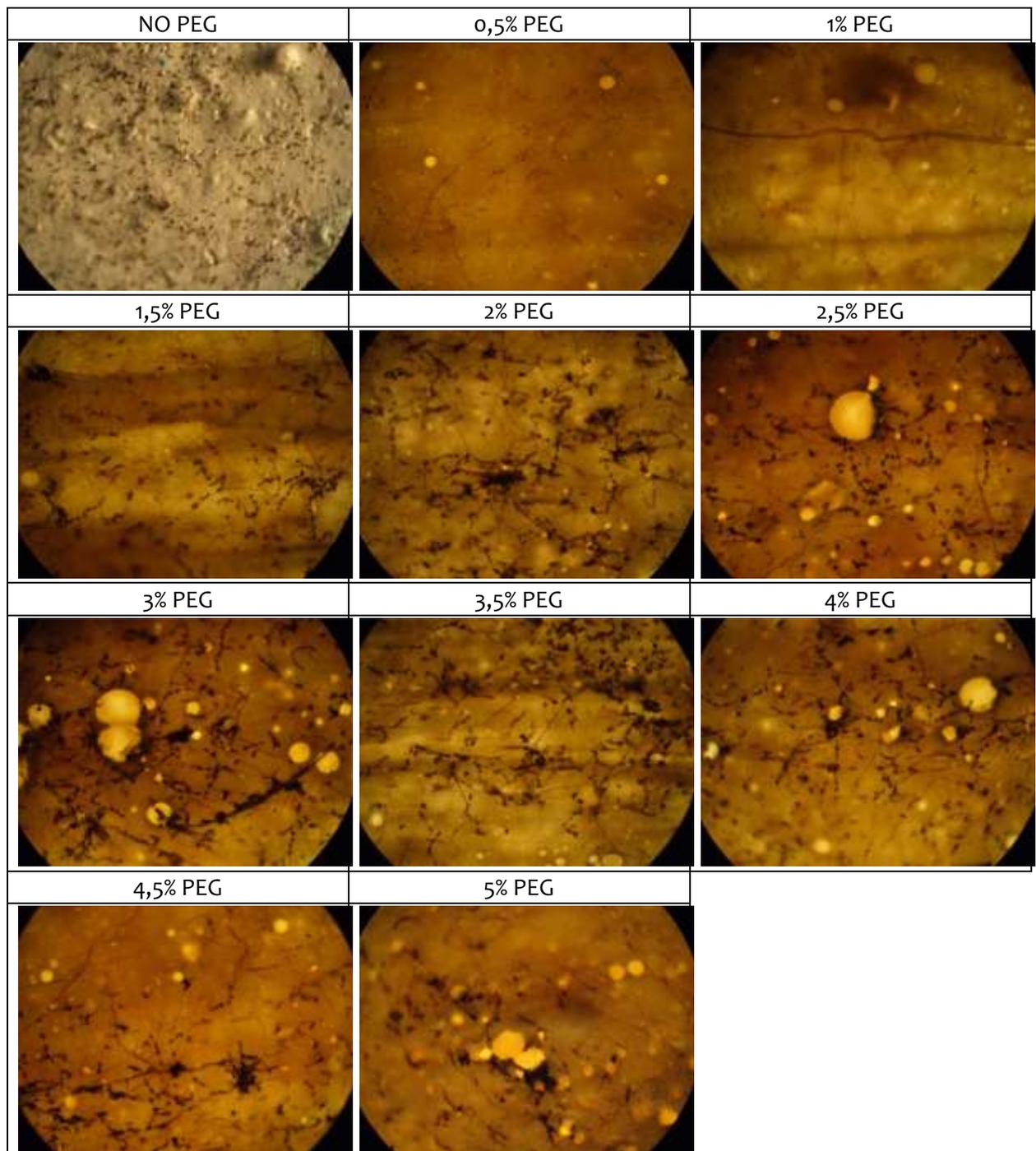
Specie inoculata: *Penicillium spp.*.



Non si ha attecchimento del biodeteriogeno nei campioni caratterizzati dalla presenza di adulterante compresa tra lo 0 e l'1%. In tutti gli altri, invece, si osserva a distanza di 3 mesi dall'inoculazione delle spore fungine di *Penicillium spp.*, la formazione di ife che danno vita a

colonie comunque non individuabili ad occhio nudo. L'attacco avviene con intensità maggiore nel campione in cui l'adulterante è presente nel 2% in peso (rispetto al legante) che non dove la percentuale è l'1,5%: per percentuali superiori non è individuabile una biodegradazione più avanzata. Anche per questo campione la biorecettività sembra legata alla percentuale massima di plastificante incorporato e alla sua migrazione verso la superficie film-aria.

Specie inoculata: *Alternaria spp.*



La specie fungina *Alternaria spp.* ha attecchito su tutti i campioni invecchiati: l'attacco sembra esplicarsi con forza maggiore considerando le percentuali di adulterante che vanno dallo 0 al 2%: per quantità superiori di adulterante non sembra individuabile una fenomenologia di degrado diversa. Anche per questa stesura pittorica, quindi, si individua una relazione tra suscettibilità al biodeteriogeno e quantitativo di polietilenglicole addizionato.

CONCLUSIONI

L'osservazione al microscopio ottico ci ha permesso di rilevare l'effettiva biorecettività delle pellicole pittoriche contenenti diverse percentuali di polietilenglicole. Tale valutazione, unitamente alla comparazione tra i risultati ottenuti per le stesure pittoriche tal quali e sottoposte a trattamento termico a 120°C per 96 ore in ambiente ossidante ha permesso di formulare le seguenti conclusioni.

- ✂ Nella stesura pittorica R5 NO PEG non invecchiata non si registra l'attecchimento di nessuna delle specie biodeteriogene inoculate.
- ✂ Nelle stesure pittoriche ottenute con il pigmento Lacca Rossa e caratterizzate dalla presenza di diverse percentuali di adulterante, la forza dell'attacco degradativo operato dalle specie fungine sembra effettivamente essere legata alla percentuale di adulterante che il film pittorico è in grado di trattenere durante l'essicamento: la fenomenologia di degrado si esplica con forza crescente considerando le percentuali di adulterante aggiunto comprese tra lo 0,5 e il 2,5% mentre, per percentuali superiori, l'intensità dell'attacco sembra stabilizzarsi.
- ✂ L'attacco delle specie fungine nei campioni R5 non invecchiati e caratterizzati da diverse percentuali di PEG è comunque contenuto e non comporta la formazione di colonie visibili ad occhio nudo nelle superfici pittoriche.
- ✂ In seguito ad invecchiamento termo-ossidativo delle pellicole pittoriche caratterizzate dal pigmento R5 si rileva una maggiore suscettibilità ai biodeteriogeni, infatti, le specie *Cladosporium spp.*, *Penicillium spp.* e *Alternaria spp.* biodegradano anche i campioni non contenenti l'adulterante. La maggiore biorecettività dei coatings termo-ossidati viene attribuita alla degradazione della matrice polimerica e alla migrazione del plastificante verso l'interfaccia film-aria: alcuni dei prodotti di degrado dell'Acril 33 e il PEG infatti, avendo basso peso molecolare risulterebbero più facilmente utilizzabili come fonte nutrizionale.

- ✎ Nei campioni R5 invecchiati caratterizzati da percentuali di adulterante comprese tra lo 0 e il 5% si registra, a distanza di 3 mesi di tempo dall'inoculazione delle specie fungine, la comparsa di estese colonie dall'aspetto vellutato e feltroso, di colorazione bruno marrone per la specie *Cladosporium spp.*, colonie dall'aspetto vellutato e colorazione bianca per la specie *Aspergillus spp.*, colonie bianche dall'aspetto vellutato per la specie *Penicillium spp.* e colonie feltrose di colorazione grigia-bruna per la specie *Alternaria spp.*. L'analisi al MO ha permesso inoltre di osservare, in tali campioni, la formazione dei conidiofori e di conidi larghi e settati per la specie *Cladosporium spp.*, vescicole globulari per la specie *Aspergillus spp.* e rostri cilindrici di colorazione bruna, singoli e/o in catena, per la specie *Alternaria spp.*.
- ✎ L'attacco fungino delle quattro specie inoculate sembra produrre principalmente disgregazione nelle stesure pittoriche non invecchiate contenenti il pigmento inorganico R10: solo la specie *Alternaria spp.* attecchisce e si sviluppa nel campione non contenente il polietilenglicole. Non sembra possibile, tuttavia, individuare una minore biorecettività delle pellicole pittoriche: la specie *Aspergillus spp.* e *Alternaria spp.* non danno vita a colonie visibili ad occhio nudo mentre le altre due specie, *Cladosporium spp.* e *Penicillium spp.*, risultano facilmente individuabili in seguito allo sviluppo di miceli, rispettivamente, granulari verde-bruno e fioccosi bianchi.
- ✎ Per tutte le specie fungine si osserva che nelle pitture ottenute con il pigmento R10 e le diverse percentuali di additivo, la forza dell'attacco è strettamente correlato alla percentuale di polietilenglicole che la pellicola pittorica è in grado di trattenere durante l'essiccamento: è infatti crescente considerando percentuali comprese tra lo 0,5 e il 3% mentre per percentuali maggiori sembra stabilizzarsi.
- ✎ Il trattamento termo-ossidativo delle pellicole pittoriche caratterizzate dal pigmento R10 e contenenti percentuali di adulterante comprese tra lo 0 e il 5% determina una loro effettiva maggiore biodegradabilità. Oltre alla disgregazione delle superfici si registra, infatti, la comparsa di colonie facilmente individuabili ad occhio nudo. Le caratteristiche di queste, così come dei conidiofori e dei conidi osservati attraverso analisi al MO, sono le stesse descritte per le colonie formatesi nella stesura pittorica R5. Anche per tali provini, la maggiore biorecettività delle pellicole pittoriche invecchiate piuttosto che non, si attribuisce alla degradazione del legante polimerico e alla migrazione del plastificante a livello superficiale.
- ✎ I campioni non invecchiati caratterizzati dal pigmento N1 risultano fortemente biodegradati dalle quattro specie fungine inoculate: solo le specie *Aspergillus spp.* e

Penicillium spp. non hanno attecchito nel provino N1 NO PEG non invecchiato. La specie *Cladosporium spp.* risulterebbe particolarmente aggressiva in quanto ha dato luogo a estese colonie in cui si individuano facilmente le strutture conidiofore. Anche la specie *Alternaria spp.* risulta un forte biodeteriogeno. Tutte le specie hanno comunque dato vita a colonie facilmente individuabili ad occhio nudo: le caratteristiche di queste, così come quelle dei conidiofori e dei conidi, sono le stesse descritte per il campione R5.

- ∞ L'attecchimento nelle pellicole pittoriche ottenute con il pigmento N1 e non invecchiate sembra avvenire in relazione alla percentuale di adulterante solo per le specie *Aspergillus spp.* e *Alternaria spp.*.
- ∞ Le stesure pittoriche ottenute con il pigmento N1 e caratterizzate dalla presenza di diverse percentuali di adulterante, in seguito a trattamento termico, mostrano biorecettività inferiore rispetto agli stessi campioni non invecchiati. Tale fenomeno potrebbe essere spiegato tenendo conto del fatto che il pigmento N1 funge da biocida solo in seguito all'attivazione a specie radicalica: questo avviene in seguito all'assorbimento della radiazione UV ma sembrerebbe che anche il trattamento termico possa portare alla formazioni di radicali di ossido di titanio.
- ∞ Solo la specie *Alternaria spp.* attecchisce al campione N1 NO PEG invecchiato anche se la forza dell'attacco è molto inferiore a quella che si riscontra nello stesso campione non termo-ossidato. Le quattro specie fungine attecchiscono in tutti i campioni tuttavia la fenomenologia di degrado è molto più contenuta se messa a confronto con quella che si osserva per le stesse stesure pittoriche non invecchiate.
- ∞ L'attacco nei campioni N1 invecchiati sembra avvenire in relazione alla quantità di PEG presente in superficie: per percentuali di adulterante comprese tra lo 0,5 e il 2% si ha attacco con forza costante mentre per percentuali superiori si osserva una maggiore biodegradazione. Tale fenomeno è in accordo con quanto rilevato attraverso analisi micro-FTIR: se l'adulterante è presente nella minima percentuale in seguito a trattamento termico si ha il suo allontanamento dalla superficie mentre se è presente nella massima percentuale si ha sua concentrazione puntuale a livello superficiale e quindi, la specie a basso peso molecolare, sembrerebbe determinare una effettiva maggiore biorecettività. Solo per la specie *Penicillium spp.* questo non sembra essere vero: il biodeteriogeno dà luogo a degradazione incrementale per percentuali comprese tra lo 0,5 e il 2% mentre per percentuali maggiori non si rileva una maggiore biodegradabilità.

Sembrerebbe quindi possibile ricondurre la biorecettività delle pellicole pittoriche alla presenza del polietilenglicole nelle formulazioni pittoriche: si osservi, tuttavia, che la fenomenologia del biodeterioramento dipende fortemente anche dal pigmento utilizzato e dal fatto che il legante polimerico sia degradato o meno.

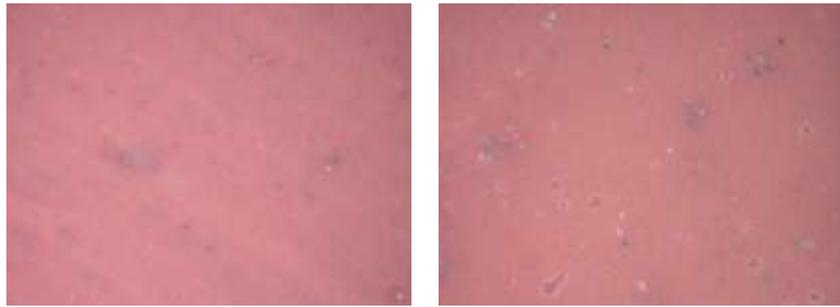
17.1. CINETICHE DI BIODEGRADAZIONE

Si parla di cinetiche in quanto si andrà a valutare come le specie deterio gene abbiano dato vita alle fenomenologie di degrado appena sopra individuate. L'analisi fotografica al microscopio ottico, attuata a intervalli di tempo regolari, ha permesso di seguire nel tempo la strategia di crescita attuata dalle singole specie e le eventuali modificazioni indotte a livello superficiale.

Le specie fungine *Cladosporium spp.*, *Aspergillus spp.*, *Penicillium spp.* e *Alternaria spp.*, sono state inoculate sulle superfici pittoriche tal quali e sottoposte a invecchiamento termo-ossidativo. I provini sono stati mantenuti ad un *optimum* di temperatura (26°C) e umidità (UR% 70%) al fine di favorire la crescita delle specie biodeterio gene; i campioni non sono mai stati esposti alla luce solare se non per il tempo necessario ad effettuare la visura al MO. L'analisi fotografica è stata effettuata a distanza di 15, 30, 45, 60 e 90 giorni di tempo dall'inoculazione delle specie fungine.

Di seguito si andrà a valutare come le singole specie fungine abbiano accresciuto la loro biomassa nel tempo e quali modificazioni sono indotte dal biodegrado a livello superficiale nelle pellicole pittoriche.

17.1. CAMPIONE R5 NO PEG

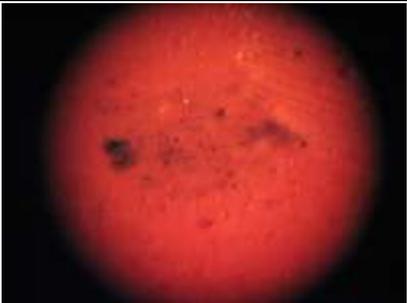
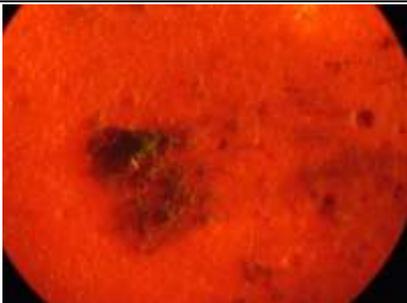
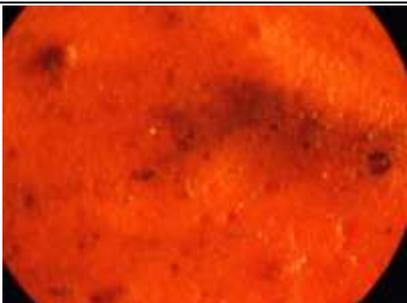
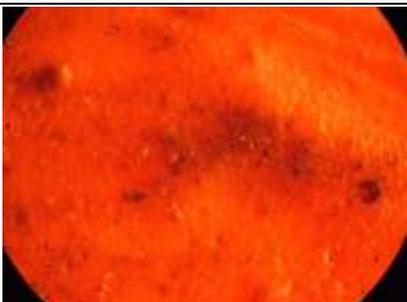


17.1.1. *Specie inoculata: Cladosporium spp.*

	R5 NO PEG non invecchiato	R5 NO PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

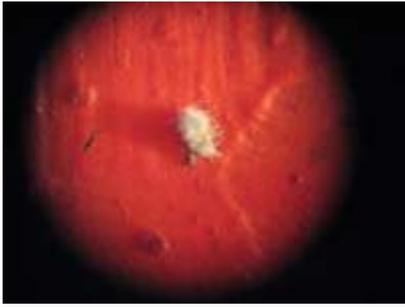
Nel campione R5 NO PEG non invecchiato il *Cladosporium spp.* non sembra aver attecchito al substrato: le spore non hanno gemmato e non sono visibili ife a livello superficiale. Si rileva, invece, maggiore biorecettività nel campione invecchiato per il quale si può osservare gemmazione delle spore già nei primi 30 giorni anche se le ife compaiono solo dopo i 90 giorni di inoculazione del biodetriogeno.

17.1.2. Specie inocolata: *Aspergillus spp.*

	R5 NO PEG non invecchiato	R5 NO PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

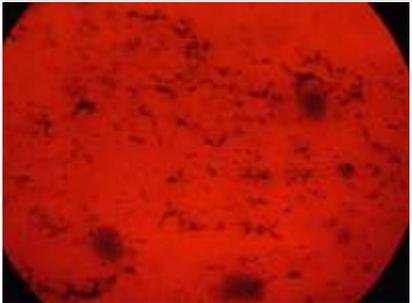
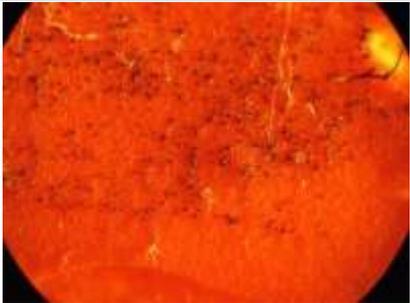
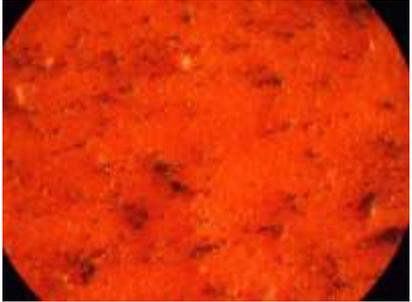
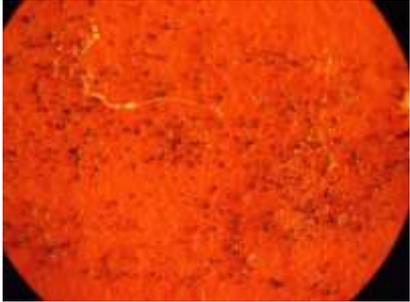
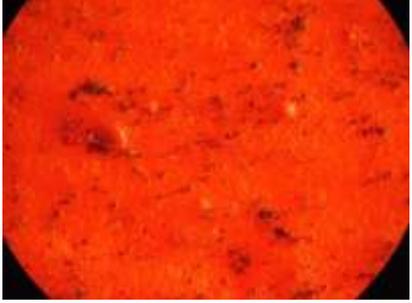
La specie fungina inoculata non sembra aver attecchito nel campione non invecchiato. Dopo 90 giorni di tempo dall'inoculazione le spore di *Aspergillus spp.* sembra, invece, stiano iniziando a gemmare nel campione sottoposto a trattamento termo-ossidativo.

17.1.3. Specie inoculata: *Penicillium spp.*

	R5 NO PEG non invecchiato	R5 NO PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

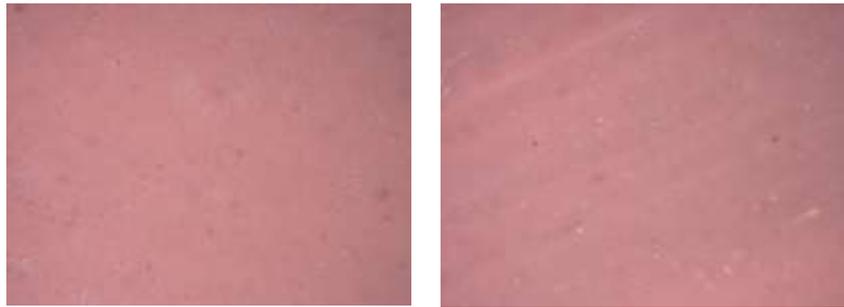
Nel campione non invecchiato non sembra esservi stato attecchimento del biodeteriogeno anche se le spore avevano iniziato a gemmare già nei primi 30 giorni dall'inoculazione. Nel campione invecchiato, invece, la gemmazione delle spore si ha entro i primi 15 giorni e le prime ife sono visibili dopo 45 giorni. Nel campione invecchiato, inoltre, dopo 60 giorni, sono visibili buchi e macchie nere.

17.1.4. *Specie inoculata: Alternaria spp.*

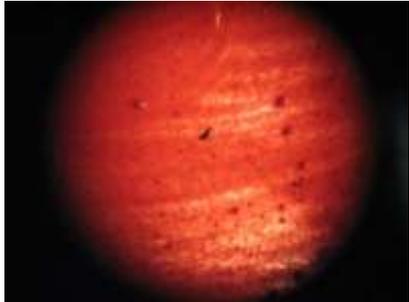
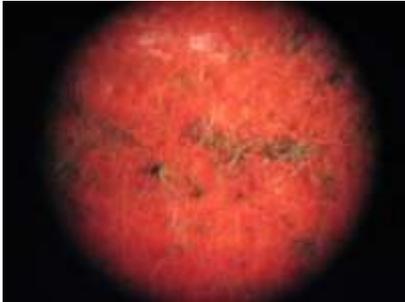
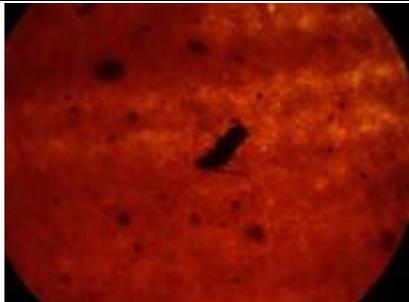
	R5 NO PEG non invecchiato	R5 NO PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

Nel campione non sottoposto a trattamento termo-ossidativo si ha gemmazione delle spore entro i 30 giorni tuttavia le ife compaiono a partire dai 45 giorni. Si osserva, comunque, un aumento nel tempo dell'estensione dell'apparato ifale. Nel campione invecchiato, invece, si individuano ife estese già dopo 30 giorni dall'inoculazione e si ha un loro aumento progressivo nel tempo.

17.2. CAMPIONE R5 2% PEG

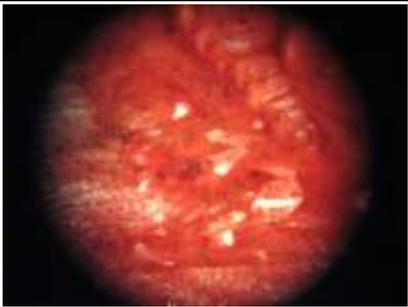


17.2.1. *Specie inoculata: Cladosporium spp.*

	R5 2% non invecchiato	R5 2% invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

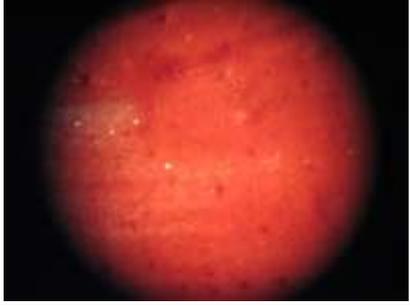
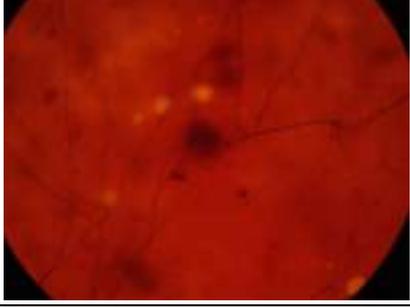
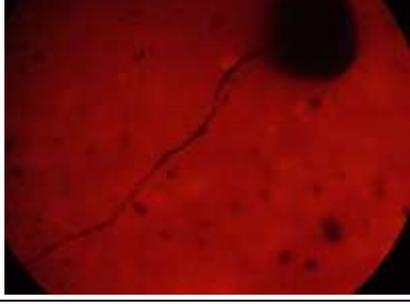
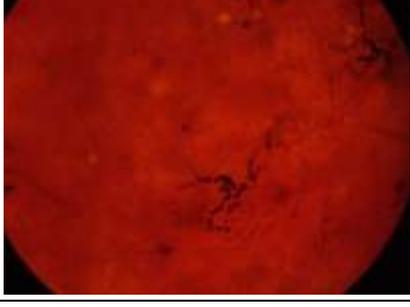
Nel campione R5 2% PEG non invecchiato solo dopo 90 giorni sembra iniziata la gemmazione spore. Per il campione invecchiato si registra attecchimento già nei primi 15 giorni anche se estese ife appaiono solo dopo i 30 giorni di inoculazione. Si noti anche che, in quest'ultimo campione, l'attacco del biodeteriogeno sembra passare dal livello superficie all'interno dello strato pittorico.

17.2.2. *Specie inocolata: Aspergillus spp.*

	R5 2% PEG non invecchiato	R5 2% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

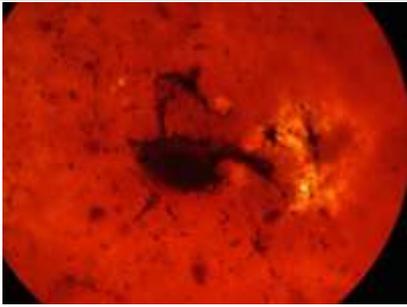
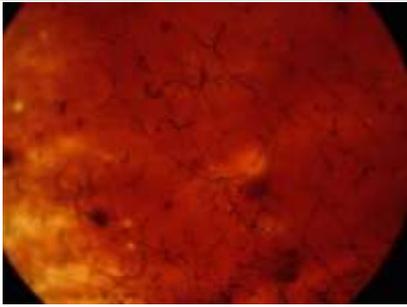
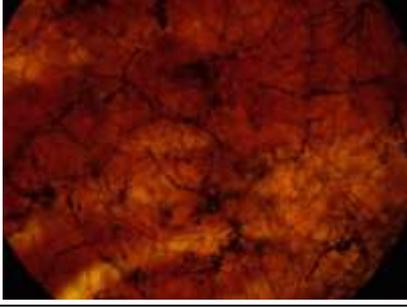
Per il campione non invecchiato non si registra attecchimento o gemmazione delle spore fungine. Il campione invecchiato, al contrario, risulta pesantemente compromesso dopo 45 giorni tanto che la colonia fungina è individuabile nella superficie del campione anche ad occhio nudo

17.2.3. *Specie inoculata: Penicillium spp.*

	R5 2% PEG non invecchiato	R5 2% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

Nel campione non invecchiato si ha gemmazione e comparsa delle prime ife solo dopo 90 giorni di tempo dall'inoculazione delle spore fungine. Il campione termo-ossidato è invece maggiormente suscettibile al biodeteriogeno infatti estese ife appaiono già dopo 45 giorni. (Nella foto a 90 giorni del campione invecchiato sono visibili anche le ife della specie *Alternaria spp.*: questo è dovuto al fatto che il biodeteriogeno ha dato vita ad una colonia che si è espansa in buona parte del campione).

17.2.4. *Specie inoculata: Alternaria spp.*

	R5 2% PEG non invecchiato	R5 2% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

Nel campione non invecchiato le ife compaiono entro i 30 giorni dall'inoculazione delle spore e si registra una forte espansione della colonia. Per il campione invecchiato si osserva attecchimento della specie fungina nei primi 15 giorni mentre estese ife sono individuabili nell'osservazione della superficie a 30 giorni. La colonia aumenta notevolmente di dimensione nel passare del tempo e diventa macroscopicamente visibile a 45 giorni di tempo dall'inoculazione: a 90 giorni ha invaso buona parte del campione.

17.3. CAMPIONE R5 5% PEG

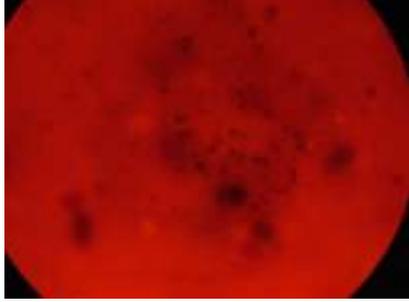


17.3.1. *Specie inoculata: Cladosporium spp..*

	R5 5% PEG non invecchiato	R5 5% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

Nel campione non invecchiato le spore hanno gemmato nei primi 15 giorni e contenute ife sono visibili dopo 30 dall'inoculazione. Non si registra tuttavia un aumento delle dimensioni della colonia. Il campione invecchiato sembra invece più suscettibile al biodeteriogeno infatti l'apparato ifale è molto più esteso di quello osservabile nel campione non termo-ossidato.

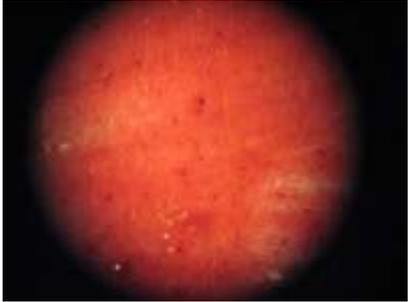
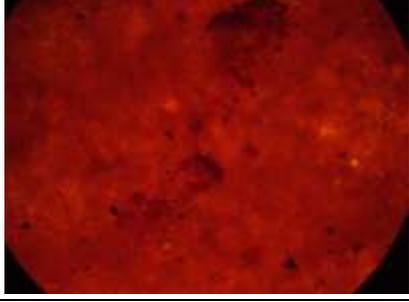
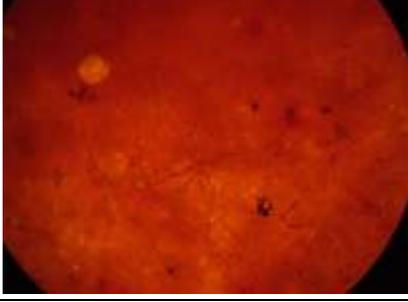
17.3.2. *Specie inoculata: Aspergillus spp.*

	R5 5% PEG non invecchiato	R5 5% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

Nel campione non invecchiato non sembra essere avvenuto attecchimento prima dei 90 giorni. Tuttavia le osservazioni a tempi inferiori mettono in evidenza come la pellicola pittorica venga

“disgregata”: passiamo da una superficie omogenea e liscia, a una superficie molto irregolare e porosa. Nel campione invecchiato invece si osservano abbondanti ed estese ife già dopo 30 giorni di tempo dall’inoculazione e la colonia aumenta di dimensioni nel tempo diventando macroscopicamente visibile ad occhio nudo dopo i 2 mesi.

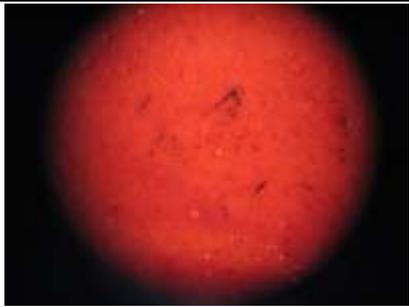
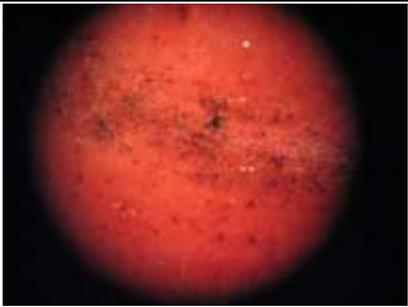
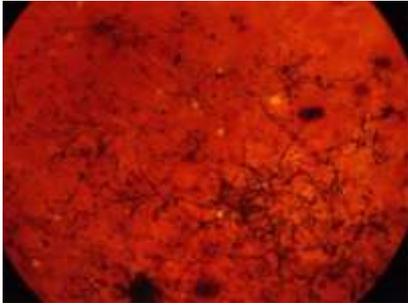
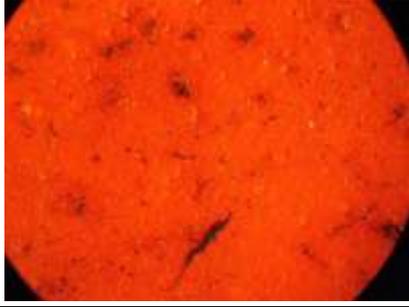
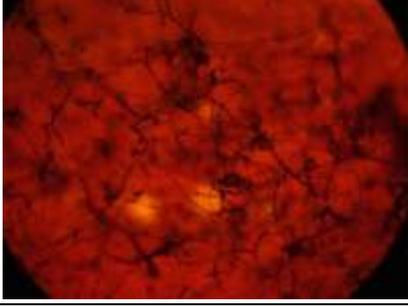
17.3.3. *Specie inocolata: Penicillium spp.*

	R5 5% PEG non invecchiato	R5 5% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

Nel campione non invecchiato sono visibili sottilissime ife dopo 1 mese di tempo dall’inoculazione delle spore; si osservi inoltre come la superficie da liscia diventi irregolare e rugosa. Il campione

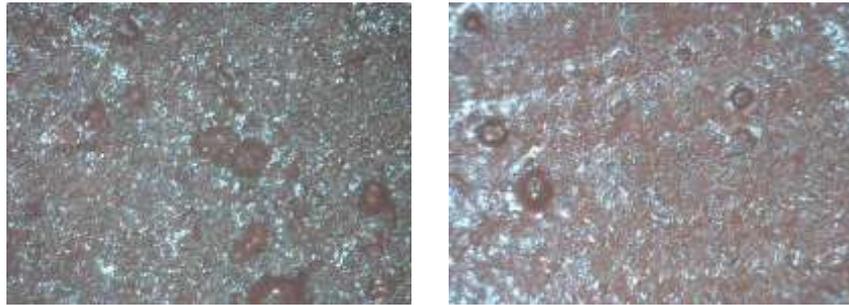
invecchiato risulta pesantemente attaccato già dopo i 45 giorni di tempo dall'esecuzione dell'inoculo e la colonia diventa visibile ad occhio nudo dopo due mesi.

17.3.4. Specie inocolata: *Alternaria spp.*

	R5 5% PEG non invecchiato	R5 5% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

In entrambe i campioni si assiste ad un rapido sviluppo della colonia fungina tuttavia il campione termo-ossidato risulta maggiormente compromesso: se nel campione non invecchiato la colonia diventa visibile ad occhio nudo a distanza di 3 mesi di tempo dall'inoculazione delle spore fungine di *Alternaria spp.*, nel campione invecchiato lo stesso fenomeno si ha dopo 1 mese di tempo.

17.4. CAMPIONE R10 NO PEG

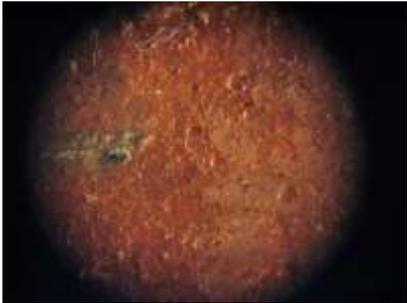
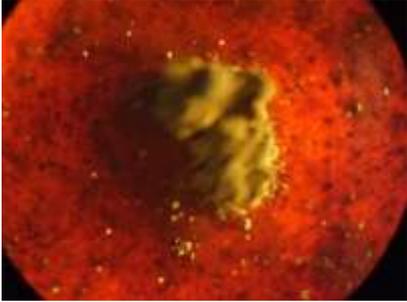


17.4.1. *Specie inoculata: Cladosporium spp.*

	R10 NO PEG non invecchiato	R10 NO PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

La specie *Cladosporium spp.* non sembra aver attecchito nel campione non invecchiato. La stesura pittorica R10 NO PEG invecchiata invece mostra maggiore suscettibilità al biodeteriogeno in quanto si osserva una superficie compromessa dopo 45 giorni e dopo 3 mesi di tempo si nota una forte variazione morfologica superficiale oltre che alla comparsa di ife a livello superficiale.

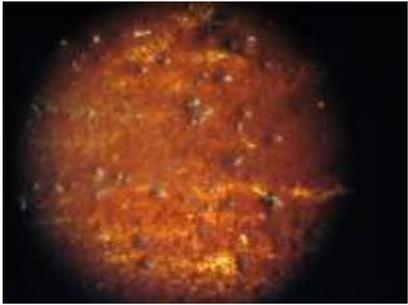
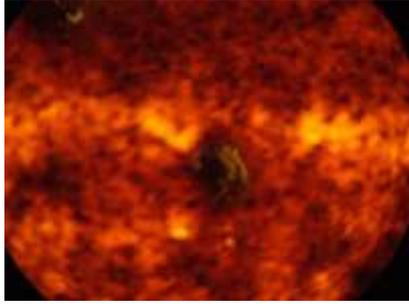
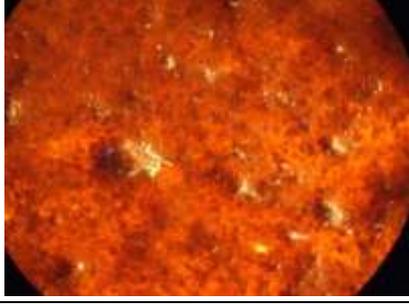
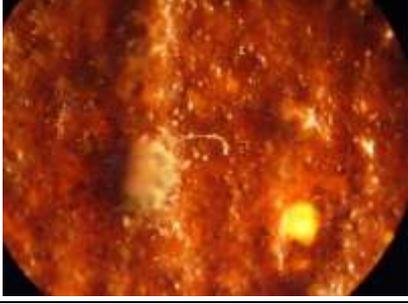
17.4.2. Specie inoculata: *Aspergillus spp.*

	R10 NO PEG non invecchiato	R10 NO PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

Nel campione invecchiato le spore iniziano a gemmare nei primi 30 giorni tuttavia le prime ife appaiono solo dopo 3 mesi di tempo dall'inoculazione. Nel campione non sottoposto a

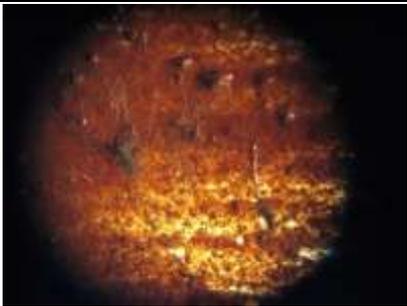
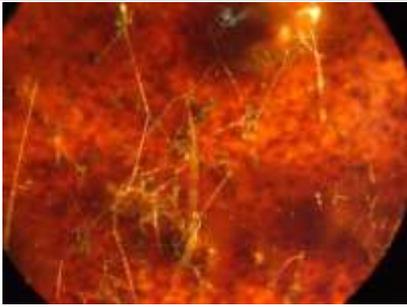
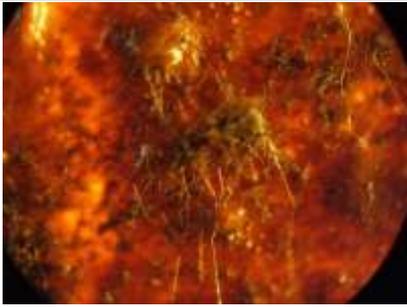
trattamento termo-ossidativo, anche dopo 3 mesi di tempo dall'inoculo non sono visibili ife a livello superficiale, tuttavia, a partire dai 60 giorni si osserva forte disgregazione della superficie e la formazione di buchi.

17.4.3. Specie inoculata: *Penicillium spp.*

	R10 NO PEG non invecchiato	R10 NO PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

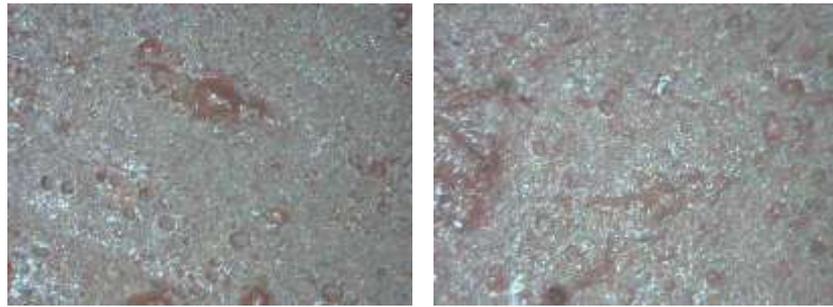
Nel campione non invecchiato si registra la presenza di ife già nei primi giorni ma queste non sembrano aumentare nel tempo; si verifica tuttavia una progressiva disgregazione dello strato pittorico. Il campione invecchiato si comporta esattamente come quello non termo-ossidato.

17.4.4. *Specie inoculata: Alternaria spp.*

	R10 NO PEG non invecchiato	R10 PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

La specie fungina *Alternaria spp.* ha attaccato massicciamente entrambe i campioni. Si ha formazione di una colonia estesa e visibile anche ad occhio nudo, di colore bianco-grigio. Nonostante la fenomenologia di degrado sia paragonabile nelle due stesure pittoriche, si denota una maggiore biorecettività del campione invecchiato rispetto a quello non.

17.5. CAMPIONE R10 2% PEG

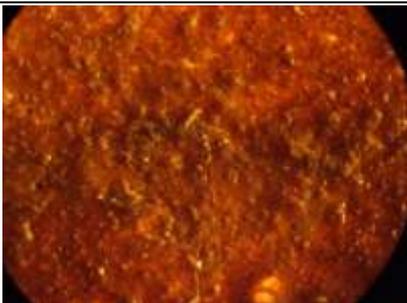


17.5.1. *Specie inoculata: Cladosporium spp.*

	R10 2% PEG non invecchiato	R10 2% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

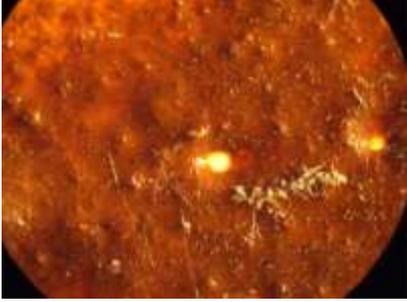
Nel campione non invecchiato le prime ife sono visibili dopo 1 mese tuttavia solo dopo 60 giorni abbiamo la formazione di una colonia estesa. Si osservi inoltre come la superficie appaia disgregata dopo 60 giorni di tempo dall'inoculazione delle spore fungine. Nel campione invecchiato, fino a 60 giorni, il biodeteriogeno non sembra aver attecchito tuttavia a 3 mesi di tempo dalla sua inoculazione si osserva una fitta rete di ife, e la colonia è visibile anche ad occhio nudo.

17.5.2. *Specie inocolata: Aspergillus spp..*

	R10 2% PEG non invecchiato	R10 2% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

Mentre nel campione non invecchiato si assiste alla disgregazione progressiva della pellicola pittorica, in quello invecchiato si ha gemmazione delle spore nei primi 15 giorni, comparsa delle ife dopo 1 mese e, dopo 90 giorni, si osserva ad occhio nudo una estesa colonia bianca sulla pellicola pittorica.

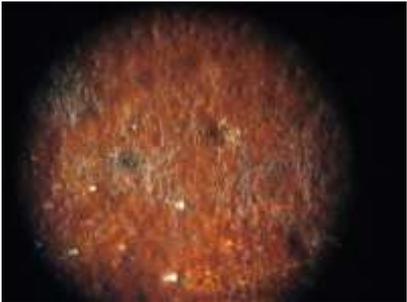
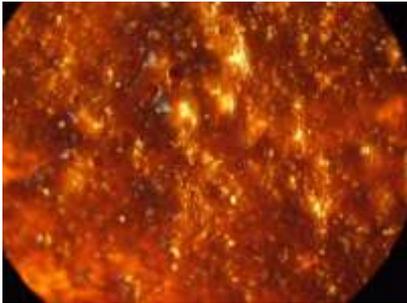
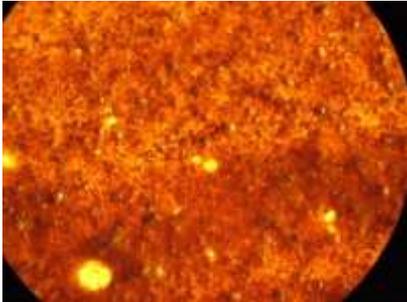
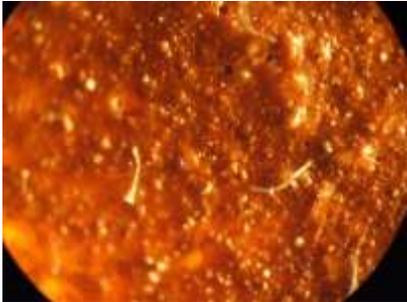
17.5.3. *Specie inoculata: Penicillium spp.*

	R10 2% PEG non invecchiato	R10 2% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

La biorecettività dei due campioni è paragonabile nei primi 60 giorni: per entrambe, infatti, si osserva gemmazione delle spore e comparsa di una fitta rete di ife già dopo 30 giorni dall'inoculo.

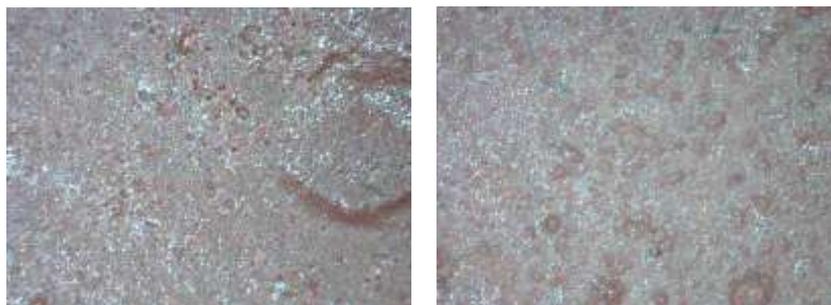
Tuttavia, mentre per il campione non invecchiato il processo sembra rallentare, è fortemente accelerato nel campione invecchiato tanto che la colonia, con aspetto bianco, è facilmente individuabile ad occhio nudo a 90 giorni dall'inoculo.

17.5.4. *Specie inocolata: Alternaria spp.*

	R10 2% PEG non invecchiato	R10 2% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

Mentre nel campione non invecchiato si osserva una progressiva disgregazione della pellicola pittorica e le prime ife compaiono dopo 90 giorni, nel campione invecchiato si osserva una estesa colonia già dopo un mese di tempo dall'inoculazione delle spore fungine. Si osservi che la colonia aumenta di dimensioni nel tempo e diventa macroscopicamente visibile già dopo 45 giorni.

17.6. CAMPIONE R10 5% PEG

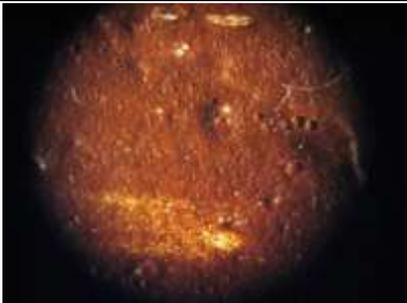
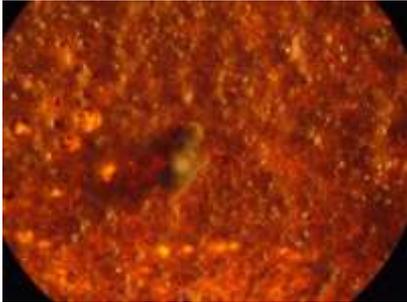
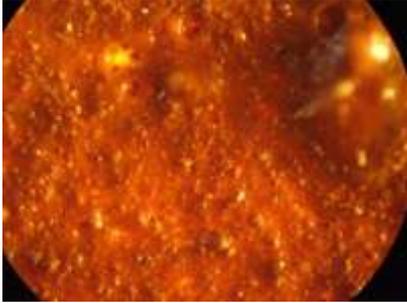


17.6.1. *Specie inoculata: Cladosporium spp.*

	R10 5% PEG non invecchiato	R10 5% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

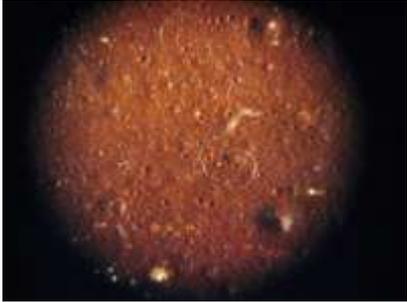
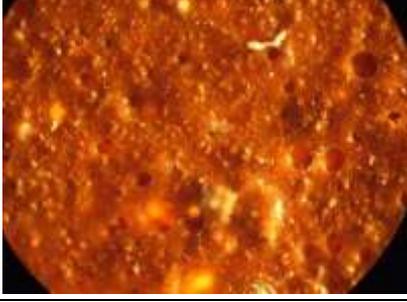
Nel campione non invecchiato si osserva solo progressiva disgregazione del film pittorico mentre in quello invecchiato, oltre tale fenomeno, si registra la presenza di ife a partire dai 45 giorni di tempo dall'esecuzione dell'inoculo. Si noti, tuttavia, che mentre nel campione non invecchiato la biodegradazione aumenta nel tempo, in quello invecchiato dopo un primo forte attacco, sembra rallentare.

17.6.2. Specie inoculata: Aspergillus spp.

	R10 5% PEG non invecchiato	R10 5% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

Mentre nel campione non invecchiato si osserva solo disgregazione della pellicola pittorica, in quello invecchiato la gemmazione delle spore avviene entro i primi 15 giorni e dopo un mese di tempo dall'inoculo sono già visibili le ife. La colonizzazione del materiale aumenta nel tempo e dopo 2 mesi una estesa colonia bianca è visibile ad occhio nudo.

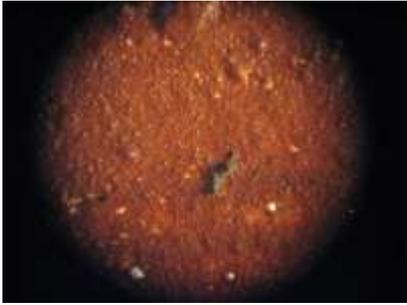
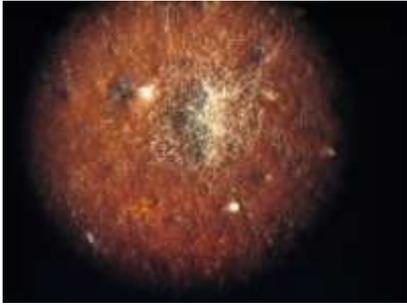
17.6.3. *Specie inocolata: Penicillium spp.*

	R10 5% PEG non invecchiato	R10 5% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

Nel campione non invecchiato si osserva solo disgregazione della pellicola pittorica mentre in quello invecchiato si registra la comparsa di ife dopo 15 giorni dall'inoculazione delle spore

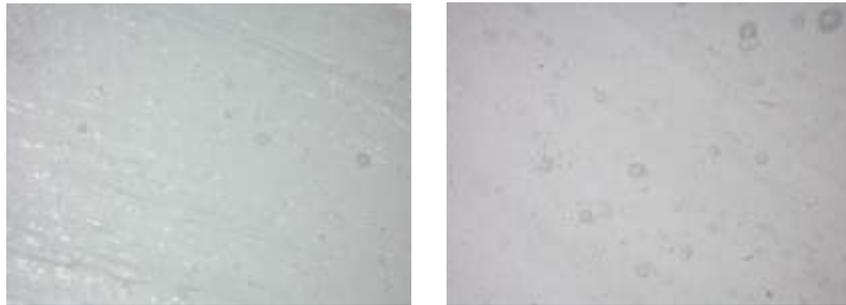
fungine. La colonia aumenta di dimensioni progressivamente ed è individuabile ad occhio nudo dopo un mese e mezzo.

17.6.4. *Specie inoculata: Alternaria spp..*

	R10 5% PEG non invecchiato	R10 5% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

Nel campione non invecchiato le prime ife sono visibili dopo 45 giorni di tempo dall'inoculo, tuttavia da questo momento il processo di biodegradazione sembra arrestarsi. Il campione sottoposto a trattamento termo-ossidativo, invece, mostra forte attacco da parte del biodeteriogeno già dopo i primi 15 giorni di inoculazione: dopo un mese di tempo la colonia è facilmente visibile ad occhio nudo.

17.7. CAMPIONE N1 NO PEG

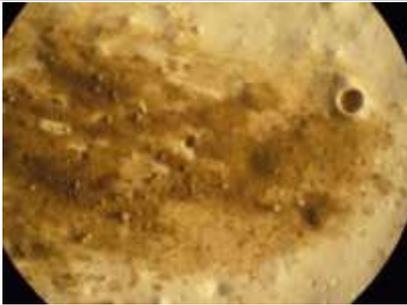
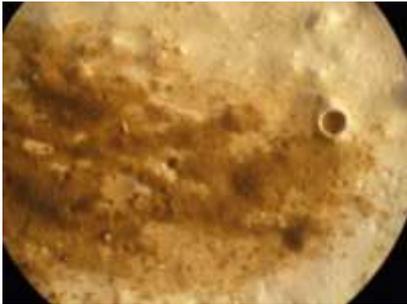


17.7.1. *Specie inoculata: Cladosporium spp.*

	N1 NO PEG non invecchiato	N1 NO PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

Il campione non invecchiato viene attaccato dal *Cladosporium spp.* già nei primi 30 giorni e per osservazioni successive si nota un aumento progressivo delle dimensioni dell'apparato ifale della colonia. La specie non sembra invece aver attecchito nel campione invecchiato nel quale, dopo 3 mesi, non è visibile ancora la gemmazione delle spore. Tale fenomeno può essere spiegato tenendo conto del fatto che il trattamento termico, a cui è stato sottoposto il campione, può aver attivato il biossido di titanio permettendogli quindi di fungere da biocida.

17.7.2. *Specie inoculata: Aspergillus spp.*

	N1 NO PEG non invecchiato	N1 NO PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

Il biodeteriogeno non sembra aver attecchito in nessuno dei due campioni.

17.7.3. *Specie inoculata: Penicillium spp.*

	N1 NO PEG non invecchiato	N1 NO PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

Il biodeteriogeno non sembra aver attecchito in nessuno dei due campioni.

17.7.4. *Specie inoculata: Alternaria spp.*

	N1 NO PEG non invecchiato	N1 NO PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

Si osserva gemmazione delle spore in entrambe i campioni dopo 15 giorni di tempo dall'inoculo e a un mese di tempo dall'esecuzione dello stesso sono visibili le ife. L'apparato ifale incrementa di dimensione nel tempo tuttavia si nota una biorecettiva leggermente inferiore nel campione invecchiato: questo fenomeno si può attribuire, probabilmente, all'attivazione del bianco di titanio che diventano una specie radicalica, svolge funzione biocida.

17.8. CAMPIONE N1 2,5% PEG

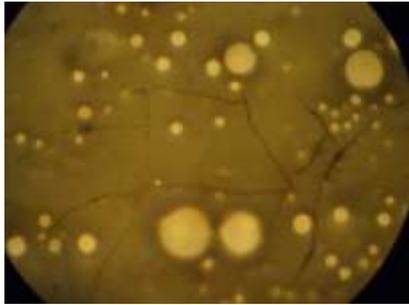
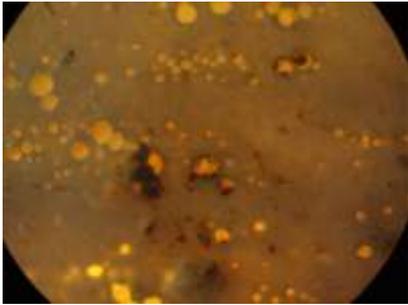
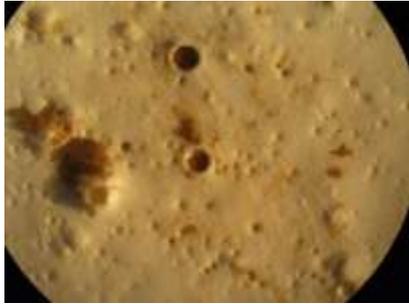
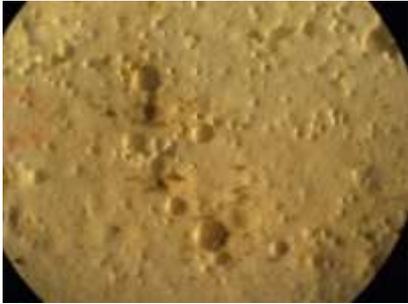
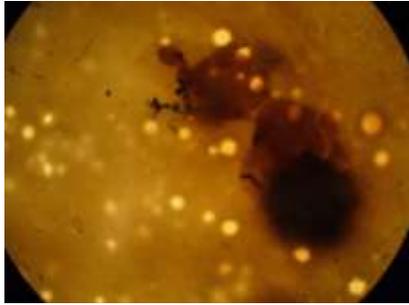
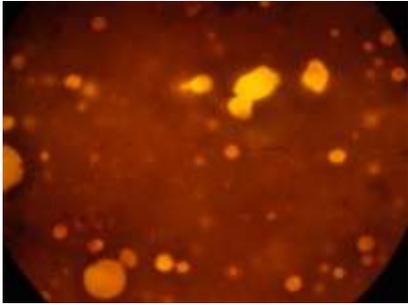


17.8.1. *Specie inoculata: Cladosporium spp.*

	N1 2,5% PEG non invecchiato	N1 2,5% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

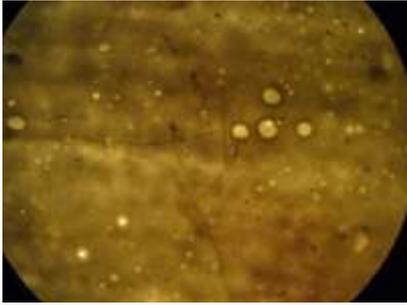
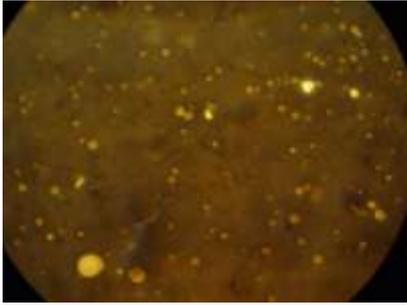
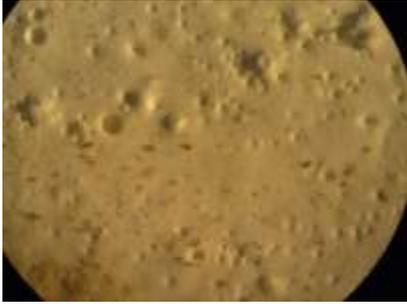
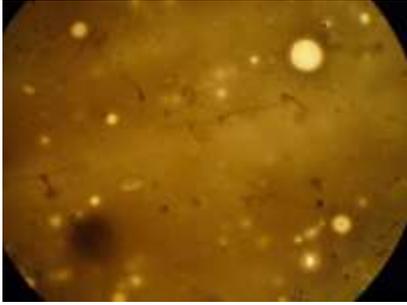
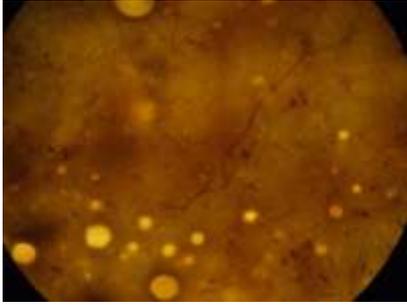
In entrambi i campioni si osserva gemmazione delle spore fungine entro i primi 15 giorni e a un mese di distanza dall'inoculazione sono visibili estese ife. Le colonie aumentano di dimensioni nel tempo e diventano visibili ad occhio nudo dopo 45 giorni in tutti e due i campioni.

17.8.2. *Specie inocolata: Aspergillus spp.*

	N1 2,5% PEG non invecchiato	N1 2,5% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

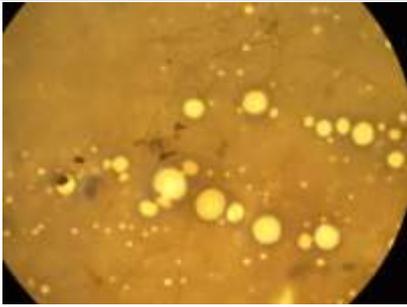
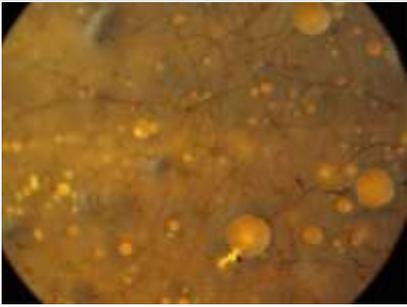
L'attecchimento del biodetriogeno avviene entro i 45 giorni nel campione non invecchiato mentre in quello termo-ossidato le prime ife si riscontrano all'interno dello strato pittorico solo dopo 3 mesi di tempo dall'inoculazione delle spore fungine.

17.8.3. *Specie inoculata: Penicillium spp.*

	N1 2,5% PEG non invecchiato	N1 2,5% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

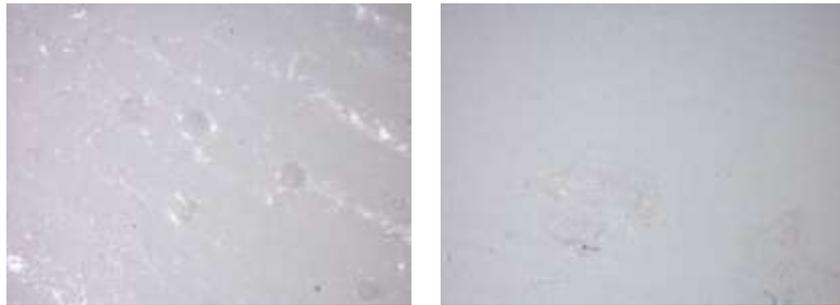
Si denota un attacco più forte nel campione invecchiato che in quello non invecchiato: il fenomeno potrebbe essere spiegato tenendo conto del fatto che, in seguito a trattamento termo-ossidativo, vi è migrazione del plastificante a livello superficiale ed, avendo questo peso molecolare più basso del polimero, risulta più facilmente biodegradabile: la presenza del polietilenglicole a livello superficiale dunque sarebbe in grado di rendere trascurabile l'effetto biocida del pigmento. Per entrambi i campioni si registra comunque la comparsa di ife superficiali a distanza di 15 giorni di tempo dall'inoculo.

17.8.4. *Specie inoculata: Alternaria spp.*

	N1 2,5% PEG non invecchiato	N1 2,5% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

La biodegradazione della pellicola pittorica è più forte nel campione invecchiato rispetto che in quello non invecchiato: anche in questo caso il fenomeno potrebbe essere spiegato tenendo conto del fatto che in seguito a trattamento termo-ossidativo vi è migrazione del plastificante a livello superficiale. Si noti infine che, mentre nel campione non invecchiato non diventa mai visibile ad occhio nudo la colonia fungina, nel campione sottoposto a trattamento termo-ossidativo è già evidente a distanza di un mese dall'esecuzione dell'inoculo.

17.9. CAMPIONE N1 5% PEG

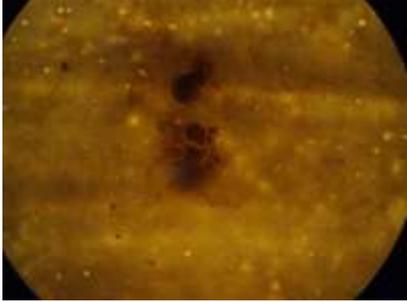
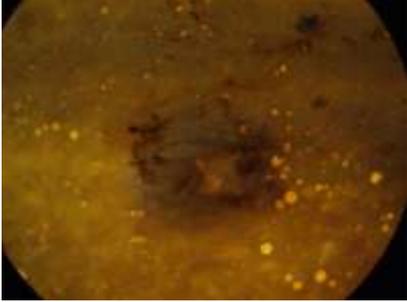
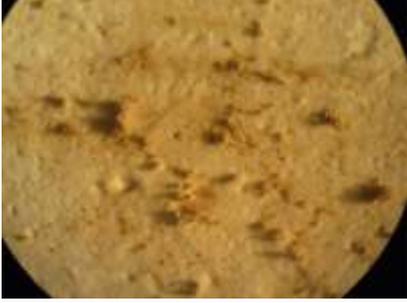
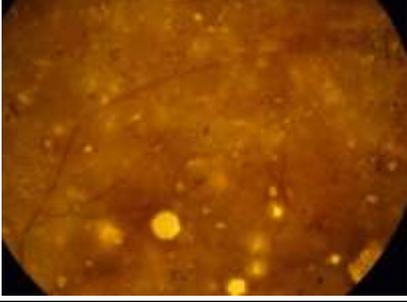


17.9.1. *Specie inoculata: Cladosporium spp.*

	N1 5% PEG non invecchiato	N1 5% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

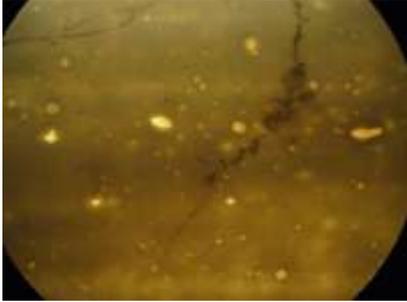
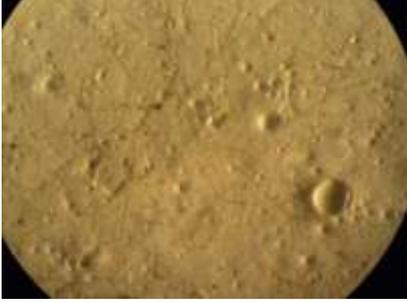
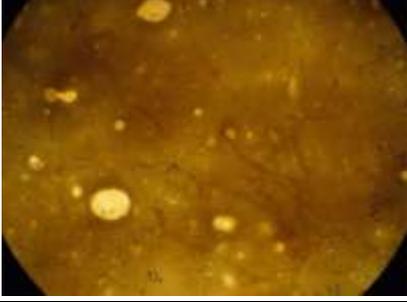
La gemmazione delle spore fungine si ha nei primissimi giorni in entrambe i campioni: a un mese di distanza dall'inoculazione le colonie sono già individuabili ad occhio nudo. In tutte e due le pellicole pittoriche l'apparato ifale aumenta di dimensioni nel tempo, tuttavia si osserva una maggiore biorecettività nel campione non invecchiato: il fenomeno può essere spiegato tenendo conto della possibilità che il bianco di titanio, in seguito a trattamento foto-ossidativo, venga attivato a specie radicalica antibiotica.

17.9.2. *Specie inocolata: Aspergillus spp.*

	N1 5% PEG non invecchiato	N1 5% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

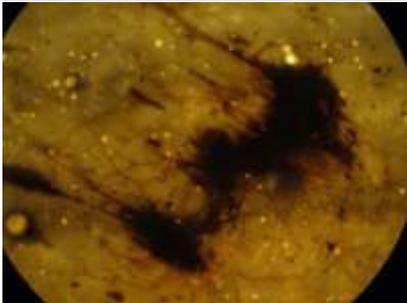
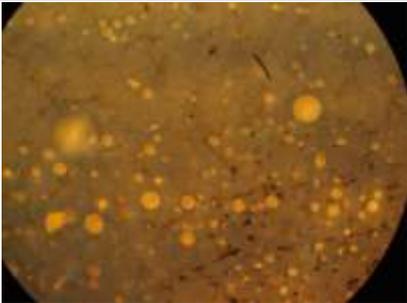
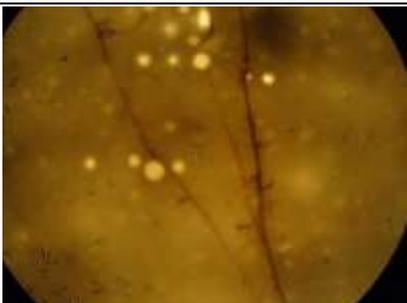
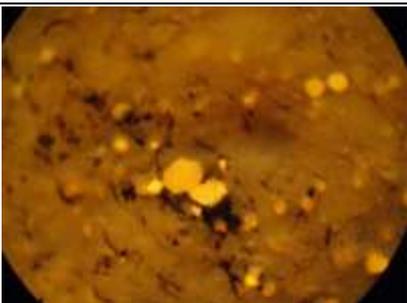
Nel campione non invecchiato non sembra essere avvenuto attecchimento del biodeteriogeno mentre in quello invecchiato si assiste alla gemmazione delle spore fungine dopo 2 mesi di tempo dall'inoculo: estese ife appaiono solo dopo 3 mesi e sembrano svilupparsi non solo a livello superficiale, ma anche all'interno della pellicola pittorica.

17.9.3. *Specie inoculata: Penicillium spp.*

	N1 5% PEG non invecchiato	N1 5% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

L'attecchimento avviene in entrambe i campioni a distanza di 45 giorni di tempo dall'inoculazione della specie biodeteriogeno, tuttavia si rileva una maggiore biorecettività del campione invecchiato.

17.9.4. *Specie inoculata: Alternaria spp.*

	N1 5% PEG non invecchiato	N1 5% PEG invecchiato
30 giorni		
45 giorni		
60 giorni		
90 giorni		

Si assiste alla gemmazione delle spore e alla comparsa delle ife, in entrambe i campioni, già dopo 15 giorni di tempo dall'inoculo. La biodegradazione, tuttavia, appare rallentare nel campione invecchiato mentre in quello non invecchiato procede nel tempo.

CONCLUSIONI

Come si evince dalle immagini e dalla discussione dei dati sopra riportati, ogni specie fungina attua strategie di attacco e crescita differenti. Volendo valutare come si comportano nel tempo le singole specie nei confronti delle stesure pittoriche possiamo concludere che:

∞ La specie fungina *Cladosporium spp.* risulta un forte biodeteriogeno in quanto ha attecchito in tutti i campioni (non si è osservato suo attecchimento solo nei campioni R5 NO PEG non invecchiato, R10 NO PEG non invecchiato, R10 5% PEG non invecchiato, N1 NO PEG invecchiato). L'attecchimento della specie dipende, a parità di legante, dal tipo di pigmento, dalla percentuale di adulterante e dallo stato chimico-fisico in cui si trova la matrice polimerica.

1. Nei film caratterizzati dalla presenza del pigmento R5 si determina una maggiore suscettibilità al biodeteriogeno delle pellicole pittoriche sottoposte a trattamento termo-ossidativo. In ogni caso, maggiore è la percentuale di PEG addizionata, minore è il tempo richiesto perché si abbia sviluppo dell'apparato ifale. Si è determinato un tempo minimo per osservare la crescita del biodeteriogeno di 15 giorni.
2. I film caratterizzati dalla presenza del pigmento terra rossa risultano leggermente meno suscettibili al biodeteriogeno e sono richiesti tempi maggiori (30 giorni minimo) per osservare lo sviluppo del microrganismo a livello superficiale. Maggiore è la percentuale di adulterante, minore è il tempo richiesto per osservare biodegradazione delle pellicole pittoriche e, comunque, i campioni termo-ossidati risultano maggiormente biorecettivi.
3. Nei film caratterizzati dal pigmento N1 e contenenti le diverse percentuali di adulterante si verifica attecchimento entro i 15 giorni dall'inoculazione delle spore fungine. Mentre il campione N1 NO PEG invecchiato non subisce alcuna biodegradazione, per il campione non invecchiato si determina un rapido e forte sviluppo della specie entro i 30 giorni dall'inoculazione delle spore: tale fenomeno può essere spiegato tenendo conto del fatto che il pigmento bianco di titanio potrebbe essere attivato a specie radicalica atibiotica in seguito ad assorbimento del calore fornito durante l'invecchiamento artificiale. Anche se non possiamo affermare che incrementali quantità di adulterante determinino una maggiore biorecettività, possiamo osservare che la presenza del PEG sicuramente favorisce l'attacco da parte dei microrganismi.

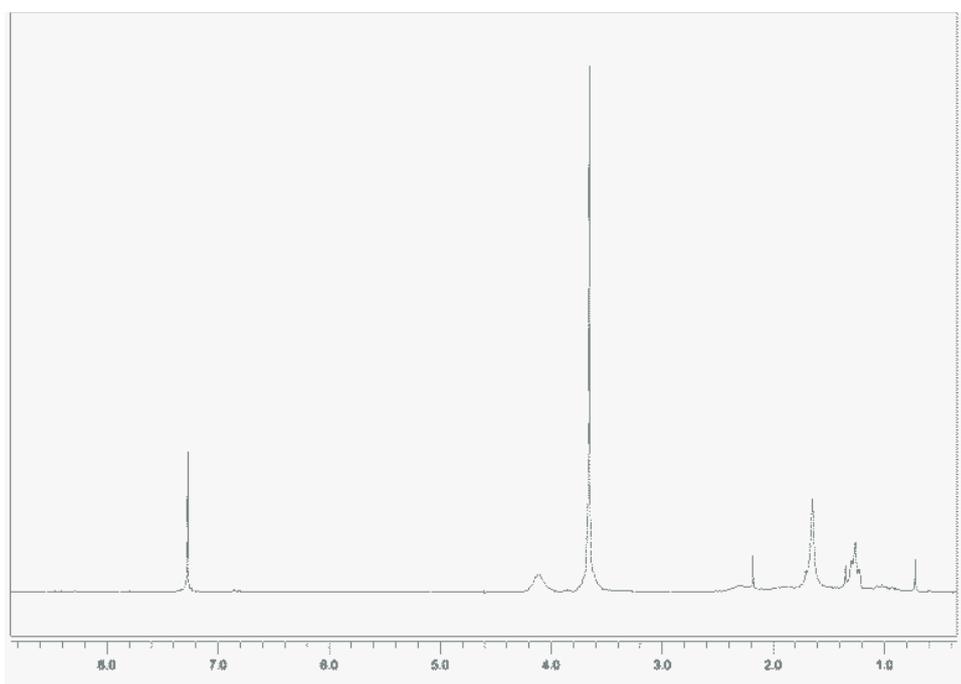
- ∞ La specie fungina *Aspergillus spp.* è risultata un biodeteriogeno meno aggressivo del *Cladosporium spp.* infatti possiamo osservare che solo le pellicole pittoriche, caratterizzate dalla presenza dei pigmenti R5 e R10, e sottoposte ad invecchiamento termo-ossidativo risultano biorecettive. Le pellicole ottenute con il pigmento N1 vengono biodegrate solo nel momento in cui è addizionato il PEG: si ha rapido e forte sviluppo di ife a livello superficiale (entro i primi 15 giorni di tempo dall'esecuzione dell'inoculo).
- ∞ La specie fungina *Penicillium spp.* è risultata un forte biodeteriogeno per le pellicole pittoriche ottenute con legate acrilico. Considerando i singoli pigmenti possiamo osservare che:
1. per le pellicole pittoriche ottenute con il pigmento lacca rossa si determina una suscettibilità maggiore dei provini invecchiati artificialmente piuttosto che quelli non termo-ossidati e che, comunque, maggiore è la quantità di polietilenglicole, minori sono i tempi richiesti prima di osservare biodegradazione delle stesure pittoriche;
 2. tutti campioni contenenti il pigmento R10 vengono attaccati e negli stessi tempi a parità di percentuale di adulterante, tuttavia si denota una forza dell'attacco maggiore nei film invecchiati artificialmente;
 3. i film caratterizzati dalla presenza del pigmento bianco di titanio non risultano biodegradati dalla specie fungina *Penicillium* a meno che non sia presente l'adulterante.
- ∞ La specie *Alternaria spp.* si è dimostrata un fortissimo biodeteriogeno per le pellicole pittoriche tanto che tutti i campioni sono stati colonizzati e risultano, in seguito ad attacco, fortemente compromessi. In linea generale possiamo affermare che i campioni invecchiati sono più facilmente aggredibili e maggiore è la percentuale di adulterante presente nel film polimerico, maggiore è la biorecettività.

CAPITOLO 18

ANALISI NMR DI FILM PITTORICI BIODEGRADATI

Gli spettri ^1H NMR in CDCl_3 a 298 K sono stati registrati per campioni di Acril 33 puro e per lo stesso miscelato a due pigmenti inorganici, la Terra Rossa e il bianco di titanio, in seguito all'inoculazione delle quattro diverse specie di spore fungine.

Un esempio di spettro ^1H NMR è riportato in *immagine 18.1.*



In tutti gli spettri ^1H NMR dei campioni biodegradati si osserva la presenza di un singoletto relativamente *sharp* a 3.65 ppm e di un altro singoletto leggermente allargato a 1.65 ppm. Gli altri segnali, molto meno intensi, sono gli stessi già osservati per il prodotto commerciale non invecchiato (**vedi capitolo.....**).

La formazione di prodotti dovuti a biodegradazione del polimero, quali il metanolo, è stata esclusa in quanto gli spettri sono stati registrati prima e dopo il mantenimento dei campioni sotto vuoto per lungo tempo. I nuovi segnali potrebbero quindi indicare una parziale depolimerizzazione di alcune catene costituenti il film polimerico, in particolare quelle costituite da monomeri contenenti il gruppo O-CH_3 . L'assenza di segnali vinilici esclude però la presenza di monomeri in concentrazioni significative.

CONCLUSIONI

L'analisi in spettroscopia FTIR hanno innanzitutto permesso di individuare quale fosse la percentuale massima di adulterante incorporato nelle singole formulazioni pittoriche. Si è visto che tale quantità dipende strettamente dalla carica pigmentante e, nello specifico, si sono potute fare le seguenti considerazioni.

- ∞ Aggiunte di polietilenglicole inferiori al 3% consentono all'adulterante di svolgere il ruolo di plastificante quando il pigmento è la lacca rossa (R5); aggiunte superiori non sembrano essere incorporate nella massa polimerica durante la fase di essiccazione.
- ∞ Aggiunte di PEG inferiori al 2% consentono all'adulterante di svolgere il ruolo di plastificante quando la carica pigmentante è il pigmento terra rossa (R10); aggiunte superiori non sembrano essere incorporate nella massa polimerica indurita.
- ∞ Aggiunte di PEG inferiori al 3,5% vengono completamente incorporate nel film polimerico quando essicca; tuttavia si è determinata una prima stabilizzazione della percentuale di adulterante incorporato a partire da aggiunte dell'1,5%. Comunque aggiunte dell'adulterante superiori al 3,5% non sembrano venir incorporate nella massa polimerica indurita.

L'analisi spettrofotometrica ha permesso di individuare se l'aggiunta del plastificante alle formulazioni pittoriche ottenute con i tre pigmenti e utilizzando come legante pittorico l'Acril 33, comportasse una variazione cromatica degli stessi. Si è rilevato che:

- ∞ Non è individuabile una percettibile variazione cromatica in seguito all'aggiunta del plastificante per i campioni in cui la carica pigmentante è rappresentata dal pigmento R5, tuttavia si è potuto osservare che solo quando l'adulterante viene effettivamente incorporato nei coatings si ha variazione della saturazione, $\Delta C^* \approx 10$, del film pittorico. L'aggiunta in eccesso di polietilenglicole, porta alla stabilizzazione dei parametri colorimetrici a valori leggermente inferiori a quelli misurati per il campione in cui non è presente l'adulterante.

- ∞ Se la carica pigmentante è il pigmento R10, l'aggiunta dell'adulterante in percentuali comprese tra lo 0,5 e il 5% non modifica i parametri colorimetrici del film pittorico.
- ∞ Se il pigmento è il bianco di titanio, invece, l'aggiunta dell'adulterante fa variare significativamente la tinta delle pellicole pittoriche: si passa da un bianco brillante e freddo ad un bianco progressivamente più caldo e meno brillante.

L'analisi morfologica superficiale eseguita nelle pellicole pittoriche caratterizzate da diverse percentuali di adulterante ha mostrato, in tutti i film pittorici, che c'è una corrispondenza tra massima percentuale di adulterante incorporato e formazione di buchi e irregolarità a livello superficiale. Possiamo osservare che l'eccesso di plastificante, infatti, comporti in tutte le stesure pittoriche, la formazione di cretture e buchi a livello superficiale e quindi risulta addirittura dannoso.

Va considerato che durante l'ottenimento delle formulazioni pittoriche si era osservato un netto cambiamento di viscosità degli impasti fluidi a partire da aggiunte di plastificante qui identificate come valore massimo incorporato dalla pellicola pittorica essiccata. Tale fenomeno si è verificato per tutte e tre le formulazioni ed è fondamentale notare che la variazione di tale caratteristica fisica dell'impasto colorato fluido, si traduca in specifiche fenomenologie sia di carattere chimico, sia di carattere fisico, nelle pellicole pittoriche indurite. Si rileva dunque una stretta correlazione tra quantità di plastificante aggiunto e caratteristiche del film colorato.

In seguito ad invecchiamento artificiale delle pellicole pittoriche esenti dall'adulterante si è potuto constatare che:

- ∞ Viraggi cromatici sensibili e percepibili ad occhio nudo sono stati rilevati solo nelle stesure pittoriche in cui si è utilizzata come carica pigmentante il bianco di titanio: tale variazione non è imputabile allo specifico pigmento ma è attribuibile esclusivamente al legante polimerico (tale conclusione è stata rilevata in seguito allo studio delle singole componenti che costituiscono il sistema complesso film pittorico). Si potrebbe quindi ipotizzare che nei film pittorici ottenuti con i pigmenti lacca rossa e terra rossa la variazione cromatica indotta dal degrado del legante polimerico non sia percettibile a causa della cromia degli stessi.
- ∞ L'analisi in spettroscopia FTIR ha permesso di verificare l'avvenuto degrado della matrice polimerica attraverso la determinazione dell'indice di carbonile. Non è stato possibile tuttavia determinare quali fossero i prodotti di degrado in quanto non si è mai verificato

un cambiamento nella morfologia degli spettri. Si è cercato tuttavia di determinare quale potesse essere il meccanismo con il quale avvenisse il degrado. Tra i potenziali meccanismi in grado di comportare una variazione dell'intensità relativa della banda corrispondente agli stiramenti C=O, è stata considerata anche la possibile idrolisi dei gruppi esterei. Simulazioni computazionali basate sulla teoria DFT (Density Functional Theory) sulle molecole acido acrilico, metilacrilato, etilacrilato, acido metacrilico e metilmetacrilato hanno escluso tale possibilità.

- ∞ L'analisi morfologica superficiale ha permesso di rilevare che nelle pellicole pittoriche in seguito a trattamento termico condotto a 120°C in ambiente ossidante, già a partire dalle 72 ore di trattamento, si rileva la formazione a livello superficiale di zone di decolorazione, di macchie scure ed un aumento della porosità.
- ∞ L'analisi NMR ha indicato come il possibile meccanismo di degrado del legante acrilico, in seguito a trattamento termico, sia la reticolazione del materiale. Ha inoltre permesso di rilevare che entro le prime 24 ore di trattamento termico la reticolazione è forte ed entro le 96 la matrice polimerica risulta fortemente degradata.

L'analisi micro-FTIR ha permesso di studiare il diverso comportamento rispetto ai processi di termo-ossidazione di due stesure pittoriche contenenti diverse percentuali di polietilenglicole. Si è quindi determinato che:

- ∞ Se il PEG è aggiunto in quantità inferiore all'eccesso questo, in seguito a trattamento termico, si allontana dalla pellicola pittorica;
- ∞ Se il PEG è aggiunto in eccesso, in seguito a trattamento termico del campione, si ha migrazione della specie chimica a livello superficiale. la sua distribuzione comunque non è uniforme ma va a costituire *pockets*.

In seguito ad invecchiamento termo-ossidativo delle pellicole pittoriche caratterizzate da diverse percentuali di polietilenglicole, condotto per un tempo massimo di 96 ore a 120°C in ambiente ossidante, si è osservato che, sebbene avvenga degrado del legante polimerico, non si individua per nessuno dei campioni invecchiati artificialmente, una variazione dei parametri colorimetrici. Le diverse percentuali di adulterante addizionate non sembrano dunque indurre variazioni

colorimetriche particolari. L'unico fenomeno a loro attribuibile è la formazione di macchie lucide e/o marroni, a volte anche di grandi dimensioni, a livello superficiale.

L'analisi micro-FTIR è stata effettuata sulle macchie di diversa colorazione comparse nelle superfici pittoriche ed ha permesso di constatare che:

- ∞ Le macchie di colorazione marrone sarebbero attribuibili a grumi di legante;
- ∞ Le macchie lucide sarebbero dovute a *pockets* di adulterante a livello superficiale (si noti infatti che quest'ultime appaiono solo nei campioni in cui è stato addizionato un eccesso di plastificante).

Si è inoltre osservato che l'invecchiamento naturale, condotto esponendo le stesure pittoriche all'ambiente per un tempo massimo di 10 mesi, non ha prodotto alcuna variazione colorimetrica percettibile nei film pittorici.

L'analisi spettroscopica ha evidenziato come in tutti i campioni, in seguito a loro termodegradazione, non è rilevabile alcuna variazioni morfologica negli spettri ma solo una diminuzione dell'intensità relativa dei picchi caratteristici del polietilenglicole: questo è indice di una diminuzione della quantità di adulterante presente a livello superficiale. Si noti, infatti, che la migrazione del plastificante a livello superficiale determinata non è uniforme in tutta la campitura, ma avviene in modo puntuale.

Si è infine valutata l'effettiva biorecettività delle pellicole pittoriche contenenti diverse percentuali di polietilenglicole. Si è constatato che:

- ∞ la biorecettività delle pellicole pittoriche dipende fortemente dalla quantità di adulterante incorporato dalle stesse durante la fase di asciugatura;
- ∞ generalmente, maggiore è la quantità di adulterante, maggiore è la biorecettività del sistema;
- ∞ La biorecettività sembra dipendere fortemente dal pigmento;
- ∞ Tranne che per le stesure pittoriche ottenute con il pigmento bianco di titanio, per le quali l'invecchiamento termico sembra attivare il pigmento a specie radicalica antifungina, le stesure pittoriche invecchiate risultano più suscettibili ai biodeteriogeni rispetto alle stesse non termo-degradate.

Valutando le singole specie fungine inoculate si può concludere che:

- ∞ La specie fungina *Cladosporium spp.* risulta un forte biodeteriogeno in quanto ha attecchito in tutti i campioni (non si è osservato suo attecchimento solo nei campioni R5 NO PEG non invecchiato, R10 NO PEG non invecchiato, R10 5% PEG non invecchiato, N1 NO PEG invecchiato). L'attecchimento della specie dipende, a parità di legante, dal tipo di pigmento, dalla percentuale di adulterante e dallo stato chimico-fisico in cui si trova la matrice polimerica.

- ∞ La specie fungina *Aspergillus spp.* è risultata un biodeteriogeno meno aggressivo del *Cladosporium spp.* infatti possiamo osservare che solo le pellicole pittoriche, caratterizzate dalla presenza dei pigmenti R5 e R10 e sottoposte ad invecchiamento termo-ossidativo risultano biorecettive. Le pellicole ottenute con il pigmento N1 vengono biodegrate solo se alla formulazione pittorica è addizionato il PEG.

- ∞ La specie fungina *Penicillium spp.* è risultata un forte biodeteriogeno per tutte le pellicole pittoriche ottenute con legante acrilico.

- ∞ La specie *Alternaria spp.* si è dimostrata un fortissimo biodeteriogeno per le pellicole pittoriche tanto che tutti i campioni sono stati colonizzati e risultano, in seguito ad attacco, fortemente compromessi. In linea generale possiamo affermare che i campioni invecchiati sono più facilmente aggredibili e maggiore è la percentuale di adulterante presente nel film polimerico, maggiore è la biorecettività.

CASE STUDY

DETERMINAZIONE DEI BIODETRIOGENI NELLE PITTURE MURALI DI LEON TARASEWICZ ALLA TORRE CANTINA DI CORNO DI ROSAZZO

Il lavoro di ricerca è stato affiancato da un particolare case study: si sono identificati i biodeteriogeni che stanno comportando massiccio degrado ai dipinti murali realizzati da Leon Tarasewicz nella Torre Cantina di Corno di Rosazzo (Udine, 2004). L'analisi microbiologica è stata affiancata dall'analisi chimica al fine di caratterizzare particolari fenomenologie individuate nelle pellicole pittoriche in seguito a loro biodegradazione. Le pitture eseguite su intonaco dall'artista polacco sono state eseguite con legante sintetico e presentano due tipologie di degrado:

- ∞ forme di biodeterioramento in prossimità degli infissi metallici e limitatamente in zone dove, già prima dell'esecuzione delle pitture, erano apparse estese efflorescenze saline, sollevamenti e distacchi della pellicola pittorica;
- ∞ l'intonaco appare evidentemente decoeso e si riscontra la presenza di Sali, identificati come varie forme di idratazione di solfato di sodio.

In questa sede ci occuperemo solo del degrado biologico a cui stanno andando in contro tali pitture mentre estesi studi sono già stati eseguiti in modo da determinare quali fossero le cause di degrado di tipo chimo-fisico. La caratterizzazione del legante è stata eseguita attraverso spettrofotometria FTIR e ha permesso di determinare che la componente polimerica è costituita da un copolimero PVA/VeoVa (acetato di vinile ed esteri vinilici a lunga catena, chiamati resine VeoVa). Oltre alla determinazione del legante, gli studi precedenti si sono mossi in modo da valutare quali fossero i meccanismi determinanti i distacchi della pellicola pittorica organica di sintesi dal supporto intonacato (inorganico), valutando se le pellicole pittoriche comportassero una riduzione di permeabilità dell'ultimo (ZENDRI, MELCHIORRE, PERUSINI, 2007).

Per lo studio sul biodeterioramento sono stati messi a disposizione dei campioni di pittura le cui caratteristiche sono riportate qui di seguito:

- ∞ frammenti di pitture color rosso, prelevate dalle pitture murali di Tarasewicz, eseguite con legante vinilico in composizione percentuale di circa il 20-25% e contenenti molto carbonato di calcio come extender;

∞ frammenti di pitture rosse, oggi completamente anneriti, aventi le stesse caratteristiche delle pitture immediatamente sopra descritte, ma prelevate in aree in cui vi era stato un forte viraggio cromatico.

Tali campioni mostrano tutti estese e ben visibili forme di biodeterioramento e già da una prima osservazione ad occhio nudo, si può notare che i biodeteriogeni che interessano i campioni sono diversi da pittura a pittura .



Foto 3. Punto di prelievo dei campioni di pittura rossa oggi completamente annerita.



Foto 1. Campione di pittura rossa in cui è evidente l'estesa colonizzazione microbiologica.

Foto 5. Campione di pittura rossa oggi completamente annerita.



Per la caratterizzazione degli agenti biologici che stanno operando degrado si è proceduto con le tecniche colturali in quanto la semplicità morfologica della maggior parte dei biodeteriogeni non ne rende possibile l'identificazione attraverso la semplice osservazione microscopica. Per la caratterizzazione e la classificazione, infatti, il microrganismo deve venire isolato e fatto crescere in coltura pura, in modo da avere la presenza esclusiva della singola specie in esame. Si devono quindi attuare particolari tecniche di semina su terreni colturali solidi, operando in condizioni di sterilità, infatti, per una corretta indagine, è indispensabile evitare di introdurre microrganismi contaminanti in quanto è poi impossibile distinguerli da quelli effettivamente presenti nel campione. Si utilizzano perciò contenitori sterilizzati (piastre di Petri) che verranno aperte in ambienti altrettanto sterili. E' necessario impiegare adatti terreni colturali e particolari tecniche di semina, che consentano la replicazione, e la crescita in colonie distinte di microrganismi diversi, eventualmente presenti nel campione. A tale scopo è necessario seminare il materiale su di un terreno culturale solido cioè agarizzato, in modo da ottenere la separazione dei singoli elementi uno dall'altro, così che, moltiplicandosi durante l'incubazione in termostato, possano dare origine a singole colonie isolate. Poiché tutte le cellule di una singola colonia derivano da un unico

microrganismo, sono tutte identiche tra loro e rappresentano pertanto una coltura pura. Le caratteristiche di queste colonie (dimensione, forma, pigmentazione, consistenza) forniscono alcune iniziali e importanti indicazioni, utili all'identificazione dei microrganismi.

Al fine di determinare al meglio i biodeteriogeni nei nostri campioni si è proceduto con la preparazione di due terreni di coltura diversi:

- ∞ terreno Sabourad destrosio agar, contenente zuccheri semplici;
- ∞ terreno Tryptic solid agar, a base di amminoacidi e contenente tripsina come enzima.

La tecnica di semina da noi utilizzata è stata quella per strisciamento ma si è proceduto, inoltre, immergendo direttamente nel terreno di coltura un frammento per ogni campione di pittura. Si sono ottenute in questo modo quattro capsule Petri che già dopo quattro giorni mostravano un'estesa presenza di biodeteriogeni; queste, tuttavia, sono state mantenute in termostato per dieci giorni e i risultati sono visibili nelle foto che seguono. Si sottolinea che queste mostrano le capsule Petri riportando sempre nella parte destra gli inoculi eseguiti su terreno Sabouraud mentre nella parte sinistra quelli su terreno Tryptic: si noti come nelle due emipiastre i terreni colturali diversi determinano lo sviluppo del medesimo biodeteriogeno ma con morfologie della colonia molto diverse.

1. Pittura rossa, tecnica di semina: strisciata.



Foto 20. Foto della capsula petri a quattro giorni dall'inoculazione del biodeteriogene costituente la colonia di colore grigio-bruno nei campioni di



Foto 21. Foto della capsula petri a dieci giorni dall'inoculazione del biodeteriogene.

2. Pittura rossa, tecnica di semina: immersione del campione nel terreno agarizzato.



Foto 22. Foto della capsula petri a quattro giorni dall'immersione del campione di pittura rossa nel terreno di coltura.

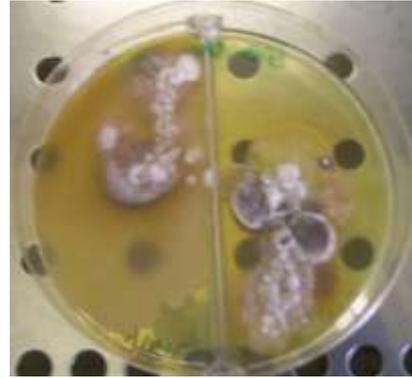


Foto 23. Foto della capsula petri a dieci giorni dall'immersione del campione di pittura rossa nel terreno di coltura.

3. Pittura rossa annerita, tecnica di semina: strisciata.



Foto 24. Foto della capsula petri a quattro giorni dall'inoculazione del biodeteriogene presente nel campione di pittura rossa annerita. Le colonie in cui si è eseguito il prelievo risultano bianche e di piccole dimensioni.



Foto 25. Foto della capsula petri a dieci giorni dall'inoculazione del biodeteriogene presente nel campione di pittura rossa annerita.

4. Pittura annerita; tecnica di semina: immersione del campione nel terreno agarizzato.



Foto 26. Foto della capsula petri a quattro giorni dall'immersione del campione di pittura rossa annerita nel terreno di coltura.

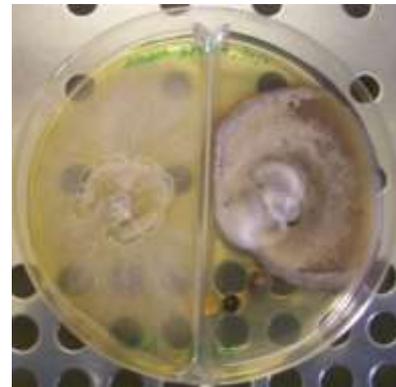


Foto 27. Foto della capsula petri a dieci giorni dall'immersione del campione di pittura rossa annerita nel terreno di coltura.

È stata quindi effettuata l'osservazione a fresco prelevando in modo puntuale da colonie pure. Si sono dunque potute determinare alcune delle specie o dei generi di biodeteriogeni presenti nelle pitture in esame. I risultati sono riportati di seguito.

1. Vetrino ottenuto da colonia fungina di colore bianco-bruno cresciuta in terreno Sabouraud.



Foto 28. Foto della capsula petri a dieci giorni dall'inoculazione del biodeteriogene presente nella stesura pittorica blu e punto di prelievo per vetrino.



Foto 29. Foto al MO del Fungo costituente la coonia in foto 28. 400X.

2. Vetrino ottenuto da colonia fungina di colore grigio cresciuta in terreno Sabouraud.



Foto 30. Foto della capsula petri a dieci giorni dall'inoculazione dalla macchia gialla presente nella stesura pittorica blu e punto di prelievo per vetrino.

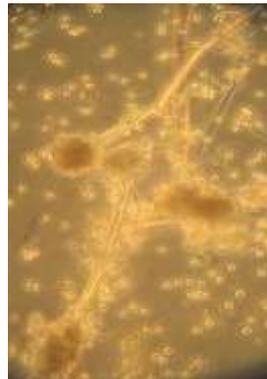


Foto 31. Foto al MO del Fungo costituente la colonia in foto 30. 400X.



Foto 32. Foto al MO del Fungo costituente la coonia in foto 30. 400X.

3. Vetrino ottenuto da colonia fungina di colore nero cresciuta in terreno Tryptic.



Foto 33. Foto della capsula petri a dieci giorni dall'inoculazione dalla macchia gialla presente nella stesura pittorica blu e punto di prelievo per vetrino.

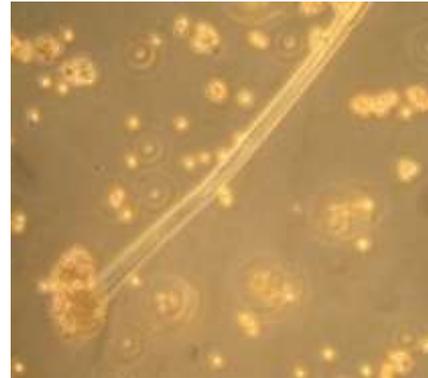


Foto 34. Foto al MO del Fungo costituente la coonia in foto 33. 400X.

4. Vetrino ottenuto da colonia bianca-grigia cresciuta in terreno Sabouraud.



Foto 35. Foto della capsula petri a dieci giorni dall'inoculazione eseguita dalla stesura pittorica rossa e punto di prelievo per vetrino.



Foto 36. Foto al MO del Fungo costituente la colonia in foto 35. 400X.



Foto 37. Foto al MO del Fungo costituente la colonia in foto 35. 400X.

5. Vetrino ottenuto da colonia di colore bianco-grigio cresciuta in terreno Tryptic.



Foto 38. Foto della capsula petri a dieci giorni dall'inoculazione eseguita dalla stesura pittorica rossa e punto di prelievo per vetrino.



Foto 39. Foto al MO del Fungo costituente la colonia in foto 38. 400X.

6. Vetrino ottenuto da colonia di colore grigio cresciuta in terreno Sabouraud.



Foto 40. Foto della capsula petri a dieci giorni dall'immersione di un campione rosso nel terreno di coltura e punto di prelievo per vetrino.



Foto 41. Foto al MO del Fungo costituente la colonia in foto 40. 400X.

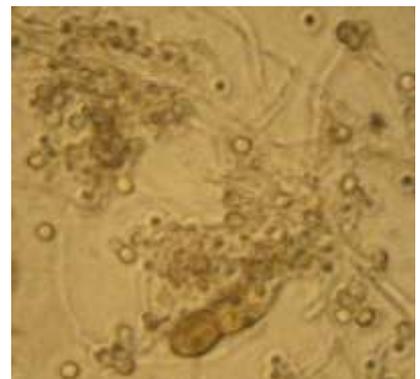


Foto 42. Foto al MO del Fungo costituente la colonia in foto 40. 1000X.

7. Vetrino ottenuto da colonia con aspetto lattiginoso cresciuta in terreno Tryptic.

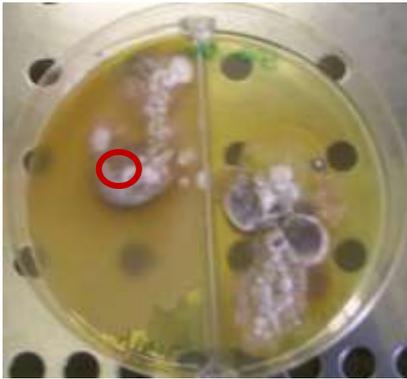


Foto 43. Foto della capsula petri a dieci giorni dall'immersione di un campione rosso nel terreno di coltura e punto di prelievo per vetrino.



Foto 44. Foto al MO dei batteri costituenti la colonia in foto 43. 1000X.

8. Vetrino ottenuto da colonia di colore grigio cresciuta in terreno Sabouraud.

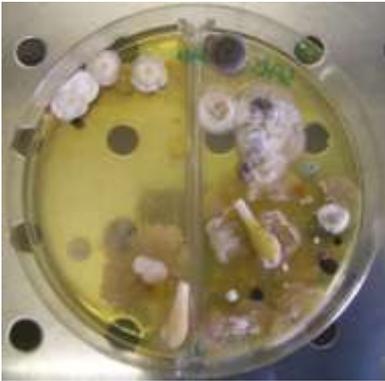


Foto 45. Foto della capsula petri a dieci giorni dall'inoculazione per strisciamento dei biodeteriogeni presenti nei campioni di pittura rossa e punto di prelievo per vetrino.



Foto 46. Foto al MO dei biodeteriogeni costituenti la colonia in foto 45. 400X.



Foto 47. Foto al MO dei biodeteriogeni costituenti la colonia in foto 45. 400X.

9. Vetrino ottenuto da colonia gialla con aspetto lattiginoso cresciuta in terreno Tryptic.



Foto 48. Foto della capsula petri a dieci giorni dall'inoculazione per strisciamento dei biodeteriogeni presenti nei campioni di pittura rossa annerita e punto di prelievo per vetrino.



Foto 49. Foto al MO dei biodeteriogeni costituenti la colonia in foto 48. 400X.

10. Vetrino ottenuto da colonia bianca cresciuta su terreno Tryptic.

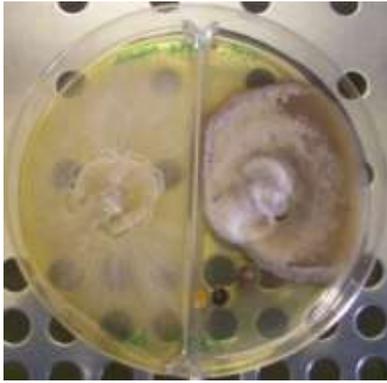


Foto 50. Foto della capsula petri a dieci giorni dall'immersione di campioni di pittura rossa annerita e punto di prelievo per vetrino.

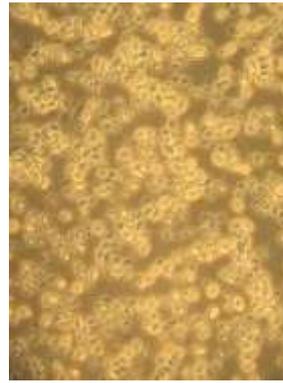


Foto 51. Foto al MO dei biodeteriogeni costituenti la colonia in foto 50. 400X.

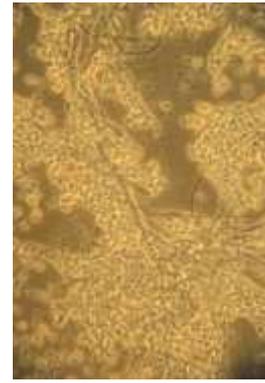


Foto 52. Foto al MO dei biodeteriogeni costituenti la colonia in foto 50. 400X.

L'individuazione del genere o della specie è stata effettuata servendosi del programma FRIDA (acronimo di FRIendly IDentificAtion) ideato e brevettato dall'Università di Trieste. Ogni organismo viene posizionato, mediante una scala gerarchica, in una serie di gruppi tassonomici, detti taxa. Le suddivisioni principali, dal più generico al più specifico, sono: Regno, Phylum (detto anche *Tipo* per gli animali e *Divisione* per le piante), Classe, Ordine, Famiglia, Genere e Specie. Inoltre, una specie è spesso suddivisa in sottospecie. Un primo esame macro e microscopico del Fungo permette, con l'ausilio delle chiavi di identificazione, di arrivare al nome del genere. Ai fini dell'identificazione della specie, può essere invece necessario inoculare il Fungo su terreni specifici e impostare temperature particolari nell'incubatore termostato, per ottenere una crescita e una sporulazione tipiche.

I biodeteriogeni in foto 29, 31, 33 e 34 sono stati identificati come appartenenti alla specie *Aspergillus Niger*: le colonie, soprattutto quelle formatesi in terreno Tryptic, hanno aspetto polveroso o granulare e i conidi sono pigmentati e con forma globulare.

I Funghi in foto 41 e 42 sono stati identificati come appartenenti al genere *Alternaria*: colonie dall'aspetto feltroso-polveroso assumono colorazione bianca-grigia, i conidiofori hanno colorazione bruna, con parete liscia e con uno o più pori apicali. Inoltre caratteristiche sono le ife settate.

Aspergillus Niger e *Alternaria* sono Deuteromiceti ovvero Funghi che si riproducono per via asessuale tramite la produzione di conidi e sono anche detti Funghi Imperfetti (*Fungi Imperfecti*) per l'assenza o la mancata conoscenza di una fase sessuale di riproduzione. I conidi, che si possono definire anche spore asessuali, sono sempre immobili e vengono formati all'apice o a lato

di una cellula conidiogena; queste ultime presentano una varietà di forme, colori e modalità di formazione (conidiogenesi).

La foto 44 rivela che il biodeteriogene è un battere ma non è stata possibile la sua identificazione; anche la colonia in foto 48 è costituita da batteri ma in questo caso, attraverso osservazione microscopica, si è stabilito che si tratta di diplobacilli sporigeni, alcuni presenti anche in catene (3-4 microrganismi).

La colonia identificata in foto 50 è costituita da un lievito che tuttavia mostra una forma pleiomorfa come è dimostrato dalla presenza di ife all'interno della stessa colonia. I lieviti sono funghi unicellulari, gemmanti che non costituiscono un gruppo tassonomico vero e proprio, ma rappresentano una modalità di crescita adottata da alcuni funghi e, in alcuni casi, rappresenta uno stadio del loro ciclo vitale o una forma che si presenta solo quando i microrganismi sono posti in particolari condizioni ambientali.

Al fine di caratterizzare la fenomenologia di deterioramento indotta dai biodeteriogeni immediatamente sopra identificati, i campioni sono stati innanzitutto osservati al microscopio digitale (DINO) sia in luce normale che in luce UV (si noti che il materiale organico presenta una caratteristica fluorescenza). Tale analisi ci ha permesso di valutare l'estensione del degrado e di valutare con che meccanismo si stia esplicando il biodeterioramento.

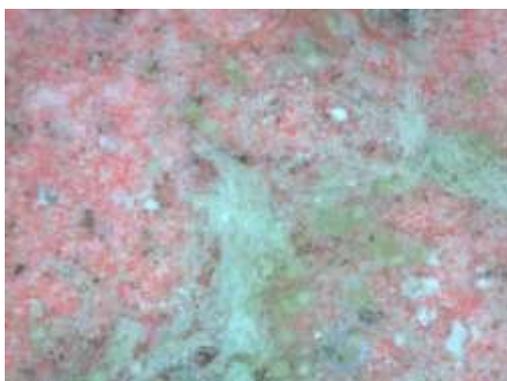


Foto 53. Immagine al Dino della superficie della pittura rossa. Luce visibile. 250X.

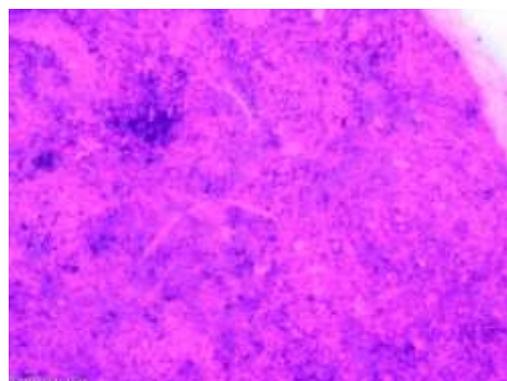


Foto 54. Immagine al Dino della superficie della pittura rossa. Luce UV. 250X.



Foto 55. Immagine al Dino della superficie della pittura rossa annerita. Luce visibile. 250X.

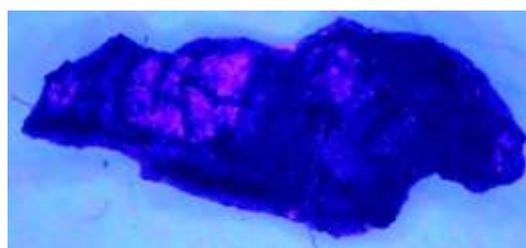


Foto 56. Immagine al Dino della superficie della pittura rossa annerita. Luce UV. 60X.

Come è visibile dalla foto 53, il frammento di pittura rossa risulta completamente ricoperto da ife fungine di colorazione bianco-grigia. Si osservano inoltre macchie nere di piccole dimensioni, distribuite uniformemente nelle sole zone interessate da biodeterioramento. L'attacco fungino sembra inoltre aver causato l'esposizione del supporto intonacato, fenomenologia che appare come macchie bianche di piccole dimensioni nella superficie dipinta di rosso. Nel campione nero si osserva una presenza molto più contenuta di microrganismi. Le foto UV dei campioni rossi e neri non evidenziano una fenomenologia di degradi particolare e questo è dovuto, in parte, al fatto che i microrganismi ricoprono uniformemente la superficie dando fluorescenza uniforme e, in parte, al fatto che il legante pittorico abbia una propria fluorescenza..

Le modificazioni morfologiche registrate dunque sono la formazione di macchie colorate nella superficie e l'esposizione del supporto intonacato. Possiamo infine osservare che l'esame microscopico ha messo in evidenza che le specie fungine non hanno colonizzato la superficie pittorica in modo uniforme, ma, sono cresciute in aggregati di ife e spore (foto 53) distribuite casualmente nella superficie pittorica.

Al fine di verificare se l'azione dei microrganismi si espliciti unicamente a livello superficiale o se interessi anche lo strato pittorico, si sono ottenute sezioni stratigrafiche dei due campioni.



Foto 59. Immagine al MO della stratigrafia di un campione di pittura rossa in cui si vedono le ife che attraversano l'intera sezione del campione. Luce visibile. 100X.

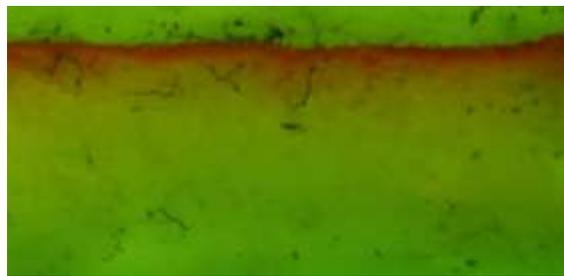


Foto 60. Immagine al MO della stratigrafia di un campione di pittura rossa in cui si vedono le ife che attraversano l'intera sezione del campione. Luce UV. 100X.

È evidente da queste immagini che i biodeteriogeni non hanno sviluppo unicamente superficiale ma le ife penetrano nello strato pittorico e, attraversando l'intero spessore del campione, emergono nel retro dello stesso: il micelio fungino potrebbe determinare, dunque, anche un degrado di tipo fisico in quanto la struttura biologica, date le estese dimensioni, producendo pressioni di crescita localizzate, può comportare microfratture dello strato pittorico. Tale fenomenologia potrebbe indicare, inoltre, che il Fungo non stia usando il materiale solo come supporto per la crescita, ma che lo stia utilizzando anche come fonte nutrizionale. Al fine di

determinare tale eventualità si rendono necessarie ulteriori analisi mirate all'individuazione di eventuali metaboliti prodotti dalle specie biologiche colonizzatrici.

La stessa analisi è stata eseguita su un campione di pittura rossa annerita.



Foto 61. Immagine al MO della stratigrafia di un campione di pittura rossa annerita. Luce visibile. 40 X.



Foto 62. Immagine al MO della stratigrafia di un campione di pittura rossa annerita. Luce visibile. 100 X.



Foto 63. Immagine al MO della stratigrafia di un campione di pittura rossa annerita. Luce UV. 100 X.

Come è visibile da foto 61 e 62, lo strato di colorazione nera non interessa solo la superficie del campione ma sembra addirittura aver provocato la fratturazione della pellicola pittorica rossa. Si osserva, inoltre, che l'annerimento è indipendente dallo strato pigmentato per cui possiamo presupporre che la sua formazione non sia conseguenza del degrado né del legante né del pigmento di cui questo è costituito. Vediamo inoltre che tale strato risulta compatto e ben adeso agli strati pittorici sottostanti e non sembra avere origine biologica data la sua conformazione e dato la non fluorescenza alla radiazione UV, come visibile in foto 63. Infine possiamo osservare che in questo campione, al contrario di quello di pittura rossa, vi è presenza molto contenuta di biodeteriogeni e che comunque questi hanno sviluppo superficiale.

Al fine di caratterizzare la natura chimica dell'incrostazione nera nelle pellicole pittoriche si è eseguita l'analisi FTIR sia sul campione di colore rosso che in quello annerito e si sono dunque confrontati gli spettri ottenuti in pastiglia di KBr indagando la regione di spettro che va dai 400 ai 4000 cm^{-1} . Lo strumento utilizzato è stato *Perkin Elmer, Spectrum One* mentre l'elaborazione degli spettri è stata eseguita con i software *Omnics*.

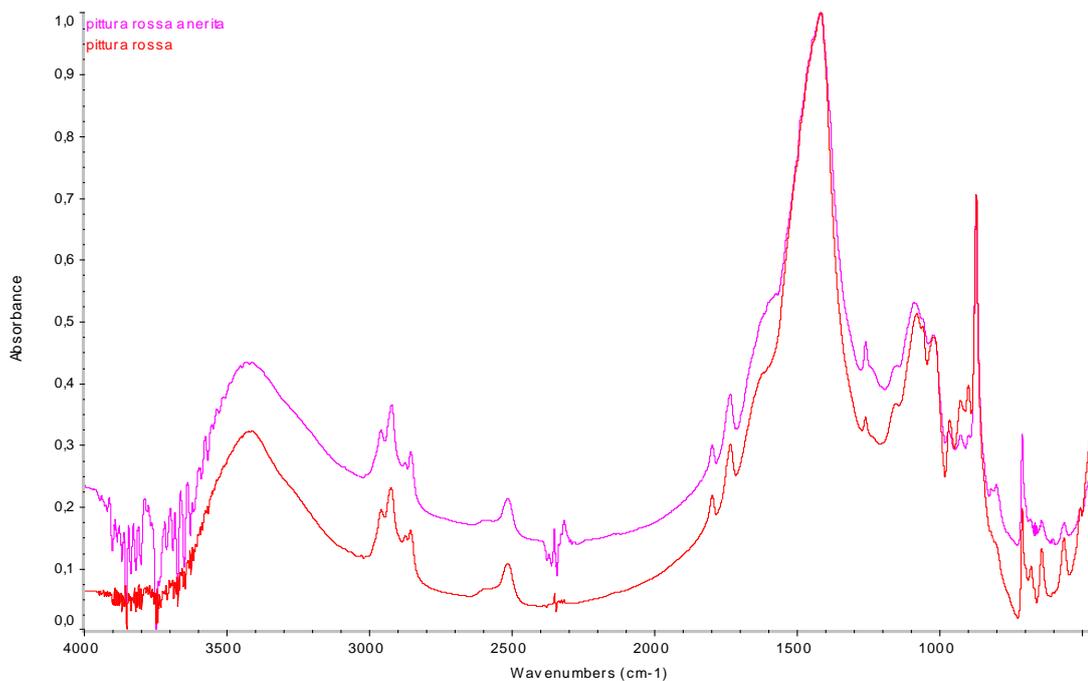


Immagine 1. Spettri FT-IR di, rispettivamente, quello più in alto del campione di pittura rossa annerita e l'altro di pittura rossa.

Tutti e due gli spettri mostrano la compresenza dei picchi di carbonato di calcio, dei silicati e dei solfati e i loro forti assorbimenti mascherano la presenza sia delle specie fungine che di eventuali sostanze organiche formatesi. I picchi per noi significativi sono quelli dei silicati (a 1080 e a 790 cm^{-1}), dei solfati (a 3543, 3405, 1620, 1149, 1080, 1033, 713 cm^{-1}), dei carbonati (a 1434-1450, 875, 713 cm^{-1}) e della funzione vinilica (2950, 2920, 1740 cm^{-1}). Si noti che la banda a 790 cm^{-1} dei silicati può essere singola o doppia e in base alla sua forma indica, rispettivamente, la presenza di silice amorfa o cristallina. Per poter confrontare gli spettri tra loro, questi sono stati normalizzati rispetto alla banda principale del CaCO_3 (1425 cm^{-1}). I due spettri non mostrano significative differenze tra loro se non una maggiore presenza di solfati nel campione di pittura rossa annerita: per tale motivo sono propensa ad affermare che il viraggio cromatico in tale strato pittorico sia dovuto a fenomeni di solfatazione dell'intonaco sottostante.

BIBLIOGRAFIA

AA. VV., *The conservation of Wall Paintings*, The Getty Conservation Institute, London 1987

AA.VV., *Chimica per l'arte*, Zanichelli, Bologna, 2007

AA.VV., *National Gallery Technical Bulletin*, Volume 25, Yale University Press, Londra 2004

AA.VV., *Sulle pitture murali*, Atti del Convegno di studi di Bressanone, Edizione Arcadia Ricerche, 12-15 luglio 2005

ALESSANDRA D'AGNESE, *Tesi di laurea: polimeri acrilici reattivi da dispersioni acquose: caratterizzazione e studio dell'invecchiamento*, Università degli studi di Torino

ALESSANDRA RUSSO, *La plastica come nuovo materiale dell'arte contemporanea, storia, proprietà chimico-fisiche, degrado, conservazione e restauro*, VI congresso nazionale IGIC- Lo Stato dell'Arte- Spoleto, 2-4 ottobre 2008

AMOROSO G., *Trattato di scienze della conservazione dei monumenti; Etica della conservazione, degrado dei monumenti, interventi conservativi, consolidanti e protettivi*, Alinea Editrice, Firenze 2002

ANNA LAGANA', *I materiali plastici, poliuretano, polimetilmetacrilato e polivinilcloruro. Tre casi di studio*, 2008.

ANTONELLA RUSSO, *la plastica come nuovo materiale dell'arte contemporanea, storia, proprietà chimico-fisiche, degrado conservazione e restauro*, 2009.

BECKER R., PUTERMAN M., LAKS J., *'The effect of porosity of emulsion paints on mould growth'*, *Durability of Building Materials*, 1986.

BECKER, R., PUTERMAN, M., AND LAKS, J., *'The effect of porosity of emulsion paints on mould growth'*, *Durability of Building Materials*, 1986

BONDY C, AND COLEMAN M.M., *'Film formation and film properties obtained with acrylic, styrene/acrylic and vinyl acetate/VeoVa copolymer emulsions'*, *Journal of Oil & Colour Chemists' Association*, 1970.

BULLEN A. ET AL., *Use of attenuated total reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy to identify Microbial Metabolic Products on carbonate mineral surface*, 2008

C. MILANESI, F. BALDI, S. BORIN, L. BRUSETTI, F. CIAMPOLINI, F. IACOPINI, M. CRESTI, *Deterioration of medieval painting in the chapel of the Holy Nail, Siena (Italy) partially treated with Paraloid B72*, *International biodeterioration e biodegradation bulletin* 2009

CANEVA G., NUGARI M.P., SALVADORI O., *La biologia nel restauro*, Nardini Editore, Firenze 2002

CANEVA G., NUGARI M.P., SALVADORI O., *La biologia vegetale per i beni culturali*, Nardini Editore, Firenze 2009

CHANG-SIK HA & WON-JEI CHO, *Miscibility, properties and biodegradability of microbial polyester containing blends*, Elsevier, 2001

CHIANTORE O., SCALARONE D., LEARNER T., 'Characterisation of artists' acrylic emulsion paints', *Journal of Polymer Analysis and Characterisation* , 2003.

CHIANTORE, O., 'Characterization and aging of commercial acrylic resins' in *Extended Abstracts, The Fifth Annual Infrared and Raman Users Group Conference*, ed. G. Mattison, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2002

CROOK J., LEARNER T., *The Impact of Modern Paints*, Watson-Guption Publications, New York and Tate, London, 2000.

CURTIS H., BARNES N., *Invito alla biologia*, Zanichelli Editore, Milano 2007

DERRICK M.R., STULIK D.C., LANDRY J.M., *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2000.

DOERNER M., *The materials of the artist and their use in paintings*, Harcourt, Inc., San Diego, 1941

E. ZANARDELLI, F. CAPPITELLI, P. PRINCIPI, M. REALINI, C. SORLINI, *The biodegradability of synthetic resins used as binding media in household paints*, *Plastic in art*, 2009

EZIO MARTUSCELLI, *Il restauro e la diagnostica degli oggetti d'arte e di design in plastica*, congresso AIM ottobre 2008

FELLER R.L., 'Polymer emulsions' in *On Picture Varnishes and Their Solvents*, National Gallery of Art, Washington DC, 1985.

FELLER, R.L., 'Polymer emulsions' in *On Picture Varnishes and Their Solvents*, National Gallery of Art, Washington, DC (1985).

GATENBY, S., 'An investigation into cleaning procedures for mould stained Australian Aboriginal objects painted with modern media', 1990

GILLATT J., 'The biodeterioration of polymer emulsions and its prevention with biocides', *International Biodeterioration*, 1990.

HUMMELEN I., SILLE D., ZIJLMANS M., *Modern Art: Who Cares?*, Foundation for the Conservation of Modern Art and ICN, Amsterdam, 1999.

K. BEITRAGE, *Plastics in art, history, technology, preservation*, 2009

L.H.G. MORTON & S.B. SURMAN, *Biofilms in biodeterioration: a review*, *International biodeterioration & biodegradation*, 1995

L.H.G. MORTON, S.B. SURMAN, *Biofilms in biodeterioration – a review*, *International biodeterioration e biodegradation bullettin* 2004

LEARNER T., *The analysis of synthetic resins found in twentieth century paint media*, Scottish Society for Conservation and Restoration (SSCR), Edinburgh, 1995.

LEARNER T., *The use of FTIR in the conservation of twentieth century paintings*, *Spectroscopy Europe*, 1996.

LEARNER T., *The Characterisation of Acrylic Painting Materials and Implications for their Use, Conservation and Stability*, Birkbeck College, University of London, 1997.

LEARNER T., *A review of synthetic binding media in twentieth-century paints*, *The Conservator*, 2000.

LEARNER T., 'The use of a diamond cell for the FTIR characterisation of paints and varnishes available to twentieth century artists', Edz. Victoria & Albert Museum, Londra 1998.

LEARNER T., Chiantore O., and Scalarone D., 'Ageing studies of acrylic emulsion paints' in *ICOM-CC 13th Triennial Meeting, Rio de Janeiro, September 2002*.

LEARNER T., 'The analysis of synthetic paints by pyrolysis-gas chromatography-mass spectroscopy (PyGCMS)', *Studies in Conservation*, 2001.

LODGE R., *A history of synthetic painting media with special reference to commercial materials*, New Orleans, 1988,

MARIA TERESA DOMENECH-CARBO' ET AL., *Study of behaviour on simulated daylight ageing on artists' acrylic and poli(vinyl acetate) paint films*, 2010

MARTIN G., 'The identification of modern polymer systems using FTIR', *Modern Organic Materials Meeting*, SSCR, Edinburgh (1988) 47-56.

MARTIN J., *Microscopic examination and analysis of the structure and composition of paint and varnish line*, in *Historical painting techniques*, 1995

MATTEINI M., MOLES M., *Scienza e restauro – Metodi di indagine*, Nardini Editore, Firenze, 2001

POLI G., COCILOVO A., *Microbiologia e immunologia veterinaria*, UTET Torino

SCRIVANTI A., *Dispense di lezione del corso di Chimica dei Materiali Polimerici*, A.A. 2008-2009

STEWART P.A., *Literature Review of Polymer Latex Film Formation and Particle Coalescence*, 1995.

STRINGARI C, PRATT E., 'The identification and characterization of acrylic emulsion paint media', Canadian Conservation Institute (CCI), Ottawa, 1993.

STRINGARI, C, AND PRATT, E., 'The identification and characterization of acrylic emulsion paint media' in *Saving the Twentieth Century: The Conservation of Modern Materials*, ed. D. Grattan, Canadian Conservation Institute (CCI), Ottawa (1993)

WALLERT A.,HERMENS E., PEEK MARIA, *Historical painting technique*, Bulletin of Getty Conservation Institute, United States of America 1995

WHITMORE P.M., COLALUCA V.G., 'The natural and accelerated aging of an acrylic artists' medium', *Studies in Conservation*, 1995.

WICKS, Z., JONES, F., AND PAPPAS, S., *Organic Coatings -Science and Technology*, Volume 1: Film Formation, Components and Appearance, John Wiley & Sons, New York, Toronto,1992

WILLIAMS S., *The Conservation of Plastics in Museums*, Queen's University, Kingston, Ontario, 1999

WINNIK M.A., 'The formation and properties of latex films' in *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, eds. P.A. Lovell and M.S. El-Aasser, New York, 1997.

ZENDRI, DI CRESCENZO,PERUSINI, *Studio del comportamento di pitture acriliche su supporto murario*, VI congresso nazionale IGIC- Lo Stato dell'Arte- Spoleto, 2-4 ottobre 2008