

Studio preliminare sulla produzione e il degrado di vetri potassici e sodici come modelli di vetrate artistiche e di vetri industriali in ambiente confinato

Francesca Licenziati, Roberto Falcone, Emilio Francesco Orsega, Marco Verità

1. Introduzione

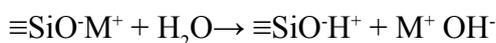
Lo studio dei fenomeni di degrado del vetro esposto in ambiente confinato o semiconfinato è di notevole importanza sia in ambito industriale che in quello dei beni culturali.

Nel settore dei beni culturali, il problema della conservazione delle vetrate antiche, che a partire dall'epoca industriale hanno subito una drammatica accelerazione dei fenomeni di degrado, è una questione ancor oggi molto dibattuta, soprattutto per quanto riguarda l'efficacia della loro protezione mediante *controvetrata*.

In ambito industriale è di particolare interesse lo studio del degrado delle superfici interne dei contenitori per uso alimentare. Il degrado causato dallo stoccaggio in pallets prima del riempimento, può infatti causare danni estetici ai contenitori (opacizzazione del vetro) e problemi durante l'imbottigliamento, soprattutto di bevande gassate. Queste problematiche sono spesso oggetto di contestazioni nei confronti delle vetrerie da parte dei clienti dell'industria alimentare che utilizzano i contenitori per imbottigliare i propri prodotti.

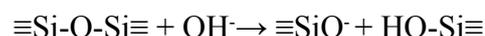
In entrambi i casi, in assenza di scambio con l'ambiente esterno, si vengono a creare delle condizioni microclimatiche in cui cicli di variazione della temperatura all'interno del contenitore e, di conseguenza, variazioni dell'umidità relativa naturale dell'aria, favoriscono fenomeni di attacco idrolitico del vetro.

L'attacco idrolitico, o lisciviazione, è un processo di scambio ionico tra gli alcali del vetro (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) e i protoni dell'acqua, secondo la seguente reazione:



Questo meccanismo si verifica in condizioni di $\text{pH} < 9$ e interessa lo strato superficiale del vetro, causando un impoverimento in alcali e un relativo arricchimento in silice (strato di silice idrata)^[1-5].

Quando i vetri sono posti a contatto con soluzioni a pH fortemente basico ($\text{pH} > 9$), il meccanismo di alterazione prevalente è la corrosione, che causa la disgregazione del reticolo vetroso, rompendo il legami silicio-ossigeno^[1-5] secondo la seguente reazione:



Nel caso di vetri esposti all'atmosfera, gli ioni alcalini e alcalino terrosi estratti dal vetro mediante *leaching* possono reagire con i gas presenti (CO_2 , SO_x , NO_x) per formare i rispettivi sali^[6-13].

Le problematiche legate al degrado dei vetri in ambiente confinato sono state affrontate in recenti studi, sia per quanto riguarda l'ambito industriale^[14,15], che per quello dei beni culturali^[16-21]. Tali ricerche hanno permesso di comprendere i meccanismi di alterazione e i parametri principalmente coinvolti nel degrado del vetro (temperatura, umidità, durabilità chimica, tempi di esposizione), ma non è stata approfondito quale sia il loro peso relativo nel determinare tali processi.

La presente ricerca ha avuto come oggetto la progettazione e realizzazione di un sistema in grado di riprodurre le condizioni di ambiente confinato e di un apparato strumentale per la misura e il controllo della temperatura e umidità relativa.

2. Materiali e metodi

2.1. Composizione e preparazione dei vetri

Sono stati prodotti dei campioni di vetro sodio-calcici (composizione tipica dei contenitori industriali) e potassico-calcici (composizione simile a quella delle vetrate medievali).

La composizione del vetro potassico è stata scelta sulla base della bibliografia riguardante le vetrate medievali ed è riportata in Tab. I.

La scelta delle composizioni dei vetri sodici è stata effettuata con l'intento di riprodurre vetri i

cui ossidi costituenti (SiO_2 , CaO , Na_2O , Al_2O_3) fossero gli stessi utilizzati per la produzione di vetri per contenitori industriali, ma con concentrazioni sensibilmente diverse, per ottenere vetri con scarsa resistenza idrolitica da sottoporre a prove di degrado accelerato.

Il magnesio, generalmente presente in concentrazioni non superiori al 3 % in peso nei vetri dei contenitori industriali, non è stato intenzionalmente inserito per limitare il numero di variabili in gioco. A tal fine, con un software dedicato messo a punto alla Stazione Sperimentale del Vetro di Murano (Venezia) ^[22], è stata svolta un'analisi delle curve teoriche di resistenza idrolitica calcolate per varie miscele vetrificabili. Si è così potuto determinare la composizione di partenza ideale con un valore teorico di resistenza idrolitica di circa 20 DIN ^[13,23]. Per studiare l'effetto del contenuto di allumina sulla resistenza idrolitica, sono state progettate sette diverse composizioni con contenuto di Al_2O_3 variabile nell'intervallo 0% - 5% in peso.

Le composizioni dei sette campioni sodio-calcici sono riportate in Tab. I.

Le miscele vetrificabili sono state realizzate utilizzando composti chimici puri (carbonati e ossidi) e le fusioni sono state eseguite in un crogiolo di platino posto in una forno elettrico a 1450° C per 5 ore. Le miscele fuse sono state colate e pressate su una piastra metallica precedentemente riscaldata. Le lastre così ottenute sono state in seguito poste in ricottura a 520°C per 12 ore.

Le lastre di vetro sono state tagliate in campioni rettangolari di dimensioni 10 x 25 x 3 mm, con una taglierina a lama di diamante. I campioni sono stati levigati con un disco di Carburo di Silicio 400 mesh e lucidati su un supporto sintetico cosparso con polvere di ossido di cerio.

La resistenza idrolitica dei campioni è stata misurata secondo la procedura ISO719 (Resistenza idrolitica di vetro in polvere a 98°C) ^[13, 23] ed è riportata in Tab. I.

2.2. Sistema di confinamento e di misura di temperatura e umidità relativa

Per questa ricerca è stato progettato e realizzato *ex novo* un apparato strumentale per riprodurre l'ambiente confinato caratteristico delle vetrare protette da controvetrata e dei contenitori industriali stoccati in pallets e per misurare e controllare la temperatura (T) e l'umidità relativa (UR) interne.

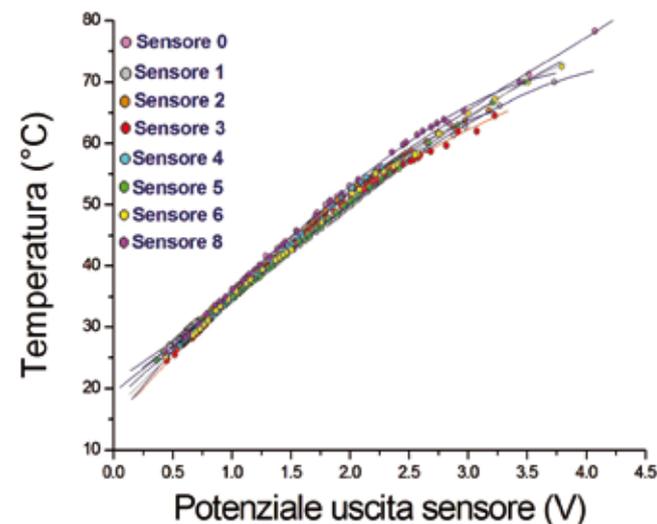
Tale sistema era costituito da vasi da conserva in vetro chiusi ermeticamente con coperchi in polietilene, all'interno dei quali erano stati fissati due sensori capacitivi per la misura della temperatura (sensore LM335 della National semiconductor) ^[24] e dell'umidità relativa (Philips Elcoma) ^[25].

I segnali dei due sensori erano amplificati da un amplificatore stabilizzato (modello LT1303-5 della Linear Express) con un convertitore ad alta efficienza DC/DC di Micropower e un Motorola Quad bilateral switch modello 4066 ^[26]. Tali segnali venivano rilevati da un V-tester mk1320 della Mitek.

Tabella I - Composizioni dei campioni, analizzati mediante XRF, espresse in ossidi

	SiO_2 (% wt)	Al_2O_3 (% wt)	Na_2O (% wt)	K_2O (% wt)	CaO (% wt)	MgO (% wt)	BaO (% wt)	SO_3 (% wt)	Fe_2O_3 (% wt)	TiO_2 (% wt)	P_2O_5 (% wt)	DIN (0.01 HCL M/G DI VETRO)
Camp. 1	68,5	0,1	25,2	0,01	5,6	0,05	0,006	0,007	0,01	0,018		21.72
Camp. 2	68,5	0,3	25,2	0,01	5,5	0,05	0,006	0,009	0,01	0,018		19.18
Camp. 3	68,9	0,5	24,8	0,01	5,5	0,05	0,005	0,006	0,01	0,017		19.42
Camp. 4	68,4	0,7	25	0,01	5,3	0,05	0,005	0,007	0,01	0,018		16.96
Camp. 5	67,8	1,3	25	0,01	5,4	0,05	0,006	0,009	0,01	0,018		17.66
Camp. 6	65,7	3,05	25,4	0,01	5,5	0,05	0,005	0,007	0,01	0,016		15.01
Camp. 7	64,9	5,14	24,4	0,01	5,4	0,05	0,02	0,008	0,01	0,016		8.96
Camp. K	50	2		25	18	25		0.1			2	1.46

I segnali dei sensori erano espressi in Volt ed è stato quindi necessario eseguirne la calibrazione con un termoigrometro PCE555 per convertire i valori in T e UR. In Fig. 1 si riportano le curve di calibrazione per i diversi sensori di temperatura e di umidità relativa.



Gli intervalli di misura dei sensori di T ed HR erano -30°-100°C e 0-100% rispettivamente.

La precisione e la risoluzione del sensore di temperatura erano rispettivamente di 5°C e 0.01 °C, mentre quelle del sensore di umidità erano di 2.0% e 0.01%.

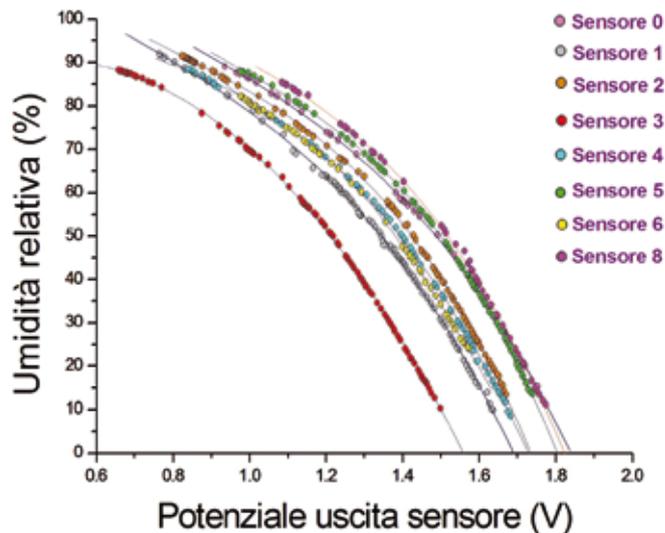


Figura 1 - Curve di calibrazione di temperatura (a sinistra) e umidità relativa (a destra) dei diversi sensori.

2.3. Esposizioni dei campioni

Un set completo di vetri (il campione potassico e i sette sodici) sono stati inseriti in un portacampioni posto all'interno di ciascun vaso. I vasi sono stati esposti all'esterno per periodi programmati e in una stufa termostata a diverse condizioni di temperatura e umidità.

Per quanto riguarda le esposizioni all'esterno, i vasi sono stati posizionati sulla terrazza di un appartamento dell'area urbana di Mestre (Ve) per 17, 26, 51 e 90 giorni nel periodo compreso fra l'inizio di luglio e i primi giorni di ottobre 2009. All'interno di ciascun vaso è stata inserita una quantità d'acqua tale da ottenere un'umidità relativa del 50% a 25°C e di modo che alle temperature minime previste non fosse raggiunta la saturazione.

Un'ulteriore prova è stata effettuata esponendo per 5 giorni un contenitore in cui era stata inserita un'aliquota d'acqua che garantisse la saturazione per l'intero periodo.

Per le prove in stufa, i campioni di vetro sono stati sottoposti per 24 ore alle seguenti condizioni di temperatura e umidità relativa:

- T = 40°C, HR = 60%;
- T = 55°C, HR = 60%;
- T = 70°C, HR = 60%;
- T = 55°C, HR = 80%;
- T = 70°C, HR = 80%.

Il campione potassico è stato sottoposto ad ulteriori prove in stufa a 70°C e 80% di umidità relativa per 4, 8 e 12 giorni.

Per stabilire l'aliquota d'acqua da aggiungere ai vasi affinché durante le esposizioni in stufa venissero raggiunte le umidità relative programmate alle temperature fissate e durante le esposizioni all'esterno si ottenesse un'umidità relativa intorno al 50% a 25°C, sono stati utilizzati dei diagrammi psicrometrici [27]. Tali diagrammi presentano delle curve teoriche calcolate sulla base di parametri empirici ricavati in condizioni standard.

2.4. Microscopio ottico

I campioni sono stati analizzati con un microscopio ottico polarizzatore ZEISS AXIOPLAN in luce riflessa per studiare la morfologia dei depositi superficiali formati e la percentuale di area da essi coperta per una valutazione preliminare del grado di alterazione.

2.5. Analisi chimica quantitativa mediante spettrometria di fluorescenza a raggi X (XRF)

I vetri prodotti sono stati analizzati tramite spettrometria di fluorescenza dei raggi X (XRF) per verificare che la corrispondenza della loro composizione con quella programmata. Le analisi

sono state effettuate su dischi di vetro di 40 mm di diametro lucidati a specchio. Lo strumento utilizzato era uno spettrometro a raggi X sequenziale a dispersione di lunghezza d'onda, Thermo Electron Corporation ARL ADVANT' XP+, con tubo con anticatodo al rodio.

2.6. SEM-EDS

I campioni di vetro esposti all'esterno e in stufa (ambiente confinato), sono stati analizzati mediante uno Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) JEOL JSM-5900 equipaggiato con un Oxford Isis X-ray analyzer al fine di studiare la morfologia, la distribuzione spaziale e la composizione dei depositi superficiali prodotti dal degrado del vetro.

Le condizioni sperimentali utilizzate sono state le seguenti:

- Ingrandimenti: da 250x a 3000x.
- Energia del fascio elettronico: 10 keV (in alcuni casi 15 keV) per acquisire le immagini e 7keV per l'analisi a raggi X. Per l'analisi a raggi X si è utilizzato un fascio elettronico a energia inferiore rispetto a quello usato per le immagini, per ridurre la profondità di penetrazione e quindi minimizzare l'effetto del substrato di vetro, dovendo analizzare depositi con spessori limitati.
- Tempo di conteggio: 100 secondi.
- Intensità di Corrente: 30 e 40 nA per le immagini, 60 nA per le analisi a raggi X.

I campioni sono stati metallizzati superficialmente con carbonio per renderli conduttivi.

2.7. MicroIRRS

I campioni di vetro esposti all'esterno e in stufa sono

stati analizzati mediante Spettroscopia Infrarossa in Riflettanza (MicroIRRS) utilizzando uno spettrometro FTIR (Fourier Transform IR) Perkin Elmer GXI dotato di un microscopio autoimage Perkin Elmer al fine di studiare l'alterazione superficiale del vetro.

Prima di essere analizzati, i campioni sono stati lavati per eliminare i depositi che avrebbero potuto interferire con l'analisi. Lo *spot size* era di 100 x 100 μm . Gli spettri sono stati rilevati tra 4000 e 600 cm^{-1} perchè in quest'intervallo si possono osservare le bande vibrazionali (*stretching* e *bending*) delle strutture silicatiche e quindi ottenere informazioni sullo stato di degrado (dealcalinizzazione, idratazione) della superficie dei vetri.

Tra 4000 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} si osservano le bande di idratazione relative al gruppo Si-OH (tra 1000 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} in funzione del grado di alterazione) e all'acqua molecolare (due bande distinte a circa 3300 cm^{-1} e 1600 cm^{-1}). Tra 1300 cm^{-1} e 600 cm^{-1} si osservano le bande relative alle vibrazioni di stretching dei silicati ^[9,10,14].

3. Risultati e discussione

3.1. Andamento di T e UR per le esposizioni all'esterno

Le temperature esterne (T_{ext}) ed interne ai vasi (T_{int}) e le umidità relative interne (UR_{int}) sono state rilevate ogni giorno durante la prima settimana d'esposizione e ogni cinque per il periodo successivo, alle seguenti ore: 5, 9, 12, 14, 17, 21 e 24. In Tab. II si riportano le temperature (interne ed esterne) e le umidità massime e minime relative ai diversi periodi di esposizione.

Tabella II - Temperatura massima e minima esterna ed interna ed umidità relativa massima e minima interna per i diversi periodi di esposizione

Periodi di esposizione	$T_{\text{max}}_{(\text{EXT})}$ (°C)	$T_{\text{max}}_{(\text{INT})}$ (°C)	$T_{\text{min}}_{(\text{EXT, INT})}$ (°C)	$UR_{\text{max}}_{(\text{INT})}$ (%)	$UR_{\text{min}}_{(\text{INT})}$ (%)
10/07-27/07	33,9	49,3	20,1	67,8	13,5
28/07-14/08	35,4	51,8	21,8	61,4	11,8
15/08-2/09	35,2	51,4	21,2	63,5	12,1
3/09- 20/09	30,8	42	16,5	83,9	19,3
21/09-08/10	27,6	34,4	14,5	92,5	29,5

Si può notare come la temperatura raggiunta all'interno dei vasi sia stata molto superiore rispetto a quella esterna, in particolar modo in corrispondenza dei valori più elevati; questo accumulo di energia è dovuto all'effetto serra creatosi all'interno dei contenitori.

Il risultato è strettamente correlato alle problematiche relative alle vetrate protette con *controvetrata* e ai contenitori industriali stoccati in pallets prima del riempimento.

3.2. Microscopio ottico

L'osservazione dei campioni al microscopio ottico in luce riflessa ha evidenziato la presenza di depositi

superficiali di diverse forme e dimensioni a seconda delle temperature e umidità relative a cui sono stati sottoposti i campioni in stufa e del tempo di esposizione per quelli esposti all'esterno.

In particolare si sono osservati depositi globulari, aghiformi, dendriformi e aggregati di questi; in Fig. 2 sono riportate alcune immagini di tali forme.

Considerando la percentuale di area interessata da depositi, si è potuto valutare l'entità del degrado in relazione al variare delle condizioni succitate.

Per i campioni sodici, sia esposti all'esterno che in stufa, si è evidenziata una maggiore alterazione superficiale su quelli con minor contenuto di

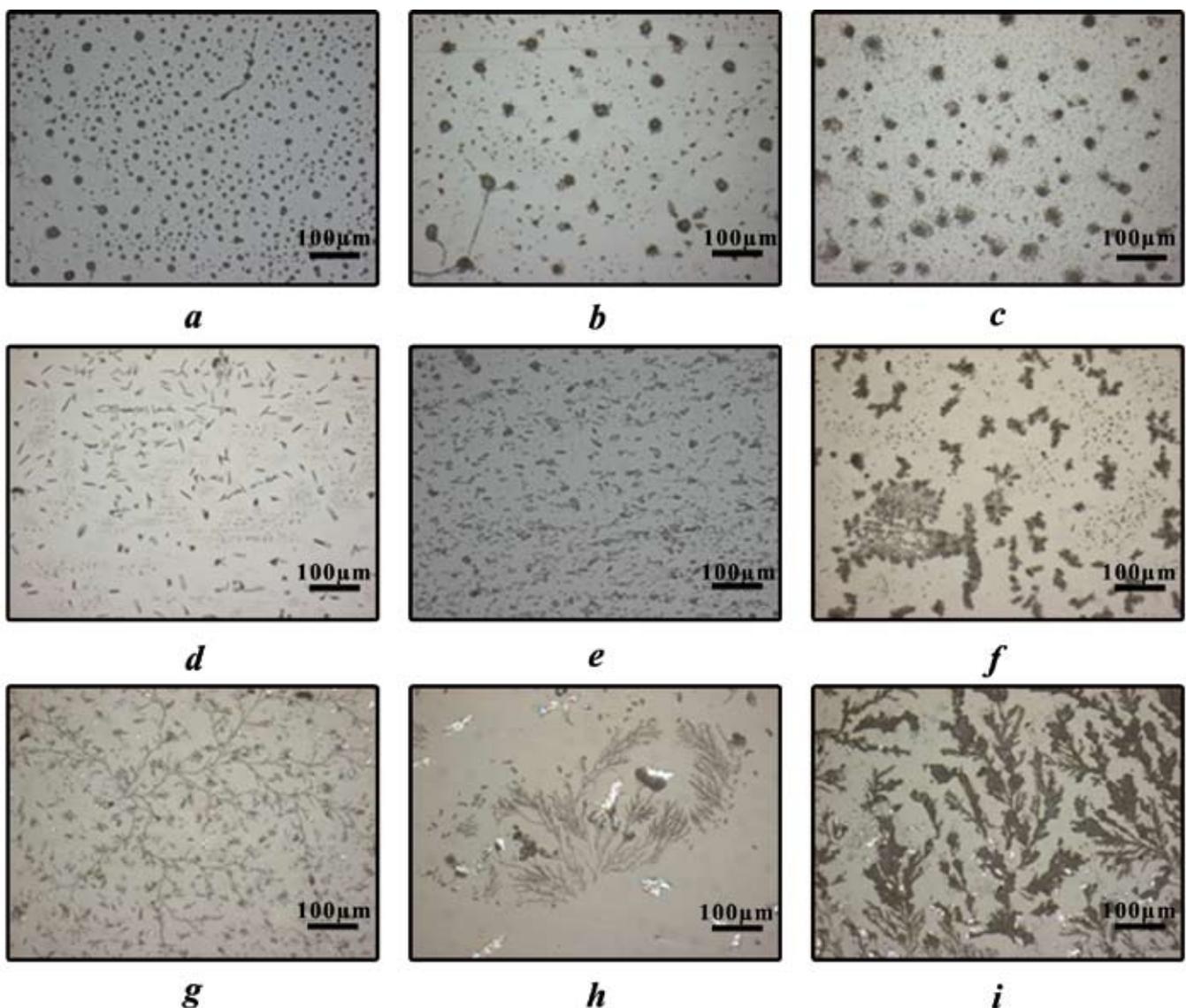


Figura 2 - Immagini al microscopio in luce riflessa di diverse tipologie di degrado: globulari di diverse dimensioni (a, b, c), aghiformi (d ed e) e aggregati aghiformi (f), dendriformi (g, h, i) riscontrate sulla superficie dei campioni sodici.

allumina, in accordo con la loro minor resistenza idrolitica. In Fig. 3 e 4 si riportano alcune immagini dei due estremi della serie (campioni 1 e 7) esposti alle stesse condizioni di temperatura e umidità relativa per uguali intervalli di tempo, sia in stufa che all'esterno.

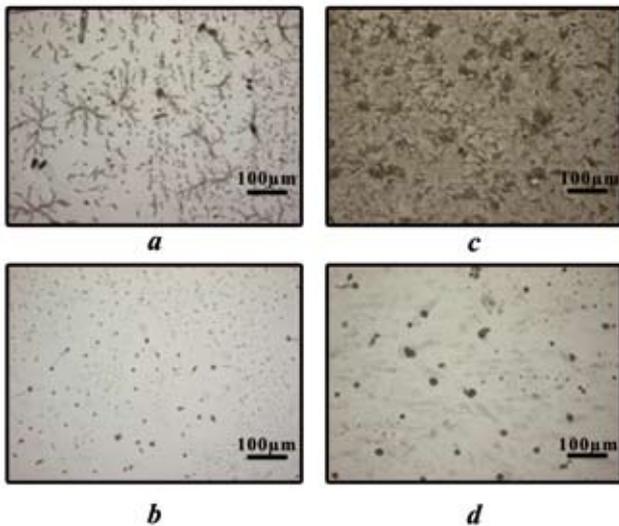


Figura 3 - Immagini al microscopio ottico in luce riflessa dei campioni sodici esposti in stufa: campione 1 (a) e 7 (b) esposti a $T=40^{\circ}\text{C}$, $\text{UR}=60\%$, campione 1 (c) e 7 (d) esposti a $T=70^{\circ}\text{C}$, $\text{UR}=80\%$.

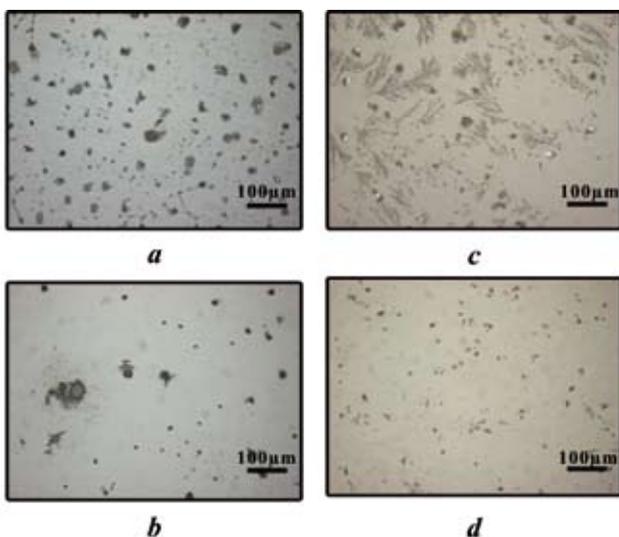


Figura 4 - Immagini al microscopio ottico in luce riflessa dei campioni sodici esposti all'esterno: campione 1 (a) e 7 (b) esposti per 52gg, campione 1 (c) e 7 (d) esposti a per 90gg.

Per quanto riguarda i campioni potassici esposti all'esterno, si è osservata la presenza di depositi solo per il periodo di esposizione di 90 giorni (v. Fig.5), mentre, per i trattamenti in stufa la formazione di depositi si è verificata solo in condizioni di alto stress termogravimetrico ($T=70^{\circ}\text{C}$, $\text{UR}=80\%$) e per intervalli di tempo prolungati. In particolare, si può notare che su campioni esposti alle medesime

temperature e umidità per intervalli di tempo diversi, si riscontrano le medesime tipologie di deposito (globulari), ma di dimensioni crescenti all'aumentare del tempo di esposizione (Fig. 5).

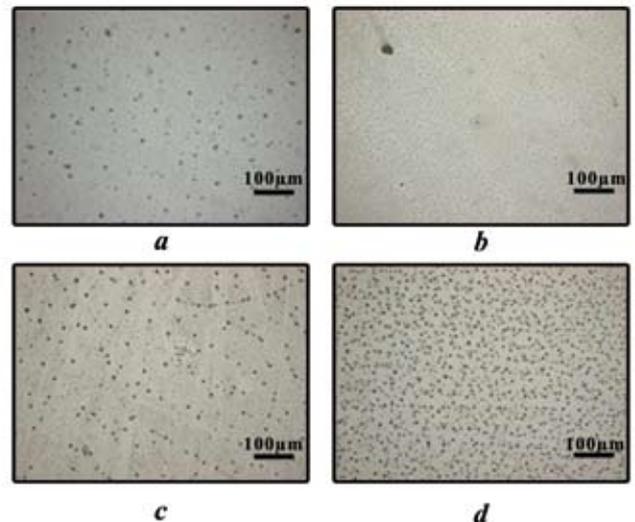


Figura 5 - Immagine al microscopio ottico in luce riflessa del campione K esposto all'esterno per 90 gg (a), in stufa a $T=70^{\circ}\text{C}$, $\text{UR}=80\%$, per 4gg (b), 8 gg (c), 12gg (d).

3.3. SEM-EDS

Le immagini ottenute con il SEM-EDS hanno evidenziato sulla superficie dei campioni la presenza di varie tipologie di neocristallizzazioni e di diverse dimensioni, dovute al processo di *weathering* superficiale del vetro.

Per quanto riguarda i campioni sodici, quelli esposti per 17 giorni hanno presentato principalmente depositi di forma globulare, quelli esposti per 26 e 52 giorni sono caratterizzati da forme di deposito diverse, che sembrano svilupparsi a partire da nuclei centrali lungo direzioni preferenziali. Infine, su quelli esposti per 90 giorni si sono osservate forme di neocristallizzazione più complesse e di maggiori dimensioni. In Fig. 6 sono riportate alcune tipologie di deposito osservate sui campioni sodici. I campioni sodici, trattati in stufa, presentano tipologie di depositi simili a quelle sopra descritte, le cui dimensioni variano a seconda delle condizioni di temperatura e umidità relativa e del contenuto di allumina. In accordo con quanto osservato al microscopio ottico, i campioni con minor contenuto di Al_2O_3 sono interessati da depositi di dimensioni maggiori e più diffusi sulla superficie.

In condizioni di temperatura e umidità molto elevate ($T=70^{\circ}\text{C}$, $\text{UR}=80\%$), sui campioni sodici con più basso contenuto di allumina ($\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.3\%$), si è verificata la formazione di fratture superficiali. In generale, relativamente alle prove in stufa, si è osservato che l'umidità relativa rappresenta il

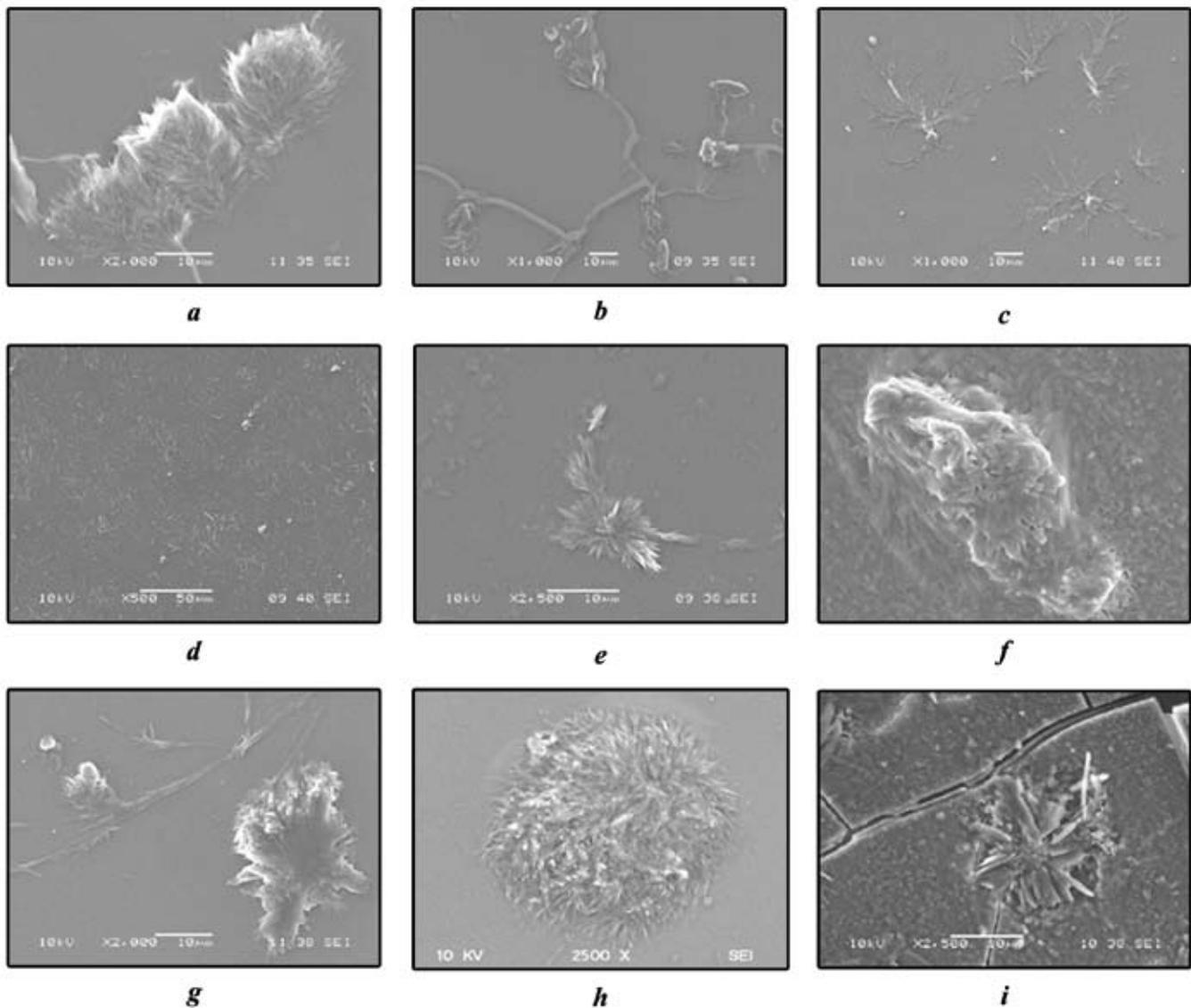


Figura 6 - Immagine SEM di diverse tipologie di deposito osservate sui campioni sodici sia esposti all'esterno che in stufa: depositi a ventaglio (a), dendriformi (b e c), aghiformi e depositi caratterizzati da forme più complesse e di dimensioni maggiori (d, e, f, g, h).

fattore più influente sui fenomeni di alterazione dei vetri. Questo è un risultato di particolare rilevanza per quanto riguarda il peso relativo di temperatura e umidità sul processo di lisciviazione.

Sui campioni potassici, sia esposti in stufa che all'esterno, si osservano principalmente neocristallizzazioni globulari, aghiformi e a ventaglio di dimensioni ridotte (Fig. 7).

La microanalisi ai raggi X è stata effettuata sui campioni esposti (in stufa e all'esterno) e sui rispettivi campioni vergini. Sono stati analizzati solo i depositi di dimensioni maggiori per limitare l'eventuale interferenza del vetro sottostante.

L'analisi degli spettri X dei depositi presenti sui campioni sodici ha mostrato che essi sono costituiti da carbonati di sodio (v. Fig. 8). Tale risultato è in accordo con quanto riscontrato da Verità et al. [15]

su contenitori reali stoccati in pallets e indica che la riproduzione del sistema di confinamento è stata efficace. L'assenza di depositi di carbonato di calcio, generalmente presenti sui contenitori reali, è molto probabilmente riconducibile al minor contenuto di ossido di calcio e alla maggiore percentuale di ossido di sodio nei campioni utilizzati per questo studio rispetto alla composizione tipica dei contenitori industriali per alimenti.

Per quanto riguarda i campioni potassici, i depositi formati sulla superficie sono principalmente costituiti da carbonati di calcio e sodio o aggregati di questi due sali (v. Fig. 8).

3.4. MicroIRRS

L'elaborazione e l'analisi degli spettri IR sui campioni esposti e su quelli vergini ha permesso di

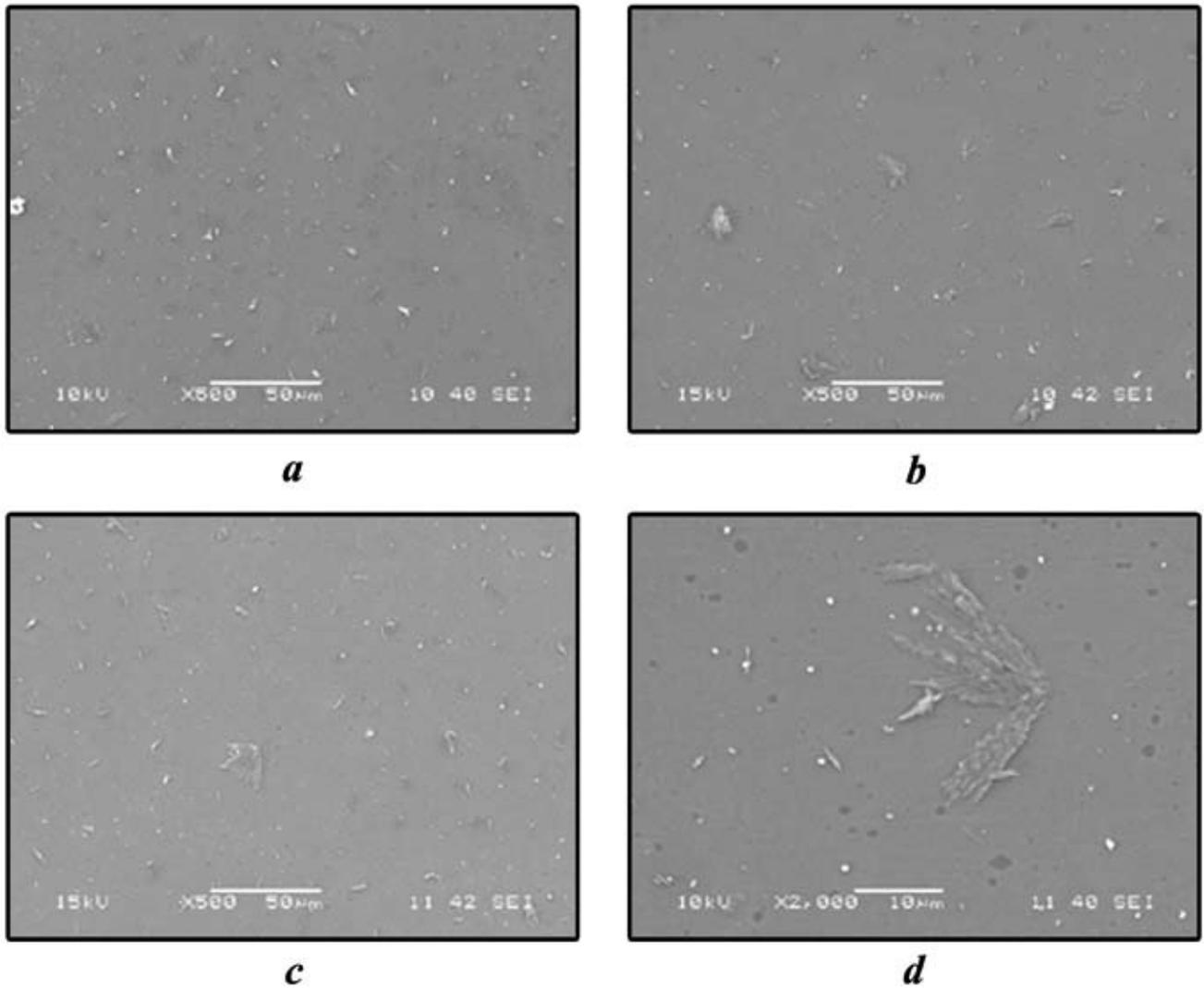


Figura 7 - Immagini SEM del campione K esposto all'esterno per 90gg, visioni generali (a, b, c) e particolare di un deposito a ventaglio (d).

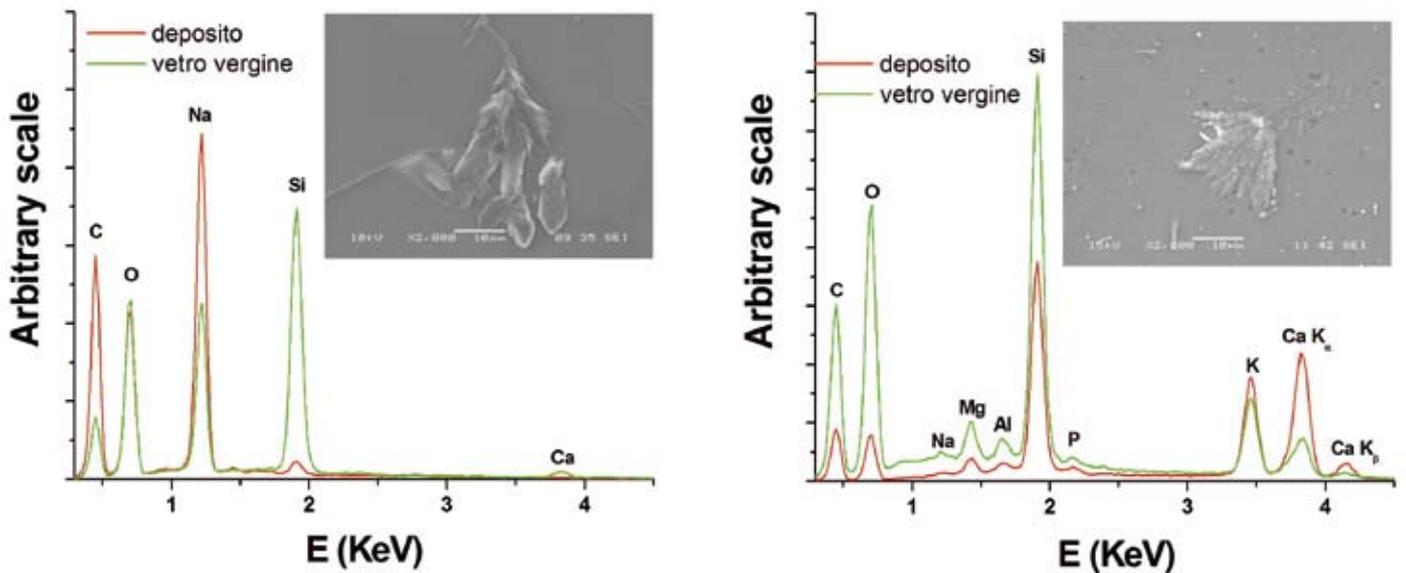


Figura 8 - Spettri X di un deposito ed del vetro vergine sottostante per un campione sodico (a sinistra) e per il campione potassico (a destra).

valutarne il grado di lisciviazione. In particolare sono stati analizzati: il rapporto tra le intensità dei due picchi principali, lo *shift* del massimo di riflettanza e la presenza delle bande di idratazione. Da tale analisi si è potuto osservare che per i campioni sodici il grado di alterazione cresce all'aumentare del tempo di esposizione per i campioni esposti all'esterno, e al crescere della temperatura e umidità relativa per le prove in stufa. A parità di condizioni si è evidenziato un grado di lisciviazione più avanzato nei campioni con minor contenuto di allumina. Si è inoltre osservato che l'aumento della resistenza all'alterazione in funzione dell'incremento di allumina tende a un valore asintotico secondo una curva iperbolica di saturazione. Questo permette di supporre che, oltre una certa soglia, il contenuto di allumina non comporti più alcun miglioramento della resistenza idrolitica dei vetri.

Per quanto concerne il vetro potassico, dall'analisi mediante MicroIRRS si osserva che sia le esposizioni all'esterno che i trattamenti in stufa, non hanno provocato una lisciviazione rilevabile della superficie dei vetri. L'assenza di un degrado apprezzabile dei campioni potassici, in confronto a quello nettamente osservabile nei campioni sodici, è in accordo con la maggior resistenza chimica di questo vetro in base alle misure effettuate mediante il test di durabilità previsto dalla norma ISO 719.

4. Conclusioni

Nel presente studio è stata analizzata l'influenza di parametri quali la temperatura, l'umidità relativa e il tempo di esposizione sul degrado di vetri sodico-calcici e potassico-calcici in condizioni di ambiente confinato. L'obiettivo era molteplice: a) realizzare un sistema semplice, efficiente ed economico di misura e controllo di temperatura e umidità relativa; b) produrre in tempi brevi un'apprezzabile alterazione delle superfici vetrose, assimilabili a quelle rilevate in tempi lunghi su contenitori in vetro industriali e vetrate; c) verificare l'approccio proposto per lo studio dell'influenza dei parametri in gioco sull'alterazione di contenitori industriali per alimenti stoccati in pallets prima del riempimento e di vetrate artistiche protette da controvetrature.

Dalle analisi svolte con diverse tecniche (microscopia ottica in luce riflessa, SEM-EDS, MicroIRRS), è emerso chiaramente che tutte le esposizioni in ambiente confinato, sia all'esterno che in laboratorio (diverse condizioni di temperatura, umidità e durata), hanno causato un degrado apprezzabile nei vetri sodici, mentre nel potassico, esso è risultato rilevabile solo per i periodi più lunghi d'esposizione

e per le condizioni di maggiore stress igrotermico.

È noto che i vetri potassici delle vetrate medievali sono chimicamente molto più deboli dei vetri sodici dei contenitori industriali. Tuttavia per questo studio, mentre il vetro potassico riproduceva la composizione reale di vetri medievali, per il vetro industriale sono stati intenzionalmente realizzati dei vetri sodico-calcici con scarsa resistenza chimica al fine di poter osservare, in tempi relativamente brevi, fenomeni di degrado apprezzabili.

Per quanto riguarda i campioni potassici, risulta di notevole importanza osservare che dopo solo 90 giorni di esposizione è stata verificata la comparsa di fenomeni di degrado; questo fenomeno è indice sia della scarsa resistenza chimica dei vetri costituenti le vetrate medievali e soprattutto del possibile effetto dannoso dovuto ad ambienti confinati come quello che si instaura in presenza di una controvetratura.

Per quanto concerne i vetri sodici, la natura carbonatica dei depositi superficiali formati (carbonati di sodio) è in accordo con quanto emerso da recenti studi sul degrado di contenitori industriali stoccati in pallets prima del riempimento. Questo indica che le prove effettuate hanno efficacemente riprodotto condizioni di confinamento simili a quelle reali.

Per quanto riguarda l'effetto dell'allumina sulla resistenza idrolitica dei vetri, si è osservato che l'incremento del suo contenuto generalmente migliora la resistenza chimica dei vetri. Per campioni con concentrazione variabile di allumina esposti alle medesime condizioni, il grado di alterazione è risultato essere maggiore in quelli con minor contenuto di Al_2O_3 . Tale valutazione è stata effettuata sia considerando le dimensioni dei depositi e la percentuale di area da essi interessata, sia analizzando gli spettri IR. In particolare, si è visto che l'aumento della resistenza idrolitica in funzione dell'incremento di allumina tende ad un plateau; ciò permette di supporre che oltre un certo contenuto, l'aumento di Al_2O_3 non comporti più un miglioramento significativo della resistenza idrolitica dei vetri.

Un'indicazione rilevante emersa dai risultati sperimentali è stata la prevalenza dell'umidità relativa sulla temperatura nel determinare l'alterazione superficiale dei vetri sodici esposti in stufa per uguali periodi di tempo.

La messa a punto del sistema *home made* di misura e controllo della temperatura e umidità relativa è stata relativamente semplice e ha richiesto un impegno finanziario molto limitato. Questo aspetto è di notevole importanza sia nel campo dei beni culturali che in quello industriale.

Questo apparato strumentale potrebbe essere impiegato all'interno dei pallets dove i contenitori industriali vengono stoccati e nell'intercapedine tra vetrata e controvetrata per monitorare le condizioni microclimatiche (temperatura e umidità relativa) che si creano in questo tipo di ambienti.

A tal fine sarebbe opportuno migliorare ulteriormente il sistema e rendere possibile la registrazione dei segnali di T e UR automatica e in continuo.

Bibliografia:

- [1] Werner Vogel Ed., Glass chemistry, 2nd Ed. (1994), Springer-Verlag, New York, Berlin.
- [2] Scholze H., Glass nature, structure and properties, New York, Springer Verlag, 1991
- [3] Verità M., Modern and ancient glass: nature, composition and deterioration mechanisms, *The Materials of Cultural Heritage in their Environment*, Centro Universitario per i Beni culturali, Ravello, EdiPuglia, 2006, Bari.
- [4] Newton & Davison, Conservation and Restoration of Glass, 2nd ed., 2007, Butterworth-Heinemann Ed., Oxford.
- [5] Varshneya K., Fundamentals of inorganic glass, 1993, Ed. Academic Press, New York.
- [6] Walters H.V. and Adams P.B., Effects of Humidity on the weathering of glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1975, 19, 183-199.
- [7] Das C. R. & Douglas R.W., Studies on the reaction between water and glass. Part 3, *Physics and Chemistry*, 1967, 8, 5, 178-184.
- [8] Munier I., Lefèvre R., Losno R., Atmospheric factors influencing the formation of Neocrystallisation on low durability glass expose to urban atmosphere, *Glass Technol*, 2002, 43, C, 114-124.
- [9] Geotti-Bianchini F. and Preo M., Fattori rilevanti per prevenire alterazione idrolitica ("ossidazione") del vetro Float, *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 1999, 3, 127-140.
- [10] Bianchini-Geotti F., Nicola C., Preo M., Vallotto M., Verità M., MicroIRRS and EPMA study of the weathering of potash-lime-silicate glasses, *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 2005, 3, 49-61.
- [11] Munier I.; Lefèvre R.; Geotti-Bianchini F.; Verità M., Influence of polluted urban atmosphere on the weathering of low durability glasses, *Glass Technology - European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 2002, 43, 6, 225-237.
- [12] Falcone R., Nardone M., Sodo A., Sommariva G., Vallotto M. and M Verità, SEM-EDS, EPMA and MRS analysis of neo-crystallisations on weathered glasses, *Materials Science and Engineering*, 2010, 7, 1-7.
- [13] Lombardo T., Chabas A., Lefevre R., Verità M., Geotti-Bianchini F., Weathering of a float glass exposed outdoor in urban area, *Glass Technology*, 2005, 46, 271-276.
- [14] Chopinet M.-H., Verità M., Falcone R., Lehuédé P., Vallotto M., Nardone M., Sodo A., Soda-lime-silica glass containers: chemical durability and weathering products, *Advanced Materials Research*, 2008, 39-40, 305-310.
- [15] Verità M., Falcone R., Sommariva G., Chopinet M.-H., Lehuédé P., Weathering of the inners surface of soda-lime-silica glass containers exposed to the atmosphere, *Glass Technology - European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 2009, 50, 1, 65-70.
- [16] Verità M., Marabelli M., Santopadre P., Studio conservativo della vetrata absidale del Duomo di Orvieto, *Bollettino ICR*, 2000, 1, 63-85.
- [17] Verità M., Geotti-Bianchini F., Vallotto M., Nicola C., Sommariva G., Progetto VIDRIO: un progetto europeo per lo studio della protezione delle vetrate artistiche medioevali dall'alterazione dovuta a condensa, depositi e crescita di microorganismi mediante controvetrata, *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 2005, 3, 7-9.
- [18] Bernardi A. e Becherini F., Progetto VIDRIO: un nuovo approccio allo studio del degrado delle vetrate antiche, *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 2002, 32, 28-37.
- [19] Bernardi A., Becherini F., Bassato G., Bellio M., Condensation on ancient Stained Glass windows and efficiency of protective glazing systems: Two French Case Studies, Sainte Chapelle (Paris) and Saint Urbaine Basilica (Troyes), *Journal of Cultural Heritage*, 2006, 1, 71-78.
- [20] Bernardi A., Becherini F., Bassato G., Bellio M., Do protective glazing systems enhance the thermo-hygrometric stresses of stained glass windows?, *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 2005, 3, 25-31.
- [21] Kontozova V., Godoi R. H. M., Spolnik Z., Worobiec A., Deutsch F., Van Griecken R., Characterization of air pollutants observed in three European cathedrals. Is the protective glazing really effective?, *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 2005, 3, 33-40.
- [22] Scarpa M., Dall'Igna R., D'Este A., Falcone R., Correlation between the composition and the chemical resistance of glass, 10th EGG Conference, Magdeburg (Germany), 30 May-2 June 2010.
- [23] Scalet B.M., Scarpa M., Agnoletti O., Cadamuro

F., Relazione tra la migrazione globale dalla superficie dei contenitori in vetro e la resistenza idrolitica del vetro in polvere, *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 2008, 38, 6, 7-11.

[24] http://www.datasheetcatalog.net/it/datasheets_pdf/L/M/3/3/LM335.shtml

[25] <http://www.datasheetarchive.com/LT1302-datasheet.html>

[26] <http://www.datasheetcatalog.org/datasheet/motorola/4066.pdf>

[27] Perry's Chemical Engineers' Handbook, Section 12, 6th ed., 1984, Perry R. H. and Green D. Eds., McGraw- Hill International Editions.

Autori

Francesca Licenziati, Emilio Francesco Orsega
Dipartimento di Chimica Fisica,
University Ca' Foscari, Venice, Italy

Roberto Falcone,
Stazione Sperimentale del Vetro,
Murano-Venezia, Italy

Marco Verità,
Laboratorio Analisi Materiali Antichi LAMA,
University IUAV, Venice, Italy