

# Analiza sastava patine elektrokemijskim i spektroskopskim tehnikama

---

Lončar, Helena

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:171450>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-23**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
KEMIJA I INŽENJERSTVO MATERIJALA

Helena Lončar

ANALIZA SASTAVA PATINE ELEKTROKEMIJSKIM I  
SPEKTROSKOPSKIM TEHNIKAMA

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja                     **Helena Lončar**                    

Predala je izrađen završni rad dana:           12. rujna 2022.          

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
doc. dr. sc. Domagoj Šatović, Akademija likovnih umjetnosti,  
Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred  
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana:           15. rujna 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
KEMIJA I INŽENJERSTVO MATERIJALA

Helena Lončar

ANALIZA SASTAVA PATINE ELEKTROKEMIJSKIM I  
SPEKTROSKOPSKIM TEHNIKAMA

ZAVRŠNI RAD

**Voditelj rada:** prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

doc. dr. sc. Domagoj Šatović

Zamjena: izv. prof. dr.sc. Ljerka Kratofil Krehula

Zagreb, rujan 2022.

*Zahvaljujem se mentorici prof.dr.sc.Heleni Otmačić Ćurković na pomoći i sugestijama tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela i pisanja završnog rada te na ukazanom povjerenju i strpljenju.*

*Također se zahvaljujem doc.dr.sc. Domagoju Šatoviću na izdvojenom vremenu, pruženoj pomoći i savjetima pri izvođenju eksperimentalnog dijela rada.*

*Hvala Angeli Kapitanović, mag. ing. cheming. na njejoj pomoći pri snimanju eksperimentalnih rezultata i Dajani Mikić, mag. appl. chem. na uzorkovanju patine.*

*Zahvala djelatnicima zagrebačkog Gradskog zavoda za zaštitu spomenika kulture i prirode, posebice Ani Vranić Rob, Steli Cvetnić Radić i Antoniji Matković Šerić na pomoći i odobrenju za uzorkovanje patine na spomenicima u Zagrebu.*

*Ovaj rad je financirala Hrvatske zaklade za znanost (HrZZ) projektom IP-2019-04-5030*



## SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je analizirati sastav patine uzorkovane sa sedam zagrebačkih skulptura i dvije kemijski sintetizirane umjetne patine. Za provedenu analizu korištena je elektrokemijska tehnika cikličke voltametrije mikročestica i Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija (FTIR). Sastavne faze patine identificirane su usporedbom elektrokemijskih parametara uzoraka s elektrokemijskim parametrima referentnih spojeva: CuO, Cu<sub>2</sub>O, SnO, SnO<sub>2</sub>, CuCl, CuCl<sub>2</sub> x 2H<sub>2</sub>O i CuSO<sub>4</sub>. Utvrđeno je da je na istoj brončanoj skulpturi, ovisno o mjestu uzorkovanja, moguće formiranje različitih korozijskih produkata tj. patina nije jednolika po svom sastavu. Zaključuje se da se ove dvije metode analize sastava međusobno nadopunjuju te da njihovo zajedničko korištenje uvelike doprinosi kvaliteti analize sastava patina brončanih skulptura i artefakata.

Ključne riječi: bronca, korozija, patina, ciklička voltometrija mikročestica, ATR-FTIR

## SUMMARY

The aim of this study was to analyze the composition of the patina collected from seven Zagreb sculptures and two chemically synthesized artificial patinas. The electrochemical technique of cyclic voltammetry of microparticles and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used for the analysis. The component phases of the patina were identified by comparing the electrochemical parameters of the samples with the electrochemical parameters of the reference compounds: CuO, Cu<sub>2</sub>O, SnO, SnO<sub>2</sub>, CuCl, CuCl<sub>2</sub> x 2H<sub>2</sub>O and CuSO<sub>4</sub>. It was found that on the same bronze sculpture, depending on the place of sampling, there is a possibility of different corrosion products forming. More precisely, the patina is not uniform in its composition. It is concluded that these two methods of composition analysis complement each other and that their simultaneous application greatly contributes to the quality of analysis of the patina composition of bronze sculptures and artifacts.

Keywords: bronze, corrosion, patina, cyclic voltammetry of microparticles, ATR-FTIR



# SADRŽAJ

1.	UVOD.....	1
2.	OPĆI DIO.....	2
2.1.	Korozija.....	2
2.1.1.	Jednolika korozija.....	4
2.1.2.	Lokalizirana ili mjestimična korozija.....	4
2.1.3.	Jamičasta korozija.....	4
2.1.4.	Galvanska korozija.....	5
2.1.5.	Korozija u procijepu.....	5
2.1.6.	Intergranularna korozija i transgranularna korozija.....	6
2.1.7.	Korozijsko raspucavanje uz naprezanje i korozijski zamor.....	6
2.1.8.	Vodikova krtost.....	6
2.1.9.	Erozijska korozija.....	7
2.1.10.	Mikrobiološki potaknuta korozija.....	7
2.1.11.	Atmosferska korozija.....	8
2.1.12.	Korozija u tlu.....	8
2.2.	Bakar i njegove legure.....	8
2.2.1.	Mjed.....	9
2.2.2.	Bronca.....	9
2.3.	Korozija bakra i njegovih legura.....	10
2.4.	Istraživanja na brončanim skulpturama.....	13
3.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	16
3.1.	Tehnike analize sastava patine.....	16
3.1.1.	Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija (FTIR).....	16
3.1.2.	Ciklička voltometrija mikročestica.....	19
3.2.	Provedba eksperimenta.....	20
4.	REZULTATI:.....	21
4.1.	Analiza „Zdenac života“.....	21
4.1.1.	Zdenac života, 1. pozicija.....	21
4.1.2.	Zdenac života, 2. pozicija.....	23
4.1.3.	Zdenac života, 3. pozicija.....	24
4.1.4.	Zdenac života, 4. pozicija.....	25
4.2.	Analiza „Spomenik Sveti Juraj ubija zmaja“.....	29
4.2.1.	Spomenik Sveti Juraj ubija zmaja, 1. pozicija.....	29

4.2.2.	Spomenik Sveti Juraj ubija zmaja, 2. pozicija .....	30
4.2.3.	Spomenik Sveti Juraj ubija zmaja, 3. pozicija .....	31
4.2.4.	Spomenik Sveti Juraj ubija zmaja, 4. pozicija .....	32
4.3.	Analiza „Igra srebra materina“ .....	36
4.3.1.	Igra srebra materina, 1. pozicija .....	36
4.3.2.	Igra srebra materina, 2. pozicija .....	37
4.3.3.	Igra srebra materina, 3. pozicija .....	38
4.4.	Analiza skulpture „Marko Marulić“ .....	42
4.4.1.	Marko Marulić, 1. pozicija .....	42
4.4.2.	Marko Marulić, 2. pozicija .....	43
4.4.3.	Marko Marulić, 3. pozicija .....	44
4.4.4.	Marko Marulić, 4. pozicija .....	45
4.5.	Analiza skulpture „Spomenik Vladimiru Nazoru “ .....	49
4.5.1.	Spomenik Vladimiru Nazoru, 1. pozicija .....	49
4.5.2.	Spomenik Vladimiru Nazoru, 2. pozicija .....	50
4.5.3.	Spomenik Vladimiru Nazoru, 3. pozicija .....	51
4.5.4.	Spomenik Vladimiru Nazoru, 4. pozicija .....	52
4.6.	Analiza skulpture „Spomenik Strijeljanje talaca“ .....	56
4.6.1.	Spomenik Strijeljanje talaca, 1. pozicija .....	56
4.6.2.	Spomenik Strijeljanje talaca, 2. pozicija .....	57
4.7.	Analiza skulpture „Fra Grga Martić“ .....	61
4.7.1.	Fra Grga Martić, 1. pozicija .....	61
4.7.2.	Fra Grga Martić, 2. pozicija .....	62
4.7.3.	Fra Grga Martić, 3. pozicija .....	63
4.8.	Analiza na kemijski sintetiziranim patinama .....	67
4.8.1.	Nitratna patina .....	67
4.8.2.	Kemijski sintetizirana zelena patina .....	68
4.8.3.	Kemijski sintetizirana smeđa patina .....	69
5.	RASPRAVA .....	72
6.	ZAKLJUČAK .....	75
7.	LITERATURA: .....	76

## 1. UVOD

Povijesno važan metal, bakar, jedan je od prvih obrađivanih metala i ubraja se u metale koji su čovjeku poznati još iz prapovijesnog vremena. Značajna upotreba bronce, legure bakra sa kositrom, od brončanog doba do danas, ostavila nam je obilje povijesnih predmeta i skulptura koji zahtijevaju pozornost ukoliko ih želimo očuvati. Razumijevanje fenomena korozije kojeg susrećemo na površinama skulptura važno je jer pruža mogućnost prepoznavanja budućih opasnosti i temelj je za njihovu konzervaciju. Informacije o produktima korozije pomažu i u odabiru najboljeg okruženja te su često jedini dostupan trag o sastavu ili podrijetlu predmeta koji je možda postao potpuno mineraliziran.[1] Bakar i njegove legure prilično su otporni na utjecaj atmosferske korozije jer na površini nastaje zaštitni sloj korozijskih produkata, patina. Na vanjskim skulpturama, uvjeti pogodni za korozijski napad mogu donekle varirati ovisno o orijentaciji površine, stupnju zaklonjenosti, površinskoj obradi, teksturi, te o jačini korozivnih sredstava. Na brončanim se skulpturama u urbanim područjima najčešće nalazi sloj sastavljen od bakrovih oksida, sulfata i karbonata dok morska atmosfera potiče stvaranje bakrovih klorida Patina poprima različite boje zelenu, zeleno - plavu, sivo - zelenu, smeđu ili crnu.[2] Smanjenjem razine sumporovog dioksida u većini dijelova svijeta i povećanje razine dušikovih oksida stvaraju se prilike za nova višestruka onečišćenja njihovom interakcijom. Pri visokoj relativnoj vlažnosti zraka prisutnost  $\text{NO}_2$  pridonosi oksidaciji  $\text{SO}_2$  i stvaranju sumporne kiseline koja korozivno djeluje na metale. Niske vrijednosti relativne vlažnosti zraka pogoduju reakciji  $\text{NO}_2$  s adsorbiranom vodom na površini metala, posljedično stvarajući vanjski korozijski sloj bakrovog nitrita i nitrata.[3] Na mjestima koja su donekle udaljena od velikih urbanih područja, korozivni napad može se odvijati izuzetno sporo, počevši od postupne degradacije svih zaštitnih premaza do razvoja velikih područja crne i zelene boje. U visoko zagađenim područjima na površinama se mogu pojaviti duboka lokalizirana udubljenja sa svijetlozelenim produktima korozije.[1] Patina može pružati bronci korozijsku zaštitu te joj biti i od estetskog značaja no to ovisi o njenom sastavu i stabilnosti. Korozija brončanih i bakrenih artefakta čest je problem tijekom konzervacije i restauracije arheoloških predmeta pa je identifikacija korozijskih produkata od velikog značaja. U tu su svrhu, metodom cikličke voltometrije mikročestica ispitani uzorci brončane patine nepoznatog sastava, uzorkovanim sa skulptura na području grada Zagreba i dva kemijski sintetizirana uzorka

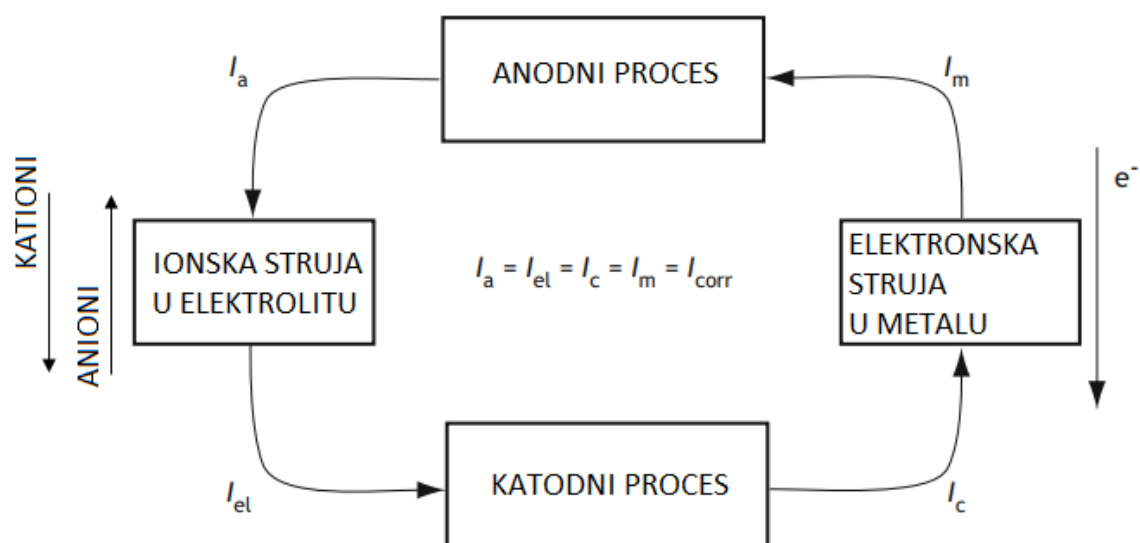
patine. Dobiveni voltamogrami uspoređeni su s onima dobivenim na patini definiranog sastava, a isti uzorci analizirani su i Fourier transformacijskom infracrvenom spektroskopijom.

## **2. OPĆI DIO**

### **2.1. Korozija**

Korozija je nepovratna degradacija materijala uzrokovana njegovim fizikalno-kemijskim međudjelovanjem sa korozivnim okolišem.[1] Najčešće su sa pojmom „korozija“ povezani metali, ali korodirati mogu i staklo, polimeri, keramika, beton... To je spontani proces kojeg je nemoguće spriječiti, ali ga možemo usporiti. Često se koroziju naziva prirodnim načinom „recikliranja“ ili „obrnutom metalurgijom“ jer se metal korodiranjem vraća u termodinamički najstabilnije stanje. Metal pri tome gubi svojstva, a može doći i do potpunog gubitka njegove funkcije i zagađivanja okoliša. Ukoliko metalni materijal nije u stanju ostati u funkciji tijekom svog predviđenog vijeka trajanja, troškovi nisu samo financijski već se nepotrebno troše i prirodni resursi za kontinuirani popravak i održavanje, a rasipanje prirodnih resursa je kontradiktorno sve većim potrebama za održivim razvojem. Nesreće uzrokovane korodiranim strukturama mogu dovesti do velikih sigurnosnih problema, propadanja poslova, gubitka života itd. Iz tog je razloga utemeljena korozijska znanost i korozijsko inženjerstvo s ciljem istraživanja mehanizama korozijskih procesa te osmišljavanja i projektiranja metoda zaštite.[4] Neke od razvijenih mjera zaštite su elektrokemijske metode zaštite, katodna i anodna zaštita, te zaštitni premazi, prevlake i inhibitori. Katodna zaštita se dominantno koristi u kombinaciji sa premazima za zaštitu konstrukcijskog čelika u tlu i morskoj vodi te sprečavanje lokalizirane korozije na nehrđajućem čeliku i aluminiju. Glavna joj je značajka usporavanje korozije katodnom polarizacijom metala pomoću vanjskog izvora ili žrtvovane elektrode. Anodnom zaštitom se povisuje elektrodni potencijal neplemenitog metala u odnosu na korozijski, čime on prelazi u pasivno stanje i postaje kemijski otporan, poput plemenitih metala.[5] Koristi se na čeličnim spremnicima za skladištenje i transport sumporne kiseline, strojevima od nehrđajućih čelika i titana korišteni u radu sa kiselinama i otopinama soli te za aluminij izložen vodi na visokoj temperaturi. Inhibitori, ovisno o vrsti, mogu usporavati katodnu reakciju korozijskog procesa, ili smanjiti površinu katodnih i/ili anodnih dijelova metala stvarajući zaštitne filmove. Koroziju metala obzirom na mehanizam djelovanja dijelimo na kemijsku i elektrokemijsku. Kemijska korozija se naziva i suha korozija budući da

korozivnu okolinu najčešće čini suhi plin koji reagira sa metalom pri visokim temperaturama tijekom eksploatacije metala i legura. Alkalijski i zemnoalkalijski metali brzo oksidiraju na niskim temperaturama, dok prijelazni metali kao što su željezo i aluminij oksidiraju na visokim temperaturama u reakciji sa kisikom. Proces oksidacije započinje izlaganjem metala oksidirajućoj okolini, metal otpušta elektrone i predaje ih kisiku koji postaje negativno nabijen i formira se metalni oksid. Osim kisika, najveću štetu uzrokuju plinovi  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $CO_2$ , plinovi halogenih elemenata itd. Ipak, najčešća vrsta korozije u okolišu je elektrokemijska korozija koja podrazumijeva odvijanje redoks procesa u elektrolitskim otopinama.[6] Za odvijanje elektrokemijske korozije potrebno je formiranje korozijskog članka prikazanog na slici 1., tj. anodno i katodno mjesto te metalni i elektrolitski kontakt kako bi struja mogla teći. Iz anodnog mjesta ionska struja u elektrolitu izlazi i ulazi u katodno, a elektronska struja metalnim kontaktom putuje od katode i ulazi u anodu. Put elektrona je obrnut, nakon oslobađanja otapanjem metala putuju metalnim kontaktom od anode prema katodi. U elektrokemijskim korozijskim reakcijama prisutne su najmanje dvije elektrokemijske parcijalne reakcija od kojih je jedna anodna reakcija oksidacije metala, a katodna reakcija, ovisno o kiselosti medija, može biti redukcija vodika ili kisika. Doseg djelovanja korozije najčešće se mjeri gubitkom mase metala i dubinom napada. Za neke je oblike korozije, kao što su korozijski zamor i korozijsko raspucavanje uz naprezanje, praktičnije određivati „vrijeme do pucanja“ ili brzinu širenja pukotine.[4]



Slika 1. Elektrokemijski mehanizam korozijskog procesa [4]

### 2.1.1. Jednolika korozija

Korozijsko oštećenje može prekrivati cijelu površinu metala i tada se naziva jednolika ili opća korozija. Predvidljiva je i lako uočljiva kao npr. atmosfersko hrđanje čelika pa je se kao takvu može pravovremeno usporiti i spriječiti negativne posljedice. Opću koroziju čini skup vrlo blisko pozicioniranih katodnih i anodnih mjesta i razvija se gotovo istom brzinom na cijeloj površini te uzrokuje veliki gubitak materijala.[7] Na anodnom mjestu otapa se metal, a na katodnom reducira kisik, vodik ili ostale oksidacijske tvari u okolišu kao što su npr. otopljeni  $H_2S$  ili  $CO_2$  koji služe kao depolarizatori. Brzina korozije izražava se u  $g\ cm^{-2}s^{-1}$ ,  $mm\ god^{-1}$  i  $mpy$  (1 mil= 0.025 mm).[5]

### 2.1.2. Lokalizirana ili mjestimična korozija

Ova se vrsta korozije javlja samo na pojedinim mjestima metalne površine izloženoj korozivnom okolišu, na kojoj su određena mjesta preferirano anodna, a ostala preferirano katodna. Razvija se većom brzinom od jednolike korozije i stvara manje gubitke materijala, a uzroci njenog nastanka su različiti. Mogu biti mehanički, koncentrirani u materijalu ili okolišu.[7] Na slici 1. prikazan je brod nakon plovidbe iz Kine do Kanade 1999. godine. Osim  $Fe_2O_3$  stvarali su se i hidratizirani oksidi željeza sadržavajući u sebi sulfate i kloride iz atmosfere i morskog okoliša. Jednolika korozija zahvatila je cijelu površinu broda, a lokalizirana korozija vidljiva je na površini izloženoj morskoj vodi na koju su dodatno utjecali kloridi.[8]



Slika 2. Brod zahvaćen korozijom [8]



Slika 3. Uvećani prikaz lokalizirane korozije [8]

### 2.1.3. Jamičasta korozija

Jamičasta korozija je oblik lokalizirane ili mjestimične korozije i manifestira se u obliku malih, često teško primjetljivih jamica. Javlja se na pasiviziranim metalima i legurama i u prisutnosti agresivnih iona, najčešće klorida i sulfata koji uništavaju pasivni film na površini. Jamice su često skrivene slojem korozijskih produkata koji ne štite materijal od

dajnje korozije i zbog svoje nepredvidljivosti smatra se najopasnijim oblikom korozije. Važna karakteristika takve vrste korozije je autokatalitičko djelovanje, tj. njeno odvijanje omogućuje stvaranje uvjeta za nastavak procesa. Reakcijom metalnih iona sa agresivnim ionima snižava se pH u jamici što povećava brzinu otapanja metala. Jamica ostaje u stanju deariranosti jer velika koncentracija iona u jamici ne dopušta dajnje otapanje kisika, što posljedično onemogućava stvaranje pasivnog filma.[7]

#### **2.1.4. Galvanska korozija**

Ukoliko su dva ili više metalnih materijala različitih korozijskih potencijala u kontaktu u elektrolitskom korozivnom okolišu, razvijati će se galvanska korozija. Metale u dodiru nazivamo galvanskim parom od kojeg onaj plemenitiji čini katodu, a manje plemeniti anodu. Plemenitiji metal u tom slučaju korodira sporije jer je katodno polariziran u odnosu na svoj korozijski potencijal, dok manje plemeniti metal korodira brže u odnosu na slučaj u kojem nije dio galvanskog para. Pri korištenju različitih metala u kontaktu vrlo je važno uzeti u obzir geometrijski činilac galvanske korozije, odnosno površinu anode i katode. Ukupna struja koja izlazi iz anode mora ući u katodu tj. svi elektroni oslobođeni u reakciji otapanja moraju se potrošiti u katodnoj reakciji. Stoga, u slučaju manje anodne površine u odnosu na katodnu, situacija će biti nepovoljnija i gustoća struje otapanja neplemenitijeg metala bit će veća.[7]

#### **2.1.5. Korozija u procijepu**

Korozija u procijepu ili pukotinska korozija javlja se na pasiviziranim metalnim materijalima na ograničenim i izoliranim mjestima na površini koja može osim metalne biti i dijelom nemetalna. Inicijalizacija uključuje potrošnju kisika odnosno počinje nastankom članka diferencijalne aeracije jer se potrošeni kisik u elektrolitu ne može obnoviti i pasivnost metala u procijepu je posljedično narušena.[9] U prisustvu kloridnih iona u okolišu dolazi do hidrolize metalnih iona i nastanka kiseline i smanjenja pH elektrolita u zazoru, a time i povećavanja brzine otapanja metala. Kao i kod jamičaste korozije, mehanizam propagacije je autokatalitički. Osim anodne reakcije otapanja metala u zazoru, u okolnom dijelu odvija se katodna reakcija redukcije kisika i nastanka hidroksidnih iona, čime se povisuje pH elektrolita i pasivni sloj se ne narušava. Pukotinska korozija predstavlja opasnost za legure sklone pasivaciji kao legure nehrđajućeg čelika, legure nikla i titana.[7] Problem nastaje u morskoj vodi ili u otopinama koje sadrže kloride prisutne u većini industrijskih postrojenja u kemijskoj, petrokemijskoj, farmaceutskoj i

prehrambenoj industriji. Pri tome uzrokuje lokalno stanjivanje ili perforaciju pa postoji rizik od kvara opreme i zagađivanje tekućina.

### **2.1.6. Intergranularna korozija i transgranularna korozija**

Metali su kristalne građe i u prirodi su u polikristaličnom stanju sastavljeni od smjese kristala od kojih svaki kristal čini jedno zrno.[7] Granice zrna su mjesta dodira koja su zbog nesavršenosti kristalografske strukture i mogućih nepravilnosti koja uzrokuju iskrivljenje metalne rešetke, reaktivnija i manje otporna na koroziju. Intergranularno oštećenje može biti uzrokovano prisutnošću specifičnih legirajućih elemenata ili nečistoća te intermetalnih spojeva formiranih iz metalnih atoma. Ovisno o tome je li područje uz granicu zrna anodno ili katodno prema okolnom metalu možemo razlikovati koroziju duž granice zrna ili koroziju koja napreduje na površini oko granice zrna. Intergranularna korozija najčešće zahvaća austenitni nehrđajući čelik, korozijski otporne legure na bazi nikla i legure na bazi aluminija.[8] Transgranularna korozija napreduje širenjem pukotine kroz zrno materijala duž neke od specifičnih kristalnih ploha, a unutar pukotina stvaraju se korozijski produkti.

### **2.1.7. Korozijsko raspucavanje uz naprezanje i korozijski zamor**

Za specifične kombinacije materijala i korozijskog okoliša te pod konstantnim vlačnim opterećenjem, napad korozije može biti u obliku pukotina koje prodiru u materijal u smjeru okomitom na vlačno naprezanje. Kako se bliži kraj životnog vijeka konstrukcije i pukotina napreduje, potrebno je sve manje naprezanje jer se smanjio presjek preostalog dijela konstrukcije. Ovo se naziva korozijsko raspucavanje uz naprezanje koje napreduje intergranularno i transgranularno i kojem su podložnije legure te metalni materijali sa većom granicom razvlačenja. Posebno je opasno jer može ugroziti pouzdanost postrojenja gdje se javlja. Kombinacijom korozije i cikličkog naprazanja uz vlačnu komponentu opterećenja stvara se korozijski zamor. Osim legura korozijskom zamoru podložni su i čisti metali, a napreduje isključivo transgranularno.[7]

### **2.1.8. Vodikova krtost**

Budući da je atom vodika najmanji atom poznatih elemenata, može adsorbirati na površinu i difundirati u kristalnu rešetku metala te povećati osjetljivost na pucanje. Atom vodika se u metalu nakuplja na nehomogenostima, rekombinira u molekulu i stvara pritisak te povećava osjetljivost na pucanje tj. čini metal krtim. Ta se pojava naziva



vodikova krtost. Vodik nastaje redukcijom, katodnom reakcijom odvijanjem korozije u kiselim otopinama, katodnom zaštitom, elektroplatanjem, kemijskim čišćenjem, nagrizanjem ili je izvor vodika vodikova atmosfera. Ukoliko su u sustavu prisutni otopljeni otrovi kao npr. cijanidni ioni, fosfor, sumpor, arsen i ostali, vodik je onemogućena rekombinacija u molekulu čime se povećava mogućnost njegove difuziju u metal. Poseban problem stvara prisutnost H<sub>2</sub>S jer je istovremeno otrov i izvor vodika.[4]

### **2.1.9. Erozijska korozija**

Erozijska korozija je kombinirano djelovanje erozije i korozije, a sastoji se od progresivnog gubitka materijala s čvrste površine uslijed korozije i na mehaničku interakciju između površine i tekućine. [11] U fluidu sa turbulentnim strujanjem dolazi do ubrzanja korozije i uklanjanja korozijskih produkata te oštećenja oksidnog površinskog filma nakon čega se površina oksidira. Ugljični čelik, bakar i aluminij podložniji su ovom fenomenu dok su nehrđajući čelici, legure nikla i titana otporniji zbog svojih izdržljivijih pasivnih filmova.[7]

### **2.1.10. Mikrobiološki potaknuta korozija**

Mikrobiološki potaknuta korozija je korozija nastala štetnim djelovanjem metaboličkih reakcija mikroorganizama poznatih po mogućnosti preživljavanja u ekstremnim uvjetima. Često je prisutna u industrijskim postrojenjima u proizvodnji, transportu i skladištenju ugljikovodika, u sustavima za gašenje požara, sustavima za hlađenje, na morskim i ukopanim strukturama itd. Prvo se stvara biofilm koji se sastoji od kolonija mikroorganizama zaljepljenih na metalnu površinu pomoću vlastitog gela. Na taj se način lokalno mijenja pH i dostupnost kisika i nastaju uvjeti za koroziju. Vrlo su poznate sulfat reducirajuće bakterije koje, budući da se sumpor nalazi unutar strukture metala kao nečistoća, reduciraju sumpor i stvaraju sulfide, H<sub>2</sub>S. Sulfidi otapanjem snižavaju pH vode, uvjeti postaju kiseli i agresivniji što potiče koroziju, a proces redukcije sumpora također katalizira difuziju vodika u unutrašnjost metala što dovodi do vodikom inducirano naprezanja. Ove bakterije žive u anaerobnim uvjetima pa je njihov idealan okoliš pod zemljom gdje su zakopani cjevovodi za transport vode ili zemnog plina i zato često predstavljaju problem u naftnoj industriji.[11]

### **2.1.11. Atmosferska korozija**

Metalne strukture izložene atmosferi korodiraju uz prisutnosti vlage i kisika. Atmosferska korozija posebno je izražena u industrijskim zonama zbog zagađivača kao što su sumporni spojevi, dušikovi oksidi i klorovodik te u primorskim dijelovima zbog visoke koncentracije natrijeva klorida. Ovaj tip korozije slijedi mehanizam elektrokemijske korozije jer je za njeno odvijanje potreban tanki sloj elektrolita na metalnoj površini. Ugljični i nehrđajući čelici te bakar i njegove legure najčešći su metali izloženi atmosferskoj koroziji budući da su od njih izgrađeni konstrukcijski materijali i povijesni spomenici.[10]

### **2.1.12. Korozija u tlu**

Korozija u tlu utječe na zakopane metale i beton koji je u izravnom kontaktu s tlom ili kamenom podlogom. Lutajuće struje opasne su na mjestima izlaska iz cijevi i ostalih metalnih konstrukcija u tlu te izazivaju brzu lokaliziranu koroziju. Korištene zaštite protiv korozije u tlu su katodna zaštita u kombinaciji sa zaštitnim premazima.[12]

## **2.2. Bakar i njegove legure**

Bakar se prvi puta počeo upotrebljavati prije oko 10 000 godina za izradu kovanica i nakita, a Egipćani su ga koristili za izradu oružja, sterilizaciju vode i liječenje infekcija. Bio je ključan za napredak i prelazak čovječanstva iz kamenog u brončano doba prije oko 4000 godina. Bakar je metal sa kubnom kristalnom rešetkom i reflektira crvenu i narančastu boju vidljivog dijela spektra pa je crvenkaste boje. U prirodi je prisutan u elementarnom stanju i u strukturi sulfida, karbonata i oksida. Odlično provodi električnu struju te se zato primjenjuje u proizvodnji žica, kablova i električnih uređaja. U čistom stanju relativno je mekan te vrlo žilav i rastezljiv. Lako je obradiv i kovak, a zbog svoje dobre korozijske otpornosti, bakar i njegove legure se široko primjenjuju u arhitektonske svrhe, u graditeljstvu, za izradu umjetničkih predmeta i skulptura. Također, jedno od njegovih bitnih svojstava je visoka toplinska vodljivost pa se koristi za izradu cijevi izmjenjivača topline u elektranama, proizvodnji nafte i plina, sustava za grijanje, automobilskih radijatora... Svjetska zdravstvena organizacija preporuča dnevni unos bakra 1-3 mg jer se bakar pokazao neophodnim i za ljudsko zdravlje.[9]

Termin „bakar“ podrazumijeva sastav sa 99,3% Cu i više, a ostatak su zaostale nečistoće nakon proizvodnje. Kako bi mu se svojstva poboljšala, on se legira. Bakar i njegove legure svrstavaju se u sljedeće skupine:

- 1) Legure s visokim udjelom bakra- sadrže do 5% legirajućeg elementa
- 2) Legure bakra sa cinkom ili mjed - sadrže do 40% Zn
- 3) Legure bakra s kositrom ili fosforne bronce - sadrže do 10% Sn i 0,2% P
- 4) Legure bakra s aluminijem ili aluminijske bronce - sadrže do 10% Al
- 5) Legure bakra sa silicijem ili silicijske bronce - sadrže do 3% Si
- 6) Legure bakra s niklom - sadrže do 27% Zn i 18% Ni
- 7) Specijalne legure - sadrže legirajuće metale za poboljšanje nekog svojstva poput obradivosti i korozijske otpornosti [12]

### **2.2.1. Mjed**

Bakrene legure od 5% do 40% Zn nazivaju se mjed. Boja mjedi koja sadrži 10-20% Zn vrlo je slična zlatu, a cink pridonosi tvrdoći i čvrstoći kakvu bronci daju arsen i kositar. Mjed je bio posebno popularan u Indiji gdje se neprekidno koristi dvije tisuće godina za krovove hramova, namještaj te posude za kuhanje i skladištenje. Mjed je podložan galvanskoj koroziji odnosno decinkaciji. Cink je anodan prema bakru i zbog velike razlike njihovih korozijskih potencijala cink korodira ostavljajući šupljikavu površinu nalik spužvi, a proces dodatno ubrzava prisustvo kloridnih iona i povišenje temperature. Zaštitne patine obično nisu dobro razvijene na mjedima budući da u usporedbi s gubitkom kositra u bronci, preferirana korozija cinka ne dovodi do ravnomjernog taloženja cinkovih oksida.[4]

### **2.2.2. Bronca**

Bronce su legure na bazi bakra tradicionalno legiranih s kositrom, ali se mogu odnositi na legure bakra i drugih elemenata kao što su aluminij, silicij i nikal. Bronce su čvršće od mjedi i imaju visok stupanj otpornosti na koroziju. Dodatak kositra bakru omogućuje leguri veću tvrdoću, čvrstoću i žilavost. Dodatak malih količina fosfora dodatno povećava tvrdoću, otpornost na zamor i trošenje. Legura bakra s kositrom, često korištena za izradu skulptura, jedna je od rijetkih metala kojoj se, unatoč prekrivenosti produktima korozije, mnogi dave pa čak i preferiraju njenu patiniranu površinu.[15] Korodiranje bronce postaje dokaz prošlosti i prikaz tijeka vremena. Zamijećeno je da bronce koje sadržavaju silicij

pokazuju povećanu otpornost na koroziju u okolišu bogatog kloridima. Uz silicij, za bolju korozijsku otpornost dodaju se nikal i olovo.[16]

### 2.3. Korozija bakra i njegovih legura

Bakar je relativno plemenit metal i ima slabo redukcijsko djelovanje te neće intenzivno korodirati u kiselim otopinama jer se reakcija razvijanja vodika odvija na potencijalima nižim od potencijala korozije bakra. Otapa se u oksidirajućim kiselinama kao što se HNO<sub>3</sub> i koncentrirana H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Korozijski sloj na bakru je heterogen i porozan što se može potvrditi njegovom sposobnošću da adsorbira značajne količine vode.[16] Nerijetko ga se naziva i „živim metalom“ jer korodiranjem mijenja boju, a izloženost moru, tlu i atmosferi omogućuje stvaranje produkta korozije bakra koju nazivamo patina. Patina je zaštitni sloj koji sprečava daljnje uništavanje i oksidaciju njegove površine. Sloj patine koji se nalazi u direktnom kontaktu s metalom je kuprit, Cu<sub>2</sub>O, debljine oko nekoliko nanometara, a ukoliko sloj raste godinama može postići debljinu do nekoliko desetaka mikrometara.[17] Kuprit je crveni mineral, a kao prevladavajućem korozijskom produktu u atmosferi sa niskim koncentracijama onečišćenja, boja mu može varirati od žute, narančaste, crvene pa do tamno smeđe. Neke su bronce, izložene korozivnim uvjetima u tlu, prekrivene isključivo kupritom. Daljnjom oksidacijom kuprita formira se crni sloj tenorita, CuO. Prisustvo tenorita često ukazuje da je površina bila zagrijavana budući da nastaje pri visokim temperaturama i visokom pH . Povijesne patine na bronci većinom su dvoslojne strukture koje se sastoje od tankog unutarnjeg sloja kuprita i debljeg vanjskog zelenog sloja brohantita, Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>. [18] Nakon formacije kuprita i difuzije Cu<sup>+</sup> iona kroz njegov sloj do elektrolita na površini, oni se dalje oksidiraju u stanje Cu<sup>2+</sup>. Odvijaju se dvije parcijalne reakcije:



U europskim urbanim područjima donedavno su bile prisutne visoke koncentracije sumpornog dioksida, SO<sub>2</sub>, nastalog izgaranjem fosilnih goriva. Utvrđeno je također da atmosfera sadrži do 20 različitih anorganskih dušikovih spojeva od kojih je gotovo polovica u plinovitoj fazi. Dušikov(IV) oksid, NO<sub>2</sub>, najčešće nastaje procesima gorenja na visokoj temperaturi: tijekom grmljavinskih nevremena, požara, radom termoelektrana i motora s unutarnjim izgaranjem. Pri visokoj relativnoj vlažnosti zraka prisutnost NO<sub>2</sub> pridonosi oksidaciji SO<sub>2</sub> i stvaranju sumporne kiseline koja korozivno djeluje na metale,

uzrokujući tako na bakru pojavu bazičnih bakrovih sulfata, brohantita,  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ , antlerita,  $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$  te posnjakita,  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



Kada su koncentracije  $\text{Cu}^+$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  iona u elektrolitu dovoljno visoke, na kupritu se počinje taložiti brohantit reakcijom:



Atmosferska korozija odvija se elektrokemijski i karakteristična je u atmosferama visoke relativne vlage, a elektrolit je tekući vodeni sloj nastao kišom, rosom ili kondenzacijom vlage iz zraka. Kip Slobode u New York City-u prikazan na slici 4. poznati je primjer patinirane površine sa najvećim udjelom brohantita.



Slika 4. Kip Slobode u New York City-u, bakar sa elementima mjedi [18]

Pri nižoj relativnoj vlažnosti zraka, nitritni i nitratni ioni stvaraju se na izoliranim točkama na površini i reagiraju sa adsorbiranom vodom. A rezultirajuća kiselost uzrokuje lokalno otapanje kupritnog sloja i stvaranje bazičnog gerhardita,  $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$ .

Glavne komponentne brončanih patina nastale tijekom korozije u tlu su malahit,  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  i azurit,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Slika 5. prikazuje dio brončane skulpture nakon konzervatorskog čišćenja, a na skulpturi je otkriven sloj patine od malahita i azurita preko sloja kuprita.[18]



Slika 5. Brončana skulptura iz vremena helenizma [18]

U primorju se u atmosferi zbog visoke koncentracije klorida formira nanokit  $\text{CuCl}$ , a posljedično i atakamit,  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ . Korozijski napad ovisi o vremenu tijekom kojeg se sloj vode zadržava na metalnoj površini, a na koje utječe niz čimbenika poput vlage, temperature, kiše, sunčevog zračenja, atmosferskog zagađenja.

Morska voda je vrlo agresivan medij za bakar i uzrokuje korozijska oštećenja zbog prisutnosti iona poput  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  te otopljenih plinova  $\text{O}_2$  i  $\text{CO}_2$  i organskih tvari. U zoni prskanja stvara se crveno-smeđa patina najvećim dijelom sastavljena od kuprita koji reagira sa kloridima i dostupnim kisikom te nastaje atakamit reakcijom:

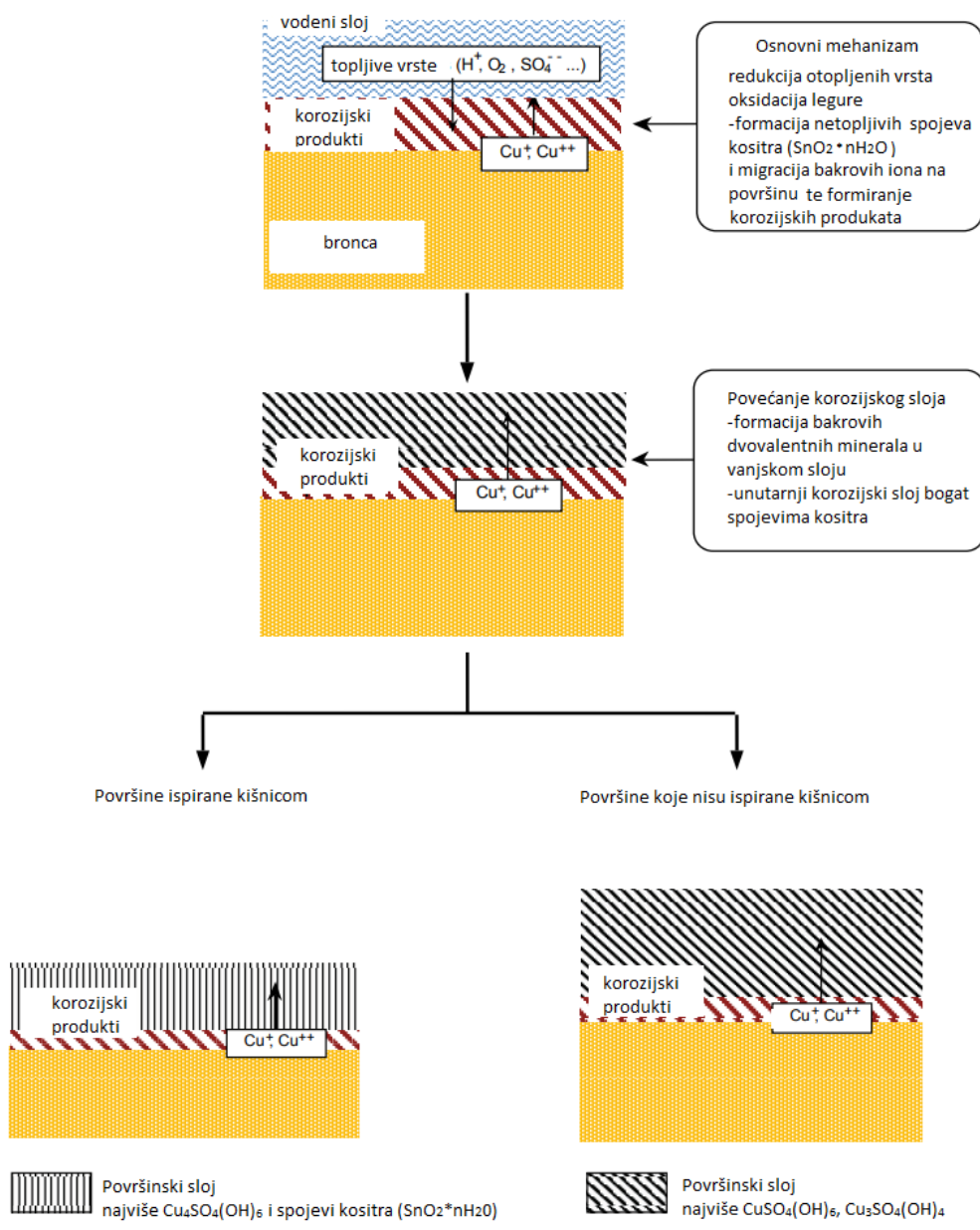


Ovako nastao sloj atakamita je porozan, ali i dalje služi kao svojevrsna barijera između bakra i korozivnog okoliša. U zoni plime i oseke te u plićim dijelovima zabilježena je najveća brzina stvaranja patine koja se sastoji od kuprita, atakamita te manjim dijelom od posnjakita,  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  te kalkantita,  $\text{CuSO}_4$ . Dijelovi patine se odvajaju, a svježa bakrena površina izložena je agresivnom napadu morskog okoliša u prisutnosti kisika.[20]

U zagađenoj morskoj vodi sa manje kisika, prisustvo sulfida može omesti proces formiranja zaštitnih korozivskih produkata. Nastaje sloj bakrovog sulfida čija poroznost omogućuje brz transport iona i elektrona te je katodan prema već ionako slabo stvorenoj zaštitnoj patini. Takva površina sklona je mjestimičnoj koroziji budući da je gustoća struje otapanje anodne zaštitne površine velika.[21]

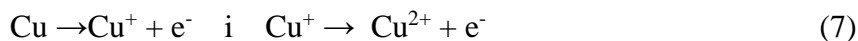
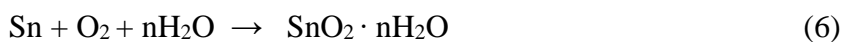
## 2.4. Istraživanja na brončanim skulpturama

Bronca je iznimno popularan metal za izradu lijevanih metalnih skulptura. Korozijsko ponašanje Cu-Sn legura u vanjskim atmosferskim uvjetima je znatno složenije od čistog bakra. Kositar u korozijskim uvjetima tvori kositrov oksid na površini koji je katodan prema bakru pa dolazi do selektivnog otapanja bakra. Ukoliko korozijski produkti bakra, bakrovi oksidi i hidroksisulfati izgrađuju prijanjajući sloj na površini, daljnje otapanje metala se zaustavlja. Ukoliko se takav zaštitni film ne može formirati i ispire ga kišnica, metal posljedično korodira i postupno propada. L. Robbiola i suradnici su istraživali slojeve korozijskih produkata na brončanim skulpturama izloženih atmosferskim uvjetima u Francuskoj.[22] Pri atmosferskoj koroziji bronce produkti anodne reakcije tvore naslage na metalnoj površini. Ukoliko su te naslage netopljive i homogene, mogu djelovati zaštitno, a mogu biti i nagrizajuće ukoliko su topljive i higroskopne. Površinu ispitivanih skulptura izloženih kiši čini crni kompaktni sloj okružen poroznim blijedo zelenim slojem produkata. Crna područja katodna su prema zelenom okruženju ispod kojeg se očekuje najveći gubitak metala. Elementarna analiza pokazala je da površinski slojevi imaju visok sadržaj kositra, a XRD analiza i infracrvena spektroskopija potvrdile su brohantit kao većinski zeleni spoj sa nešto kuprita. Kompakte crne dijelove čini smjesa brohantita i nepoznatih organskih spojeva. Na dijelovima skulptura koje nisu direktno izložene padalinama stvorile su se zelene naslage i tamno crne kore. Kore sadržavaju inkorporirane atmosferske čestice i u većini slučajeva nalaze se iznad zelenih naslaga. U odnosu na dijelove često isprane kišom, ovi slojevi gotovo da ne sadržavaju kositar. Infracrvenom spektrofotometrijom i XRD analizom ustanovljeno je da su zeleni dijelovi sastavljeni od brohantita, kuprita, antlerita te ponegdje od atakamita. Crni slojevi, također tvrdi i kompaktni sastoje se od nanokita, atakamita, brohantita i antlerita. Ovi slojevi patine su služe kao dobra zaštita od dodatnog razaranja metala. Slika 6 predstavlja shematski dijagram korozijskog procesa koji rezultira navedenim korozijskim produktima.



Slika 6. Shematski prikaz procesa stvaranja korozivskih produkata na bronci pri atmosferskim uvjetima [22]

U prvom dijelu procesa dolazi do selektivnog otapanja bakra pri čemu nastaju jednovalentni i dvovalentni ioni bakra. Oksidacija legure u kontaktu sa elektrolitom tj. površinskim slojem vode može se prikazati :



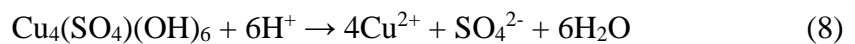
Bakrovi ioni dalje izgrađuju sloj bakrovih oksida na površini, kao npr. kuprita i tenorita, dok spojevi kositra ostaju u unutarnjem sloju produkata.



U drugom se dijelu procesa povećava debljina naslaga bakra stvaranjem nekoliko bakrenih dvovalentnih minerala, a kojeg točno, uvelike ovisi o lokalnom atmosferskom sastavu. Najčešće je riječ o brohantitu u urbanim područjima ili atakamitu u primorju.

Treći dio je povezan s atmosferskim uvjetima izložene površine. Na površinama direktno ispiranim kišnicom, naslage nastale u drugom dijelu postupno se uništavaju pa kažemo da je površina „aktivna“ i nastavlja se selektivno otapanje bakra i oksidacija kositra. Nadalje, mikrosegregacije legure lokalno stvaraju uvjete za redoks par pa je površina ili anodna (blijedozelena područja) ili katodna (crna kompaktna područja).

Patina na površinama zaštićenim od kiše mogu biti postojane, ali ukoliko dođe u kontakt sa elektrolitom nižeg pH, može doći do transformacije brohantita u antlerit. Povećanje kiselosti vodenog filma (pH veći od 3,5) dovodi do otapanja brohantita i taloženja antlerita u skladu s reakcijama:



Međutim, formacija antlerita zahtijeva kiseli vodeni sloj kroz dulji period vremena. U slučaju kratkih kiselih razdoblja, koja ne dopuštaju rast antlerita, brohantit se može ponovno oblikovati na površini. Iz tog se razloga očekuje formiranje antlerita prvenstveno na neekspoziranim područjima skulptura gdje je isparavanje manje.[22]

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

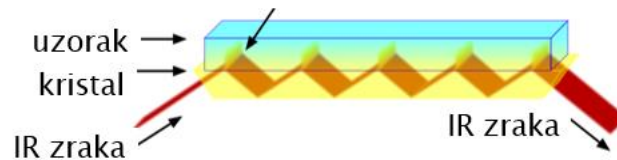
Provedena je analiza sastava patine elektrokemijskom tehnikom cikličke voltametrije i Fourier transformacijskom infracrvenom spektroskopijom (FTIR). Patina je sakupljena sa sedam zagrebačkih skulptura: Zdenac života (Ivan Meštrović), Spomenik Sveti Juraj ubija zmaja (Anton Dominik Fernkorn), Spomenik Strijeljanje talaca (Frano Kršinić), Spomenik Vladimiru Nazoru (Stjepan Gračanin), Fra Grga Martić (Mladen Mikulin), Marko Marulić (Vlade Radas), Igra srebra materina (Lujó Lozica) te dva dobivena uzorka kemijski sintetizirane umjetne patine. U tu su svrhu korištena 2 brončana uzorka: CuSn6 (94,15 mas. % Cu i 5,85 mas. % Sn) i CuSn9Zn2Pb bronca (86,20 mas. % Cu, 9,12 mas. % Sn, 2,10 mas. % Zn, 1,17 mas. % Pb, 0,81 mas. % Fe i 0,32 mas.% Ni). Uzorci su izrezani na ploče veličine 5 x 5 cm i brušeni papirom za poliranje SiC 80 i SiC 240. Zatim su odmašćeni u etanolu i acetonu. Šest uzoraka svakog ispitivanog materijala patinirano je do smeđe patine, dok su tri uzorka svakog materijala ostavljena netretirana (slijepi uzorci). Metalna površina prethodno je zagrijana na približno 200 °C i zatim tri puta poprskana 1% otopinom kalijevog polisulfida. Površina je zatim isprana destiliranom vodom i lagano istrljana papirnatim ručnikom kako bi se uklonila slabo prijanjajuća patina. Sljedeći korak bila je priprema zelene patine iznad smeđe patine. Polovica uzoraka je četkana 30 %-tnom otopinom Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, a potom 5 %-tnom otopinom H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ovaj postupak ponovljen je 4 puta. Tako tretiran uzorak korišten je u ovom radu pod nazivom nitratna patina. Druga polovica uzoraka tretirana je otopinom dobivenom iz Ljevaonice Ujević koja je tu otopinu koristila za patiniranje postavljenih brončanih skulptura u Zagrebu, a otopina se četkom nanosila preko smeđe patine četiri puta. Tako tretirani uzorci u ovom su radu nazvani zelena patina. Svi su uzorci zatim izloženi vanjskoj atmosferi, u blizini prometne ceste u središtu Zagreba.[23]

#### **3.1. Tehnike analize sastava patine**

##### **3.1.1. Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija (FTIR)**

FTIR je spektroskopske tehnika kojom se bilježi apsorbancija ili transmisija svjetla na određenoj valnoj duljini. Takav se signal na spektrogramu bilježi kao maksimum, tj. vrh, a ovisno o valnoj duljini na kojoj se nalazi, tvar se može identificirati. Primarni izvor infracrvenog zračenja je toplinsko zračenje, a nastaje kao posljedica gibanja atoma i molekula u materijalu uslijed apsorpcije topline. Što je temperatura viša to se veći broj atoma i molekula giba i jače je infracrveno zračenje. IR zračenje ima raspon valnih duljina

od 750 nm do 1 mm. Do vibracija molekula u materijalu dolazi kada je frekvencija infracrvenog zračenja jednaka frekvenciji vibracija veza u molekuli odnosno kada je energija veze u molekuli jednaka energiji infracrvenog zračenja. Svakoj vezi ili funkcionalnoj skupini u molekuli odgovara druga frekvencija IR zračenja i zato ih je moguće identificirati. Kao rezultat se dobiva karakteristični vrh (apsorpcijski maksimum) za svaku skupinu ili vezu u molekuli na spektrogramu.[24]



Slika 7. Shema prolaska infracrvene zrake kroz ATR kristal [24]

Glavni dijelovi spektrometra s Fourierovom transformacijom, FTIR spektrometra su: izvor zračenja, interferometar i detektor. Izvor zračenja za srednje IR područje, 2–25  $\mu\text{m}$  (5000–400  $\text{cm}^{-1}$ ), najčešći izvor je globar, element od silicijevog karbida (SiC) zagrijan na oko 1200 K. Interferometar dijeli upadno IR zračenje u dva snopa. Svaki od njih prolazi svoj optički put, jedan se reflektira o pomično zrcalo a drugi o nepomično. Kako je put jedne zrake fiksna, a druge se konstantno mijenja zbog pomaka zrcala, signal koji izlazi iz interferometra je rezultat interferiranja te dvije zrake i naziva se interferogram. Kako je put jedne zrake fiksna, a druge se konstantno mijenja zbog pomaka zrcala, signal koji izlazi iz interferometra je rezultat interferiranja te dvije zrake i naziva se interferogram. Za mjerenje signala interferograma koriste se detektori. Interferogram se ne može izravno protumačiti pa se pomoću računala tehnikom Fourierove transformacije vrši dekodiranje čime se dobiva frekvencijski spektar koji služi za identifikaciju uzorka.[25] U ovom radu je korišten prigušena totalna refleksija (engl. Attenuated Total Reflectance, ATR). To je refleksijska tehnika pri kojoj infracrvena zraka prolazi kroz ATR kristal tako da se više puta reflektira kroz kristal u kontaktu s uzorkom.[24]

Analiza je pri tome znatno ubrzana budući da nije potrebna priprema uzorka, a sama metoda je nedestruktivna. Također, prednost ove spektroskopske tehnike je kratkoća postupka, visoka rezolucija, u slučaju dobrog kontakta uzorka i kristala dobivaju se kvalitetni spektri, potrebna je mala količina uzorka te su dostupne baze spektara čistih uzoraka i otapala.[24]

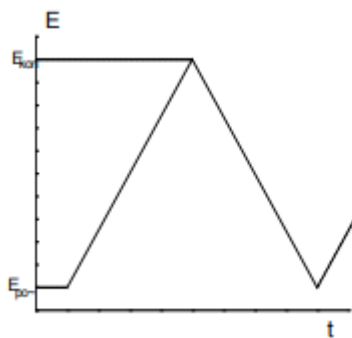
Mjerenja su provedena na uređaju IRTracer-100 opremljenom MCT detektorom marke Shimadzu u području od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$ , s rezolucijom od 4  $\text{cm}^{-1}$ , uz 500 skeniranja po uzorku.



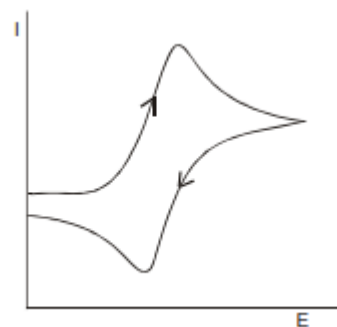
Slika 8. Shimadzu IRTracer-100

### 3.1.2. Ciklička voltametrija mikročestica

Elektrokemijska metoda voltametrije čestica (engl. voltammetry of microparticles, VMP) u ovom se radu koristila za elektrokemijsku identifikaciju brončane patine. Ova je tehnika posebno usmjerena na dobivanje podataka o kemijskom i mineraloškom sastavu krutine. VMP se smatra vrijednom za proučavanje korozije na arheološkim metalima te se nadopunjuje sa niz postojećih elektrokemijskih i neelektrokemijskih metoda koje se mogu koristiti za dobivanje informacije o sastavu arheoloških metalnih uzoraka i procesima korozije. Konkretno, ova elektrokemijska tehnika primijenjena je za identifikaciju pigmenata kadmija, olova, žive, cinka, željeza i bakra. Rana istraživanja patine na bakru je provodio Gilberg, a krajem 19. stoljeća Berthelot prepoznaje ciklički karakter reakcija korozije na bakru te uspješno identificira atakamit.[27] Sholtz i suradnici u praksu uvode cikličku voltametriju mikročestica kao novu elektrokemijsku tehniku 1998. godine.[28] Pripada aktivnim tehnikama jer primijenjeni potencijal potiče reakciju tvari na površini elektrode i uzrokuje promjenu njene koncentracije oksidirajući je, ili reducirajući.[25] Temelji se na voltametrijskom odzivu ispitivanog krutog mikro ili nano uzorka koji je mehanički prenesen na površinu inertne elektrode uronjene u elektrolit. Potencijal se mijenja linearno kao funkcija vremena i predstavlja signal pobude, a signal odziva je struja. Potencijal radne elektrode mijenja se od početnog,  $E_{poč}$  do konačnog,  $E_{kon}$  kao što je prikazano na slici 8.[26]



Slika 9. Signal pobude [26]

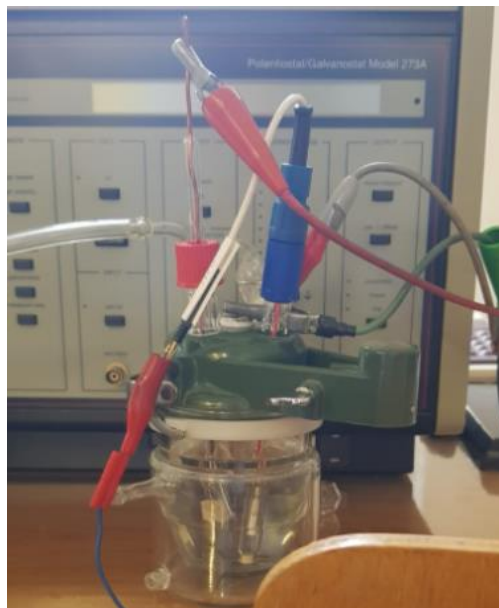


Slika 10. Ciklički voltamogram [26]

Za razliku od FTIR analize, ova elektrokemijska tehnika je destruktivna budući da je uzorak potrebno najprije usitniti, a polarizacijom uzorka mijenja se njegovo oksidacijsko stanje.[27]

### 3.2. Provedba eksperimenta

Ciklička voltometrija provedena je u troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od radne elektrode od ugljikove paste (Carbon paste Basi CF-1010), referentne kalomel elektrode i protuelektrode od platinaste žice. Na radnu elektrodu prvo se na vrh postavila ugljikova pasta, a uzorak patine se nanio na elektrodu laganim tapkanjem elektrode po njenim česticama. Postupak analize preuzet je iz literature.[28] Elektrode su uronjene u 0,1M otopinu HCl-a, a prije i tijekom izvođenja mjerenja u elektrokemijsku ćeliju uvođio se plin dušik. Brzina skeniranja provodila se od  $30 \text{ mVs}^{-1}$  u rasponu potencijala od -1,2 do +1,2 V. Mjerenje je počelo od potencijala otvorenog kruga  $E_{oc}$  prema potencijalu +1,2 V tj. u anodnom smjeru, potom u katodnom smjeru (anodna polarizacija). Mjerenja su potom napravljena na svježem uzorku pri istim uvjetima ali uz polarizaciju od  $E_{oc}$  u katodnom smjeru pa potom u anodnom smjeru (katodna polarizacija).[28]

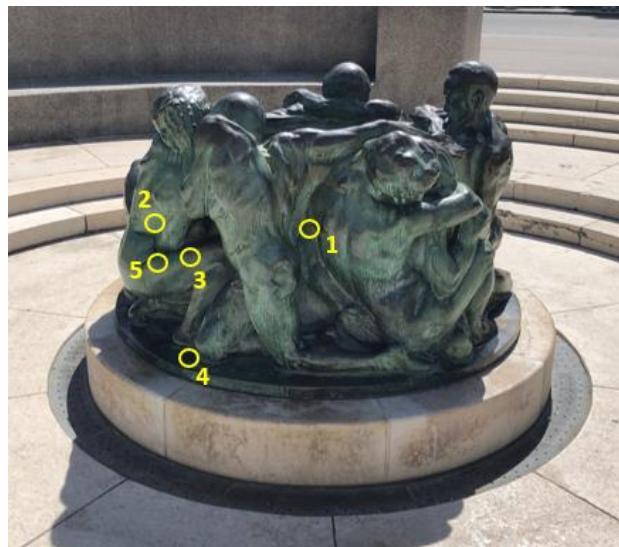


Slika 11. Troelektrodna elektrokemijska ćelija korištena tijekom izvođenja eksperimenta

## 4. REZULTATI:

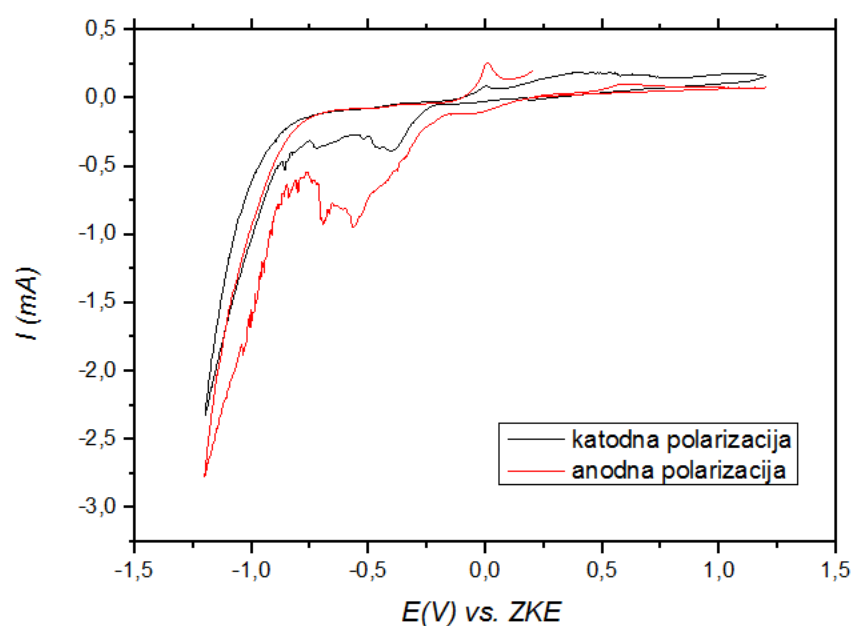
Čestice patine ispitane su elektrokemijskom tehnikom voltametrije čestica, a korištenjem Fourier transformacijske infracrvene spektroskopije (FTIR-a) dobiveni su spektri karakteristični za pojedini spoj na temelju kojih je određen sastav patine. Uspoređivali su se spektri za brohantit,  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ , antlerit,  $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ , malahit,  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ , atakamit  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , gerhardit,  $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$ , kuprit,  $\text{Cu}_2\text{O}$  i tenorit,  $\text{CuO}$ .

### 4.1. Analiza „Zdenac života“

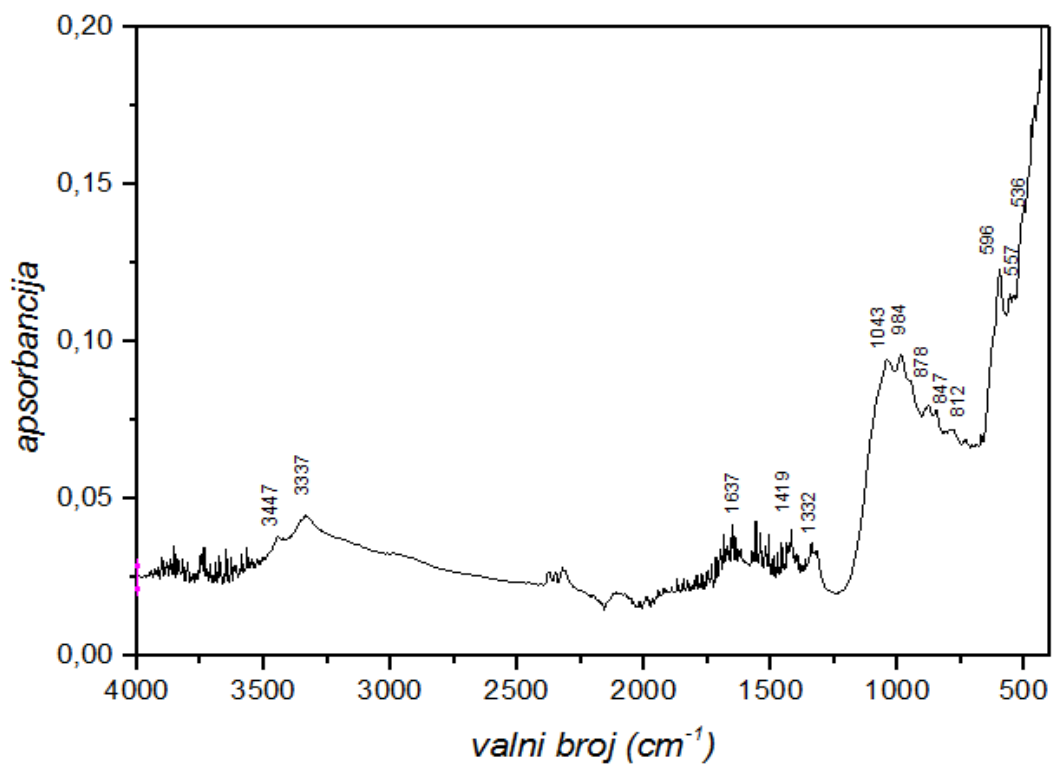


Slika 12. Skulptura „Zdenac života“ sa označenim pozicijama uzorkovane patine

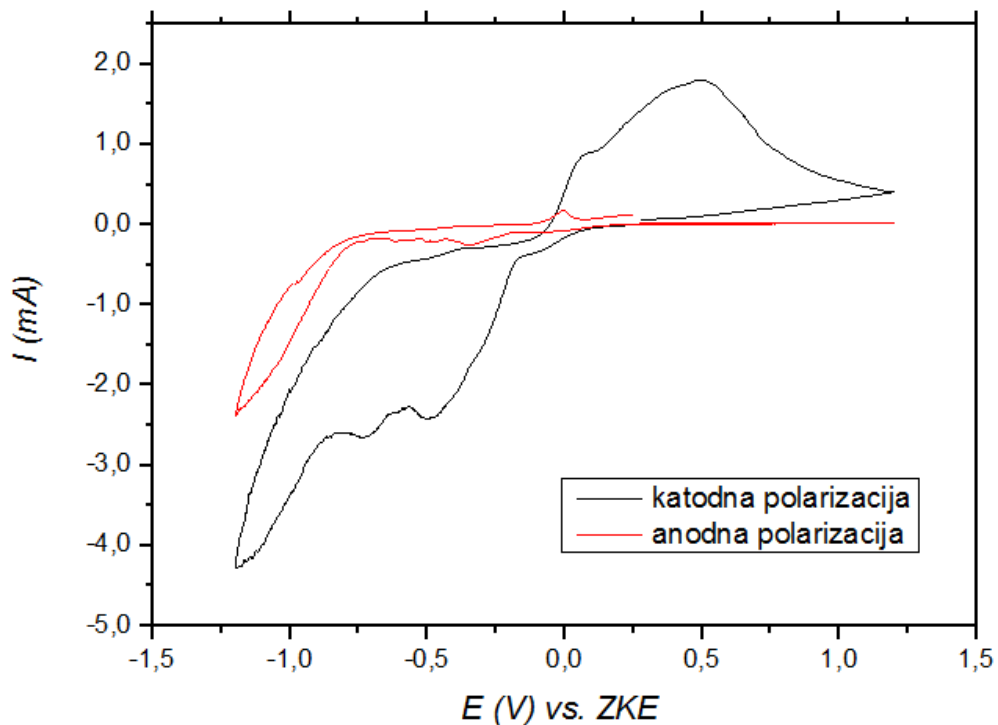
#### 4.1.1. Zdenac života, 1. pozicija



Slika 13. Odziv ispitivanog uzorka na 1. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine



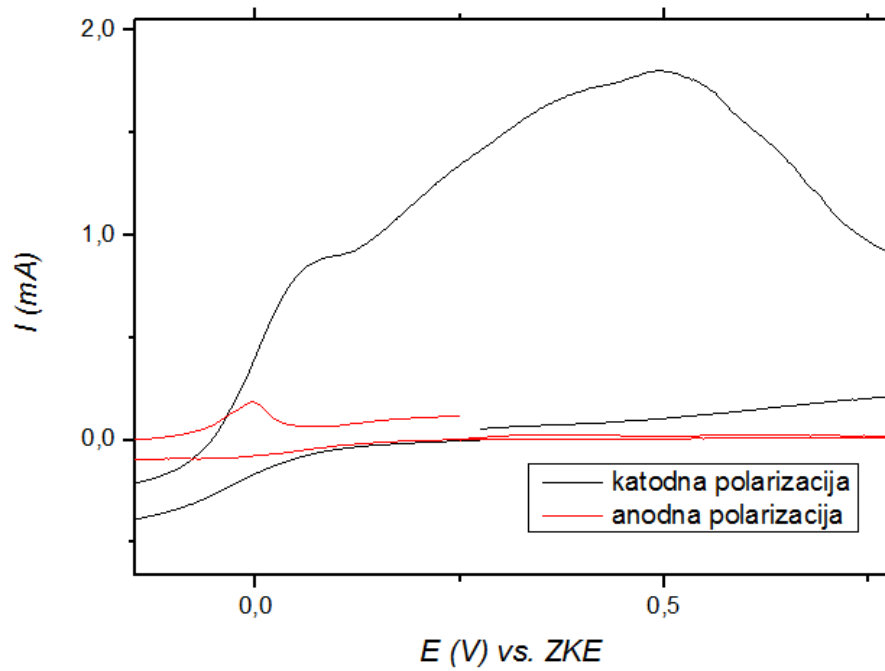
Slika 14. FTIR spektar sniman za 1. poziciju (oznaka 1 u tablici 2)



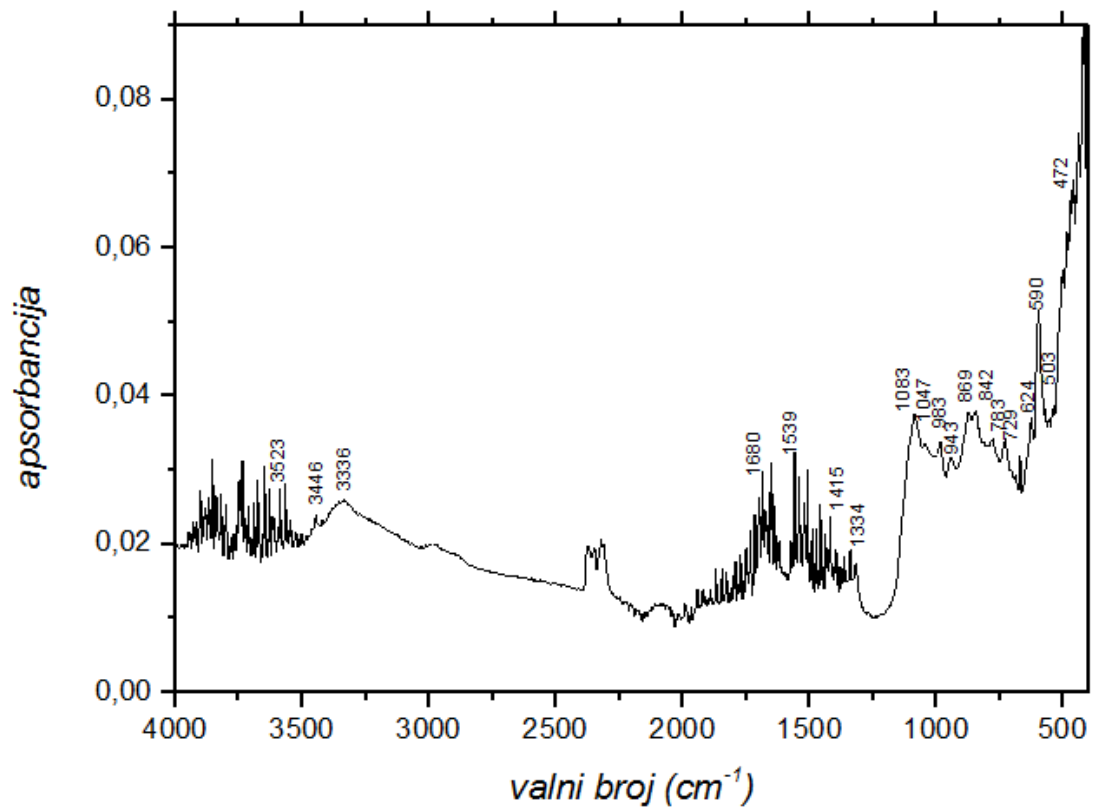
Slika 15. Odziv ispitivanog uzorka za 2. poziciju dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine



#### 4.1.2. Zdenac života, 2. pozicija

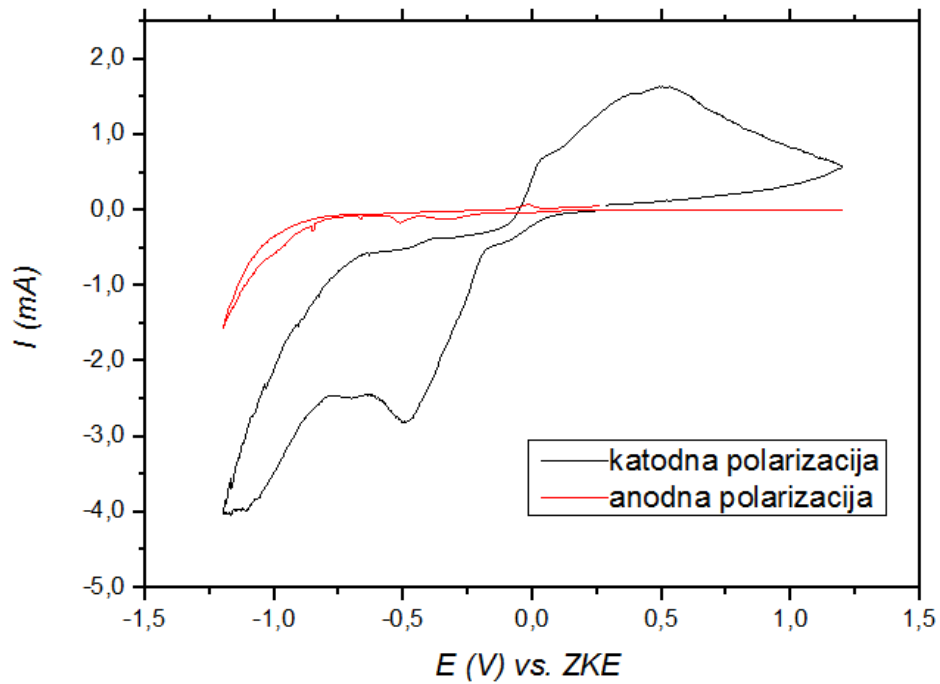


Slika 16. Uvećani prikaz anodnih vrhova ispitivanog uzorka za 2. poziciju dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine

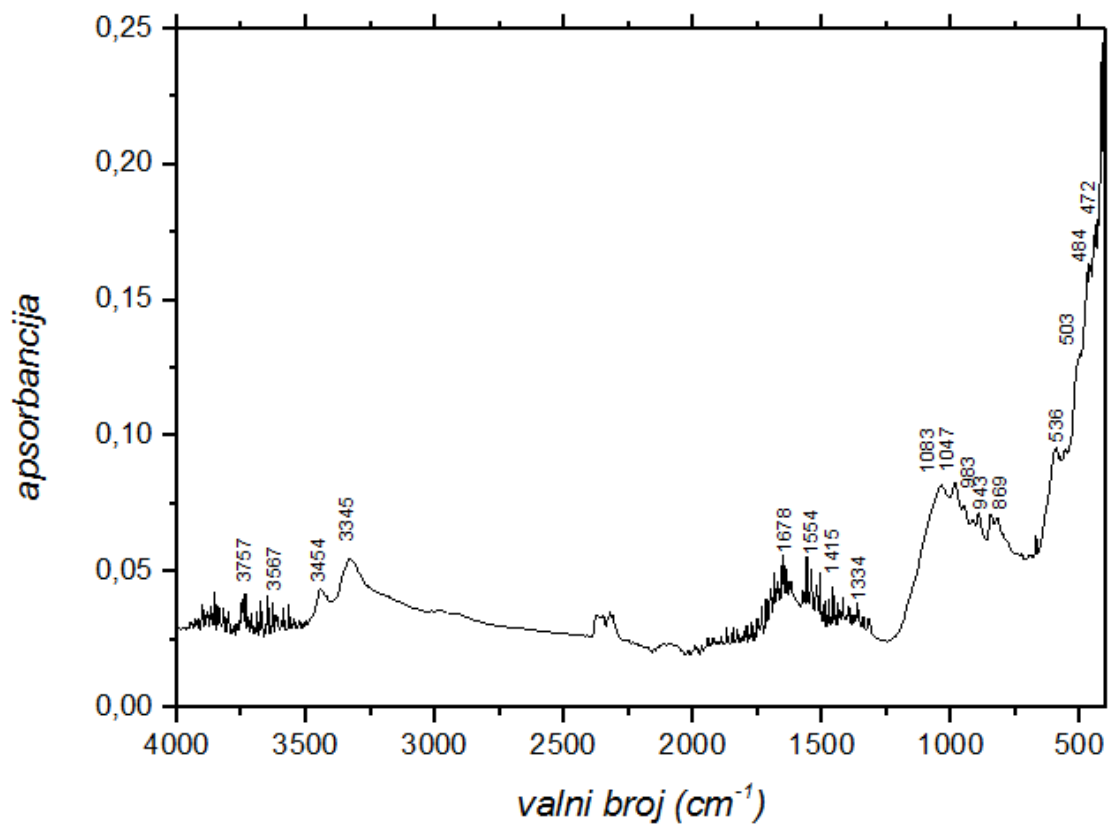


Slika 17. FTIR spektar sniman za 2. poziciju (oznaka 2 u tablici 2)

### 4.1.3. Zdenac života, 3. pozicija

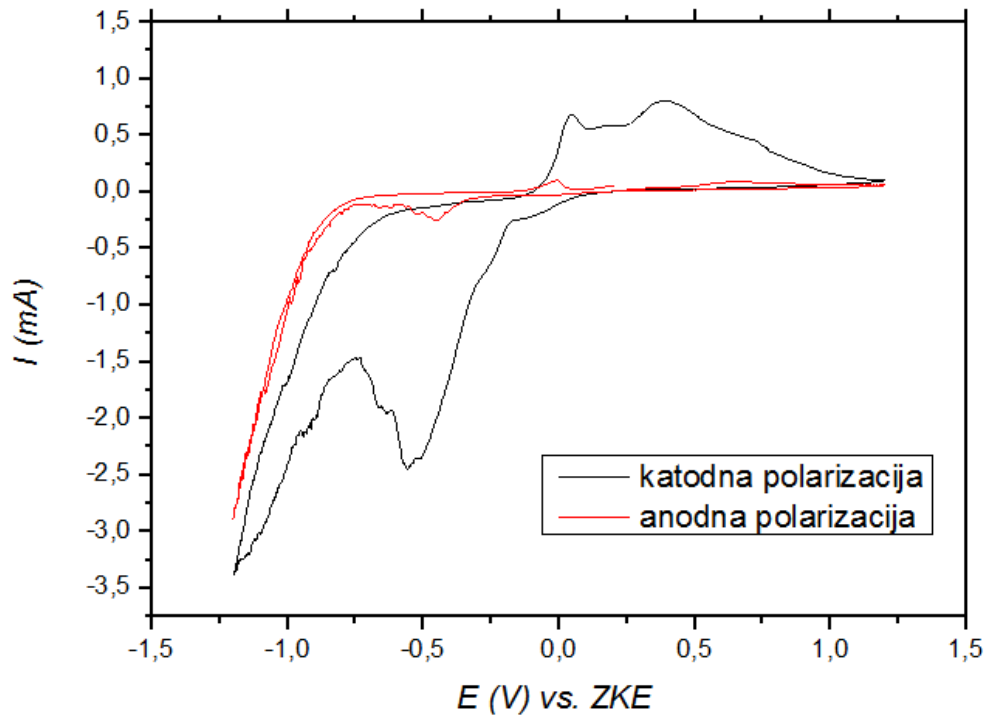


Slika 18. Odziv ispitivanog uzorka na 3. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine

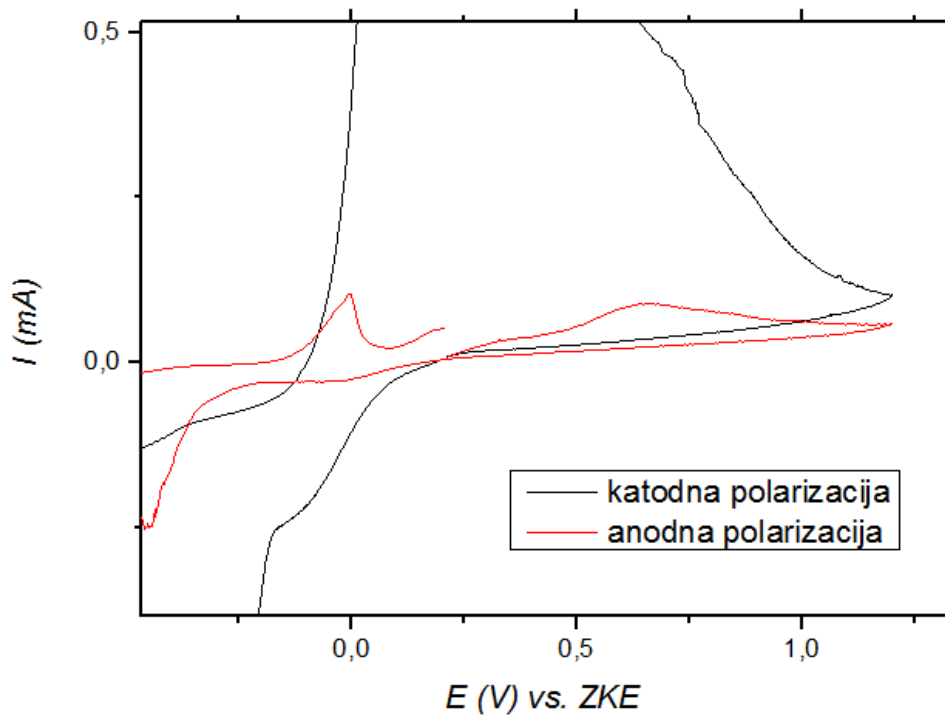


Slika 19. FTIR spektar sniman za 3. poziciju (oznaka 3 u tablici 2)

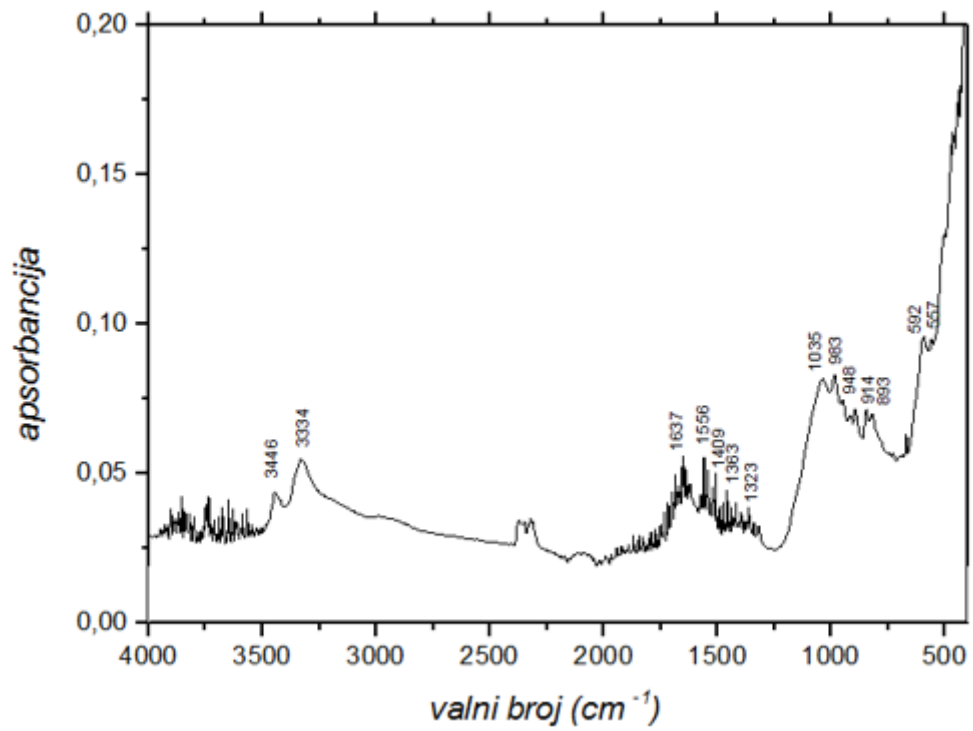
#### 4.1.4. Zdenac života, 4. pozicija



Slika 20. Odziv ispitivanog uzorka na 4. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine



Slika 21. Uvećani prikaz anodnih vrhova ispitivanog uzorka na 4. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine



Slika 22. FTIR spektar sniman za 4. poziciju (oznaka 4 u tablici 2)

Tablica 1. Usporedba vrijednosti strujnih vrhova pojedinih bakrovih i kositrenih spojeva[28], kao mogućih korozivskih produkata s dobivenim strujnim vrhovima u cikličkim voltamogramima patine

Spoj	Anodni vrh / V	Katodni vrh /V
Cu <sub>2</sub> O	+0,468	-0,561
CuO		-0,973
CuCl	+0,461	-0,134, -0,639, <-0,7
CuCl <sub>2</sub>		+0,060, -0,370
CuSO <sub>4</sub>		-0,305
Smjesa Cu <sub>2</sub> O i CuO	+0,588	-0,927
SnO	-0,329	-0,605, -0,820, -0,940
SnO <sub>2</sub>	-0,387	
Zdenac života, 1. pozicija	+0,597	-0,406, -0,715
Zdenac života, 2. pozicija	+0,470	-0,492, -0,731
Zdenac života, 3.pozicija	+0,522	-0,491
Zdenac života, 4. pozicija	+0,045, +0,643	-0,103, -0,559, -0,668

Tablica 2. Prikaz karakterističnih signala dobivenih FTIR spektrom za sve pozicije na skulpturi „Zdenac života“ i literaturnih podataka za različite vrste patina[29]

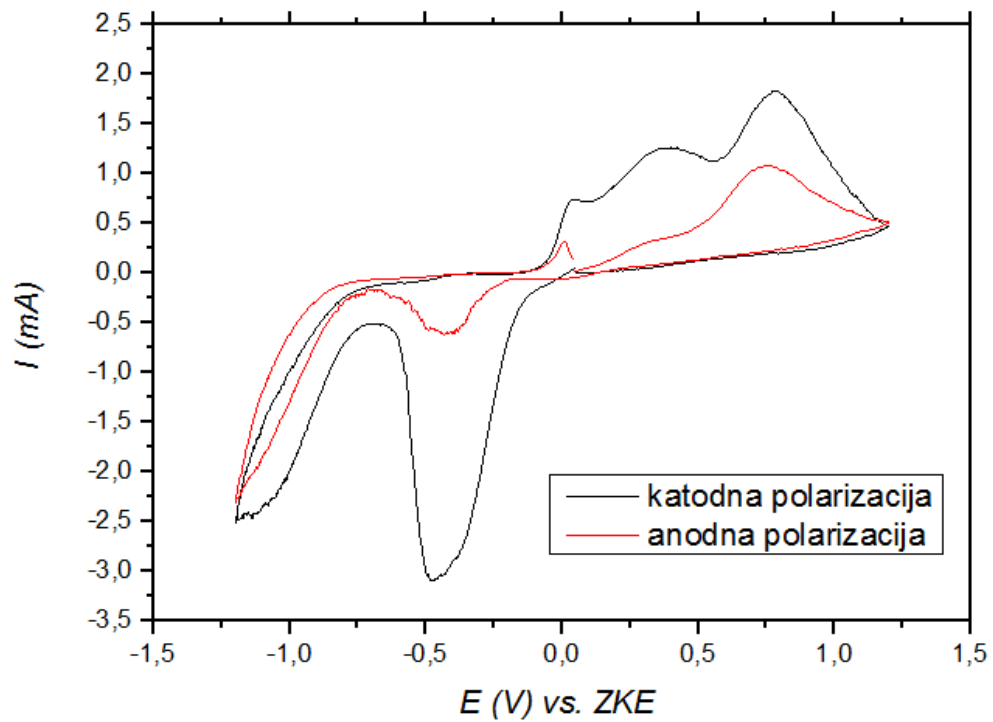
1	2	3	4	Brohanit	Antlerit	Malahit	Atakamit	Gerhardit	Kuprit	Tenorit
		3567		3580	3575					
	3523							3540		
	3502				3485					
3447	3446		3446				3440	3430		
				3380		3398				
3337	3336	3345	3334			3305	3340			
							3185			
	1680	1678					1712			
1637			1637				1650			
	1539	1554	1556			1520				
						1500				
1419	1415	1415	1409			1425		1422		
			1363			1392		1384		
1332	1337	1334	1323					1344		
					1150					
				1127	1112					
	1085	1083		1089	1082	1097				
1043		1047	1035			1049	1040	1047		
								1003		
984	983	983	983	986	988		985			
	941	943	948	944			948			
			914				915	915		
			893	895	890		894			
878	871	869		871		874		871		
847	844	842	844	848	852		849			
812			819		803	822		811		
	783	783				783				
	729	729			754	751				
							712	717		
			665		667			671		
					644				646	
	624	623		606	605		605		625	620
596	596	596	592	597		585	594			
										575
557			557			575				
536	536				520		512		515	515
501	503	503	503	509	494			510	503	
472	472									
	484			485			479			
	458			460	460			459	455	455
							441	440		

## 4.2. Analiza „Spomenik Sveti Juraj ubija zmaja“

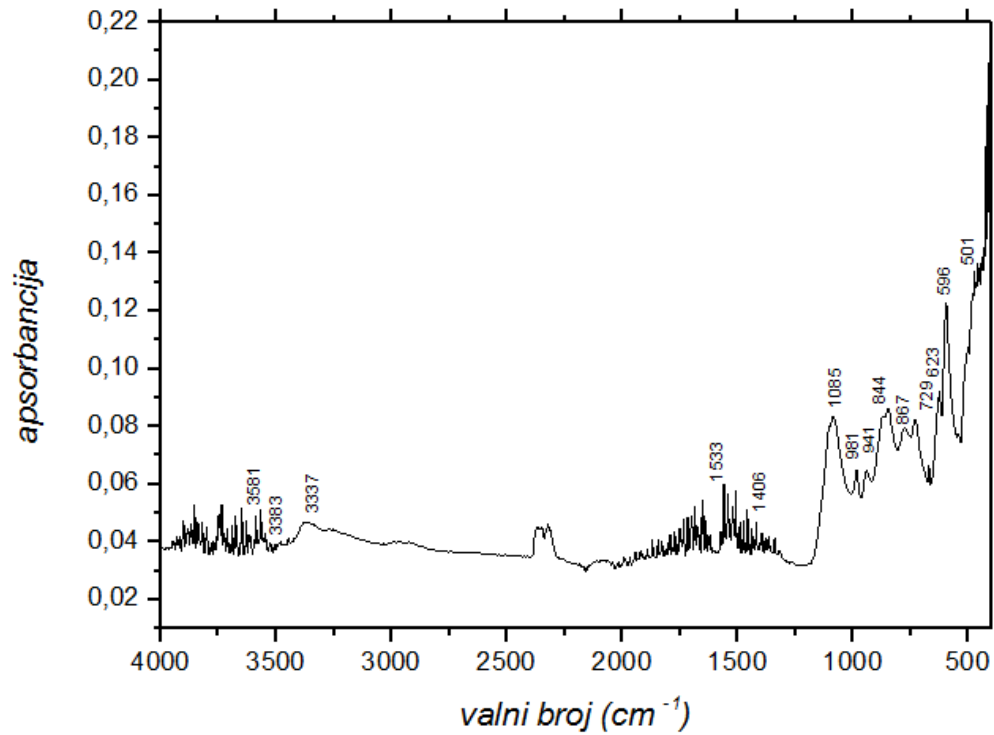


Slika 23. Skulptura „Sveti Juraj ubija zmaja“ sa označenim pozicijama uzorkovane patine

### 4.2.1. Spomenik Sveti Juraj ubija zmaja, 1. pozicija

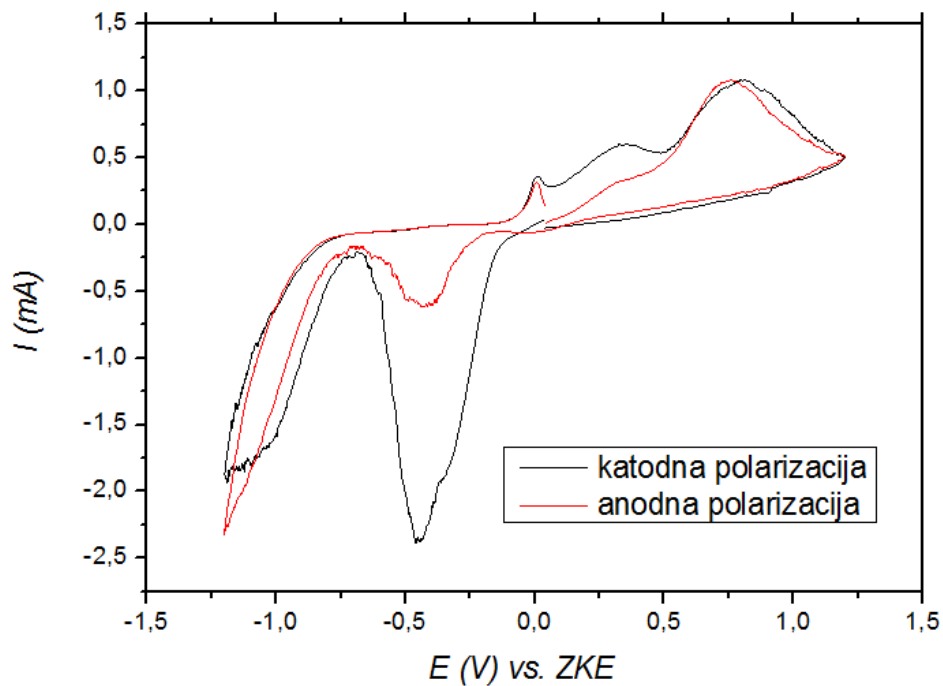


Slika 24. Odziv ispitivanog uzorka na 1. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine



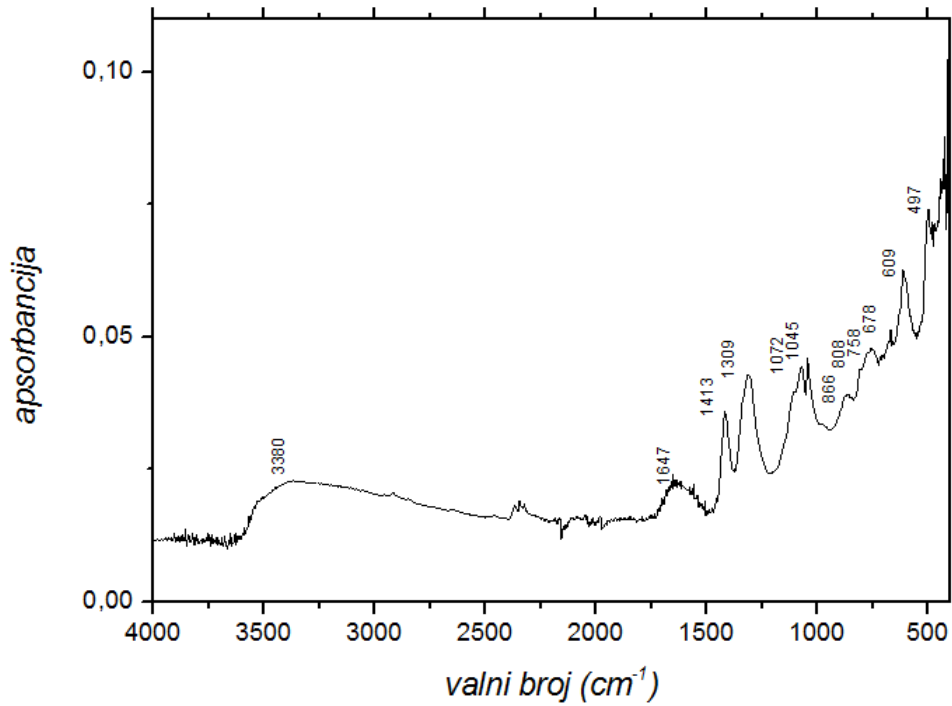
Slika 25. FTIR spektar sniman za 1. poziciju (oznaka 1 u tablici 4)

#### 4.2.2. Spomenik Sveti Juraj ubija zmaja, 2. pozicija



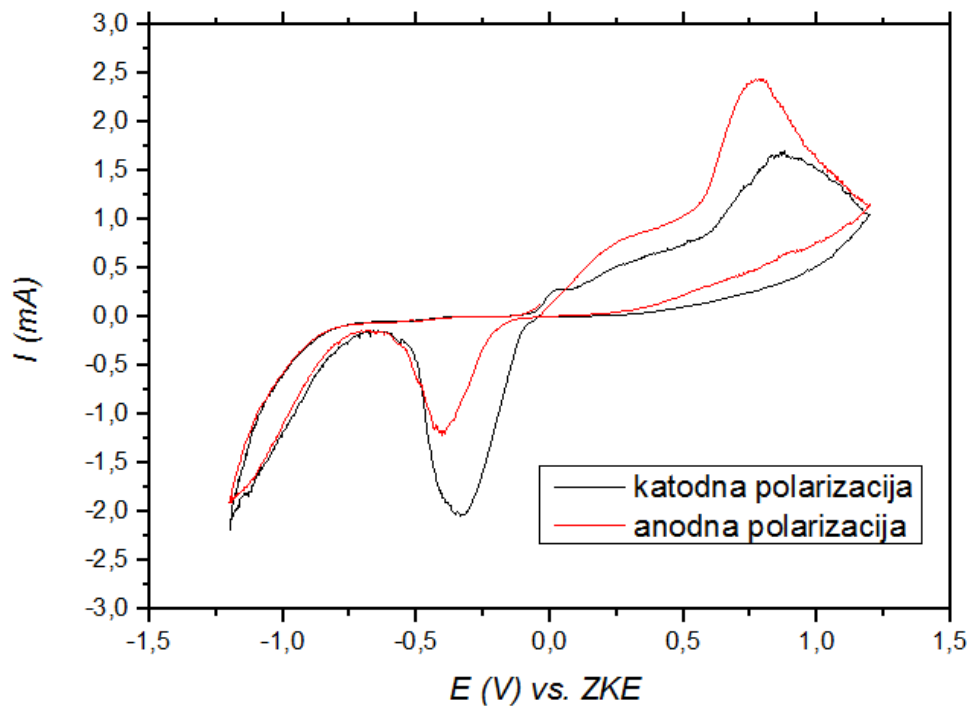
Slika 26. Odziv ispitivanog uzorka na 2. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine



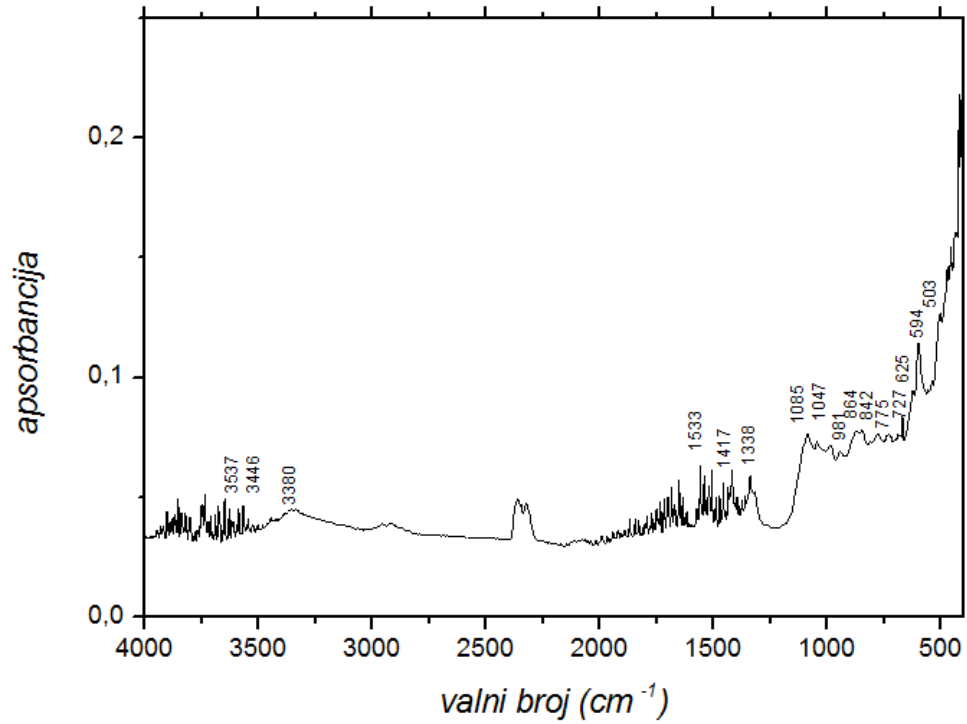


Slika 27. FTIR spektar sniman za 2. poziciju (oznaka 2 u tablici 4)

#### 4.2.3. Spomenik Sveti Juraj ubija zmaja, 3. pozicija

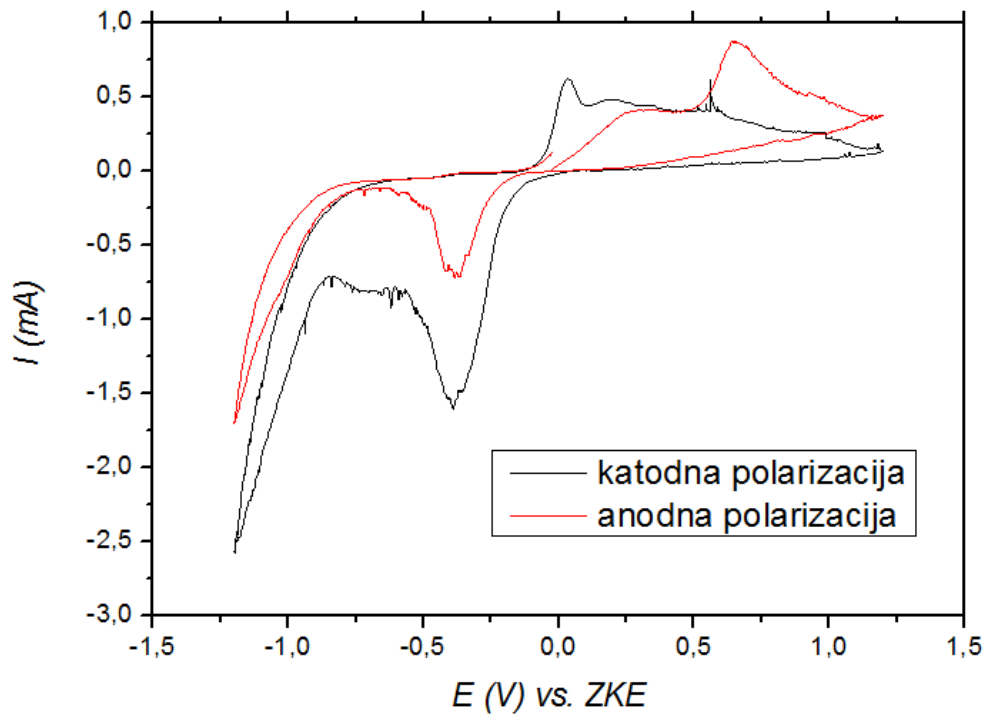


Slika 28. Odziv ispitivanog uzorka na 3. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine

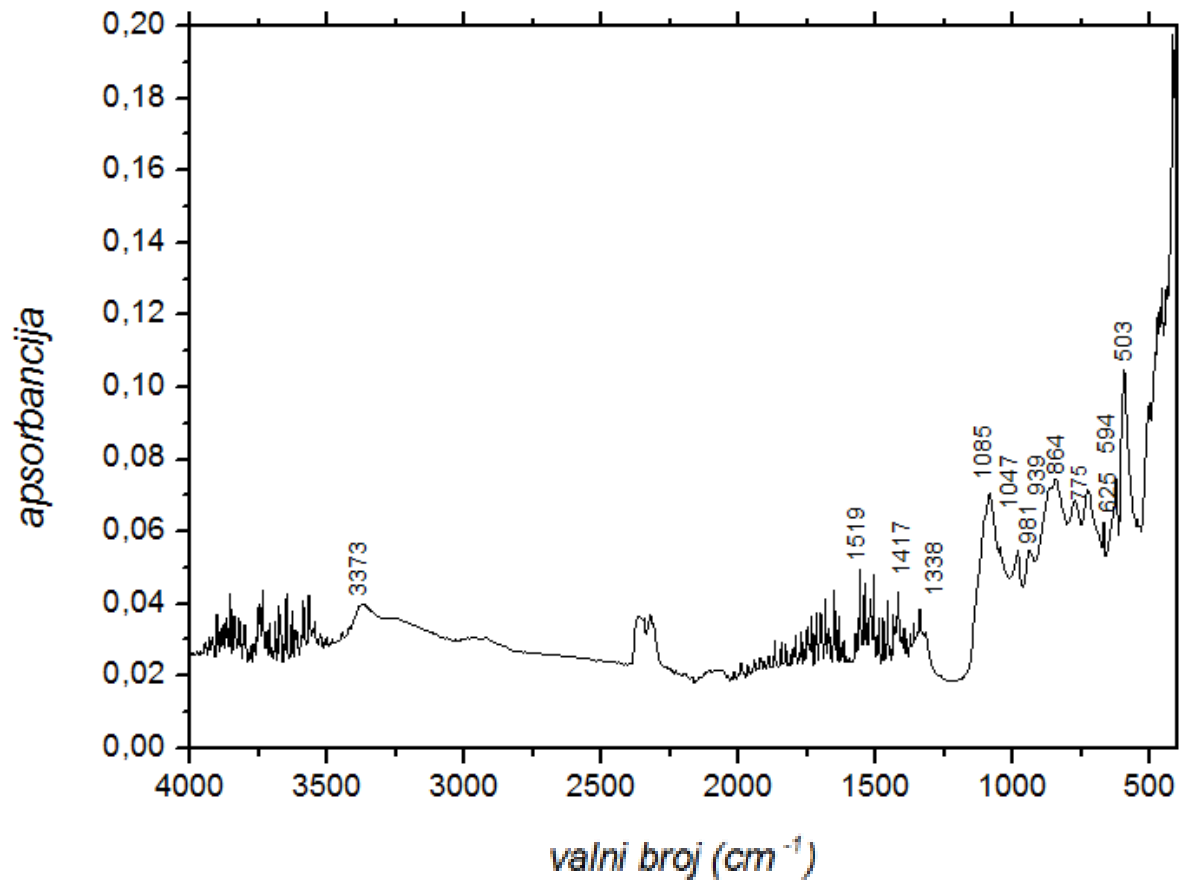


Slika 29. FTIR spektar sniman za 3. poziciju (oznaka 3 u tablici 4)

#### 4.2.4. Spomenik Sveti Juraj ubija zmaja, 4. pozicija



Slika 30. Odziv ispitivanog uzorka na 4. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine



Slika 31. FTIR spektar sniman za 4. poziciju (oznaka 4 u tablici 4)

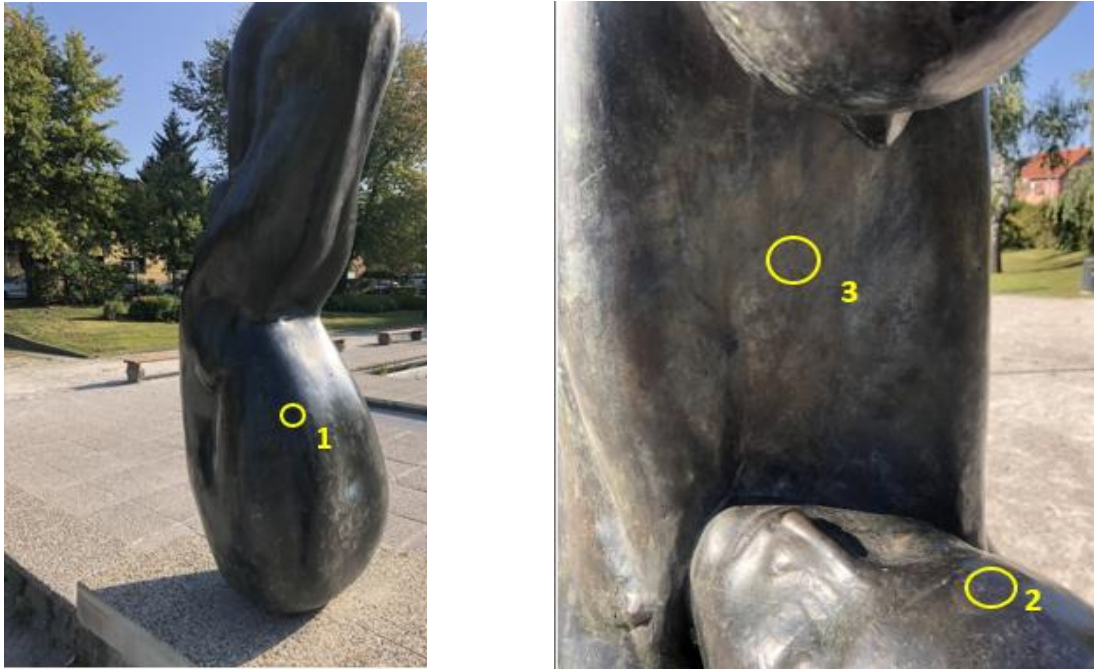
Tablica 3. Usporedba vrijednosti strujnih vrhova pojedinih bakrovih i kositrenih spojeva[28], kao mogućih korozivskih produkata s dobivenim strujnim vrhovima u cikličkim voltamogramima patine

Spoj	Anodni vrh / V	Katodni vrh /V
Cu <sub>2</sub> O	+0,468	-0,561
CuO		-0,973
CuCl	+0,461	-0,134, -0,639, <-0,7
CuCl <sub>2</sub>		+0,060, -0,370
CuSO <sub>4</sub>		-0,305
Smjesa Cu <sub>2</sub> O i CuO	+0,588	-0,927
SnO	-0,329	-0,605, -0,820, -0,940
SnO <sub>2</sub>	-0,387	
Spomenik Sveti Juraj ubija zmaja, 1. pozicija	+0,039, 0,382, 0,784	-0,473
Spomenik Sveti Juraj ubija zmaja, 2. pozicija	+0,012, 0,342, 0,757	-0,446
Spomenik Sveti Juraj ubija zmaja, 3.pozicija	0,280, +0,873	-0,332
Spomenik Sveti Juraj ubija zmaja, 4. pozicija	+0,290, 0,648	-0,388, -0,652

Tablica 4. Prikaz karakterističnih signala dobivenih FTIR spektrom za sve pozicije na skulpturi „Spomenik Sveti Juraj ubija zmaja“ i literaturnih podataka za različite vrste patina[29]

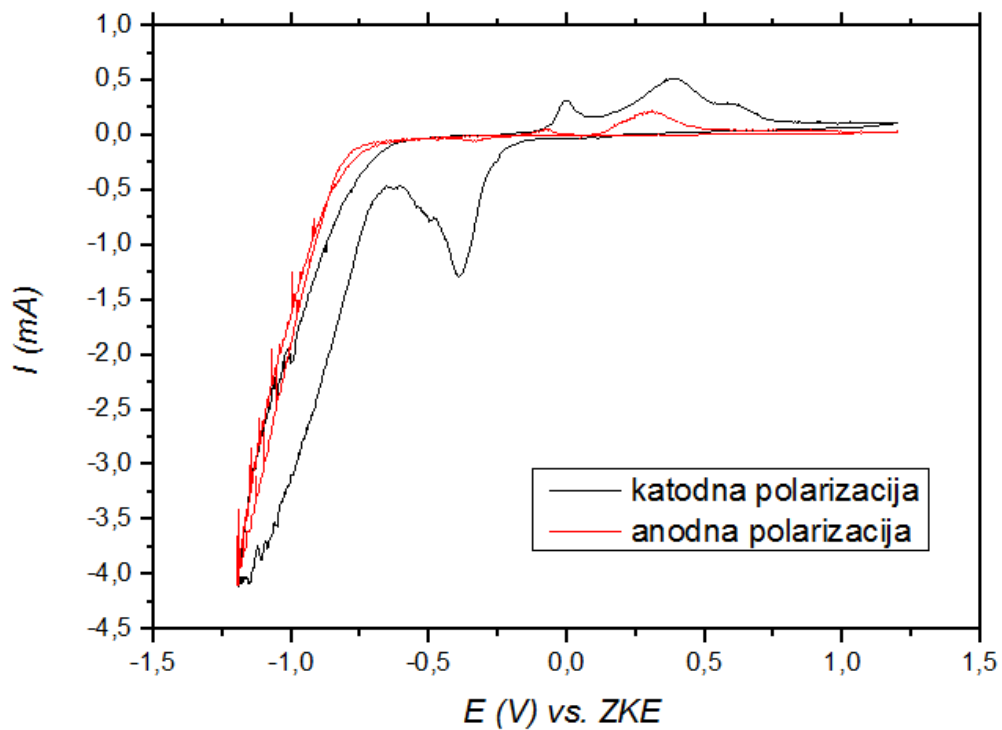
1	2	3	4	Brohanit	Antlerit	Malahit	Atakamit	Gerhardit	Kuprit	Tenorit
3581				3580	3575					
		3537						3540		
					3485					
		3446					3440	3430		
3383	3380	3380	3373	3380		3398				
3337						3305	3340			
							3185			
							1712			
	1647						1650			
1533		1533				1520				
			1519			1500				
1406	1413	1423	1417			1425		1422		
						1392		1384		
	1309	1334	1338					1344		
					1150					
1101				1127	1112					
1085	1072	1087	1085	1089	1082	1097				
	1045	1047	1047			1049	1040	1047		
								1003		
981		983	981	986	988		985			
941		943	939	944			948			
							915	915		
				895	890		894			
867	866	873	864	871		874		871		
844		848	842	848	852		849			
	808				803	822		811		
775		777	775			783				
	758	732			754	751				
729			727				712	717		
	678	682			667			671		
					644				646	
623	609	623	625	606	605		605		625	620
596		597	594	597			594			
		583				585				575
						575				
					520		512		515	515
501	497	503	503	509	494			510	503	
				485			479			
				460	460			459	455	455
							441	440		

### 4.3. Analiza „Igra srebra materina“

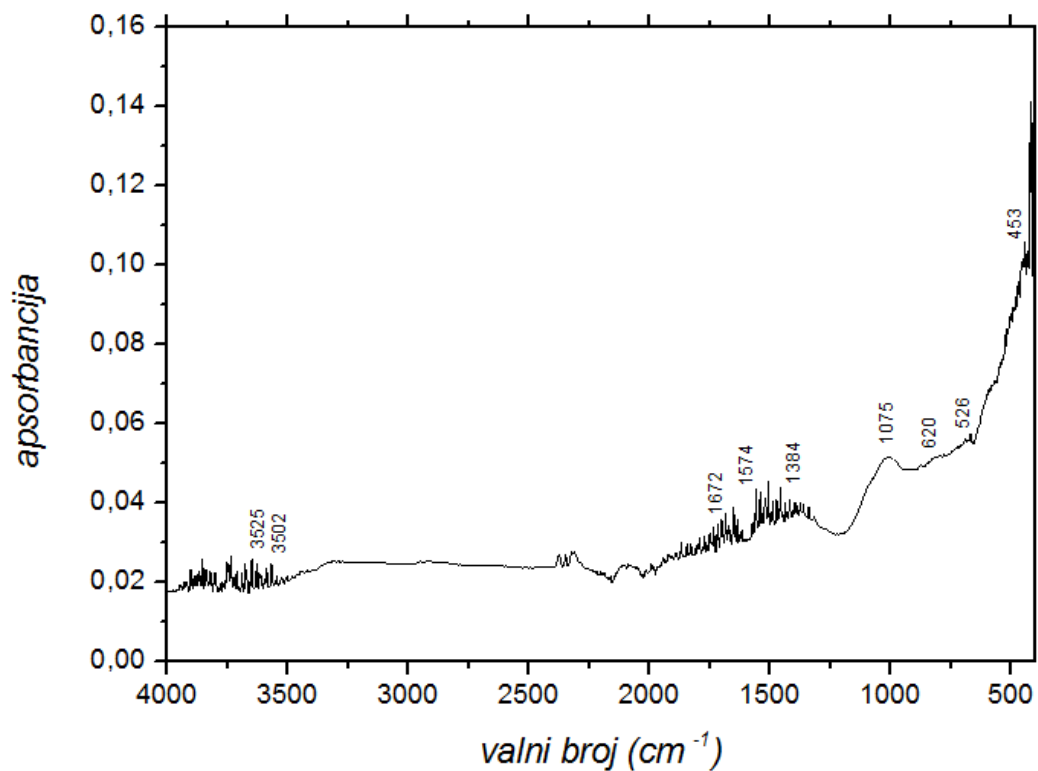


Slika 32. Skulptura „Igra srebra materina“ sa označenim pozicijama uzorkovane patine

#### 4.3.1. Igra srebra materina, 1. pozicija

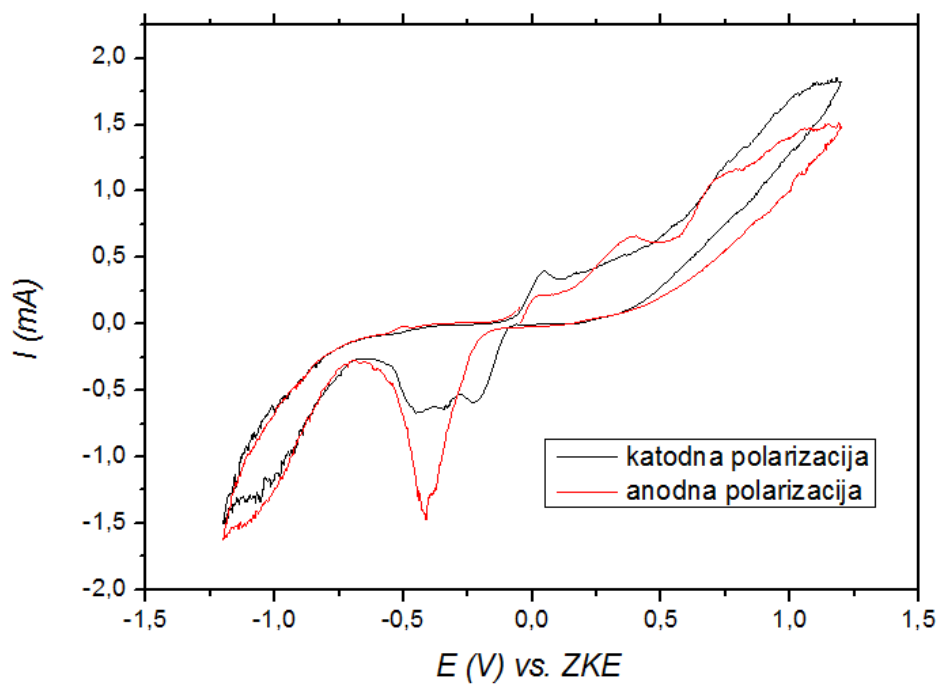


Slika 33. Odziv ispitivanog uzorka na 1. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine

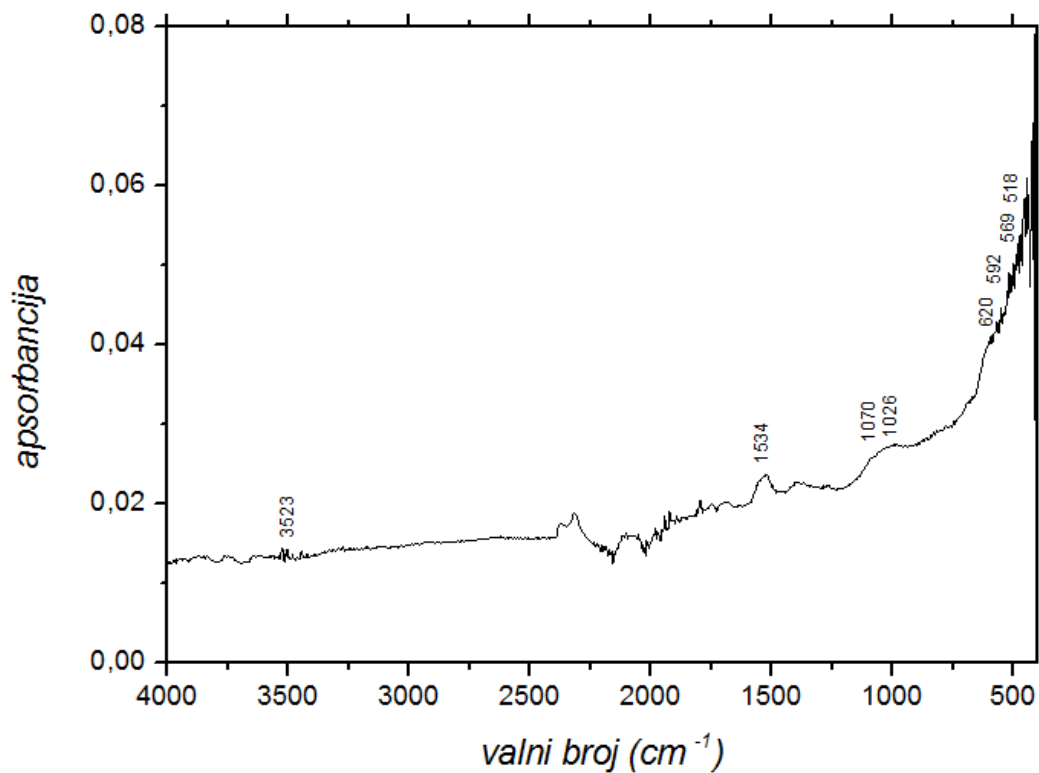


Slika 34. FTIR spektar sniman za 2. poziciju (oznaka 1 u tablici 6)

#### 4.3.2. Igra srebra materina, 2. pozicija

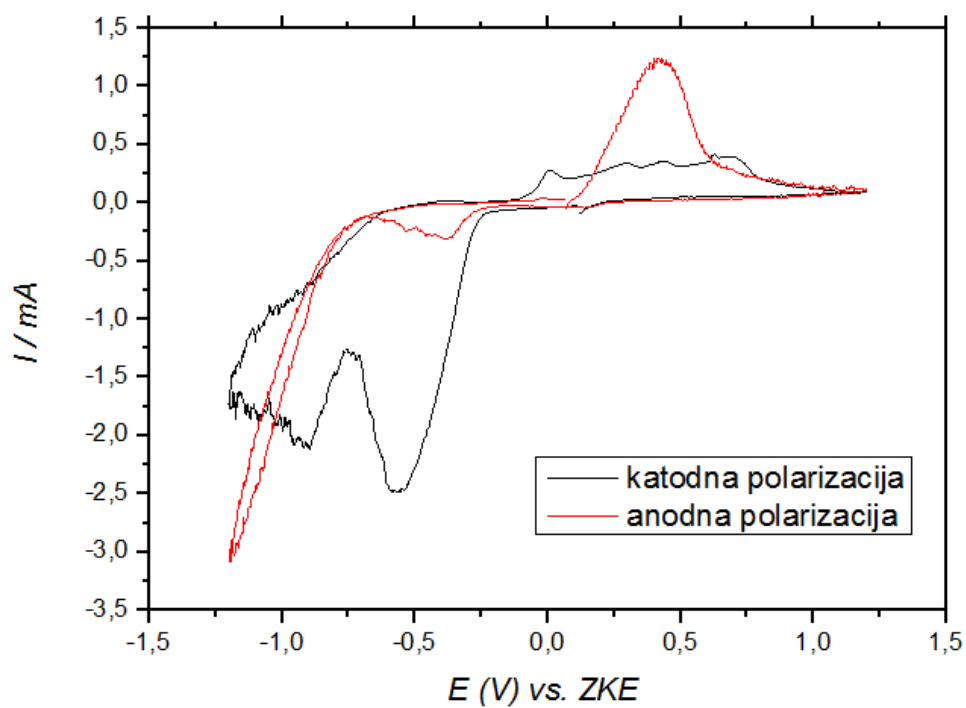


Slika 35. Odziv ispitivanog uzorka na 2. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine



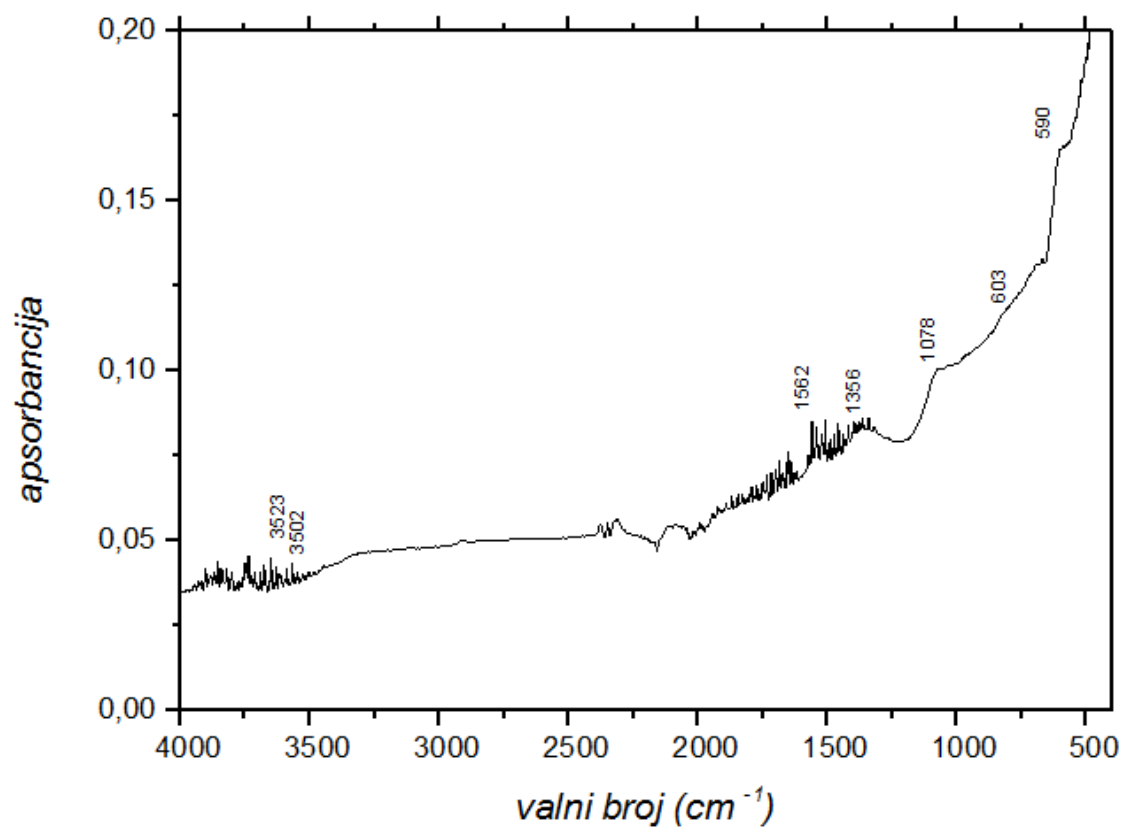
Slika 36. FTIR spektar sniman za 2. poziciju (oznaka 2 u tablici 6)

### 4.3.3. Igra srebra materina, 3. pozicija



Slika 37. Odziv ispitivanog uzorka na 3. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine





Slika 38. FTIR spektar sniman za 3. poziciju (oznaka 3 u tablici 6)

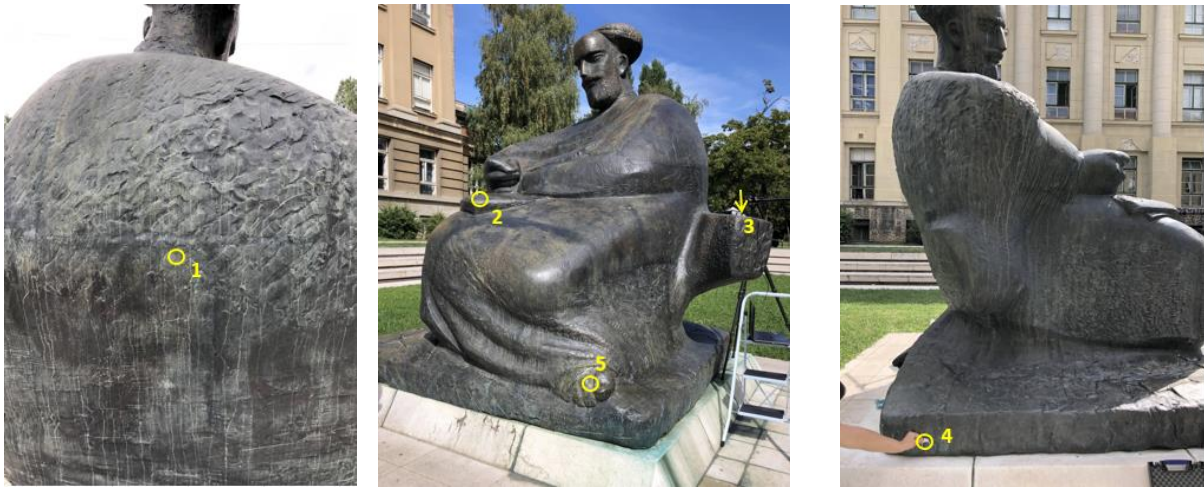
Tablica 5. Usporedba vrijednosti strujnih vrhova pojedinih bakrovih i kositrenih spojeva[28], kao mogućih korozivskih produkata s dobivenim strujnim vrhovima u cikličkim voltamogramima patine

Spoj	Anodni vrh / V	Katodni vrh /V
Cu <sub>2</sub> O	+0,468	-0,561
CuO		-0,973
CuCl	+0,461	-0,134, -0,639, <-0,7
CuCl <sub>2</sub>		+0,060, -0,370
CuSO <sub>4</sub>		-0,305
Smjesa Cu <sub>2</sub> O i CuO	+0,588	-0,927
SnO	-0,329	-0,605, -0,820, -0,940
SnO <sub>2</sub>	-0,387	
Igra srebra materina, 1. pozicija	+0,313	-0,392
Igra srebra materina, 2. pozicija	+0,392, +0,739	-0,229, -0,411
Igra srebra materina,3. pozicija	+0,418	-0,564, -0,894

Tablica 6. Prikaz karakterističnih signala dobivenih FTIR spektrom za sve pozicije na skulpturi „Igra srebra materina“ i literaturnih podataka za različite vrste patina[29]

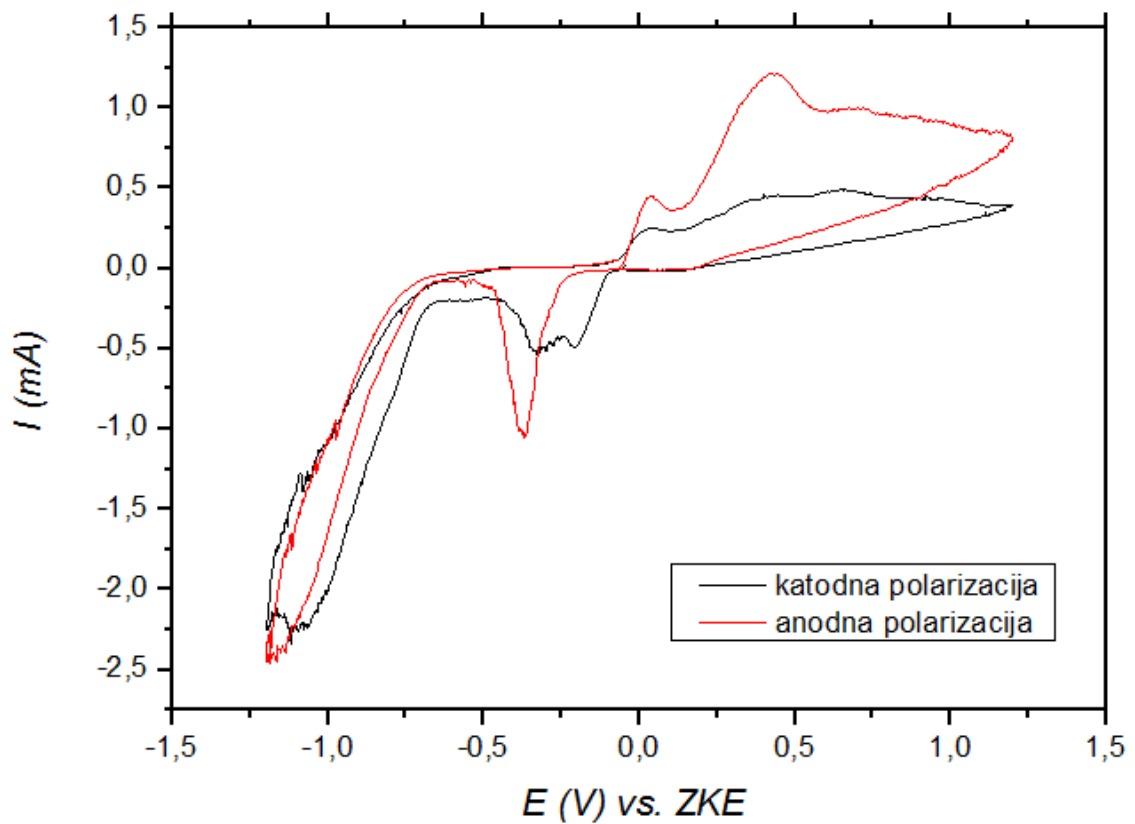
1	2	3	Brohantit	Antlerit	Malahit	Atakamit	Gerhardit	Kuprit	Tenorit
			3580	3575					
3525	3523	3523					3540		
3502		3502		3485					
						3440	3430		
			3380		3398				
					3305	3340			
						3185			
						1712			
						1650			
					1520				
					1500				
					1425		1422		
1384					1392		1384		
							1344		
				1150					
			1127	1112					
1075	1070	1078	1089	1082	1097				
					1049	1040	1047		
1010	1026						1003		
			986	988		985			
			944			948			
						915	915		
			895	890		894			
			871		874		871		
			848	852		849			
				803	822		811		
					783				
				754	751				
						712	717		
				667			671		
				644				646	
620	620	603	606	605		605		625	620
592	592		597			594			
					585				575
	569				575				
526	518			520		512		515	515
519	501		509	494			510	503	
502									
480			485			479			
453	454		460	460			459	455	455
						441	440		

#### 4.4. Analiza skulpture „Marko Marulić“

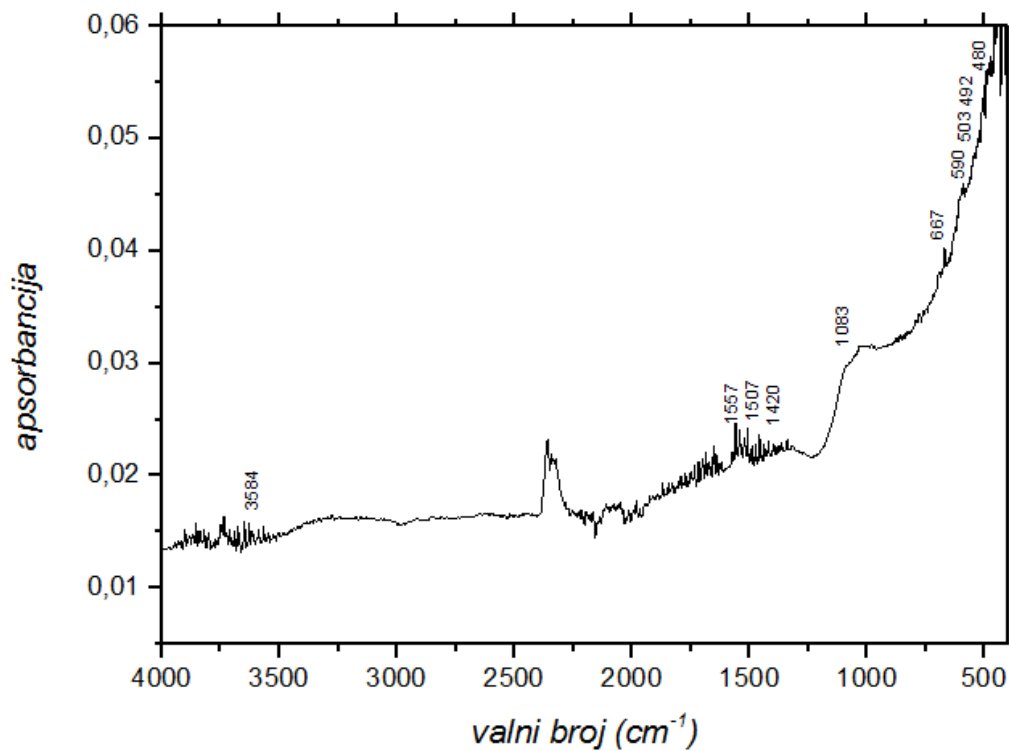


Slika 39. Skulptura „Marko Marulić“ sa označenim pozicijama uzorkovane patine

##### 4.4.1. Marko Marulić, 1. pozicija

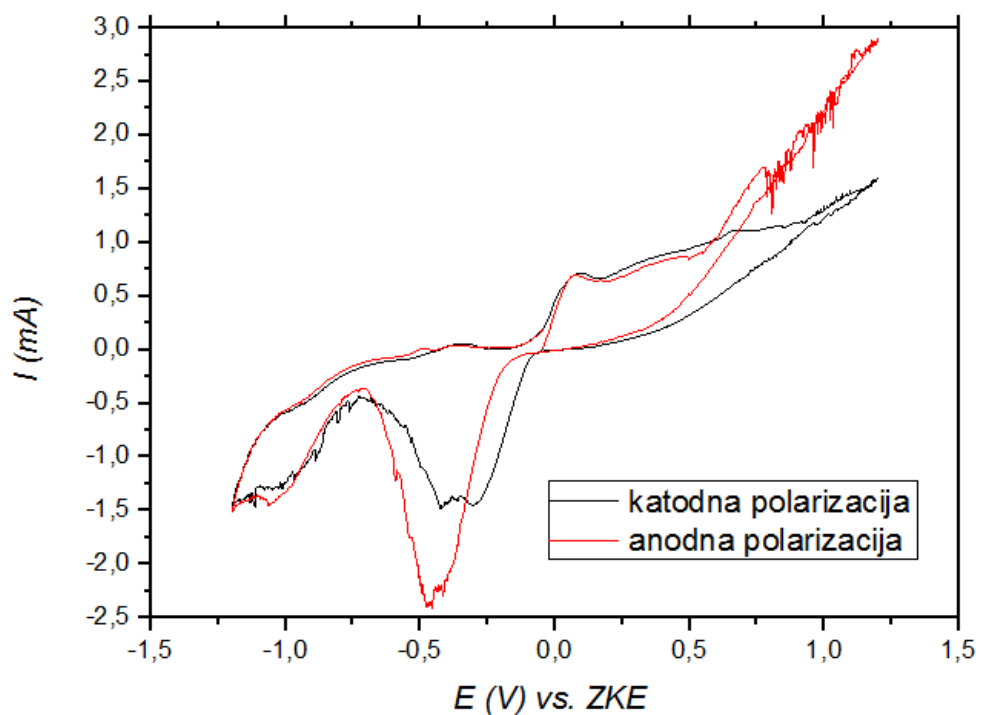


Slika 40. Odziv ispitivanog uzorka na 1. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine

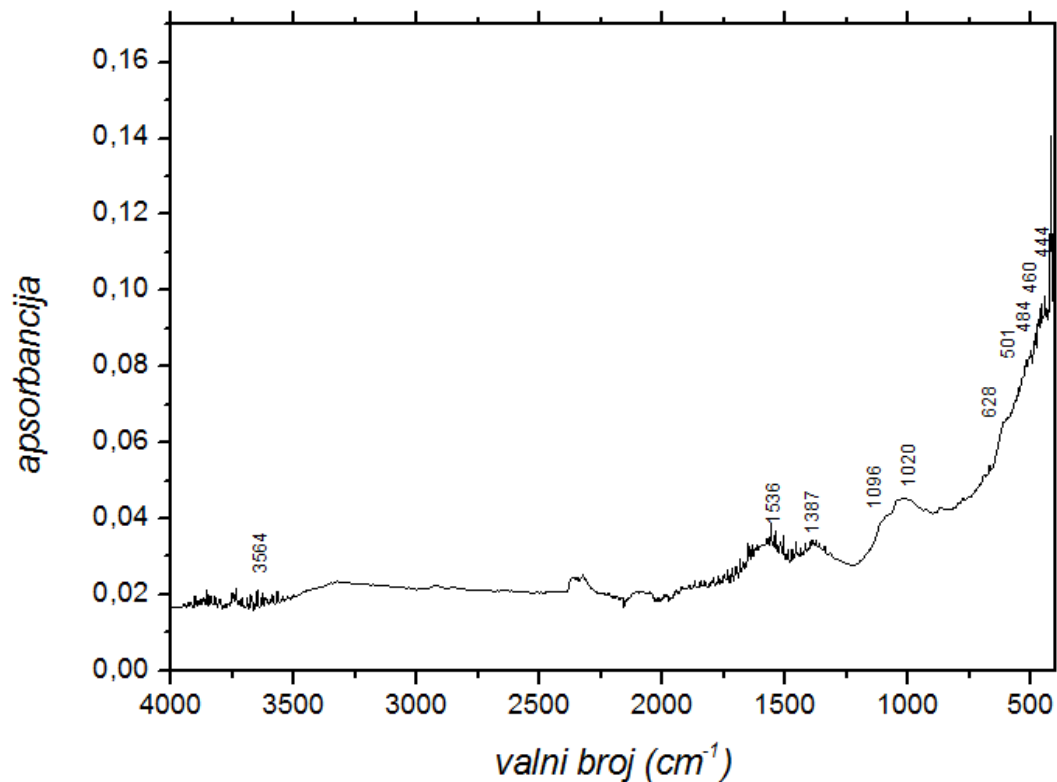


Slika 41. FTIR spektar sniman za 1. poziciju (oznaka 1 u tablici 8)

#### 4.4.2. Marko Marulić, 2. pozicija

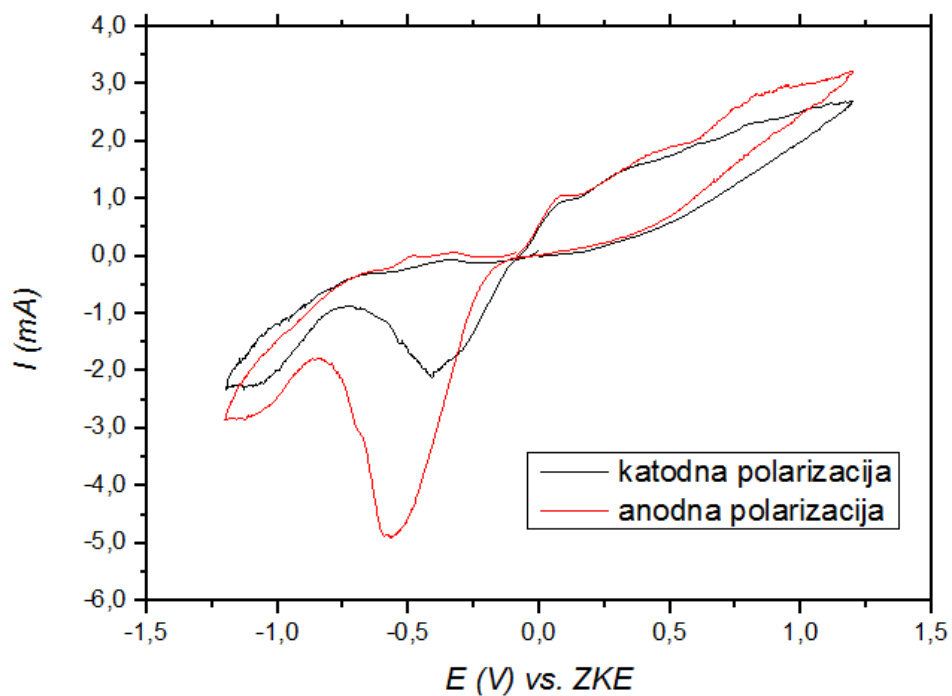


Slika 42. Odziv ispitivanog uzorka na 2. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine

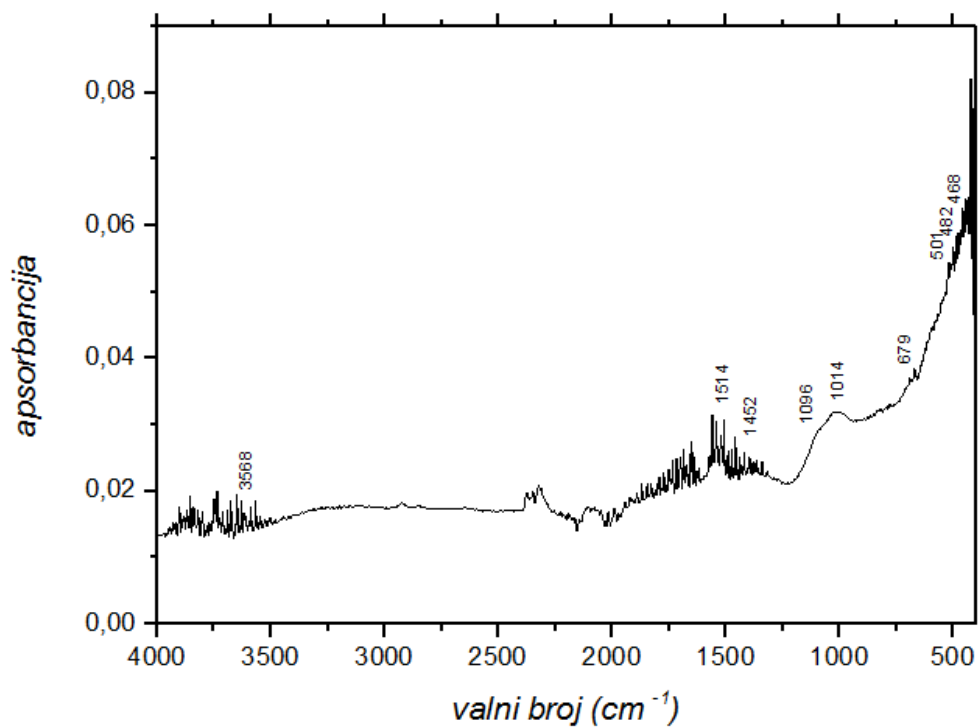


Slika 43. FTIR spektar sniman za 2. poziciju (oznaka 2 u tablici 8)

#### 4.4.3. Marko Marulić, 3. pozicija

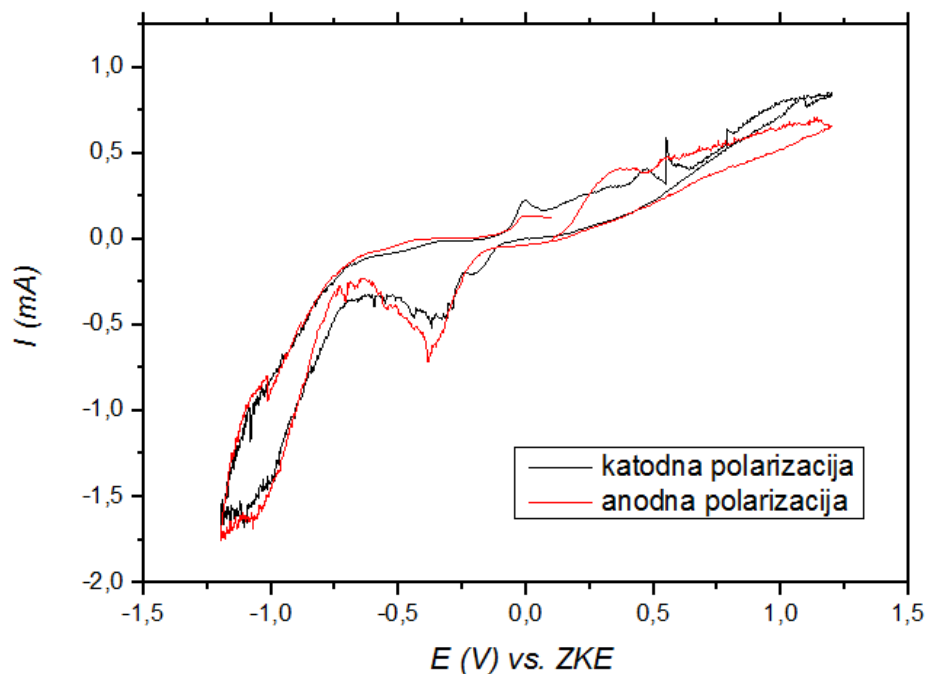


Slika 44. Odziv ispitivanog uzorka na 3.poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine

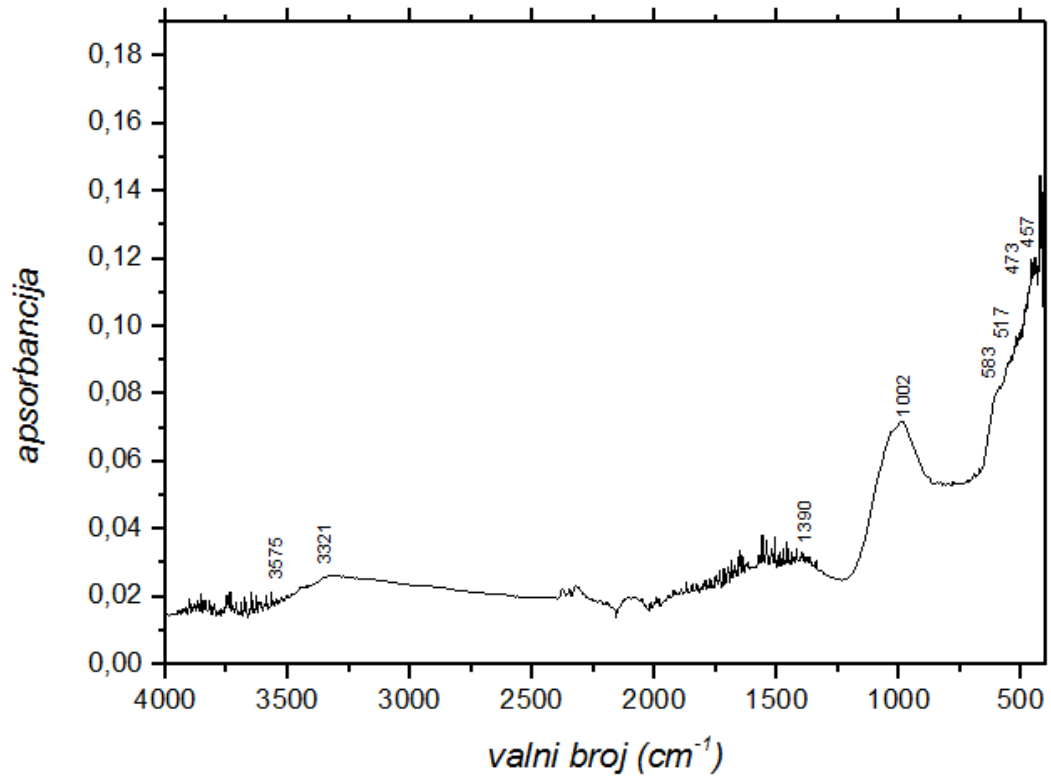


Slika 45. FTIR spektar sniman za 3. poziciju (oznaka 3 u tablici 8)

#### 4.4.4. Marko Marulić, 4. pozicija



Slika 46. Odziv ispitivanog uzorka na 4. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine



Slika 47. FTIR spektar sniman za 4. poziciju (oznaka 4 u tablici 8)



Tablica 7. Usporedba vrijednosti strujnih vrhova pojedinih bakrovih i kositrenih spojeva[28], kao mogućih korozivskih produkata s dobivenim strujnim vrhovima u cikličkim voltamogramima patine

Spoj	Anodni vrh / V	Katodni vrh /V
Cu <sub>2</sub> O	+0,468	-0,561
CuO		-0,973
CuCl	+0,461	-0,134, -0,639, <-0,7
CuCl <sub>2</sub>		+0,060, -0,370
CuSO <sub>4</sub>		-0,305
Smjesa Cu <sub>2</sub> O i CuO	+0,588	-0,927
SnO	-0,329	-0,605, -0,820, -0,940
SnO <sub>2</sub>	-0,387	
Marko Marulić, 1. pozicija	+0,037, +0,432	-0,295, -0,335
Marko Marulić, 2. pozicija	+0,071, +0,402	-0,301, -0,422
Marko Marulić, 3. pozicija	+0,086, 0,469	-0,409
Marko Marulić, 4. pozicija	+0,349, +0,548	-0,207, -0,370

Tablica 8. Prikaz karakterističnih signala dobivenih FTIR spektrom za sve pozicije na skulpturi „Marko Marulić“ i literaturnih podataka za različite vrste patina[29]

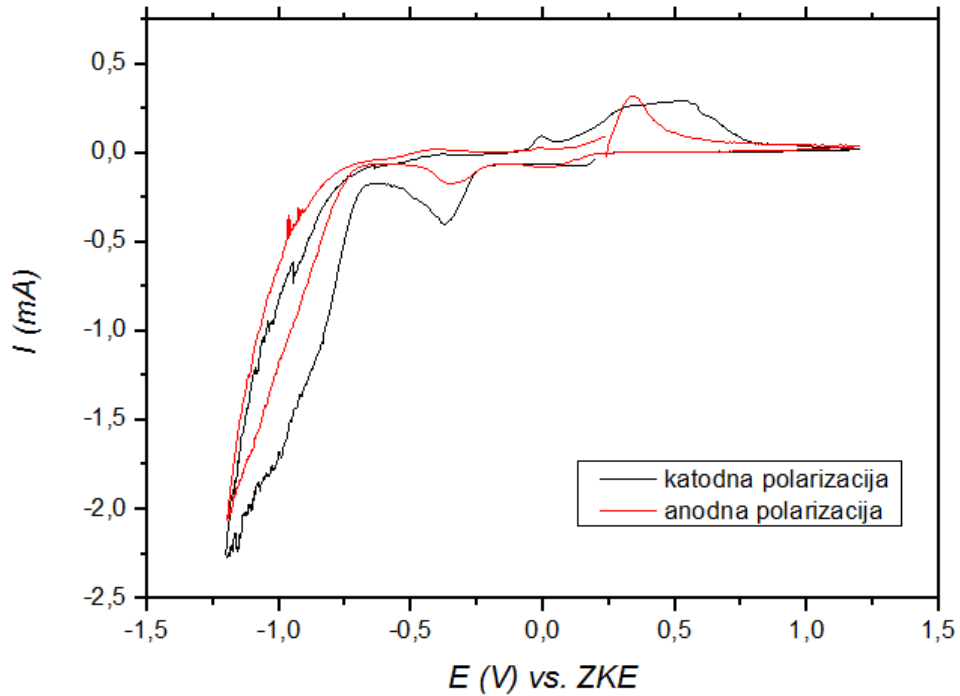
1	2	3	4	Brohanit	Antlerit	Malahit	Atakamit	Gerhardtit	Kuprit	Tenorit
3584	3564	3568	3575	3580	3575					
								3540		
					3485					
							3440	3430		
				3380		3398				
			3321			3305	3340			
							3185			
							1712			
							1650			
1557	1536					1520				
1507		1514				1500				
1420		1452				1425		1422		
	1387		1390			1392		1384		
								1344		
					1150					
			1002	1127	1112					
1083	1096	1096		1089	1082	1097				
						1049	1040	1047		
	1020	1014						1003		
				986	988		985			
				944			948			
							915	915		
				895	890		894			
				871		874		871		
				848	852		849			
					803	822		811		
						783				
						754	751			
							712	717		
667		679			667			671		
					644				646	
	628			606	605		605		625	620
590				597			594			
			583			585				575
						575				
			517		520		512		515	515
503	501	501		509	494			510	503	
480	484	482	473	485			479			
	460	468	452	460	460			459	455	455
	444						441	440		

#### 4.5. Analiza skulpture „Spomenik Vladimiru Nazoru“

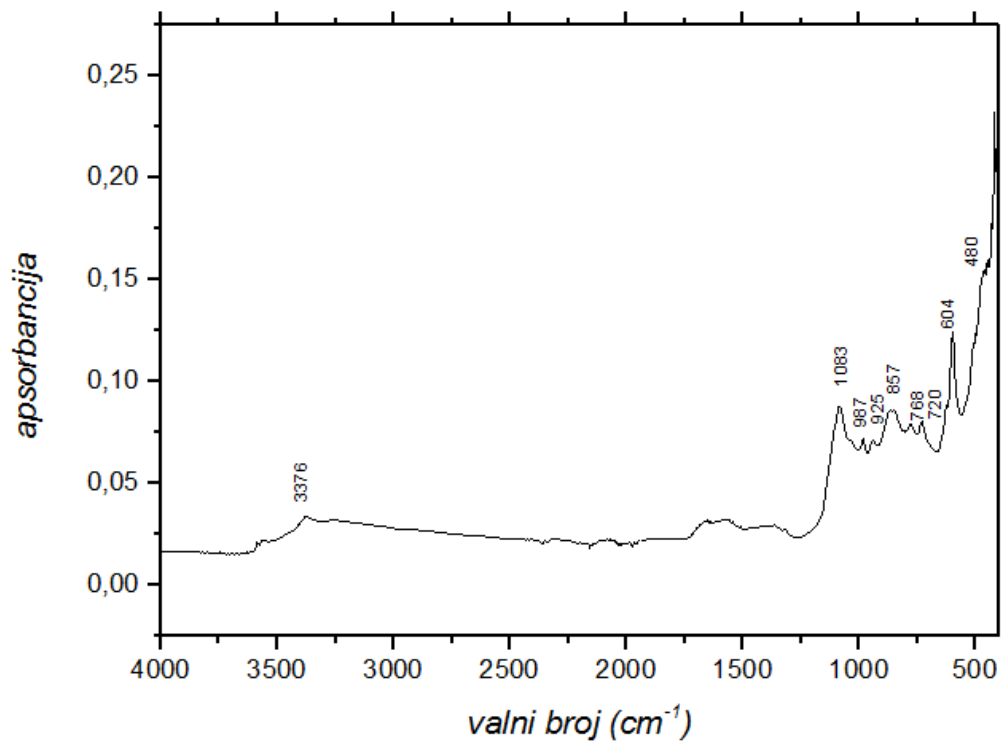


Slika 48. Skulptura „Spomenik Vladimiru Nazoru“ sa označenim pozicijama uzorkovane patine

##### 4.5.1. Spomenik Vladimiru Nazoru, 1. pozicija

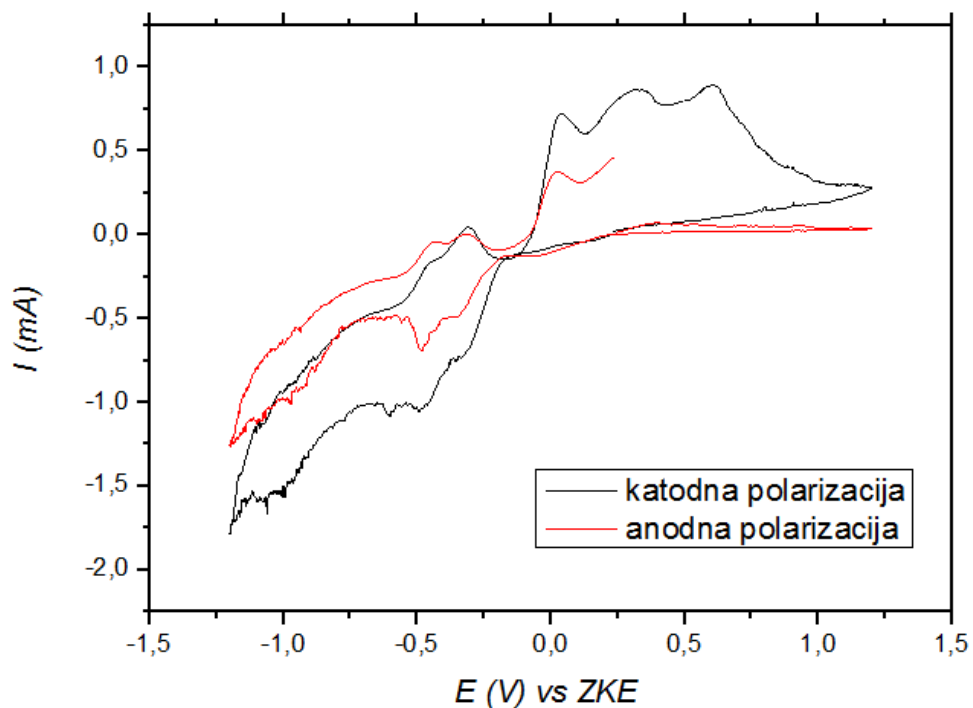


Slika 49. Odziv ispitivanog uzorka na 1. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine

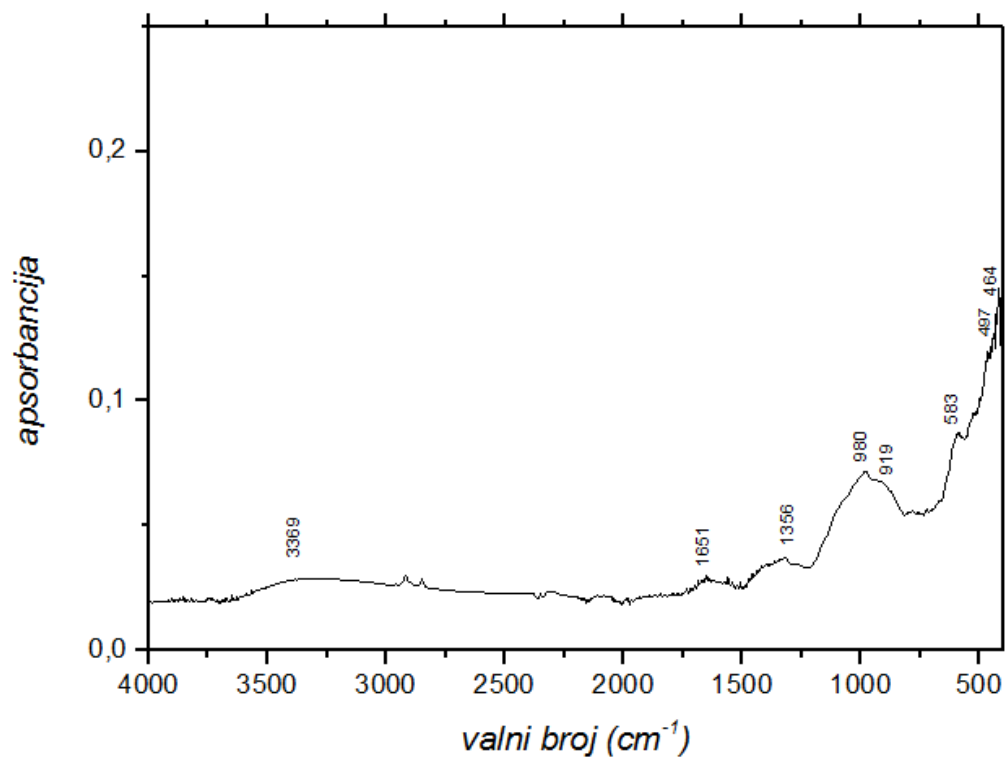


Slika 50. FTIR spektar sniman za 1. poziciju (oznaka 1 u tablici 10)

#### 4.5.2. Spomenik Vladimiru Nazoru, 2. pozicija

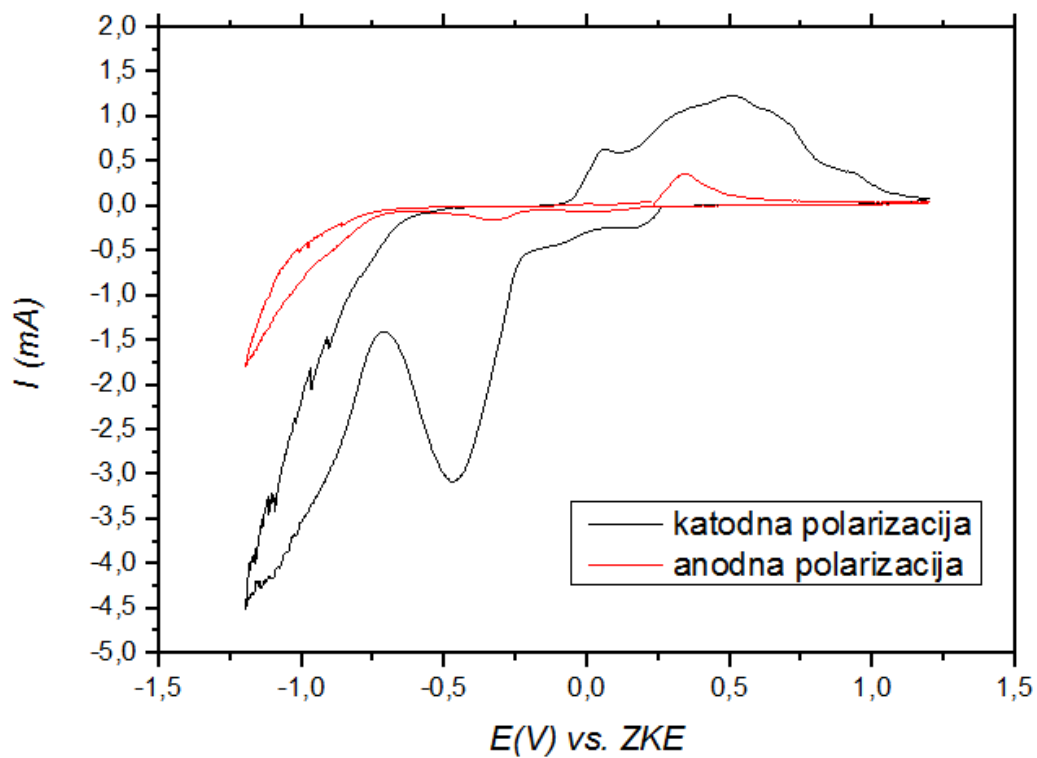


Slika 51. Odziv ispitivanog uzorka na 2. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine

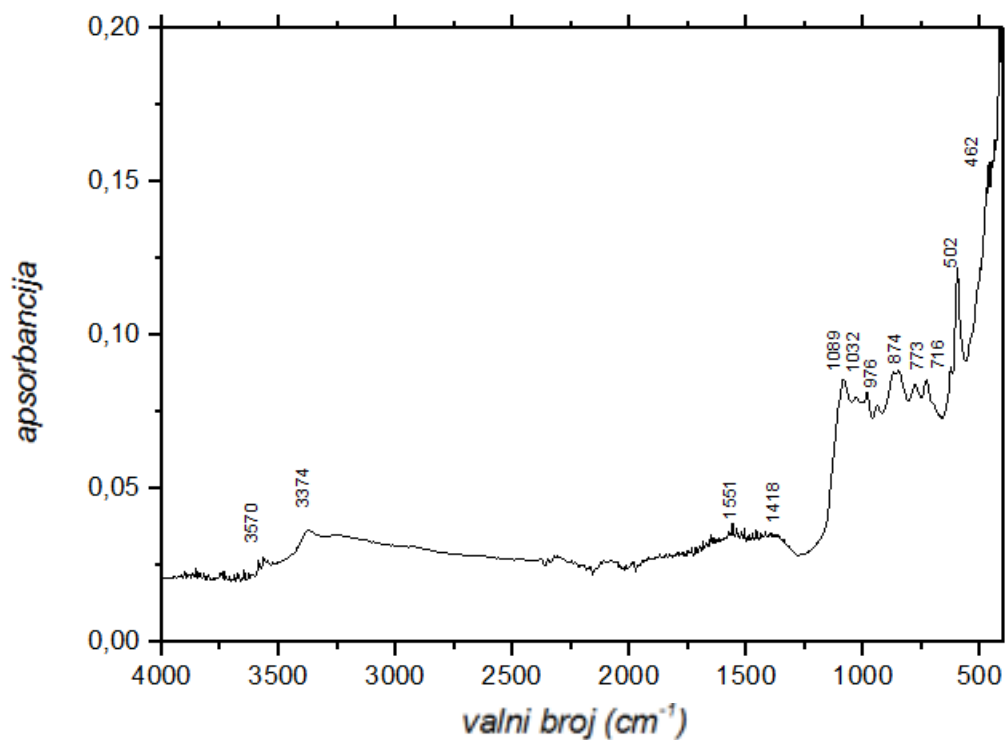


Slika 52. FTIR spektar sniman za 2. poziciju (oznaka 2 u tablici 10)

#### 4.5.3. Spomenik Vladimiru Nazoru, 3. pozicija

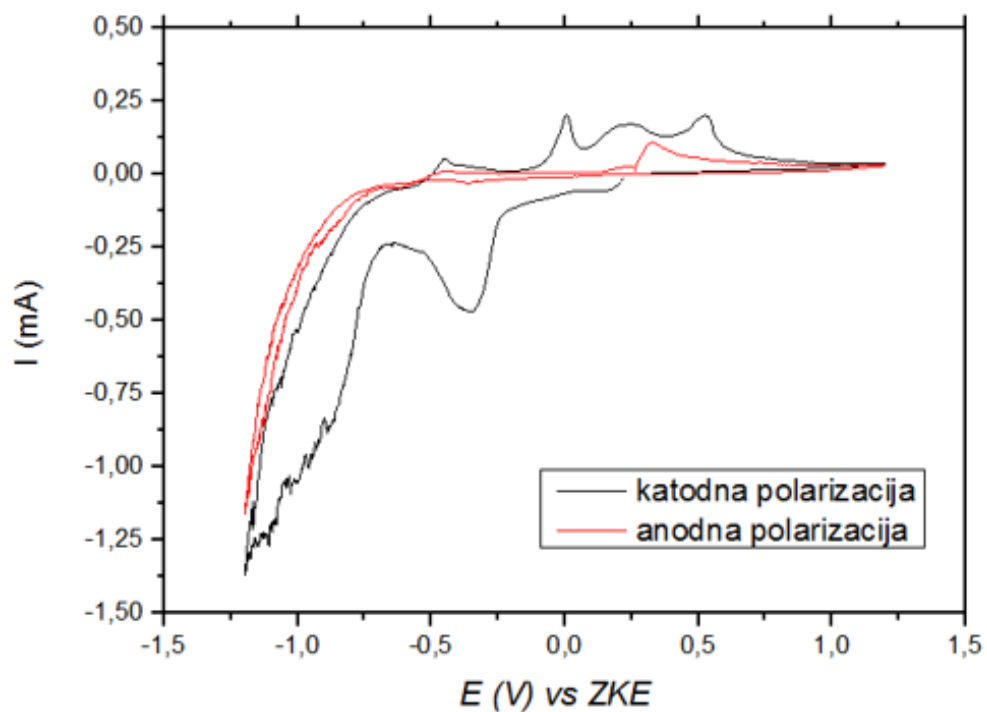


Slika 53. Odziv ispitivanog uzorka na 3. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine

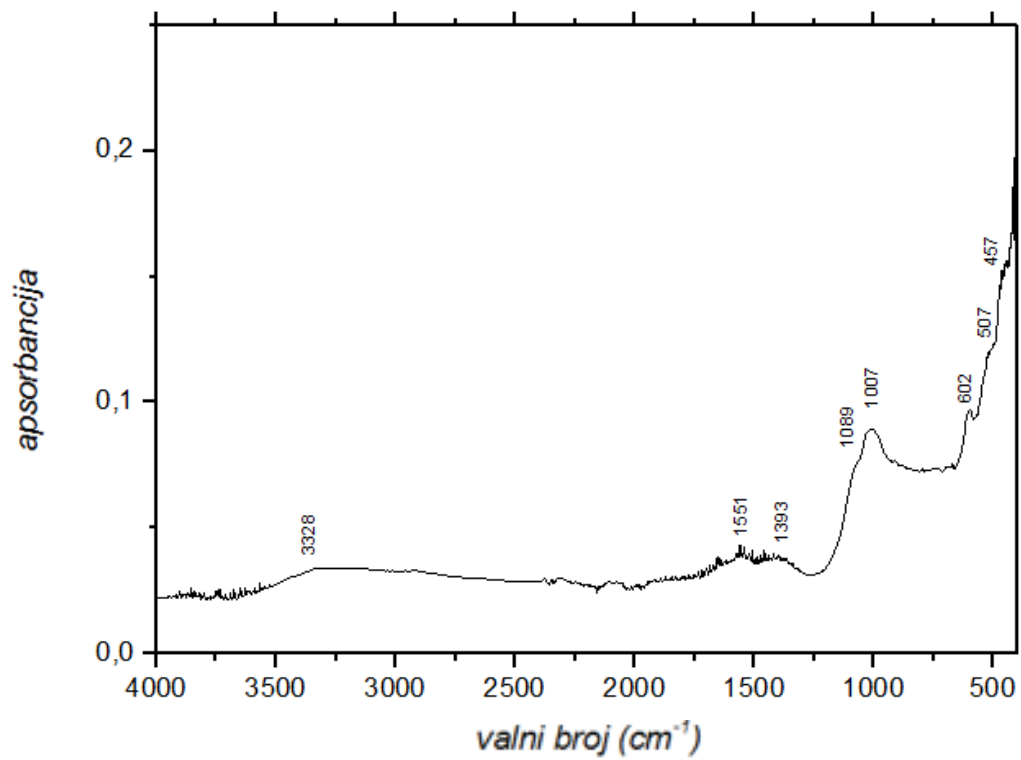


Slika 54. FTIR spektar sniman za 3. poziciju (oznaka 3 u tablici 10)

#### 4.5.4. Spomenik Vladimiru Nazoru, 4. pozicija



Slika 55. Odziv ispitivanog uzorka na 4. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine



Slika 56. FTIR spektar sniman za 4. poziciju (oznaka 4 u tablici 10)

Tablica 9. Usporedba vrijednosti strujnih vrhova pojedinih bakrovih i kositrenih spojeva[28], kao mogućih korozivskih produkata s dobivenim strujnim vrhovima u cikličkim voltamogramima patine

Spoj	Anodni vrh / V	Katodni vrh /V
Cu <sub>2</sub> O	+0,468	-0,561
CuO		-0,973
CuCl	+0,461	-0,134, -0,639, <-0,7
CuCl <sub>2</sub>		+0,060, -0,370
CuSO <sub>4</sub>		-0,305
Smjesa Cu <sub>2</sub> O i CuO	+0,588	-0,927
SnO	-0,329	-0,605, -0,820, -0,940
SnO <sub>2</sub>	-0,387	
Spomenik Vladimiru Nazoru, 1. pozicija	+0,337	-0,373
Spomenik Vladimiru Nazoru, 2. pozicija,	-0,313	-0,330, -0,473, -0,609, -0,986
Spomenik Vladimiru Nazoru, 3. pozicija	+0,349	-0,462
Spomenik Vladimiru Nazoru, 4. pozicija	-0,447, +0,328	-0,351



Tablica 10. Prikaz karakterističnih signala dobivenih FTIR spektrom za sve pozicije na skulpturi „Spomenik Vladimiru Nazoru“ i literaturnih podataka za različite vrste patina[29]

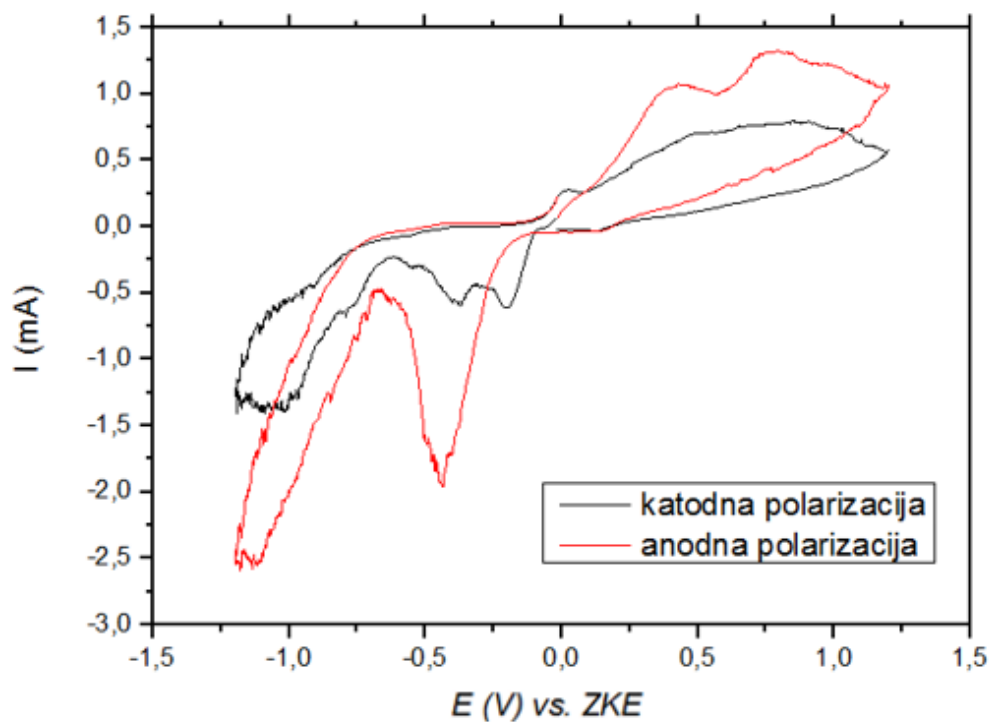
1	2	3	4	Brohanit	Antlerit	Malahit	Atakamit	Gerhardtit	Kuprit	Tenorit
		3570		3580	3575					
								3540		
					3485					
							3440	3430		
	3376	3374		3380		3398				
			3328			3305	3340			
							3185			
							1712			
1656							1650			
1566		1551	1551			1520				
						1500				
		1418				1425		1422		
1381			1393			1392		1384		
								1344		
					1150					
				1127	1112					
	1083	1089	1089	1089	1082	1097				
		1032				1049	1040	1047		
			1007					1003		
	987	976		986	988		985			
				944			948			
	925						915	915		
				895	890		894			
		874		871		874		871		
	857			848	852		849			
					803	822		811		
		774				783				
	768				754	751				
	720	716					712	717		
					667			671		
					644				646	
	604		602	606	605		605		625	620
							594			
						585				575
						575				
					520		512		515	515
		502	507		494			510	503	
	480						479			
		462	457		460			459	455	455
							441	440		

#### 4.6. Analiza skulpture „Spomenik Strijeljanje talaca“

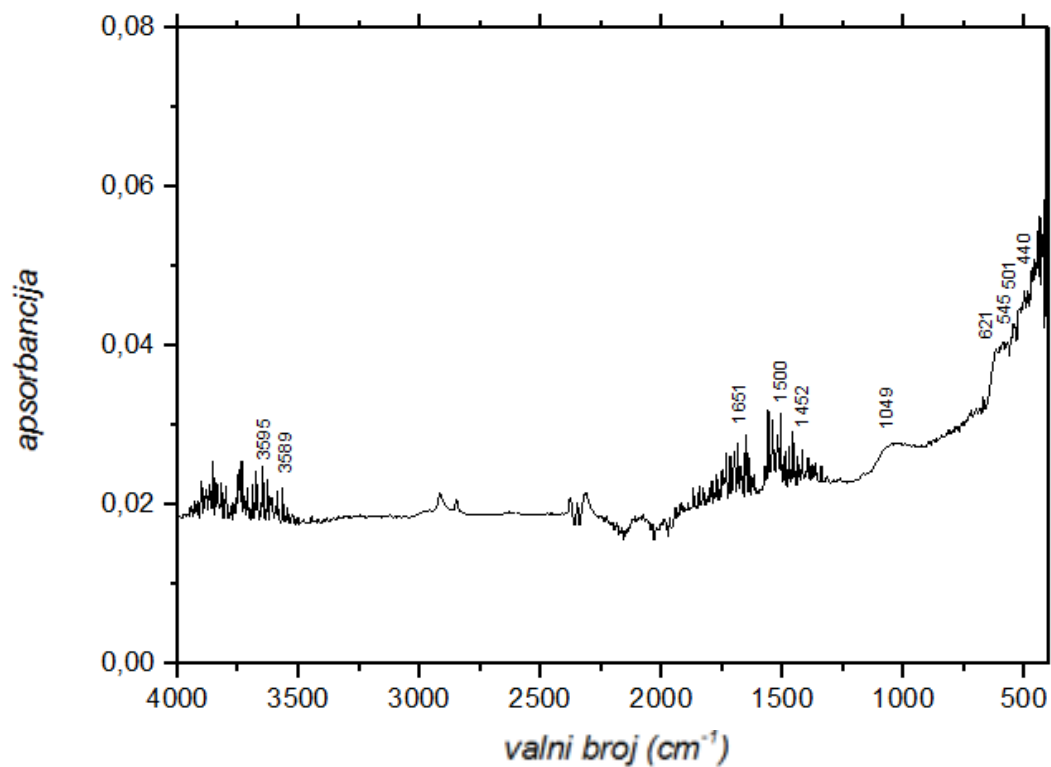


Slika 57. Skulptura „Spomenik Strijeljanje talaca“ sa označenim pozicijama uzorkovane patine

##### 4.6.1. Spomenik Strijeljanje talaca, 1. pozicija

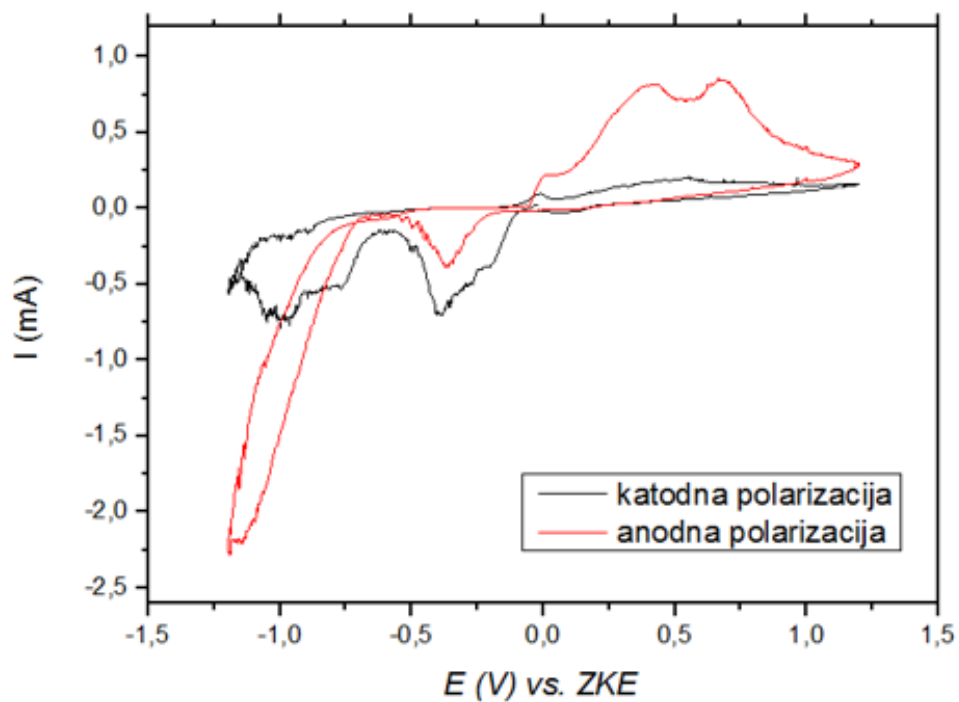


Slika 58. Odziv ispitivanog uzorka na 1. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine

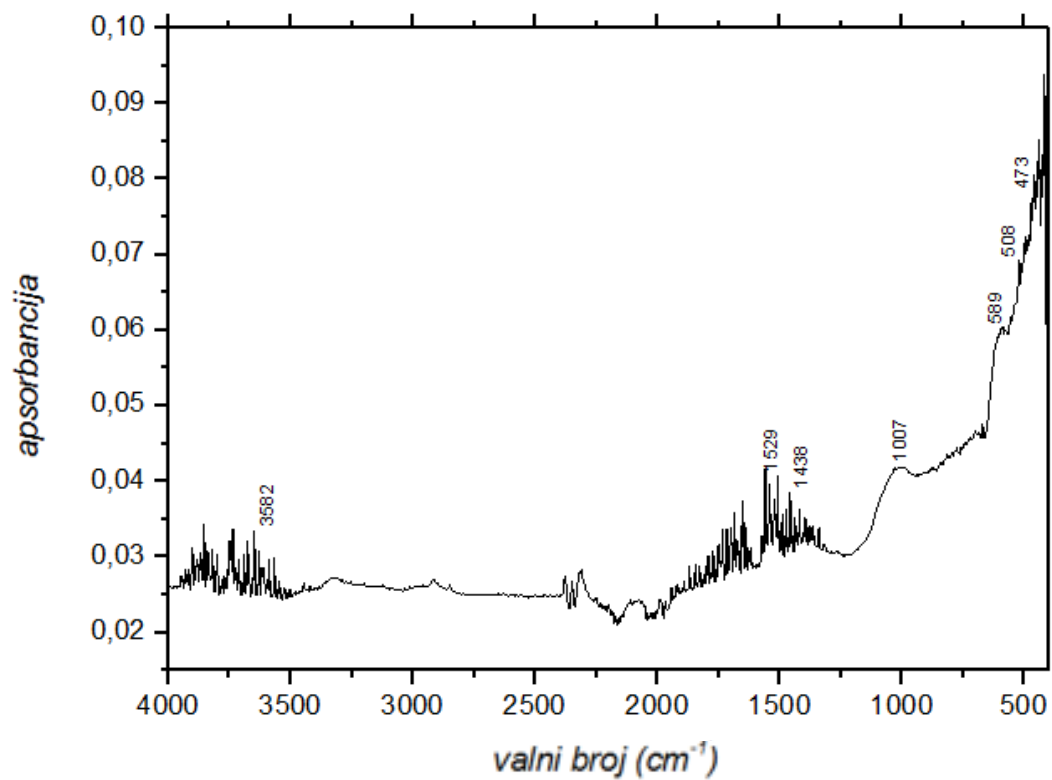


Slika 59. FTIR spektar sniman za 1. poziciju (oznaka 1 u tablici 12)

#### 4.6.2. Spomenik Strijeljanje talaca, 2. pozicija



Slika 60. Odziv ispitivanog uzorka na 2. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine



Slika 61. FTIR spektar sniman za 2. poziciju (oznaka 2 u tablici 12)

Tablica 11. Usporedba vrijednosti strujnih vrhova pojedinih bakrovih i kositrenih spojeva[28], kao mogućih korozivskih produkata s dobivenim strujnim vrhovima u cikličkim voltamogramima patine

Spoj	Anodni vrh / V	Katodni vrh /V
Cu <sub>2</sub> O	+0,468	-0,561
CuO		-0,973
CuCl	+0,461	-0,134, -0,639, <-0,7
CuCl <sub>2</sub>		+0,060, -0,370
CuSO <sub>4</sub>		-0,305
Smjesa Cu <sub>2</sub> O i CuO	+0,588	-0,927
SnO	-0,329	-0,605, -0,820, -0,940
SnO <sub>2</sub>	-0,387	
Spomenik Strijeljanje talaca, 1. pozicija	+0,436, +0,773	-0,199, -0,373, -0,758
Spomenik Strijeljanje talaca, 2. pozicija	+0,394, +0,670	-0,393, -0,759

Tablica 12. Prikaz karakterističnih signala dobivenih FTIR spektrom za sve pozicije na skulpturi „Spomenik Strijeljanje talaca“ i literarnih podataka za različite vrste patina[29]

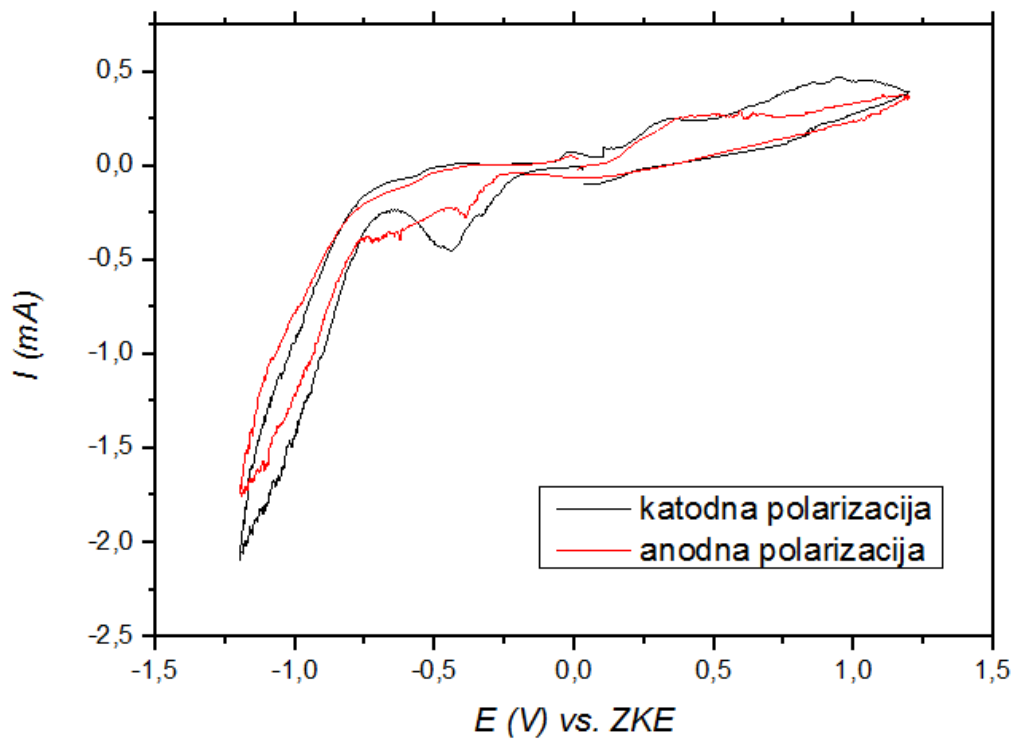
1	2	Brohantit	Antlerit	Malahit	Atakamit	Gerhardit	Kuprit	Tenorit
3589	3582	3580	3575					
						3540		
			3485					
					3440	3430		
3395		3380		3398				
				3305	3340			
					3185			
					1712			
1651					1650			
	1529			1520				
1500				1500				
1452	1438			1425		1422		
				1392		1384		
						1344		
			1150					
		1127	1112					
		1089	1082	1097				
1049				1049	1040	1047		
						1003		
		986	988		985			
		944			948			
					915	915		
		895	890		894			
		871		874		871		
		848	852		849			
			803	822		811		
				783				
			754	751				
					712	717		
			667			671		
			644				646	
621		606	605		605		625	620
					594			
	589			585				575
545				575				
			520		512		515	515
	508		494			510	503	
					479			
			460			459	455	455
440					441	440		

## 4.7. Analiza skulpture „Fra Grga Martić“

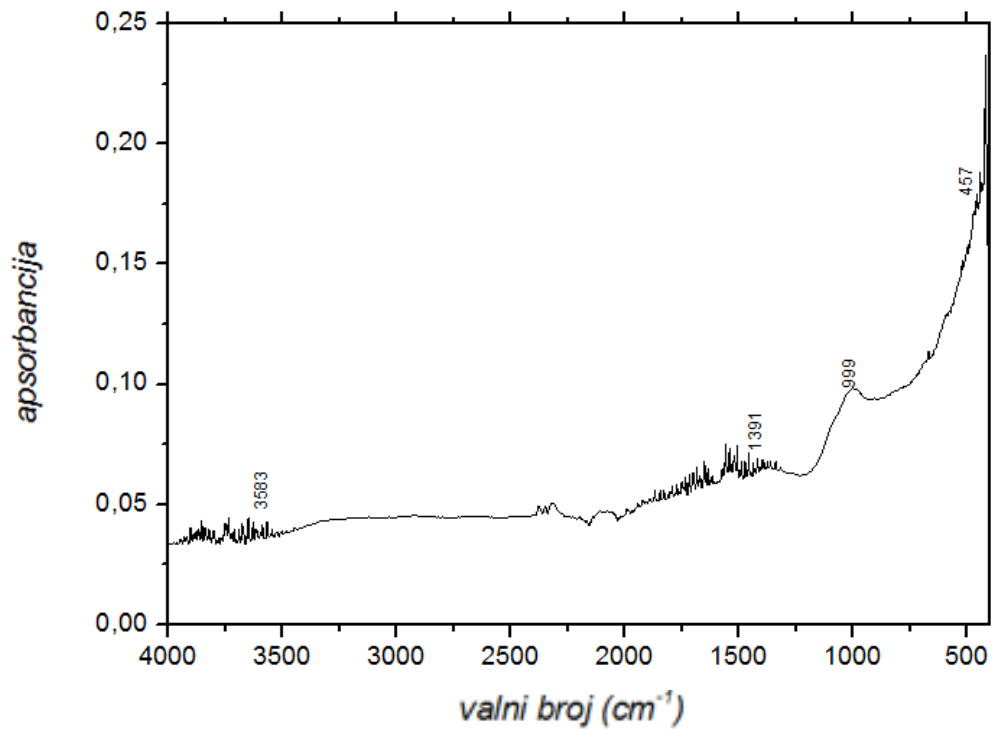


Slika 62. Skulptura „fra Grga Martić“ sa označenim pozicijama uzorkovane patine

### 4.7.1. Fra Grga Martić, 1. pozicija

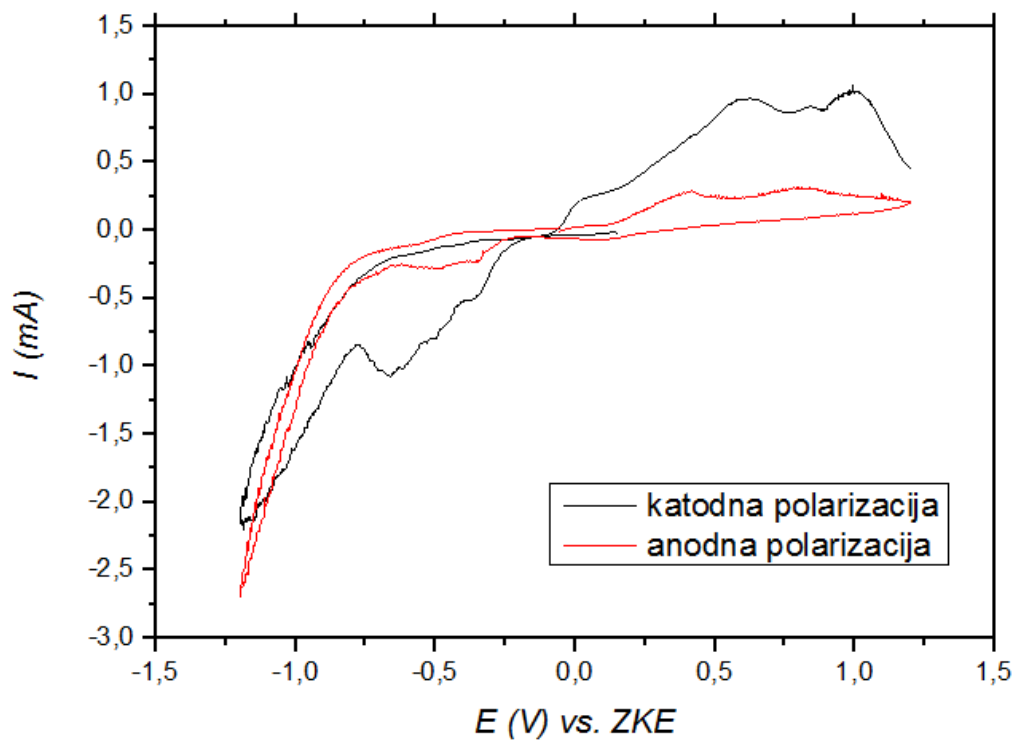


Slika 63. Odziv ispitivanog uzorka na 1. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine



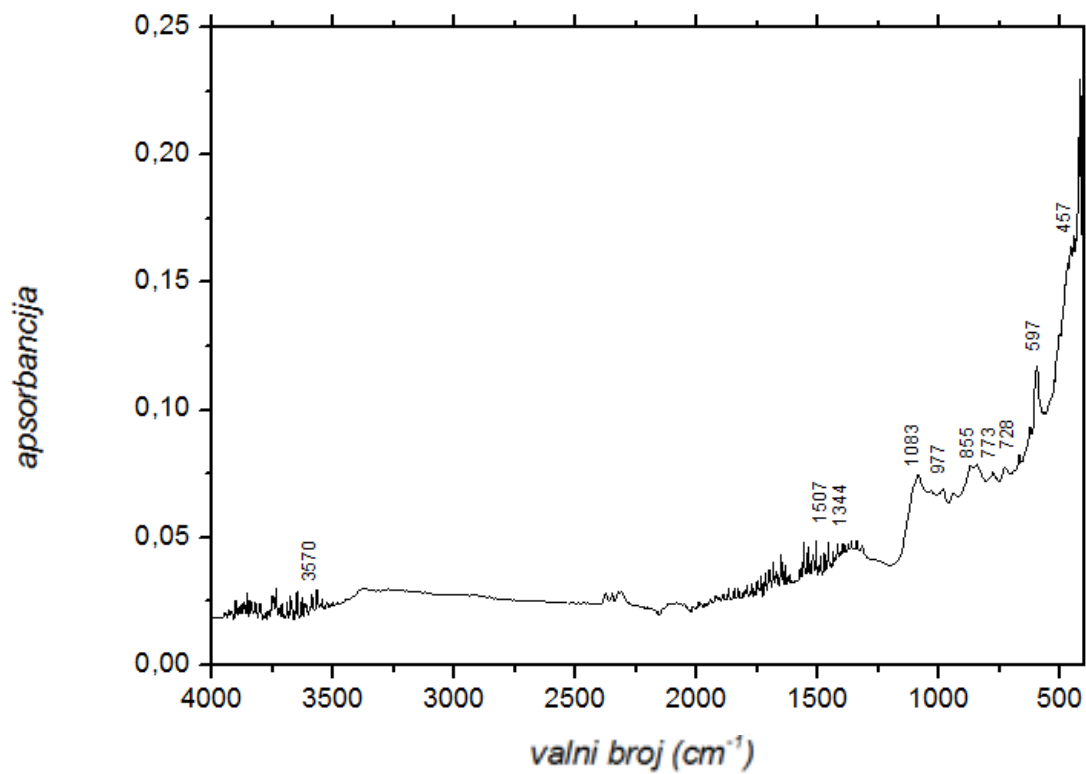
Slika 64. FTIR spektar sniman za 1. poziciju (oznaka 1 u tablici 14)

#### 4.7.2. Fra Grga Martić, 2. pozicija



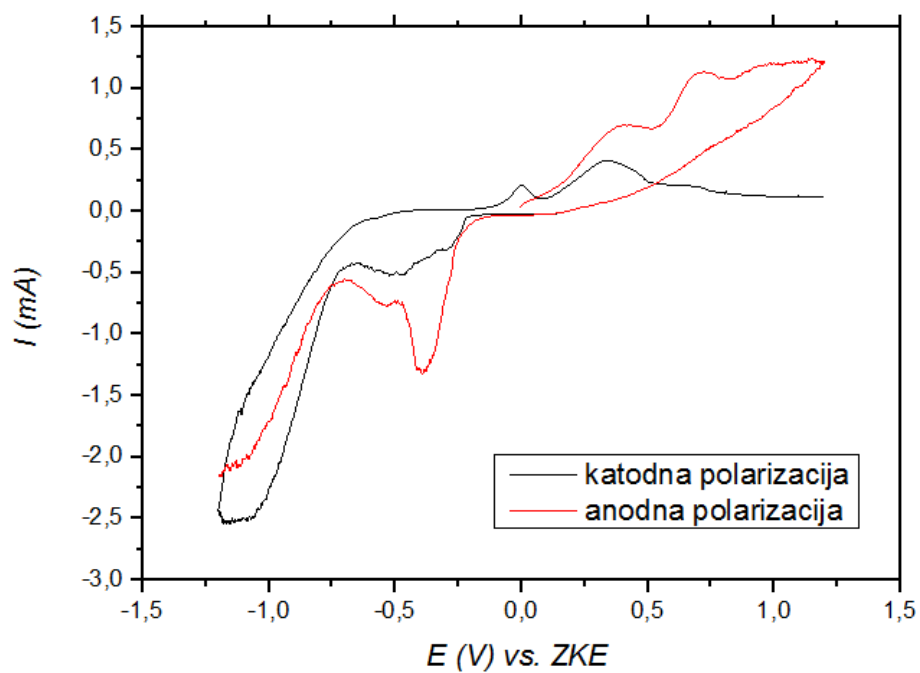
Slika 65. Odziv ispitivanog uzorka na 2. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine



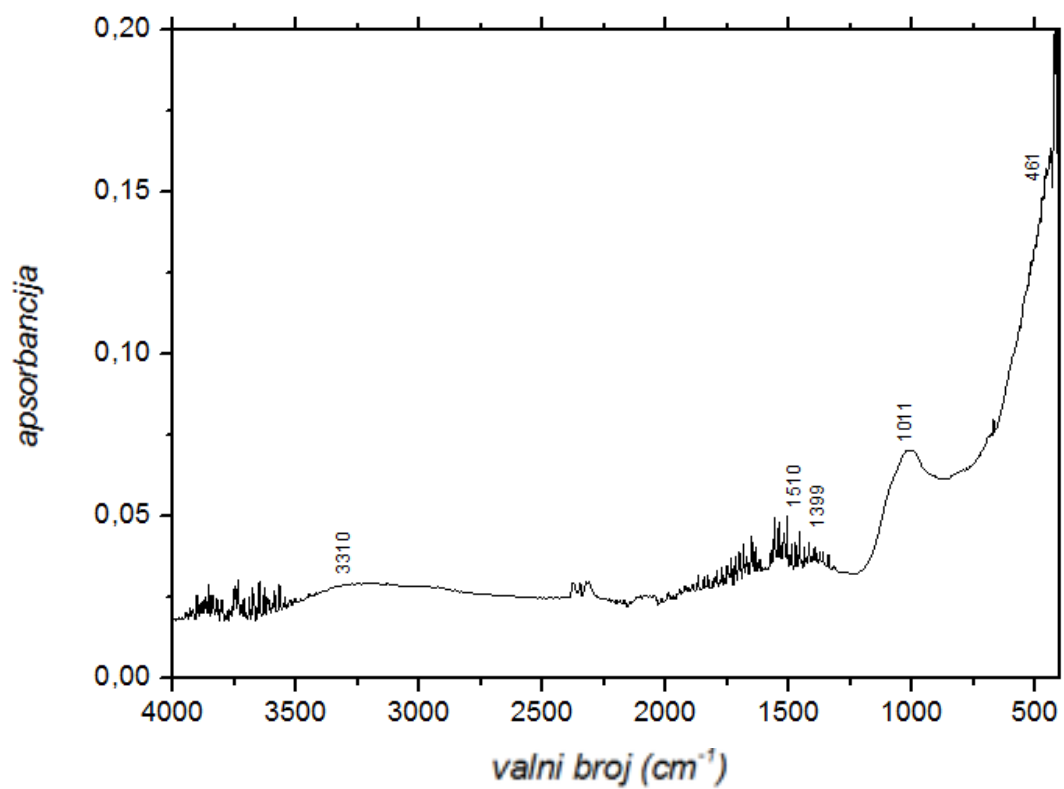


Slika 66. FTIR spektar sniman za 2. poziciju (oznaka 2 u tablici 14)

### 4.7.3. Fra Grga Martić, 3. pozicija



Slika 67. Odziv ispitivanog uzorka na 3. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine



Slika 68. FTIR spektar sniman za 3. poziciju (oznaka 3 u tablici 14)

Tablica 13. Usporedba vrijednosti strujnih vrhova pojedinih bakrovih i kositrenih spojeva[28], kao mogućih korozivskih produkata s dobivenim strujnim vrhovima u cikličkim voltamogramima patine

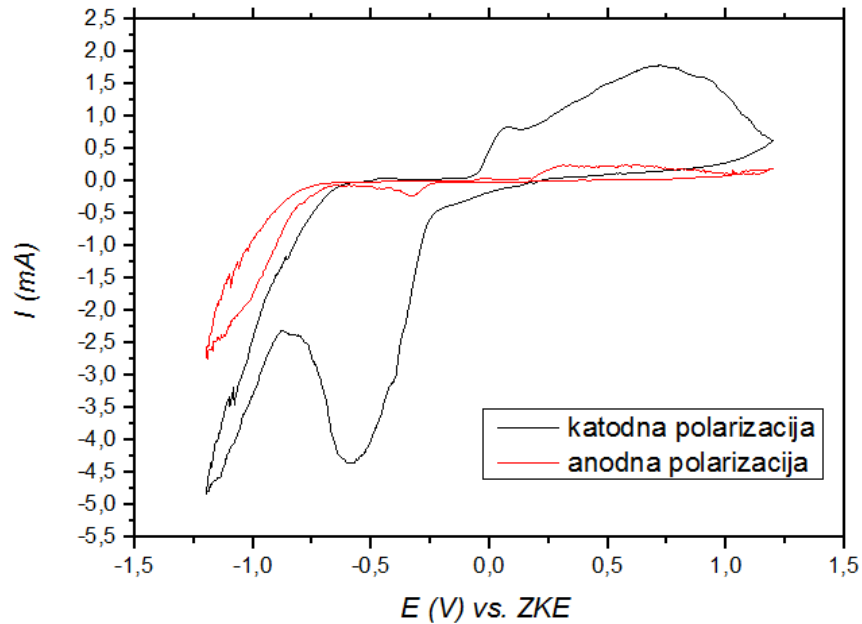
Spoj	Anodni vrh / V	Katodni vrh /V
Cu <sub>2</sub> O	+0,468	-0,561
CuO		-0,973
CuCl	+0,461	-0,134, -0,639, <-0,7
CuCl <sub>2</sub>		+0,060, -0,370
CuSO <sub>4</sub>		-0,305
Smjesa Cu <sub>2</sub> O i CuO	+0,588	-0,927
SnO	-0,329	-0,605, -0,820, -0,940
SnO <sub>2</sub>	-0,387	
Fra Grga Martić, 1. pozicija	+0,418	-0,442
Fra Grga Martić, 2. pozicija	+0,412	-0,662
Fra Grga Martić, 3. pozicija	+0,392, +0,709	-0,546

Tablica 14. Prikaz karakterističnih signala dobivenih FTIR spektrom za sve pozicije na skulpturi „Fra Grga Martić“ i literaturnih podataka za različite vrste patina[29]

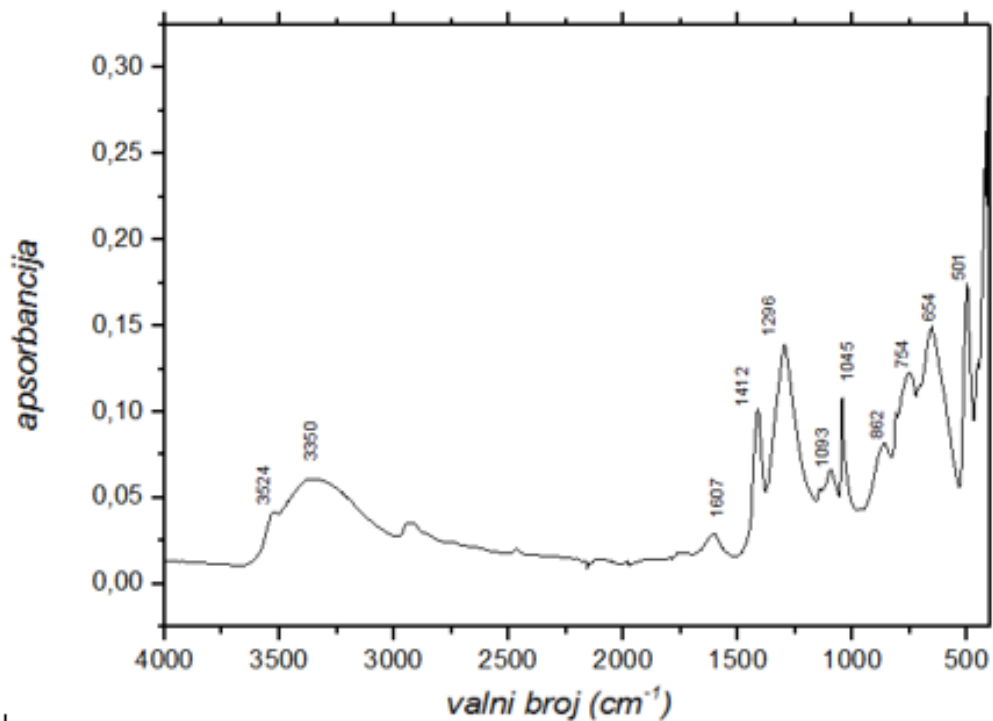
1	2	3	Brohantit	Antlerit	Malahit	Atakamit	Gerhardit	Kuprit	Tenorit
3583	3570		3580	3575					
							3540		
				3485					
						3440	3430		
			3380		3398				
		3310			3305	3340			
						3185			
						1712			
						1650			
					1520				
	1507	1510			1500				
					1425		1422		
1391		1399			1392		1384		
	1344						1344		
				1150					
			1127	1112					
	1083		1089	1082	1097				
					1049	1040	1047		
		1011					1003		
999	977		986	988		985			
			944			948			
						915	915		
			895	890		894			
			871		874		871		
	855		848	852		849			
				803	822		811		
	773				783				
				754	751				
	728					712	717		
				667			671		
				644				646	
		619	606	605		605		625	620
	597		597			594			
					585				575
					575				
				520		512		515	515
			509	494			510	503	
			485			479			
457	457		460	460			459	455	455
						441	440		

## 4.8. Analiza na kemijski sintetiziranim patinama

### 4.8.1. Nitratna patina

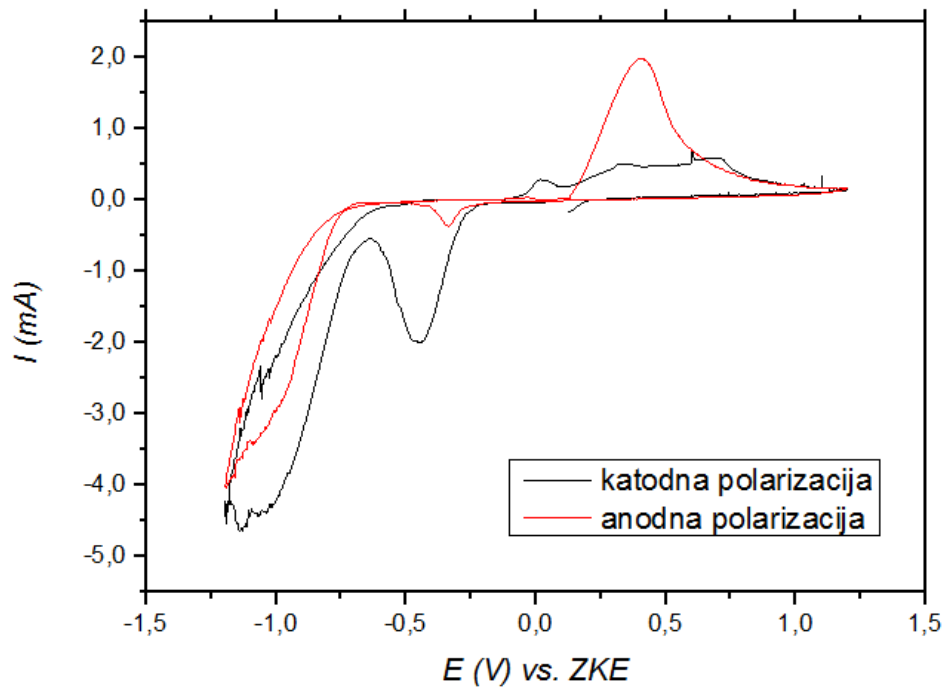


Slika 69. Odziv ispitivanog uzorka nitratne patine dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica

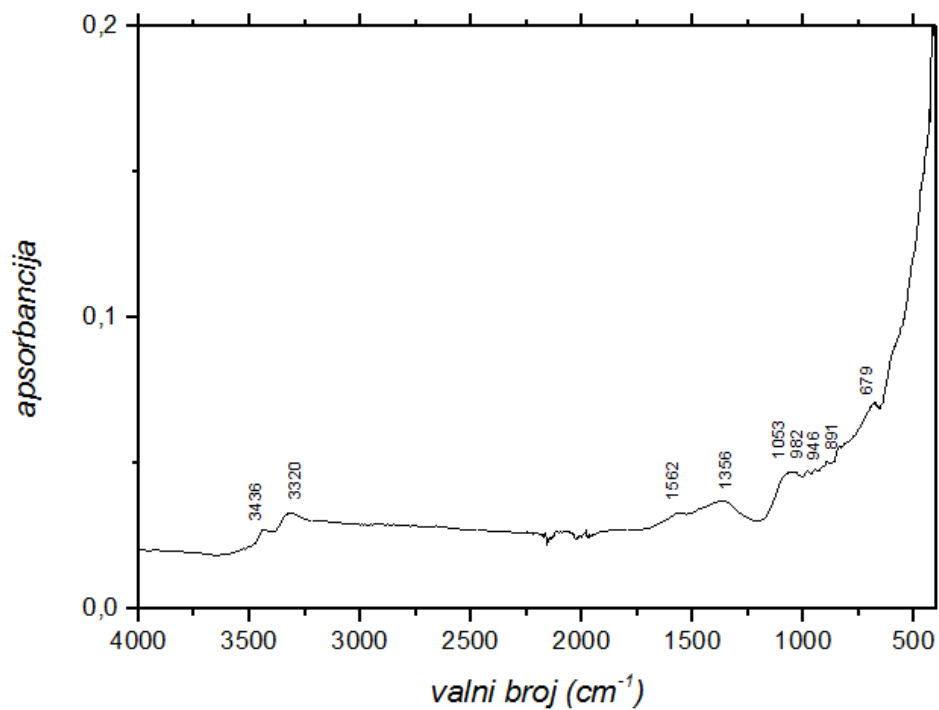


Slika 70. FTIR spektar sniman za nitratnu patinu (oznaka 1 u tablici 16)

#### 4.8.2. Kemijski sintetizirana zelena patina

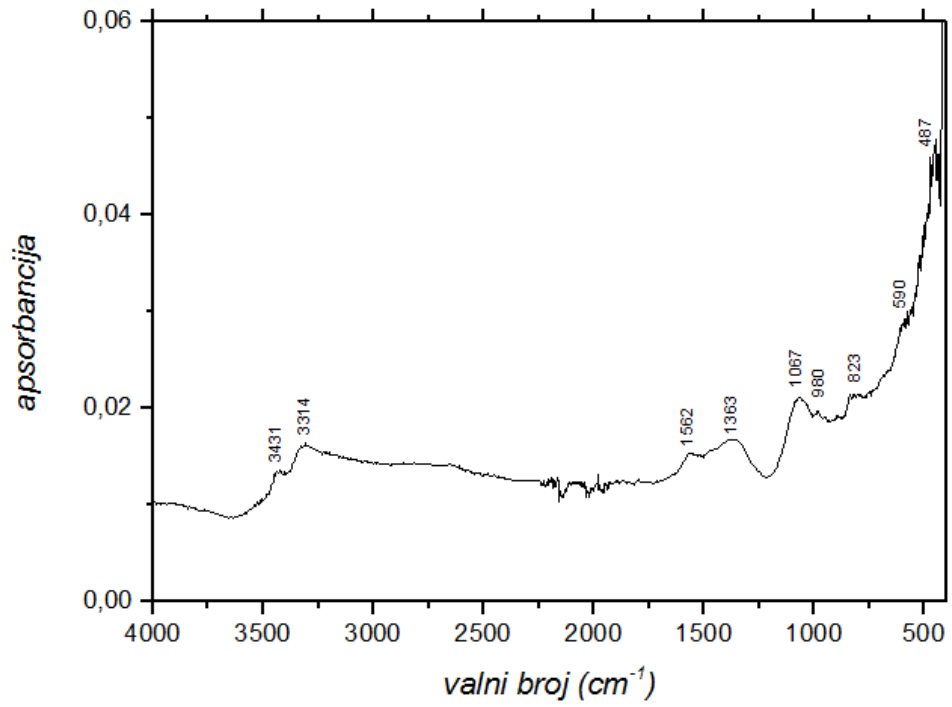


Slika 71. Odziv ispitivanog uzorka kemijski sintetizirane patine zelenog obojenja dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica



Slika 72. FTIR spektar sniman za kemijski sintetiziranu patinu zelenog obojenja (oznaka 2 u tablici 16)

### 4.8.3. Kemijski sintetizirana smeđa patina



Slika 73. FTIR spektar sniman za kemijski sintetiziranu patinu smeđeg obojenja (oznaka 3 u tablici 16)

Tablica 15. Usporedba vrijednosti strujnih vrhova pojedinih bakrovih i kositrenih spojeva[28], kao mogućih korozivskih produkata s dobivenim strujnim vrhovima u cikličkim voltamogramima patine

Spoj	Anodni vrh / V	Katodni vrh /V
Cu <sub>2</sub> O	+0,468	-0,561
CuO		-0,973
CuCl	+0,461	-0,134, -0,639, <-0,7
CuCl <sub>2</sub>		+0,060, -0,370
CuSO <sub>4</sub>		-0,305
Smjesa Cu <sub>2</sub> O i CuO	+0,588	-0,927
SnO	-0,329	-0,605, -0,820, -0,940
SnO <sub>2</sub>	-0,387	
Kemijski sintetizirana nitratna patina	+0,356	-0,571
Kemijski sintetizirana zelena patina	+0,408	-0,472



Tablica 16. Prikaz karakterističnih signala dobivenih FTIR spektrom za patine sakupljene na kemijski sintetiziranim patinama i prikaz literaturnih podataka za različite vrste patina[29]

Nitratna patina	Zelena patina	Smeđa patina	Brohanit	Antlerit	Malahit	Atakamit	Gerhardit	Kuprit	Tenorit
			3580	3575					
3524							3540		
				3485					
	3436	3431				3440	3430		
			3380		3398				
3350	3320	3314			3305	3340			
						3185			
						1712			
1607						1650			
	1562	1562			1520				
					1500				
1412					1425		1422		
		1363			1392		1384		
	1356						1344		
				1150					
			1127	1112					
1093			1089	1082	1097				
1045	1053	1067			1049	1040	1047		
							1003		
	982	980	986	988		985			
	946		944			948			
						915	915		
	891		895	890		894			
862			871		874		871		
			848	852		849			
		823		803	822		811		
					783				
754				754	751				
						712	717		
	679			667			671		
654				644				646	
			606	605		605		625	620
		590	597			594			
					585				575
					575				
				520		512		515	515
501			509	494			510	503	
		487	485			479			
			460	460			459	455	455
						441	440		

## 5. RASPRAVA

Provedena je ciklička voltametrijia mikročestica za brončane patine nepoznatog sastava te je analizirana odzivna krivulja ovisnosti struje o potencijalu. Za svaku su skulpturu prikupljena 2-4 uzorka patine te su za prikazane pozicije snimani i FTIR spektri. Anodni vrhovi odnose se na oksidaciju Cu(I) u Cu(II) i Sn(I) u Sn(II), a katodni vrhovi naznačuju reakcije redukcije bakrovih spojeva: CuO, Cu<sub>2</sub>O, CuCl, CuCl<sub>2</sub>, i CuSO<sub>4</sub> u Cu te CuCl<sub>2</sub> u CuCl. Mjerenje je počelo od potencijala otvorenog kruga  $E_{oc}$  prema potencijalu +1,2V tj. u anodnom smjeru, potom u katodnom smjeru. U području potencijala od +0,2V do -0,3V snimljeni katodni vrhovi pripadaju CuCl i CuCl<sub>2</sub>. Budući da se kloridna patina lako oksidira na vlažnom zraku, katodni vrhovi koji bi se pripisali mogućem CuCl<sub>2</sub> mogli bi biti i posljedica kemijske oksidacije CuCl-a nakon nanošenja na elektrodu ili u periodu od uzorkovanja do provedbe eksperimenta. U području potencijala od -0,3V do -0,7V katodni pikovi pridruženi su redukciji jednovalentnih spojeva bakra, Cu<sub>2</sub>O i CuCl te dvovalentnih, CuCl<sub>2</sub> i CuSO<sub>4</sub>. Područje potencijala između -0,7V do 1,2V ukazuje na redukciju Cu<sub>2</sub>O, CuCl i CuO u elementarni bakar, a razlog za ovako negativne potencijale može se pripisati visokom prenaponu redukcije koji ovisi o energiji potrebnoj za razaranje kristalne rešetke ovih čestica.[28]

Anodni vrhovi snimljeni za 1. i 4. poziciju skulpture „Zdenac života“ upućuju na prisutnost smjese jednovalentnog i dvovalentnog bakra, a za 2. i 3. poziciju navode na prisutnost klorida. Budući da anodna polarizacija nije davala dovoljno izražene anodne vrhove, prisutnost klorida ne može se tvrditi sa sigurnošću jer su navedeni anodni vrhovi u 1. tablici za 2. i 3. poziciju nastali katodnom polarizacijom pa mogu biti posljedica prisutnih čestica bakra u uzorkovanoj patini, a ne isključivo Cu(I) spoja. Katodni vrhovi snimljeni za 1. i 2. poziciju ukazuju na prisutnost jednovalentnog bakra u obliku Cu<sub>2</sub>O i CuCl, a pozicija 4. sa prikazana tri katodna vrha navodi na prisutnost CuCl-a. Prisutnost klorida potvrđuje i provedena FTIR analiza jer su na FTIR spektru za 1., 2., i 3. poziciju skulpture zabilježeni signali oko 3447 cm<sup>-1</sup>, 984 cm<sup>-1</sup>, 941 cm<sup>-1</sup> koji su karakteristični za korozijski produkt atakamit. Atakamit vjerojatno nastaje zbog blizine prometnice koja se soli u zimskim mjesecima te također može biti posljedica kloriranja vode u Zdencu. Za sve pozicije ove skulpture zabilježeni su i karakteristični signali za malahit: 3390 cm<sup>-1</sup>, 1425 cm<sup>-1</sup>, 1097 cm<sup>-1</sup>. Za 2. i 3. poziciju FTIR analiza upućuje na prisutnost kuprita sa karakterističnim signalom na oko 625 cm<sup>-1</sup>, a signal na 1089 cm<sup>-1</sup> potvrđuje prisutnost sulfata.

Patina na 1. i 2. poziciji skulpture „Spomenik Sveti Juraj ubija zmaja“ cikličkom voltametrijom mikročestica pokazuje tri anodna vrha dobivena anodnom polarizacijom, ali i tri anodna vrha nastala katodnom polarizacijom u povratnom smjeru. Takav ciklički voltamogram sa pozitivnijim katodnim vrhom (oko -0,3V) dobiven je u radu Šatović i sur.[28], a odnosi se na ciklički voltamogram snimljen za  $\text{CuSO}_4$ . Katodni i anodni vrhovi snimljeni za 4. poziciju upućuju na prisutnost  $\text{Cu(I)}$  spoja, moguće prisutnog u obliku klorida, a katodni vrh snimljen za 3. poziciju na prisutnost  $\text{CuSO}_4$  po čemu se može zaključiti da je prisutna smjesa  $\text{Cu(I)}$  i  $\text{Cu(II)}$  spojeva. Iz analize FTIR spektra uočljivo je da su na svim pozicijama prisutni sulfati i za sve su pozicije dobiveni karakteristični signali za brohantit i malahit. Za 1. i 2. poziciju dobiveni su i karakteristični signali i za atakamit, a za 1. 2. i 3. poziciju i kuprit. 3. pozicija uz navedene korozijske produkte može sadržavati eventualno i gerhardit.

Katodni vrhovi dobiveni za 1. i 2. poziciju skulpture „Igra srebra materina“ dobiveni u rasponu od -0,2V do -0,420V, ukazuju na redukciju dvovalentnog spoja bakra, najvjerojatnije  $\text{CuSO}_4$ . Katodni pik na -0,229V potvrđuje prisutnost sulfata.[28] 3. pozicija sa katodnim vrhom na -0,564V ukazuje na redukciju  $\text{Cu}_2\text{O}$ , a katodni vrh na -0,894V na prisutnu smjesu  $\text{Cu}_2\text{O}$  i  $\text{CuO}$ . FTIR analiza potvrđuje prisutnost sulfata (signali oko  $1080\text{ cm}^{-1}$ ) i kuprita, a imamo podudaranja signala sa signalima malahita i eventualno prisutnog gerhardita na 1. i 2. poziciji.

Katodni vrhovi 1. pozicije skulpture „Marko Marulić“, -0,295V i -0,335V nalaze se u intervalu mogućih vrhova za  $\text{CuCl}$ , a upućuju i na prisutnost  $\text{CuSO}_4$ . Anodni vrh na +0,432V približno odgovara elektrodnom potencijalu oksidacije  $\text{CuCl}$ -a. Ista analogija vrijedi i za 2. i 3. poziciju. 4. pozicija pokazuje anodne vrhove na +0,349V i +0,548V što je naznaka smjese  $\text{Cu(I)}$  i  $\text{Cu(II)}$  spojeva, a katodni vrhovi upućuju na redukciju  $\text{Cu}^{2+}$  iona, najvjerojatnije  $\text{CuSO}_4$ . Vrh na -0,370V odgovara elektrodnom potencijalu redukcije  $\text{CuCl}_2$ , no nedostaje katodni vrh od +0,060V. FTIR analiza provedena za 1. poziciju upućuje na prisustvo brohantita, malahita i eventualno antlerita, a za 2. poziciju uz brohantit i malahit upućuje na prisustvo kuprita. Uzorak patine prikupljen na 3. poziciji sastoji se od malahita, a postoje naznake i za gerhardit. Uzorak 4. pozicije nije pokazao dovoljno karakterističnih vrhova za precizniju identifikaciju korozijskog produkta, no snimljeni spektri upućuju na prisutnost malahita.

Cikličkom voltametrijom mikročestica patine na 1. i 4. poziciji skulpture „Spomenik Vladimiru Nazoru“ dobiven je istaknuti katodni vrh koji upućuje na prisutnost  $\text{CuSO}_4$ .

Katodni vrhovi i povratni anodni vrh dobiveni za 2. poziciju naznačavaju prisutnost SnO, a katodni vrh na -0,986V naznačava prisutnost CuO. Povratni anodni vrh nastao katodnom polarizacijom za poziciju 4. upućuje na prisutnost SnO<sub>2</sub>. Katodni vrh 3. pozicije ukazuje na redukciju Cu(I) spoja. FTIR analiza provedena na patini 1. pozicije nije pokazala mnogo karakterističnih vrhova, a snimljeni spektri upućuju na prisutnost malahita. Spektri za 2. poziciju indiciraju prisutnost brohantita i kuprita, a za 3. poziciju pretežno brohantita i malahita. Uzorak na 4. poziciji sastoji se pretežito od malahita.

Katodni vrhovi za obje pozicije skulpture „Spomenik Strijeljanje talaca“ nalaze se u intervalu mogućih vrhova za CuCl, a upućuju i na prisutnost CuSO<sub>4</sub> zbog vrhova na oko -0,300V. Anodni vrh na oko +0,400V približno odgovara elektrodnom potencijalu oksidacije CuCl-a i Cu<sub>2</sub>O, što bi značilo da je prisutna mješavina Cu(I) i Cu(II) spojeva. Spektri dobiveni FTIR analizom za obje pozicije najviše se podudaraju spektrima za malahit, dok je na 2. poziciji moguć i kuprit, no nisu dobiveni vrhovi koji potvrđuju prisutnost sulfata.

Snimljeni anodni vrhovi za sve tri pozicije skulpture „Fra Graga Martić“ ukazuju na prisutnost Cu(I) spoja. Katodni vrh snimljen za 3. poziciju najbliži je potencijalu redukcije Cu<sub>2</sub>O, a potencijali na kojima su katodni vrhovi za 1. i 2. poziciju u intervalu su potencijala redukcije CuCl-a. FTIR analizom su za sve pozicije dobiveni spektri za malahit, 2. i 3. pozicija pokazale su spektre za gerhardit s time da 2. pozicija sadrži i karakteristični signal za sulfate (1083 cm<sup>-1</sup>). Kemijski sintetizirana nitratna patina cikličkom voltametrijom mikročestica pokazala je katodni vrh na -0,571V što ukazuje na prisutnost Cu<sub>2</sub>O, a patina drugog uzorka kemijski sintetizirane patine pokazao je anodni i katodni vrh koji također upućuju na prisutnost Cu<sub>2</sub>O. Katodni vrh na -0,472V može biti i posljedica redukcije CuCl-a. FTIR analiza provedena na nitratnoj patini sa signalom na 1093 cm<sup>-1</sup> ukazuje na prisutnost sulfata i atakamita te gerhadita. Patina sakupljena sa zelene patine pokazuje signale za atakamit, malahit i eventualno gerhardit, a smeđi dio za atakamit i malahit.

## 6. ZAKLJUČAK

Ciklička voltometrija mikročestica kao elektrokemijska tehnika ispitivanja sastava patine na brončanim skulpturama koristeći grafitnu pastu dala je definirane odzivne krivulje ovisnosti struje o potencijalu iz kojih je iščitavanjem potencijala katodnih i anodnih vrhova bilo moguće procijeniti koji je bakrov ili kositrov spoj u pitanju. Prepoznavanje se temeljilo na povezanosti voltometrijskih vrhova sa referentnim materijalima čije su odzivne krivulje prikazane u radu Šatović i sur.[28] Uz elektrokemijsku tehniku koristila se i spektroskopska tehnika, Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija, a dobiveni signali komparirani su sa infracrvenim spektrima mineralnih vrsta.[29] Utvrđeno je da je na istoj brončanoj skulpturi, ovisno o mjestu uzorkovanja, moguće formiranje različitih korozijskih produkata tj. patina nije jednolika po svom sastavu.

Elektrokemijsko ispitivanje na skulpturi „Zdenac života“ pokazuje definiran anodni vrh koji ukazuje na prisutnost smjese  $\text{Cu}_2\text{O}$  i  $\text{CuO}$ , a katodni vrhovi na oko  $-0,720\text{V}$  upućuju na prisutnost klorida. Kloride je potvrdila i Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija jer signali  $3447\text{ cm}^{-1}$ ,  $984\text{ cm}^{-1}$ ,  $941\text{ cm}^{-1}$  potvrđuju atakamit kao sastav patine. Uz atakamit potvrđen je i kuprit karakterističnim signalom na  $625\text{ cm}^{-1}$  i sulfati signalom na  $1089\text{ cm}^{-1}$  te malahit sa signalima na  $3390\text{ cm}^{-1}$ ,  $1425\text{ cm}^{-1}$ ,  $1097\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{SnO}_2$  potvrđen je na skulpturi „Spomenik Vladimiru Nazoru“ anodnim vrhom na potencijalu  $-0,313\text{V}$  te katodnim vrhovima na  $-0,473\text{V}$ ,  $-0,609\text{V}$  i  $-0,986\text{V}$ . Povratni anodni vrh nastao katodnom polarizacijom na  $-0,447\text{V}$  upućuje na  $\text{SnO}_2$ .

Prisutnost sulfata uočljiva je na skulpturi „Igra srebra materina“ na odzivnoj krivulji na kojoj je jasno naglađen katodni vrh na  $-0,229\text{V}$ , što je potvrdila i FTIR analiza karakterističnim signalom na  $1070\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{Cu}_2\text{O}$  prisutan na skulpturi „Fra Grga Martić“ dokazan je katodnim vrhom na  $-0,546\text{V}$  i potvrđen FTIR analizom signalom na  $619\text{ cm}^{-1}$ .

Malahit je zapažen na svim ispitivanim brončanim skulpturama i na oba sintetizirana uzorka, a brohantit i kuprit također su česti korozijski produkti na analiziranim uzorcima patine.

Na temelju danih primjera zaključuje se da se ove dvije metode analize sastava međusobno nadopunjuju te da njihovo zajedničko korištenje uvelike doprinosi kvaliteti analize sastava patina brončanih skulptura i artefakata.

## 7. LITERATURA

- [1] Bardal, E., Corrosion and Protection, Springer, Manchester, 2003., str 1.
- [2] Piccardo P., Mödlinger, M., Ghiara, G., Campodonico, S., Bongiorno V., Investigation on a “tentacle-like” corrosion feature on Bronze Age tin-bronze objects, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013.
- [3] L. Mariaca, D. de la Fuente, S. Feliu Jr., J. Simancas, J.A. Gonzalez, M. Morcillo, Interaction of copper and NO<sub>2</sub>: Effect of joint presence of SO<sub>2</sub>, relative humidity and temperature, Journal of Physics and Chemistry of Solids 69, 895–904, 2008.
- [4] Pedefferri, P., Corrosion Science and Engineering, Springer, Milan, 2018., str.1-19, 230-276, 308-309.
- [5] Otmačić Ćurković, H., Interna skripta za vježbu, Konstrukcijski materijali i zaštita, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2008.
- [6] Alar, V., Kemijska postojanost metala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [7] Martinez, S., Materijali predavanja na stranicama FKIT-a, Metalni materijali, korozija i zaštita, Zagreb, 2022.
- [8] Hansson, C.M., The impact of Corrosion on Society, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, Waterloo, 2011., str. 4.
- [9] Francis, R., The Corrosion of Copper and Its Alloys, A Practical Guide for Engineers, NACE international, Huston, 2009., str. 1-4, 97-100.
- [10] Cragolino, G., A., Corrosion fundamentals and characterization techniques, u: Yang, L., Techniques for Corrosion Monitoring, Woodhead Publishing, Sawston, 2008., str. 6–45.
- [11] Alar, V., Kemijska postojanost metala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [12] Davis J., R., Copper and Copper Alloys, ASM International, Ohio, 2001., str. 397.

- [13] D. Aylor, Evaluating Erosion Corrosion, Cavitation, and Impingement, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM Handbook, ASM International, 2003., str 639.
- [14] Šatović D., Martinez, S., Fazinić, S., Valek Žulj, L., Desnica, V., Corrosion evaluation and surface characterization of the corrosion product layer formed on Cu-6Sn bronze in aqueous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, Corrosion Science 51, 2009.,str. 1596-1603.
- [15] N. de Cristofaro, Gallese F., Laguzzi, G., Luvidi, L., Selection of bronze alloys with reduced lead content suitable for outdoor sculptures production, Materials Chemistry and Physics, 132 (2012) str. 458–465.
- [16] T.E. Graedel, K. Nassau, J.P. Franey, Corrosion Science 27, str.639
- [17] Clarelli, F., Filippo, B., Natalini, R., A Mathematical model of copper corrosion, Materials Science, 2012. F. Clarelli, A. Fasano, R. Natalini; Mathematics and Monument Conservation: FreeBoundary Models of Marble Sulfation; SIAM Journal of Applied Mathematics, 69 (2008), str. 149-168.
- [18] Scott, David A., Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorant, Conservation, str. 95-96.
- [19] FitzGerald, K.P., Nairn, Skennerton, G., Atrens A., Atmospheric corrosion of copper and the colour,structure and composition of natural patinas on copper, Materials Engineering, The University of Queensland, Brisbane, 2004.
- [20] Veleva, L., Farro, W., Influence of seawater and its aerosols on copper patina composition, Appl. Surf. Sci., 258 (2012) 10072–10076.
- [21] Carol A. Powell: The Application of Copper Nickel Alloys in Marine Systems, Nickel Development Institute, 1992.
- [22] Robbiola, L., Fiaud, C., Pennec S., New model of outdoor bronze corrosion and its implications for conservation, ICOM Committee for Conservation tenth triennial meeting, Washington DC, United States, 1993., str. 796-802.
- [23] Otmačić Ćurković, H.; Mikić, D.; Bera, L.; Kovačević, E.; Marcelja,M., Electrochemical Characterization of Bronze Exposed to Outdoor Atmosphere , Chemical and biochemical engineering quarterly, 35 (2021) 165-176

- [24] Katančić, Z., Karakterizacija materijala, materijali za predavanja, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.
- [25] Doménech-Carbó, A., Electrochemical analysis of metallic heritage artefacts: voltammetry of microparticles (VMP), European Federation of Corrosion (EFC) Series, 2013., str. 165-189.
- [26] Kraljić Roković, M. Ciklička voltometrija, Skripta za vježbe, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
- [27] Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M. T., Peiró-Ronda, M., “One-Touch” Voltammetry of Microparticles for the Identification of Corrosion Products in Archaeological Lead, *Electroanal.*, 23 (2011) 1391–1400.
- [28] Šatović D., Martinez, S., Bobrowski, A., Electrochemical identification of corrosion products on historical and archaeological bronzes using the voltammetry of micro-particles attached to a carbon paste electrode, *Talanta*, 81, 2010., 1760-1765.
- [29] Chukanov, N., V., Infrared spectra of mineral species, Springer, New York, 2014., str. 118-1353.



## POPIS SLIKA

Slika 1. Elektrokemijski mehanizam korozijskog procesa [4] .....	3
Slika 2. Brod zahvaćen korozijom [8]                      Slika 3. Uvećani prikaz lokalizirane korozije [8] .....	4
Slika 4. Kip Slobode u New York City-u, bakar sa elementima mjedi [18].....	11
Slika 5. Brončana skulptura iz vremena helenizma [18].....	12
Slika 6. Shematski prikaz procesa stvaranja korozijskih produkata na bronci pri atmosferskim uvjetima ...	14
Slika 7. Shema prolaska infracrvene zrake kroz ATR kristal [24] .....	17
Slika 8. Shimadzu IRTracer-100 .....	18
Slika 9. Signal pobude [26]	
Slika 10. Ciklički voltamogram [26].....	19
Slika 11. Troelektrodna elektrokemijska ćelija korištena tijekom izvođenja eksperimenta .....	20
Slika 12. Skulptura „Zdenac života“ sa označenim pozicijama uzorkovane patine .....	21
Slika 13. Odziv ispitivanog uzorka na 1. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	21
Slika 14. FTIR spektar sniman za 1. poziciju (oznaka 1 u tablici 2) .....	22
Slika 15. Odziv ispitivanog uzorka za 2. poziciju dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine.....	22
Slika 16. Uvećani prikaz anodnih vrhova ispitivanog uzorka za 2. poziciju dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	23
Slika 17. FTIR spektar sniman za 2. poziciju (oznaka 2 u tablici 2) .....	23
Slika 18. Odziv ispitivanog uzorka na 3. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	24
Slika 19. FTIR spektar sniman za 3. poziciju (oznaka 3 u tablici 2) .....	24
Slika 20. Odziv ispitivanog uzorka na 4. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	25
Slika 21. Uvećani prikaz anodnih vrhova ispitivanog uzorka na 4. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	25
Slika 22. FTIR spektar sniman za 4. poziciju (oznaka 4 u tablici 2) .....	26
Slika 23. Skulptura „Sveti Juraj ubija zmaja“ sa označenim pozicijama uzorkovane patine .....	29
Slika 24. Odziv ispitivanog uzorka na 1. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	29
Slika 25. FTIR spektar sniman za 1. poziciju (oznaka 1 u tablici 4) .....	30
Slika 26. Odziv ispitivanog uzorka na 2. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	30
Slika 27. FTIR spektar sniman za 2. poziciju (oznaka 2 u tablici 4) .....	31
Slika 28. Odziv ispitivanog uzorka na 3. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	31
Slika 29. FTIR spektar sniman za 3. poziciju (oznaka 3 u tablici 4) .....	32
Slika 30. Odziv ispitivanog uzorka na 4. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	32
Slika 31. FTIR spektar sniman za 4. poziciju (oznaka 4 u tablici 4) .....	33
Slika 32. Skulptura „Igra srebra materina“ sa označenim pozicijama uzorkovane patine .....	36
Slika 33. Odziv ispitivanog uzorka na 1. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	36

Slika 34. FTIR spektar sniman za 2. poziciju (oznaka 1 u tablici 6) .....	37
Slika 35. Odziv ispitivanog uzorka na 2. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	37
Slika 36. FTIR spektar sniman za 2. poziciju (oznaka 2 u tablici 6) .....	38
Slika 37. Odziv ispitivanog uzorka na 3. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	38
Slika 38. FTIR spektar sniman za 3. poziciju (oznaka 3 u tablici 6) .....	39
Slika 39. Skulptura „Marko Marulić“ sa označenim pozicijama uzorkovane patine .....	42
Slika 40. Odziv ispitivanog uzorka na 1. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	42
Slika 41. FTIR spektar sniman za 1. poziciju (oznaka 1 u tablici 8) .....	43
Slika 42. Odziv ispitivanog uzorka na 2. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	43
Slika 43. FTIR spektar sniman za 2. poziciju (oznaka 2 u tablici 8) .....	44
Slika 44. Odziv ispitivanog uzorka na 3. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	44
Slika 45. FTIR spektar sniman za 3. poziciju (oznaka 3 u tablici 8) .....	45
Slika 46. Odziv ispitivanog uzorka na 4. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	45
Slika 47. FTIR spektar sniman za 4. poziciju (oznaka 4 u tablici 8) .....	46
Slika 48. Skulptura „Spomenik Vladimiru Nazoru“ sa označenim pozicijama uzorkovane patine .....	49
Slika 49. Odziv ispitivanog uzorka na 1. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	49
Slika 50. FTIR spektar sniman za 1. poziciju (oznaka 1 u tablici 10) .....	50
Slika 51. Odziv ispitivanog uzorka na 2. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	50
Slika 52. FTIR spektar sniman za 2. poziciju (oznaka 2 u tablici 10) .....	51
Slika 53. Odziv ispitivanog uzorka na 3. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	51
Slika 54. FTIR spektar sniman za 3. poziciju (oznaka 3 u tablici 10) .....	52
Slika 55. Odziv ispitivanog uzorka na 4. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	52
Slika 56. FTIR spektar sniman za 4. poziciju (oznaka 4 u tablici 10) .....	53
Slika 57. Skulptura „Spomenik Strijeljanje talaca“ sa označenim pozicijama uzorkovane patine .....	56
Slika 58. Odziv ispitivanog uzorka na 1. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	56
Slika 59. FTIR spektar sniman za 1. poziciju (oznaka 1 u tablici 12) .....	57
Slika 60. Odziv ispitivanog uzorka na 2. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	57
Slika 61. FTIR spektar sniman za 2. poziciju (oznaka 2 u tablici 12) .....	58
Slika 62. Skulptura „Fra Grgo Martić“ sa označenim pozicijama uzorkovane patine .....	61
Slika 63. Odziv ispitivanog uzorka na 1. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	61
Slika 64. FTIR spektar sniman za 1. poziciju (oznaka 1 u tablici 14) .....	62
Slika 65. Odziv ispitivanog uzorka na 2. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	62
Slika 66. FTIR spektar sniman za 2. poziciju (oznaka 2 u tablici 14) .....	63
Slika 67. Odziv ispitivanog uzorka na 3. poziciji dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica patine .....	63

Slika 68. FTIR spektar sniman za 3. poziciju (oznaka 3 u tablici 14) .....	64
Slika 69. Odziv ispitivanog uzorka nitratne patine dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica .....	67
Slika 70. FTIR spektar sniman za nitratnu patinu (oznaka 1 u tablici 16) .....	67
Slika 71. Odziv ispitivanog uzorka kemijski sintetizirane patine zelenog obojenja dobiven cikličkom voltametrijom mikročestica .....	68
Slika 72. FTIR spektar sniman za kemijski sintetiziranu patinu zelenog obojenja (oznaka 2 u tablici 16).....	68
Slika 73. FTIR spektar sniman za kemijski sintetiziranu patinu smeđeg obojenja (oznaka 3 u tablici 16) ....	69

## POPIS TABLICA

Tablica 1. Usporedba vrijednosti strujnih vrhova pojedinih bakrovih i kositrenih spojeva[28], kao mogućih korozijskih produkata s dobivenim strujnim vrhovima u cikličkim voltamogramima patine .....	27
Tablica 2. Prikaz karakterističnih signala dobivenih FTIR spektrom za sve pozicije na skulpturi „Zdenac života“ i literaturnih podataka za različite vrste patina[29] .....	28
Tablica 3. Usporedba vrijednosti strujnih vrhova pojedinih bakrovih i kositrenih spojeva[28], kao mogućih korozijskih produkata s dobivenim strujnim vrhovima u cikličkim voltamogramima patine .....	34
Tablica 4. Prikaz karakterističnih signala dobivenih FTIR spektrom za sve pozicije na skulpturi „Spomenik Sveti Juraj ubija zmaja“ i literaturnih podataka za različite vrste patina[29] .....	35
Tablica 5. Usporedba vrijednosti strujnih vrhova pojedinih bakrovih i kositrenih spojeva[28], kao mogućih korozijskih produkata s dobivenim strujnim vrhovima u cikličkim voltamogramima patine .....	40
Tablica 6. Prikaz karakterističnih signala dobivenih FTIR spektrom za sve pozicije na skulpturi „Igra srebra materina“ i literaturnih podataka za različite vrste patina[29] .....	41
Tablica 7. Usporedba vrijednosti strujnih vrhova pojedinih bakrovih i kositrenih spojeva[28], kao mogućih korozijskih produkata s dobivenim strujnim vrhovima u cikličkim voltamogramima patine .....	47
Tablica 8. Prikaz karakterističnih signala dobivenih FTIR spektrom za sve pozicije na skulpturi „Marko Marulić“ i literaturnih podataka za različite vrste patina[29] .....	48
Tablica 9. Usporedba vrijednosti strujnih vrhova pojedinih bakrovih i kositrenih spojeva[28], kao mogućih korozijskih produkata s dobivenim strujnim vrhovima u cikličkim voltamogramima patine .....	54
Tablica 10. Prikaz karakterističnih signala dobivenih FTIR spektrom za sve pozicije na skulpturi „Spomenik Vladimiru Nazoru“ i literaturnih podataka za različite vrste patina[29] .....	55
Tablica 11. Usporedba vrijednosti strujnih vrhova pojedinih bakrovih i kositrenih spojeva[28], kao mogućih korozijskih produkata s dobivenim strujnim vrhovima u cikličkim voltamogramima patine .....	59
Tablica 12. Prikaz karakterističnih signala dobivenih FTIR spektrom za sve pozicije na skulpturi „Spomenik Strijeljanje talaca“ i literaturnih podataka za različite vrste patina[29] .....	60
Tablica 13. Usporedba vrijednosti strujnih vrhova pojedinih bakrovih i kositrenih spojeva[28], kao mogućih korozijskih produkata s dobivenim strujnim vrhovima u cikličkim voltamogramima patine .....	65
Tablica 14. Prikaz karakterističnih signala dobivenih FTIR spektrom za sve pozicije na skulpturi „Fra Grga Martić“ i literaturnih podataka za različite vrste patina[29] .....	66
Tablica 15. Usporedba vrijednosti strujnih vrhova pojedinih bakrovih i kositrenih spojeva[28], kao mogućih korozijskih produkata s dobivenim strujnim vrhovima u cikličkim voltamogramima patine .....	70
Tablica 16. Prikaz karakterističnih signala dobivenih FTIR spektrom za patine sakupljene na kemijski sintetiziranim patinama i prikaz literaturnih podataka za različite vrste patina[29] .....	71

## 8. ŽIVOTOPIS

████████████████████ Osnovnu školu „Eugen Kvaternik“ pohađala je u Velikoj Gorici. Pohađala je I. gimnaziju u Zagrebu čijim završetkom upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu odraduje u PLIVA d.o.o. na odjelu „Fizikalna karakterizacija“.

Koautor je rada: Šatović, Domagoj; Lončar, Helena; Kapitanović, Angela; Mikić, Dajana; Otmačić Ćurković, Helena; Characterization and identification of corrosion products on recent bronze sculptures in Zagreb city center using a voltammetry of micro-particles attached on carbon paste electrode, prezentiranog na međunarodnom skupu CHEMCH - 6th International Congress Chemistry for Cultural Heritage 2022 Ravenna, Italija, 2022.

Poznavanje engleskog i španjolskog jezika u govoru i pismu te osnovno poznavanje njemačkog jezika. Vještine poznavanje rada u laboratoriju i rukovanja laboratorijskom opremom. U radu na računalu koristi Microsoft Office, te programske pakete Origin i Matlab. U slobodno vrijeme voli biciklirati i igrati badminton.