



Università
Ca' Foscari
Venezia

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

Tesi di Laurea

—
Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Analisi elettrochimica di metalli e leghe di interesse artistico e archeologico con elettrodi modificati con Nafion

Relatore

Ch. Prof. Paolo Ugo

Laureanda

Chiara Frigatti

Matricola 826155

Anno Accademico

2011 / 2012

INDICE

INTRODUZIONE

- 1.1 Metalli e leghe
 - 1.1.2 Struttura cristallina
 - 1.1.3 Eterogeneità delle leghe
 - 1.1.4 Trattamenti successivi alla fusione
 - 1.1.5 Rame e bronzo
 - 1.1.6 Ottone
 - 1.1.7 Tecniche di colata
 - 1.1.8 Il degrado dei materiali metallici: la corrosione
- 1.2 L'analisi dei manufatti metallici
 - 1.2.1 Perché le analisi sui metalli?
 - 1.2.2 Alcune problematiche
 - 1.2.3 Le tecniche
- 1.3 Tecniche elettrochimiche
 - 1.3.1 Voltammetria di stripping anodico
 - 1.3.2 La voltammetria di microparticelle
 - 1.3.3 La Voltammetria di scambio ionico con elettrodi modificati con film polimerici
 - 1.3.4 Nafion

SCOPO DELLA TESI

PARTE SPERIMENTALE

- 2.1 Reagenti chimici
- 2.2 Strumentazione elettrochimica
- 2.3 Preparazione degli elettrodi
- 2.4 Spettroscopia di emissione atomica

RISULTATI E DISCUSSIONE

Parte prima. Voltammetria di scambio ionico (IEV)

- 3.1 Studio del comportamento elettrochimico del piombo su elettrodi modificati con Nafion
- 3.2 Studio del comportamento elettrochimico del rame su elettrodi modificati con Nafion
- 3.3 Studio del comportamento elettrochimico di miscele di rame e piombo su elettrodi modificati con Nafion
- 3.4 Studio del comportamento elettrochimico dello stagno su elettrodi modificati con Nafion
- 3.5 Studio del comportamento elettrochimico dello zinco su elettrodi modificati con Nafion

Parte seconda. Voltammetria di microparticelle (VMP)

3.6 Caratterizzazione al SEM delle microparticelle

3.7 Preparazione degli elettrodi

3.8 Voltammetria di microparticelle di piombo

3.9 Voltammetria di microparticelle di rame

3.10 Voltammetria di microparticelle di stagno

3.11 Voltammetria di microparticelle di zinco

3.12 Voltammetria di microparticelle di bronzo quaternario (standard archeologico)

3.13 Voltammetria di microparticelle di ottone (standard archeologico)

3.14 Voltammetria di microparticelle di ottone moderno

3.15 Voltammetria di microparticelle di nordic gold

3.16 Quantificazione

CONCLUSIONI

APPENDICE

BIBLIOGRAFIA

RINGRAZIAMENTI

INTRODUZIONE

1.1 Metalli e leghe

I metalli hanno rivestito un'importanza cruciale nella storia dell'uomo, influenzando notevolmente lo sviluppo tecnologico, socio-economico e politico degli ultimi 6000 anni. A tal punto che a partire da Esiodo fino alla moderna archeologia, la classificazione delle età dell'uomo si è tradizionalmente basata sul progresso della metallurgia.

I metalli sono caratterizzati da particolari proprietà fisiche, definite appunto "metalliche", quali elevata conducibilità termica ed elettrica, duttilità, malleabilità e lucentezza. Tali proprietà, dovute alla peculiarità del legame metallico, resero i loro minerali riconoscibili all'uomo preistorico, che intuì le possibilità derivate dalla loro lavorazione. Le sperimentazioni sui metalli in età preistorica portarono l'uomo a scoprire le prime leghe, più o meno intenzionali.

Il Dizionario delle Scienze Fisiche Treccani 2012 definisce una lega - termine derivato dal latino *liga*, da *ligare* cioè "legare" - come "un aggregato intimo cristallino omogeneo di due (lega binaria) o più (lega ternaria, ecc.) elementi chimici (componenti della lega) di natura diversa, uno dei quali, almeno, di tipo metallico, ottenuto per solidificazione di miscele liquide degli elementi fusi; viene detta anche soluzione solida."

Le leghe possiedono generalmente qualità superiori rispetto ai metalli di partenza, per quanto riguarda proprietà meccaniche, lavorabilità e resistenza alla corrosione. Inoltre, con l'affinarsi delle conoscenze tecniche, si offrì all'artefice la possibilità di modulare la composizione, determinando le proprietà del manufatto finale, in vista dell'utilizzo. Per questo le leghe sono state ampiamente utilizzate nel corso dell'intera storia umana, per gli impieghi più disparati: dall'arte alla meccanica, dalla guerra all'oreficeria.

Ancora oggi la ricerca è aperta a nuove sperimentazioni nel campo delle leghe, ma allo stesso tempo le più antiche, ossia le leghe di rame, sono tuttora in uso.

1.1.2 Struttura cristallina

Gli atomi di un metallo sono disposti in maniera ordinata secondo un reticolo geometrico che definisce la struttura cristallina, risultato della ripetizione di un'unità base, la cella cristallografica, caratteristica della fase metallica ^[1].

Nelle leghe omogenee, gli atomi del componente secondario (alligante) possono sostituire alcuni atomi del reticolo cristallino del componente principale (lega di sostituzione), oppure, in alternativa, possono occupare gli spazi vuoti del suddetto reticolo (lega interstiziale). Il verificarsi dell'una o

dell'altra situazione dipende dalle dimensioni relative degli atomi dei due componenti. La genesi della struttura cristallina di metalli e leghe è influenzata dal processo di solidificazione a partire dallo stato fuso.

La solidificazione ha inizio a partire da tanti nuclei cristallini diversi, detti germi. Le strutture si accrescono per aggregazione di altri atomi attorno ad essi, secondo la geometria della cella elementare ma seguendo orientazioni casuali, fino a quando la crescita indipendente non li porta a scontrarsi e bloccarsi. Il risultato è una struttura policristallina in cui si distinguono sistemi con orientazioni cristallografiche diverse, detti grani. La crescita di questi ultimi segue assi preferenziali formando strutture arborescenti, definite dendriti. Poiché il numero dei germi aumenta con la velocità di solidificazione, più velocemente essa avviene, più piccoli saranno i grani risultanti.

1.1.3 Eterogeneità delle leghe

Nel caso delle leghe, la presenza di diverse componenti è generalmente causa di un ulteriore aumento dell'eterogeneità strutturale.

La struttura di una lega può infatti essere costituita da una o più fasi metalliche distinte, infatti la solubilità reciproca di due metalli è funzione della temperatura e della concentrazione dei due componenti, perciò allo stato solido è possibile che tra i metalli presenti nella lega si verifichi:

1. totale solubilità, la lega è formata da grani di soluzione solida (leghe omogenee di tipo sostituzionale o interstiziale)
2. immiscibilità, la lega è formata da grani distinti dei metalli puri (lega bifasica)
3. parziale solubilità, la lega è formata da grani di un metallo alternati a grani di soluzione solida, oppure da grani di soluzioni solide diverse (leghe bifasiche o polifasiche)
4. formazione di composti intermetallici, ovvero composti chimici stechiometricamente definiti e con struttura cristallografica propria (anch'essi possono costituire una fase presente in lega).

I campi di esistenza delle varie fasi in rapporto alle percentuali delle componenti e agli intervalli di temperatura sono illustrati dai diagrammi di stato di ciascuna lega ed essi costituiscono un importante strumento per la conoscenza dei materiali metallici.

Bisogna comunque tenere presente che il processo di solidificazione delle leghe non avviene per successione di stati di equilibrio, dunque nelle leghe reali si possono ottenere fasi non previste dal diagramma di stato.

Un ruolo fondamentale è dunque giocato dal processo di produzione.

Il processo di solidificazione di una lega può dare origine a segregazioni ovvero disomogeneità di composizione a livello micro o macroscopico.

La microsegregazione è il fenomeno per il quale i dendriti presentano un gradiente di composizione del centro alla periferia ed è dovuto al fatto che il processo di solidificazione avviene troppo velocemente perché si instauri una condizione di equilibrio termodinamico solido-liquido. La macrosegregazione si riferisce invece ai fenomeni di segregazione riscontrabili tra le varie parti di un manufatto.

Questo fenomeno è particolarmente sensibile per i getti di fusione di età pre-industriale e viene imputato alla tecnica di colata. Il problema consiste nel fatto che il metallo fuso, ad esempio bronzo, acquista temperature diverse a seconda della zona. I punti prossimi ai canali di getto risultano molto più caldi delle zone periferiche, inoltre dove lo spessore è maggiore il metallo si raffredda più lentamente rispetto alle zone di spessore minore; di conseguenza la solidificazione avviene in tempi diversi determinando una variazione di composizione nelle varie zone del getto. Il materiale che solidifica per primo ha un basso tenore di stagno, per cui tale elemento rimane nella fase fusa e dà origine ad una lega localmente più ricca di alligante. Nel caso di bronzi con una percentuale di piombo superiore all'1% questa eterogeneità subisce un ulteriore aumento, dovuto al fatto che allo stato solido questo elemento è insolubile nella matrice rame-stagno e solidifica dunque in forme globulari negli spazi interdendritici.

Altri fenomeni di segregazione possono avvenire per gravità, se i cristalli della fase che si solidifica per prima si spostano verso il basso a causa del proprio peso specifico, oppure per ritiro, se parti della fase liquida vanno ad occupare gli spazi lasciati liberi dalla contrazione dovuta alla solidificazione.

1.1.4 Trattamenti successivi alla fusione

La struttura ottenuta attraverso la fusione non è però necessariamente quella definitiva: il manufatto metallico può essere infatti sottoposto a successive lavorazioni, che, modificandone la struttura cristallina, ne variano anche le caratteristiche tecnologiche. Esso può essere sottoposto ad incrudimento, ovvero deformato a freddo tramite battitura. Essa fornisce energia al reticolo cristallino e i grani si allungano nella direzione della deformazione, rendendo il materiale più duro ma più fragile. Per essere ulteriormente lavorato, il materiale incrudito deve essere dunque scaldato ad alte temperature (processo di ricottura) ottenendo la riorganizzazione dei grani attraverso la loro ricristallizzazione.

Un altro procedimento impiegato per ottenere un'elevata durezza è la tempra, ossia un repentino raffreddamento del pezzo preriscaldato per bloccare le strutture metastabili, caratteristiche dell'alta temperatura.

Per ovviare alla conseguente fragilità, gli acciai temprati vengono trattati secondo procedure di rinvenimento (riscaldamento).

1.1.5 Rame e bronzo

I primi metalli scoperti e utilizzati dall'uomo furono l'oro, l'argento e il rame ^[2]. In particolare quest'ultimo era facilmente reperibile e grazie alla sua duttilità si prestava a essere modellato senza necessità di particolari tecnologie di fusione. Per questa ragione venne impiegato per la produzione di utensili e a scopo ornamentale.

Le sue caratteristiche meccaniche e di lavorabilità potevano essere migliorate mediante battitura e successive ricotture.

Anche la presenza di arsenico (intenzionale o meno) migliorava le caratteristiche di durezza e tenacità del manufatto finito. Tuttavia sia il rame che la suddetta lega cupro-arsenicale erano destinati ad essere sostituiti dalle leghe a base di rame e stagno.

L'utilizzo del rame in epoca storica venne dunque limitato ad impieghi specifici come ad esempio la monetazione.

La scoperta delle leghe rame-stagno (bronzo), com'è noto, ebbe conseguenze epocali, tanto dal punto di vista tecnologico, quanto da quello sociale.

Grazie alle sue proprietà fisiche e meccaniche il bronzo divenne una delle materie prime dal più vasto campo di applicazione: si impose nella fabbricazione di armi, utensili, manufatti artistici.

La scarsa reperibilità dello stagno fu uno dei motori del commercio in area mediterranea dalla preistoria all'età romana, favorendo il sorgere di una fitta rete di interscambi indagabili attraverso l'archeometallurgia.

I vantaggi dello stagno come alligante del rame sono l'abbassamento del punto di fusione, una maggiore fluidità della colata, migliori caratteristiche meccaniche come malleabilità e durezza. Lo stagno può essere aggiunto in quantità molto variabili, dando origine a leghe adatte ad applicazioni differenti.

A partire dalla metà del II millennio a.C., in ambito europeo i metallurghi avevano perfezionato una tecnologia fusoria che consentiva la produzione di bronzi con percentuale di stagno attestata stabilmente attorno al 10%. Tale composizione veniva ricercata per armi e utensili, in quanto garantiva un'elevata durezza del materiale e un'elevata resistenza alla corrosione. Il successivo sviluppo delle conoscenze tecniche portò un affinamento della capacità di variare le percentuali in funzione dell'utilizzo specifico della lega. I bronzi etruschi destinati alla lavorazione plastica a freddo erano caratterizzati da una percentuale di stagno non superiore al 7-9%, in caso di produzione in fonderia si attestava intorno al 12%, mentre per gli specchi era ancora maggiore ^[1].

Gli etruschi introdussero inoltre l'impiego su vasta scala di leghe ternarie, comprendenti piombo. Per quanto riguarda invece la statuaria, sia etrusca che greca, la percentuale di stagno si attestava intorno

all'11%, mentre il piombo si limitava al livello di impurezza.

Nel mondo greco alcune fonderie detenevano particolari segreti di bottega nella produzione del bronzo, tanto che artisti come Mirone e Policleteo, per la realizzazione delle loro sculture ricorrevano a fornitori specifici.

La produzione statuaria imperiale romana era invece contraddistinta dall'alto tenore di piombo (che poteva raggiungere anche il 20%), introdotto sia per facilitare la colata per opere di grande formato, che per ragioni economiche; infatti con la perdita delle provincie d'occidente lo stagno era divenuto raro e costoso.

In generale poi, l'accresciuto fabbisogno di bronzo favorì la diffusione del fenomeno del reimpiego di rottami per la rifusione.

Nel medioevo occidentale (ma anche bizantino e islamico) la differenza tra le varie leghe di rame si attenua tanto nell'applicazione, quanto nella lingua (la stessa parola, aes, poteva indicare sia bronzo che ottone) ^[3].

Stagno, piombo e zinco vengono aggiunti al rame in proporzioni estremamente variabili, talvolta dipendenti da epoca, area geografica, o tradizione di bottega. L'unica produzione di bronzi sottoposta a una rigida regola di composizione era quella delle campane, le quali per raggiungere la caratteristica sonorità, dovevano contenere circa il 20% di stagno.

In campo scultoreo, il bronzo rimane decisamente in secondo piano rispetto alla pietra e al legno, e la richiesta di questa lega è dovuta principalmente alla già citata produzione campanaria oltre che a quella di oggetti d'uso e di armi.

A partire dal XIV secolo sarà ancora una volta il settore bellico a giovare di questo materiale: con l'introduzione delle armi da fuoco, il bronzo verrà impiegato per la realizzazione dei cannoni e proiettili (le palle di cannone in bronzo non si inceppavano, a differenza di quelle in ferro), sfruttando proprio la stessa tecnologia utilizzata per la fusione delle campane.

Nel Rinascimento, il nuovo clima culturale portò al rifiorire della scultura in bronzo, sia sotto forma di medaglie e bronzetti di piccole dimensioni, sia di grandi gruppi statuari (Donatello). In ambito italiano lo standard per queste produzioni venne considerato il bronzo fiorentino, mentre in area nordica si preferiva una lega più simile all'ottone ^[4].

Oggi il bronzo è certamente meno diffuso e viene utilizzato solo per specifiche produzioni come monete, medaglie, cuscinetti e ingranaggi. I maggiori campi di utilizzo rimangono quelli tradizionali: la fusione di campane e la produzione artistica.

Le composizioni odierne sono molto simili a quelle antiche. Per la lavorazione plastica a freddo (estrazione, laminazione, trafilatura ecc) si utilizzano bronzi con una percentuale di stagno attorno

all'8%. Tenori superiori conferiscono alla lega durezze tali da consentire solo la lavorazione per mezzo di fusione. I comuni bronzi da fonderia contengono dunque percentuali di stagno attorno al 12% e aumentando questa percentuale si realizzano materiali indicati a sopportare forte attrito ed usura. Un limite alla quantità massima di stagno è posto però dal conseguente aumento della fragilità del bronzo e il valore soglia è attorno al 30%.

Lo stagno spesso non è l'unico alligante nei bronzi e, frequentemente, si possono incontrare sensibili quantità di fosforo, alluminio, nichel, zinco, piombo ecc. aggiunti per migliorare determinate caratteristiche del materiale finito. Una classe importante è quella dei bronzi al piombo. Essi sono dotati di particolare lavorabilità alle macchine utensili, per contenuti di piombo tra il 2% e il 5%, mentre raggiungono particolari resistenze alla frizione se la percentuale sale ulteriormente. Bronzi contenenti zinco e piombo sono invece adatti allo stampaggio.

1.1.6 Ottone

La produzione di zinco metallico era in antichità molto problematica e i reperti costituiti da questo materiale sono estremamente rari.

A causa della sua bassa temperatura di ebollizione esso è difficilmente estraibile dai suoi minerali, infatti sublima a temperature inferiori a quelle che ne permettono la riduzione.

Fonti antiche testimoniano tuttavia la conoscenza dell'esistenza di questo metallo almeno dal IV sec a.C. E' possibile infatti che gocce di zinco si condensassero sulle pareti interne delle fornaci antiche, nelle zone in cui era presente un'atmosfera riducente.

In Occidente, la sua produzione era dunque di carattere puramente accidentale, come sottoprodotto della lavorazione di solfuri di altri metalli, ai quali i minerali di zinco sono generalmente associati. In India invece la distillazione dello zinco avveniva in modo sistematico, per mezzo di storte d'argilla, già a partire dal I millennio a.C.

A fronte di questa rarità dello zinco metallico, si attesta invece una vasta diffusione delle leghe di rame in cui è presente questo elemento.

Nei manufatti più antichi, la presenza di basse percentuali di zinco può essere interpretata come accidentale, in quanto i solfuri di rame e piombo da cui si ricavano le materie di partenza per la produzione del bronzo si trovano in natura associate alla blenda (ZnS), una delle principali fonti di zinco. La percentuale sopra la quale questa aggiunta deve essere ritenuta volontaria varia tra il 2% e l'8%, a seconda degli studiosi ^[5].

Tempi e luoghi d'origine della produzione dell'ottone non sono ancora certi, tuttavia sembra assodato che il processo della calamina fosse praticato diffusamente nel primo millennio a.C. in Asia minore e

probabilmente in altre zone del Mediterraneo orientale.

Con calamina, o cementazione, si definisce il sistema di produzione di ottone a partire da rame metallico e minerali zinciferi. Ossidi e carbonati di zinco vengono posti in un crogiolo chiuso insieme a rame e polvere di carbone e la temperatura viene innalzata a un valore compreso tra 903°C (T° ebollizione dello zinco) e 1083°C (T° fusione del rame). In questo intervallo lo zinco sublima e i suoi vapori diffondono all'interno del reticolo cristallino del rame dando origine alla lega. Il carbone svolge azione riducente sullo zinco, dai suoi minerali. Al termine del processo la temperatura viene innalzata e il materiale viene fuso per ottenere l'ottone sotto forma di lingotti.

Il processo di cementazione pone però dei limiti cinetici e termodinamici al massimo tenore di zinco presente nell'ottone. Quando la percentuale di zinco supera il 28%, infatti, si ottiene una lega con una temperatura di fusione inferiore a quella prodotta dalla fornace per la sublimazione dello zinco. E' dunque evidente che la quantità di zinco presente nell'ottone costituisce un ottimo indicatore della tecnica di produzione impiegata per realizzare il manufatto. Gli ottoni antichi infatti contengono in media tra il 10% e il 25% di zinco. In occidente, prima della diffusione della tecnica di cementazione, l'ottone era considerato un materiale molto prezioso al punto da essere definito, nel Crizia di Platone, il più prezioso dopo l'oro. Fu proprio Platone a citare per primo l'oricalco, un termine che entrò poi nell'uso successivo sia presso i greci che i latini e che è stato identificato con l'ottone, o più correttamente con una lega in cui il rame è alligato con lo zinco ^[2].

Dopo il II-I secolo a.C., tramite i greci la cementazione venne esportata dall'area anatolica nel resto del Mediterraneo e l'ottone divenne un materiale d'uso comune. Ne è prova il suo ampio utilizzo nella monetazione romana, in particolare dall'età augustea in poi, per il conio di sesterzi e dupondi.

Dopo la caduta dell'Impero Romano d'Occidente e le conseguenti difficoltà nel reperimento dello stagno, si ebbe un notevole incremento nella produzione di ottone, in sostituzione del bronzo.

La fortuna dell'ottone crebbe dunque in epoca medievale; esso veniva utilizzato per la produzione di oggetti di pregio come, ad esempio, le suppellettili liturgiche o le porte decorate delle cattedrali. Particolare menzione merita la serie di porte ageminate di bottega costantinopolitana destinate alle cattedrali italiane tra il 1060 e il 1110.

L'ottone era infatti apprezzato per la sua cromia aurea e la sua facilità di lavorazione: esso oltre allo zinco conteneva una certa quantità di stagno e piombo, il che lo rendeva più tenero così da poter essere scavato e inciso più agevolmente anche a freddo.

Sul finire del medioevo e in epoca rinascimentale sembra registrarsi una drastica diminuzione dello stagno nella lega. Ciò potrebbe essere ricondotto al venir meno della pratica di ottenere l'ottone a partire dalla rifusione di bronzi preesistenti. Un effettivo cambiamento nella tecnica di produzione

dell'ottone avvenne solo nel XVIII secolo. Nel 1723 venne brevettata una versione perfezionata del processo di cementazione, che utilizzando rame sotto forma di granuli permetteva un aumento della percentuale di zinco alligabile. Nel 1738 venne brevettato il primo metodo di produzione industriale dello zinco allo stato metallico. Da questa data in poi fu dunque possibile produrre l'ottone attraverso il processo diretto, ovvero a partire da zinco e rame metallici, e ottenere così leghe a tenore di zinco più alti del 28% ^[5].

Gli ottoni di uso moderno contengono quantità di zinco comprese tra il 10% e il 45% e in base a questa percentuale si dividono in ottoni monofasici o bifasici.

Gli ottoni che contengono zinco in percentuale inferiore al 36% sono monofasici (composti cioè da grani della sola fase alfa) e sono particolarmente adatti alle lavorazioni plastiche a freddo, per percentuali più alte invece l'ottone risulta bifasico (composto da grani sia di fase alfa che beta) e possiede un'ottima lavorabilità a caldo.

Per permettere la lavorazione a macchina è necessaria l'aggiunta di piombo, generalmente tra il 2 e il 3%; tali ottoni sono utilizzati per la torneria. Ottoni in cui la percentuale di zinco varia dal 10 al 20% sono caratterizzati da una spiccata plasticità e una colorazione molto simile a quella dell'oro, per questa ragione sono detti anche similori e oggi trovano impiego nella bigiotteria.

La presenza di altri elementi come manganese, nichel, ferro, alluminio, arsenico e silicio possono dipendere sia da impurezze che a aggiunte intenzionali mirate al miglioramento di determinate caratteristiche, quali la resistenza alla corrosione o l'aumento del carico di rottura.

1.1.7 Tecniche di colata

Per ottenere oggetti finiti la tecnica principale era quella della colata del materiale metallico fuso all'interno di una forma.

Nell'età del bronzo vennero introdotte le matrici di fusione chiuse o bivalvi. Si trattava di forme internamente scavate per accogliere il getto di fusione e lavorate come negativo del manufatto finale. Esse sostituirono le prime matrici litiche univalvi (costituite da un'unica lastra scavata), permettendo di produrre oggetti in tondo, nonché di evitare l'ossidazione del metallo esposto durante la fusione.

Con la successiva fioritura artistica in oreficeria e soprattutto statuaria, si ebbe un'ampia diffusione nell'utilizzo della tecnica di fusione detta a cera persa. Quest'ultima sfrutta la presenza di un accurato modello in cera posto all'interno di uno stampo e funziona mediante sostituzione della cera (appunto persa) con il getto di fusione. Ciò può avvenire secondo differenti modalità.

La più semplice e antica è la tecnica diretta piena, in cui il modello preparatorio in cera era pieno e dava come risultato un oggetto metallico massiccio. Tale tecnica si utilizzava ad esempio per i

bronzetti artistici.

Per la grande statuaria greco-romana, oggetti metallici pieni sarebbero risultati troppo pesanti, oltreché eccessivamente costosi. Si rese dunque necessario l'utilizzo della tecnica diretta cava, in cui la cera veniva stesa in un sottile strato su un modello in creta così da ottenere un risultato finale cavo.

In alternativa, si poteva utilizzare la tecnica indiretta (piena o vuota), in cui si ricopriva di gesso o terra un oggetto finito, ottenendo una nuova matrice smontabile, la quale poteva essere sfruttata per nuove fusioni piene o cave. La matrice così riutilizzabile consentiva alla bottega artistica di riprodurre numerose copie dai propri originali.

La tecnica della fusione a cera persa cadde in disuso nel corso del Medioevo, eccetto che nell'Impero Romano d'Oriente.

Nell'occidente moderno, la tecnica venne ripresa per la prima volta a Firenze nel 1412, per la statua di San Giovanni Battista a Orsanmichele di Lorenzo Ghiberti. Essa, come di consueto nell'antichità, venne fusa in più pezzi separati e successivamente assemblati.

1.1.8 Il degrado dei materiali metallici: la corrosione

Estrarre i metalli dai loro minerali e renderli adatti alla lavorazione sotto forma di leghe comporta un'alta spesa energetica: i metalli vengono separati da ossigeno, zolfo e carbonio per mezzo di alte temperature (solitamente tra gli 800 e i 1400 °C) e attraverso una ampia gamma di condizioni redox (da fortemente riducenti a fortemente ossidanti). Per questa ragione il prodotto finale, il manufatto metallico, ha una naturale tendenza a ritornare allo stato iniziale, cioè allo stato ossidato a bassa energia, attraverso una serie di reazioni spontanee con l'ambiente. Questo processo, che altro non è che la corrosione, può assumere forme e cinetiche molto diverse a seconda dei fattori ambientali, ma in ogni caso costituisce il fenomeno termodinamicamente favorito e, per questa ragione, non è arrestabile ma solo rallentabile ^[6].

La corrosione può essere dunque definita come il processo di deterioramento di un metallo dovuto all'attacco esercitato dall'ambiente che, in seguito a reazioni di tipo chimico o elettrochimico, comporta la trasformazione del metallo dal suo stato elementare a quello di composto, determinandone la progressiva alterazione delle caratteristiche chimiche fisiche e meccaniche ^[7].

In presenza di umidità, il meccanismo di corrosione più diffuso è quello di tipo elettrochimico. Mentre la corrosione chimica prevede uno scambio diretto di elettroni tra metallo e agente ossidante, il meccanismo elettrochimico prevede la migrazione di ioni ed elettroni attraverso un sistema anodo-catodo e una soluzione elettrolitica.

Tale processo si verifica quando si instaura una differenza di potenziale tra zone diverse del manufatto messe in contatto da una soluzione elettrolitica.

La zona anodica si corrode inviando ioni metallici in soluzione, gli elettroni così prodotti passano alla regione catodica (usando il manufatto metallico come conduttore). Al catodo avviene la reazione di riduzione a spese di un accettore di elettroni presente in soluzione (ad esempio O_2 o H^+). Nello stesso tempo, un flusso di ioni in soluzione ristabilisce l'equilibrio delle cariche.

La differenza di potenziale all'origine della forza motrice che attiva il processo può essere dovuta a diverse cause, ovvero a fattori galvanici, correlati alla diversa composizione del materiale metallico a livello micro o macroscopico, o fattori elettrolitici, dovuti all'esposizione del materiale a un elettrolita con differenti caratteristiche redox (es. diversa concentrazione di O_2).

I processi di corrosione sono influenzati da una vasta serie di fattori dipendenti sia dalla natura del manufatto (composizione della lega, tipo di lavorazione) che dalle condizioni ambientali (umidità, presenza di inquinanti, di sali, fattori climatici ecc) ^[1].

Innanzitutto la natura eterogenea dei manufatti in lega costituisce di per sé stessa un fattore di disomogeneità che può provocare l'insorgenza di correnti locali: fasi di composizione diversa o gradienti della concentrazione di soluto possono costituire gli elementi di micropile e dare origine a fenomeni di corrosione selettiva a discapito della fase o dell'elemento meno nobile, è il caso ad esempio della dezincificazione degli ottoni.

La struttura cristallina della lega, a livello di grani e dendriti, condiziona la morfologia dell'attacco corrosivo che può procedere in modo omogeneo (corrosione uniforme) o attraverso vie preferenziali, quali ad esempio il bordo dei grani (c. intergranulare) quello dei dendriti (c. interdendritica) o i piani reticolari (c. transcristallina) ecc.

La natura della lega influenza poi, unitamente all'ambiente, il tipo di prodotti di corrosione che si formano e di conseguenza concorre a determinare l'avanzamento del processo: specie ossidate che originano strati compatti, adesi ed isolanti costituiscono una patina di protezione per il metallo e rallentano i fenomeni corrosivi; prodotti di corrosione porosi e poco aderenti invece non inibiscono il fenomeno e, distaccandosi, espongono nuova superficie all'attacco degli agenti atmosferici.

Tra i fattori ambientali, il grado di umidità costituisce l'agente promotore dell'attacco: al di sopra del 60-80% di umidità relativa la velocità dei processi subisce un netto aumento e gli effetti del deterioramento diventano sensibili, mentre al di sotto di questa soglia i metalli mantengono un buono stato di conservazione.

La velocità e la gravità dei fenomeni corrosivi sono invece generalmente determinati dalla conducibilità del mezzo elettrolitico e dalla natura dei contaminanti presenti in esso: inquinanti acidi aumentano la velocità di dissoluzione del metallo e degli ossidi passivanti, mentre la presenza di certi sali favorisce la formazione di prodotti di corrosione non protettivi e in taluni casi l'innescò di gravi fenomeni di corrosione localizzata, come il cosiddetto cancro del bronzo provocato dai cloruri.

Le innumerevoli possibilità di interazione tra classi di manufatti metallici e tipologie ambientali dà origine ad una ancor più vasta combinazione di forme di corrosione, che rende ardua la classificazione di questi fenomeni. Un'alternativa possibile è quella di raggruppare i manufatti in macro-categorie – reperti archeologici, monumenti e manufatti storici - basate sul rapporto manufatto-ambiente ^[6].

A. Reperti archeologici

Si tratta di manufatti rimasti per lunghi o lunghissimi periodi di tempo sepolti nel terreno o sommersi in ambienti acquatici. A seguito di ciò hanno subito lunghi e profondi processi di interazione con l'ambiente che hanno impresso loro notevoli modificazioni: parte del materiale metallico è passato all'ambiente e contemporaneamente ioni e impurità provenienti dall'intorno hanno arricchito la composizione del manufatto.

Questo lungo processo di raggiungimento dell'equilibrio – detto mineralizzazione - può comportare la formazione di un guscio di prodotti di corrosione insolubili, di volume anche doppio rispetto a quello del manufatto originale, che racchiude e stabilizza un nucleo di materiale metallico. Dopo il rinvenimento del manufatto, le condizioni di questo equilibrio vengono modificate e di conseguenza nuovi e pericolosi processi di corrosione possono innescarsi a danno del materiale metallico, allo scopo di raggiungere un nuovo equilibrio.

I processi che regolano la corrosione nel sottosuolo sono piuttosto complessi e numerosi studi mirano a identificare la correlazione tra caratteristiche del terreno ed esito della corrosione. Tuttavia è chiaro che la quantità di umidità risulta il fattore predominante per determinare il grado di aggressività del suolo insieme alla permeabilità all'ossigeno e al contenuto di sostanze solubili. Il tipo di terreno determina inoltre il pH dell'ambiente di alterazione: terreni organici o silicei possiedono caratteristiche acide, quelli carbonatici basiche. Infine condizioni anaerobiche favoriscono l'attacco microbiologico, fenomeno per nulla trascurabile nel caso dei manufatti interrati.

B. Monumenti

Ampia classe di manufatti tra cui sculture, strutture e ornamenti architettonici che hanno in comune la permanenza all'esterno.

Le alterazioni dovute all'esposizione all'ambiente erano conosciute e previste fin dall'antichità e si traducevano in un naturale invecchiamento del materiale che modificava il manufatto, talvolta incrementandone il valore estetico, senza minarne l'integrità. A partire dall'epoca industriale invece l'inquinamento ha premuto sull'acceleratore del degrado e la durabilità di molti di questi monumenti è stata pesantemente alterata.

Gas inquinanti, come SO_2 , provocano infatti l'accelerazione delle cinetiche della corrosione e l'insorgenza di nuovi meccanismi di attacco. Oggi le concentrazioni di questi gas stanno diminuendo, aerosol e acidi organici sembrano però destinati ad essere i nuovi protagonisti del degrado.

La maggior parte dei manufatti conservati all'aperto presenta differenti livelli e tipologie di alterazione a seconda del tipo di atmosfera con cui è a contatto e dell'esposizione o meno al dilavamento da parte dell'acqua piovana.

Nel caso dei manufatti in bronzo, le zone dilavate presentano un netto impoverimento della composizione rispetto a rame, zinco e piombo, mentre le zone riparate presentano accumuli di prodotti di corrosione di vario genere.

C. Manufatti storici

Manufatti della più varia natura e provenienza (strumenti scientifici, piccole sculture, collezioni numismatiche, oggetti di interesse antropologico ecc.) conservati in ambienti interni quali i musei o depositi. Anche in queste condizioni i fenomeni corrosivi non si arrestano e possono diventare significativi in relazione a particolari fattori quali ancora una volta: condensazione di umidità, presenza di sostanze inquinanti, particolato, contaminanti dovuti alle modalità di esposizione o all'afflusso di visitatori ecc.

La quantificazione di questi parametri e dei loro valori di soglia è molto difficile, nonostante questi problemi siano ben noti.

Molti studi ad esempio sono stati effettuati sugli effetti negativi prodotti di acidi organici e composti volatili emessi dai materiali quali legno, materiali plastici e vernici sintetiche che generalmente compongono teche e vetrine in cui vengono conservati i manufatti metallici.

Un altro fattore di rischio per questa classe di manufatti può sorgere inoltre da puliture e trattamenti di conservazione non idonei.

1.2 L'analisi dei manufatti metallici

1.2.1 Perché le analisi sui metalli?

La determinazione della composizione della lega di cui è costituito un manufatto rappresenta un passo fondamentale sia per gli studi archeologico-artistici sia per i fini della conservazione e del restauro. Dal punto di vista del conservatore, la conoscenza del materiale su cui opera è essenziale per l'elaborazione di un progetto di conservazione mirato: leghe di composizione differente sono soggetti a fenomeni corrosivi diversi e necessitano dunque di risposte calibrate.

Per lo storico dell'arte, una particolare composizione può avvalorare l'attribuzione di un'opera ad un artista, un bottega o un dato periodo. Inoltre può essere uno strumento complementare per indagare la tecnica di esecuzione dell'artefice. Differenze di composizione possono poi segnalare rimaneggiamenti, rifacimenti o aggiunte successive e permettono dunque di chiarire la storia di un pezzo.

In ambito archeologico i dati raccolti forniscono materiale di studio per moltissimi settori che vanno dalla storia della tecnologia alla mappatura dei flussi culturali.

Ad esempio l'aggiunta di particolari alliganti o la modulazione della composizione della lega in vista dell'impiego manifestano il grado di conoscenza tecnica dell'artefice del manufatto.

Alcuni elementi chimici sono invece utilizzati come indicatori per ricostruire il processo di produzione di reperti, ad esempio il contenuto di ferro in un manufatto di rame può caratterizzare le condizioni redox del processo estrattivo del metallo dai minerali, mentre la presenza di mercurio denota che il materiale non è stato sottoposto ad alte temperature.

I pattern di abbondanza degli elementi in traccia individuano infine le associazioni minerali da cui il metallo è stato estratto e dunque possono costituire una base per il raggruppamento geografico o cronologico di reperti, e supportare, con qualche riserva, le indagini di provenienza.

1.2.2 Alcune problematiche

Uno dei principali problemi nell'analisi dei manufatti metallici storico-artistici è conciliare l'esigenza di conservare l'integrità del manufatto con quella di ottenere informazioni realmente rappresentative.

Questi materiali sono caratterizzati infatti da una spiccata disomogeneità composizionale.

Tale fenomeno è dovuto alla natura stessa delle leghe metalliche (che prevede la compresenza di più fasi diverse), agli antichi processi di produzione (che comportano spiccati fenomeni di segregazione), e agli effetti del degrado (corrosione preferenziale).

Quest'ultimo fenomeno è legato al fatto che la superficie di un manufatto metallico è generalmente

soggetta a processi di corrosione elettrochimica che procedono a velocità variabili a seconda della fase o dell'elemento interessato. Da ciò deriva che nello spessore di alterazione la composizione della lega risulta impoverita dell'elemento più facilmente soggetto a corrosione.

Nei bronzi e negli ottoni la corrosione attacca preferenzialmente rame e zinco comportando un arricchimento del tenore di stagno negli strati superficiali.

Quest'ultimo punto pone dunque di fatto serie limitazioni alle analisi non invasive, in quanto esse sono generalmente analisi di superficie, e il ricorso ad analisi invasive risulta dunque in molti casi un "male necessario".

In base a quanto detto però il prelievo di un campione che arrivi al "bulk" non garantisce da solo la rappresentatività del dato archeometrico e dunque il numero, la posizione e la tecnica di prelievo di campioni costituiscono altrettanti fattori critici.

1.2.3 Le tecniche

Microscopia, metallografia e osservazione al SEM-EDS

La metallografia è uno dei metodi tradizionali di caratterizzazione dei manufatti metallici che si basa sull'osservazione di una sezione di campione metallico al microscopio ottico in luce riflessa. Tale tecnica fornisce indicazioni circa la struttura fisica del metallo o della lega in esame come la distribuzione delle fasi, forma e dimensione dei grani, stato dei piani di slittamento, presenza di inclusioni, microcavità e microcricche ecc. L'analisi metallografia fornisce dunque importantissime indicazioni circa lo stato di conservazione e storia della produzione del manufatto ma non sulla sua composizione. Tale tecnica può però essere d'aiuto nell'interpretazione dei dati composizionali in quanto può definire il grado della disomogeneità strutturale di cui si è già trattato.

Se l'osservazione viene svolta con un microscopio a scansione elettronica (SEM) a cui è accoppiato un dispositivo EDS (Energy Dispersed Spectroscopy), l'analisi microstrutturale SEM può combinarsi con quella elementare che sfrutta la fluorescenza atomica ai raggi-X.

Generalmente con questo strumento si ricavano informazioni sui componenti maggiori ma non sugli elementi in tracce, con un errore intorno al 4%.

Nonostante sia stata utilizzata anche per generiche analisi quantitative su manufatti metallici questa tecnica ha dunque particolare utilità nei casi in cui si voglia identificare la composizione in maniera puntuale. È il caso ad esempio degli studi eseguiti sulle inclusioni presenti nei manufatti metallici di origine archeologica, che in altro modo non verrebbero distinte dalla composizione della matrice^[8, 9].

Il SEM-EDS costituisce inoltre un importante strumento per la comprensione dei processi di corrosione,

in quanto è in grado di mettere in relazione in modo puntuale i prodotti dell'alterazione con microstruttura e composizione chimica locale del metallo.

Tuttavia questa elevata capacità di risoluzione spaziale costituisce uno svantaggio qualora si debba definire la composizione media di una lega in quanto rischia di essere non rappresentativa. Ad esempio è stato rilevato che la configurazione dendritica di leghe di rame della Tarda età del Bronzo, contenenti Sn, Ag e Pb, possono dar luogo a differenze nei dati analitici dell'ordine del 10-15%^[10]. Inoltre, nonostante i raggi X registrati dall'EDS provengano da una zona più profonda di quella indagata dal SEM, si tratta comunque di una tecnica di superficie.

Si deve considerare infine che si tratta di una tecnica invasiva, anche se non distruttiva, in quanto è necessario prelevare un campione (di dimensioni significative) e prepararlo (inglobamento e lucidatura).

Spettroscopia atomica

Tra le tecniche tradizionalmente usate per l'analisi dei manufatti metallici figurano le tecniche di spettroscopia atomica. Questo tipo di metodologie prevede l'atomizzazione del materiale e il calcolo delle concentrazioni elementari in base all'intensità dell'assorbimento (AAS) o dell'emissione (AES) prodotte dal campione ad una determinata frequenza d'onda.

Negli anni '70, l'AAS ha rivestito un'importanza fondamentale nel campo archeometrico e in particolare è stata ampiamente utilizzata per indagini su larga scala concernenti la composizione di migliaia di bronzi archeologici^[11]. Oggi, anche se in parte affiancata o sostituita da altre metodologie, merita ancora un certo interesse soprattutto per la relativa semplicità d'uso, il costo contenuto e la diffusione della strumentazione^[12].

L'AAS necessita di un campione atomizzato, dunque il materiale metallico deve essere portato in soluzione e quindi decomposto tramite fiamma o in un atomizzatore elettrotermico. Si tratta dunque di una tecnica distruttiva, che necessita di un prelievo di materiale, anche se limitato (circa 10 mg per gli strumenti a fiamma), e di uno stadio di trattamento del campione.

Si tratta inoltre di un'analisi monoelementare (dunque abbastanza lenta) perché la misura si basa sull'assorbimento da parte del campione di una particolare lunghezza, tipica dell'elemento da analizzare, emessa da una lampada a catodo cavo diversa per ogni analita.

La tecnica è però molto affidabile nella quantificazione degli elementi principali delle leghe storico-archeologiche e della maggior parte dei loro componenti minori. I limiti di rivelabilità variano da elemento ad elemento, per quelli di nostro interesse si aggirano attorno ai 0.01-0.001 ppm (ancora minori per gli strumenti GFAAS) che riportate al peso del campione corrispondono a percentuali

inferiori al 0.01%, con precisione e riproducibilità rispettivamente attorno all'1% e al 3.5% ^[13].

Non sono però da trascurare le interferenze e gli effetti matrice, in particolare quelli dovuti alla presenza del rame che provoca un innalzamento della risposta di alcuni analiti.

Negli ultimi anni l'attenzione si è rivolta dall'AAS all'AES, e in particolare all'ICP-AES.

Si tratta di una tecnica che identifica e quantifica i componenti di un campione, in base rispettivamente alla lunghezza d'onda e all'intensità della radiazione emessa dagli atomi, nel processo che li porta da uno stato elettronico eccitato a quello fondamentale.

Nel caso dell'ICP-AES la fonte di atomizzazione ed eccitazione è un plasma di argon accoppiato induttivamente.

Questo tipo di analisi permette lo studio di quasi tutti gli elementi della tavola periodica, con limiti di rivelabilità molto buoni, dello stesso ordine di grandezza della AAS, ma a differenza di quest'ultima possiede il grande vantaggio di essere multielementare e possedere un ampio range di linearità. La spettroscopia di emissione atomica permette dunque di ottenere informazioni su diversi analiti in un'unica analisi, diminuendo di conseguenza i tempi di utilizzo e il consumo di campione.

Gli spettri che si ottengono sono talvolta complicati e non sono rari i disturbi dovuti alla matrice o le interferenze tra le linee di emissione di diversi elementi. È dunque necessaria una certa esperienza dell'operatore per ottimizzare le impostazioni dello strumento e svolgere un'adeguata interpretazione dei dati.

Una limitazione all'applicazione della tecnica è dovuta all'apparecchiatura complicata e agli alti costi di gestione richiesti.

Nonostante ciò, la ICP-AES è forse la tecnica più usata per l'analisi dei manufatti in leghe di rame di interesse artistico-culturale, perché possiede maggiore sensibilità rispetto alla XRF ed è più comoda ed economica della NAA.

Il Centro di Ricerca e Restauro dei Musei di Francia ha ad esempio recentemente stilato un nuovo protocollo analitico per l'analisi ICP-AES di manufatti antichi in leghe di rame mirato a ottimizzare le prestazioni analitiche di questa tecnica in relazione agli studi di archeometallurgia ^[14].

Questo lavoro vuole dimostrare che i progressi nella tecnica ICP-EAS permettono di misurare tutti e 29 gli elementi (presenti come componenti minori, maggiori e tracce) ritenuti importanti per i fini archeometrici con sensibilità e precisione adeguata alla domanda analitica, consumando una quantità ridotta di campione (10 mg). Il lavoro sottolinea la criticità dello step di preparazione del campione e il verificarsi dell'interferenza del rame sul piombo e dell'effetto matrice dovuto all'acqua regia. L'applicazione alla caratterizzazione del Cratere di Vix, un prezioso cratere bronzeo di età greca classica,

illustra le potenzialità di queste analisi. Attraverso la caratterizzazione degli elementi maggiori e delle tracce si è potuto ad esempio ricostruire le modalità di realizzazione del manufatto, verificare l'utilizzo di bronzi di diversa composizione a seconda delle necessità d'impiego, scoprire l'alta qualità dei processi di purificazione del rame metallico e la sua provenienza da fonti diverse.

Negli ultimi anni, lo sviluppo delle tecniche spettroscopiche ha portato all'affermazione della laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), un'alternativa nano-distruttiva e applicabile in situ ^[15].

Tale tecnica utilizza un impulso laser della durata di pochi nanosecondi per rimuovere ed eccitare gli atomi della superficie di manufatto, attraverso la generazione di un micro-plasma. La radiazione di emissione atomica così prodotta viene poi raccolta e analizzata ed è in grado di fornire informazioni sia qualitative che semi-quantitative sui componenti maggiori e sugli elementi in tracce.

Il raggio permette una risoluzione spaziale molto spiccata (100 µm) e la possibilità di eseguire profili di profondità.

Nel campo dei beni culturali il principale vantaggio di questa tecnica è quello di essere nano-distruttiva in quanto l'impulso laser preleva quantità di materiale attorno ai 20-200 ng provocando dei cambiamenti superficiali non percepibili ad occhio nudo. La tecnica non prevede dunque il prelievo o la preparazione di campioni e anzi può essere eseguita in situ grazie a strumentazioni portatili.

La LIBS è considerato un metodo adatto all'analisi di manufatti storico-archeologici in leghe metalliche come bronzo e ottone. Proprio su queste leghe, è stata dimostrata la possibilità di eseguire analisi quantitative (non solamente semi-quantitative), grazie alla realizzazione di rette di calibrazione per piombo, zinco e stagno ^[16].

Le analisi LIBS sono state inoltre impiegate per la caratterizzazione e la classificazione di materiale archeologico di vario tipo. Ad esempio, è stato possibile determinare la cronologia di reperti di bronzo, dell'Età del Bronzo e del Ferro, provenienti dalla penisola iberica, sulla base alla composizione elementare delle leghe e in particolare della concentrazione di arsenico ^[17].

Tuttavia appare necessario ricordare che la LIBS è un'analisi puntuale e di superficie, che limita l'indagine a uno spessore di pochi µm (1-10 µm), e che dunque può risentire fortemente dei problemi di eterogeneità tipici dei manufatti metallici.

X-ray techniques

Un'altra categoria di tecniche ampiamente usate nel campo dei beni culturali è quella che sfruttano le proprietà dei raggi-X.

L'XRF e le altre tecniche della classe sono particolarmente importanti nel campo dell'analisi dei metalli, oltre che dei beni culturali in generale, perchè sono adatte a campioni solidi, non sono

distruttive e potenzialmente non invasive.

Tra queste, la più utilizzata per l'analisi dei metalli è certamente la spettroscopia XRF.

In questa tecnica, il campione è irraggiato da una fonte di radiazione-X (un tubo a raggi-X o una fonte a radioisotopi), tale energia viene assorbita dagli atomi del materiale provocando l'espulsione di un elettrone dai gusci interni. Questa vacanza nella struttura elettronica comporta una configurazione instabile a cui seguono dei riarrangiamenti degli elettroni degli strati più esterni. Quando elettroni di livelli energetici più alti vanno a riempire quelli vacanti, la differenza di energia tra i due livelli è emessa sotto forma di raggi-X. La radiazione così prodotta viene utilizzata a fini analitici in quanto, rispecchiando la configurazione elettronica dell'atomo, è caratteristica di ogni elemento. Attraverso l'analisi della lunghezza d'onda (nella WDXRF) o più comunemente dell'energia (nella EDXRF) è dunque possibile identificare un gran numero di elementi più pesanti del sodio. Sulla base delle aree dei picchi è invece possibile ricavare le concentrazioni relative o assolute degli elementi analizzati, con limiti di rivelabilità e precisione fortemente dipendenti dal campione analizzato.

La capacità di svolgere analisi qualitative e quantitative non invasive e la disponibilità di strumentazioni portatili, ha contribuito a rendere l'XRF una delle tecniche più utilizzate nel campo dell'analisi dei beni culturali e in particolare della caratterizzazione dei metalli.

L'XRF è ad esempio ideale per lo studio di oggetti preziosi come monete e prodotti di oreficeria, allo scopo di determinarne la composizione o per valutarne l'autenticità.

Gli strumenti portatili sono estremamente utili per la caratterizzazione di manufatti di dimensioni considerevoli come ad esempio grandi sculture o non trasportabili elementi decorativi architettonici. E' il caso ad esempio della mappatura effettuata sul Cavallo Capitolino, un bronzo equestre a grandezza naturale attribuito al periodo greco classico. La cluster analysis dei dati qualitativi ottenuti da un centinaio di misurazioni effettuate su tutta la superficie hanno permesso di ricavare il fingerprint della lega originale e individuare così le aggiunte successive ^[18].

L'ottenimento di dati quantitativi sulla composizione delle leghe è invece l'obiettivo di una campagna di analisi compiuta su una serie di porte antiche in leghe di rame, tra cui le porte del Battistero di Firenze e quelle della Basilica di San Marco a Venezia ^[19]. L'XRF ha potuto identificare il materiale come un ottone contenente sensibili quantità di stagno e piombo, tuttavia i dati presentano una notevole variabilità in relazione al punto di misura.

L'XRF può presentare alcuni svantaggi.

Innanzitutto si tratta di analisi di superficie, in quanto la fluorescenza può provenire solo dai primi 100 µm del materiale.

In secondo luogo bisogna ricordare che per campioni metallici e per i campione solidi in generale,

l'analisi quantitativa non è del tutto semplice, in quanto è necessario un'accurata correzione degli effetti matrice (auto-assorbimento, innalzamento segnale ecc) e un'appropriata calibrazione.

In particolare quest'ultimo procedimento si rivela non banale per campioni allo stato solido ed è stato oggetto di numerosi studi, tra cui citiamo il progetto europeo IMMACO che ha prodotto 5 diversi standard certificati di leghe rappresentative della composizione dei bronzi antichi per la calibrazione degli strumenti ED-XRF ^[20].

Inoltre gli strumenti EDXRF usati per queste applicazioni e gli strumenti portatili assicurano prestazioni inferiori dovute rispettivamente al minore potere di risoluzione e alla minore efficacia della sorgente di raggi-x (a radioisotopi).

Sono inoltre necessarie alcune precisazioni sul carattere non invasivo della tecnica.

Per assicurare una certa affidabilità dell'analisi (in particolare per l'aspetto quantitativo) il campione dovrebbe essere perfettamente liscio, allo scopo minimizzare gli effetti di scattering, e la misura dovrebbe essere eseguita in vuoto, per evitare l'assorbimento della fluorescenza.

Oltre all'XRF, sfruttano la fluorescenza anche altre due tecniche: la PIXE (proton induced x-ray emission) e l'EMPA (electron micro-probe analysis). Esse si differenziano per la modalità con cui vengono prodotti i raggi-x da analizzare: nella PIXE sono generati da un fascio di protoni, mentre nell'EMPA da un fascio elettronico.

Si tratta di metodologie di indagine che permettono uno scanning spaziale delle superfici indagate e vengono dunque impiegate in quelle applicazioni in cui è necessaria una mappatura topografica dei componenti.

La PIXE risulta particolarmente preziosa per le analisi sui metalli in quanto oltre a non essere distruttiva è in grado di operare direttamente sul manufatto, a pressione atmosferica, rilevando elementi anche a livello di traccia.

Per questi motivi essa è stata utilizzata ad esempio per indagini su oggetti metallici di pregio allo scopo di fornire indicazioni sulle tecniche di lavorazione e scoprire contraffazioni, aggiunte e rimaneggiamenti. A esempio, studi eseguiti sulle variazioni di concentrazione di rame, oro e argento nelle saldature ha permesso di mettere in luce l'alto livello di conoscenza tecnica dell'oreficeria antica ^[21].

Spettrometria di massa

La spettrometria di massa è largamente impiegata per l'analisi di materiali metallici, in quanto è in grado di fornire simultaneamente informazioni su quasi tutti gli elementi della tavola periodica e di compiere indagini isotopiche. Dal punto di vista quantitativo presenta limiti di rivelabilità particolarmente bassi che permettono di eseguire analisi di tracce e ultra tracce. L'analisi in MS prevede che

il campione sia atomizzato (solitamente per mezzo di un ICP), ionizzato e che il fascio di ioni venga convogliato nell'analizzatore (quadrupolo, settore magnetico, TOF). L'analizzatore separa gli ioni in base al rapporto massa/carica facendoli giungere al detector dove saranno conteggiati. Lo strumento restituisce dunque uno spettro di massa in cui sono riportati i rapporti m/z (da cui si identificano gli elementi e i loro isotopi), e la loro abbondanza (in base alla quale viene si ottiene la quantificazione). Nel campo dell'indagine sui metalli, le potenzialità di questa tecnica sono state spesso sfruttate per rispondere a domande analitiche complicate, quali la composizione isotopica o degli elementi in tracce, piuttosto che per la semplice determinazione dei componenti maggiori di una lega.

Tali obiettivi possono esser utili per gli studi di provenienza e sulle tecniche di produzione. Lo studio dei rapporti isotopici del Pb costituisce, ad esempio, uno dei principali metodi per l'identificazione della zona di provenienza dei minerali da cui derivano i metalli. In questo senso, l'ICP-MS è stato applicato all'indagine isotopica di monete romane di basso conio di per tentare di tracciare le fonti di approvvigionamento di rame in epoca imperiale ^[22].

Il principale svantaggio di questa tecnica (oltre ai costi) è la necessità di prelievo (anche se la quantità di materiale può essere limitata a soli 1-2 mg) e di trattamento dei campioni.

La laser ablation, ovvero un sistema di introduzione di campioni allo stato solido, può in parte ovviare a questi svantaggi. Focalizzando un laser sulla superficie del metallo si rimuove una quantità minima di materiale che viene trasferita automaticamente al plasma (senza perdite). Questo campionamento non provoca alterazioni visibili ad occhio nudo. Tuttavia i dati quantitativi ottenuti in questo modo non sono del tutto affidabili e vengono considerati da molti studiosi semi-quantitativi ^[23].

Una seconda metodologia per l'analisi diretta di solidi è la SIMS, acronimo di Secondary Ion Mass Spectrometry. Questa tecnica prevede l'analisi via spettrometria di massa di ioni generati direttamente dalla focalizzazione di un raggio ionico su di una superficie solida. Anche in questo caso l'effetto del campionamento è praticamente invisibile e per questo viene utilizzato soprattutto per manufatti preziosi.

Attivazione neutronica

Anche l'analisi di attivazione neutronica (NAA) è stata ampiamente utilizzata per le analisi su manufatti metallici di origine soprattutto archeologica.

Il campione viene bombardato con neutroni termici, ciò provoca delle reazioni di cattura neutronica che convertono una parte degli atomi in radioisotopi. Durante il processo di decadimento gli atomi radioattivi producono radiazioni γ di energia caratteristica per ogni elemento e d'intensità proporzionale alla concentrazione. La registrazione di tali spettri permette dunque l'analisi qualitativa e quantitativa

di 69 elementi a livello di ppm.

La NAA può essere applicata direttamente senza prelievo di campione se l'oggetto è sufficientemente piccolo (vd. monete) altrimenti è necessario il prelievo di 50-100 mg di materiale. In alcune circostanze è però necessario trattare il campione e compiere delle separazioni chimiche per migliorare la sensibilità del metodo rispetto agli elementi in tracce.

L'analisi in sé invece non è distruttiva, tuttavia il campione può rimanere radioattivo anche per alcuni anni e subisce delle modificazioni a livello di elementi in tracce che escludono la possibilità di alcuni tipi di indagini.

La quantificazione può essere compiuta in modo assoluto oppure, per migliorare l'accuratezza, si può ricorrere all'irraggiamento di standard.

Tra gli anni '50 e '80, la NAA rappresentava la tecnica standard per l'analisi elementare di manufatti solidi, come metalli, ceramiche, vetro e ossidiana, allo scopo di identificarne tanto i componenti maggiori che quelli in tracce. Con lo sviluppo delle tecniche ICP, le tecniche basate sull'attivazione neutronica sono state in parte accantonate, principalmente a causa gli alti costi e della difficoltà di accesso alle sorgenti di neutroni.

Tuttavia gli ingenti database prodotti nei decenni passati sono considerati affidabili e vengono utilizzati ancora oggi per gli studi di classificazione e provenienza. Nuove ricerche sono state compiute anche negli ultimi anni. La NAA è stata ad esempio impiegata in numerosi studi su manufatti in rame o in leghe di rame provenienti dal nord-est degli Stati Uniti, allo scopo di identificarne - sulla base degli elementi minori e tracce - la zona di provenienza^[24] o la cronologia^[25].

Per la sua affidabilità la NAA viene inoltre utilizzata come tecnica di controllo per nuove procedure e per la certificazione di standard; è il caso della certificazione dei già citati standard IMMACO per la caratterizzazione via XRF di leghe di rame di provenienza archeologica^[26].

1.3 Tecniche elettrochimiche

Negli ultimi anni si è sviluppato un certo interesse per l'applicazione delle tecniche elettrochimiche come metodo complementare per l'analisi dei beni culturali. Le principali caratteristiche che rendono attrattive queste tecniche sono l'alta sensibilità, la minima quantità di campione necessaria e i costi molto contenuti.

Nel caso dei manufatti metallici l'analisi può avvenire sia per mezzo delle convenzionali metodologie elettrochimiche, portando in soluzione il campione attraverso attacco acido, sia attraverso metodi di voltammetria allo stato solido. Il primo approccio porta con sé la necessità di una più alta quantità di materiale e gli svantaggi relativi allo step di preparazione del campione (perdita di materiale, rischio di contaminazioni, scomparsa di informazioni, ecc.).

Non a caso dunque il motivo della sopracitata crescita di interesse verso le metodologie elettrochimiche procede di pari passo con lo sviluppo della voltammetria di microparticelle (VMP). Questa tecnica permette infatti l'analisi di materiali allo stato solido, senza necessità di preparazione del campione, la riduzione della quantità di quest'ultimo all'ordine dei μg , l'acquisizione di informazioni sullo stato di ossidazione degli analiti e su alcuni aspetti termodinamici del materiale in esame.

Nel campo dei beni culturali questo metodo d'analisi si presta in modo particolare alle indagini sulla composizione di pigmenti organici e inorganici ed è stato inoltre applicato allo studio di ceramiche e vetri. Ultimamente molte ricerche si sono focalizzate sull'ambito delle leghe e dei metalli antichi e questo campo di applicazione è stato oggetto di una recente review^[27].

La VMP, infatti, si è rivelata uno strumento particolarmente efficiente per la caratterizzazione degli strati di alterazione dei bronzi archeologici^[28], in quanto è in grado di distinguere in maniera molto precisa i diversi prodotti di corrosione come cuprite, malachite, atacamite ecc.

Oltre che indirizzare il progetto di conservazione, i dati circa morfologia e composizione delle patine possono costituire un possibile criterio per l'autenticazione e la cronologia dei manufatti. Ad esempio, nel caso del piombo, si ipotizza che una precisa stratificazione degli strati di ossidi sia indice di un "invecchiamento naturale".

L'analisi di particelle prelevate dal bulk può invece dare informazioni sulla composizione della lega e sulla presenza di impurezze. Il confronto di questi voltammogrammi caratteristici può essere finalizzato, in alcuni casi, ad accertare o smentire la provenienza comune di un gruppo di reperti.

Molti studi si stanno occupando inoltre della messa a punto di metodi di quantificazione, per l'analisi di leghe non solo di composizione binaria ma anche ternaria e quaternaria, per mezzo di elettrodi a pasta di grafite^[29].

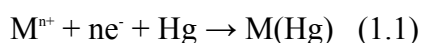
1.3.1 Voltammetria di stripping anodico

Nell'ambito elettrochimico, la tecnica generalmente associata all'analisi di metalli in soluzioni diluite è la voltammetria di stripping anodico. Tale tecnica è particolarmente adatta alla determinazione di metalli in tracce in quanto è in grado di raggiungere sensibilità molto elevate, paragonabili a quelli delle tecniche di assorbimento atomico con fornello di grafite o di spettrometria da massa con sorgente al plasma.

Gli elettrodi più comunemente utilizzati sono gli elettrodi a goccia di mercurio pendente (HMDE) e gli elettrodi a film sottile di mercurio (MFE).

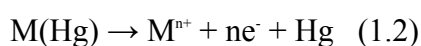
La tecnica si articola in due fasi. La prima consiste nella preconcentrazione per elettrodeposizione dei cationi dalla soluzione all'elettrodo, la seconda nella rivelazione degli analiti depositati.

Nel corso del primo step, viene applicato all'elettrodo un potenziale costante e sufficientemente negativo da ridurre i cationi presenti. Gli ioni metallici in soluzione (o più precisamente una parte dei questi) raggiungono la superficie dell'elettrodo e vengono ridotti alla forma metallica formando un'amalgama col mercurio, secondo la reazione:



In tal modo gli analiti vengono preconcentrati in quanto passano dal volume (relativamente) grande della soluzione a quello nettamente inferiore dell'elettrodo.

Nella seconda fase, l'elettrodo viene sottoposto ad una scansione anodica del potenziale che provoca la riossidazione della specie metallica e la conseguente dissoluzione (stripping) dell'amalgama, secondo la reazione:



La scansione può essere effettuata con varie tecniche (LSV, DPV ecc.) a seconda del livello di sensibilità richiesto.

I potenziali dei picchi anodici così ottenuti servono a identificare il metallo mentre le relative intensità vengono utilizzate per la quantificazione. Poiché la frazione di cationi che si deposita sull'elettrodo è dipendente in modo riproducibile dal tempo di deposizione e dalla concentrazione in soluzione, a partire dalla misura delle correnti di picco è possibile risalire alla concentrazione dell'analita nel campione.

Problemi possono derivare ad esempio dalla sovrapposizione di picchi di elementi con potenziali di ossidazione molto simili o dalla formazione di composti intermetallici che modificano la forma o la posizione del picco.

Grazie alla sua alta sensibilità, questa tecnica è stata ampiamente impiegata per la determinazione di metalli in soluzione, in una ampia gamma di matrici organiche e inorganiche, specialmente in

ambito ambientale e della salute alimentare. Nel campo dei materiali metallici, questa metodologia è utilizzata per l'analisi qualitativa e quantitativa dei componenti delle leghe metalliche, fino al livello di tracce e ultratracce. Un recente studio, ad esempio, ^[30] si è avvalso della voltammetria di stripping anodico su elettrodi HMDE per la determinazione simultanea di 11 metalli presenti in differenti leghe di rame, sia come componenti maggiori sia come elementi in tracce. La metodologia illustrata dimostra la possibilità di eseguire tale analisi, dal punto di vista qualitativo e quantitativo, nonostante la complessità della matrice e la presenza di reciproche interferenze tra gli analiti.

Va notato tuttavia che la tecnica classica di stripping anodico su elettrodi di mercurio è sempre meno usata a causa dei problemi legati all'uso di un materiale tossico quale il mercurio. Per questa ragione, numerosi gruppi di ricerca stanno studiando e sviluppando materiali elettronici alternativi al mercurio che possano, parimenti, garantire soddisfacenti prestazioni analitiche.

1.3.2 La voltammetria di microparticelle

La voltammetria di microparticelle è una modalità di analisi elettrochimica finalizzata alla caratterizzazione di materiali solidi.

Tale metodologia prevede l'immobilizzazione su di un elettrodo inerte, di minime quantità di particelle di solidi scarsamente solubili, allo scopo di registrare la risposta voltammetrica ottenuta immergendo l'elettrodo in una opportuna soluzione elettrolitica.

La possibilità di analizzare un campione allo stato solido ha numerosi vantaggi tra cui eliminare la fase di trattamento del campione e conservare il massimo delle informazioni (stato di ossidazione, struttura cristallina, stratificazione ecc.).

Nel tempo sono stati sperimentati numerose tipologie di modificazione degli elettrodi impiegati per la VMP e proprio questa scelta risulta fondamentale per l'esito analitico.

1. Dispersione in elettrodi in pasta di grafite (CPE).

Si tratta di elettrodi in cui il campione polverizzato viene disperso in una pasta di grafite conduttiva e inerte, amalgamata con un legante organico non conduttivo, generalmente paraffina o nujol, oppure ad un legante elettrolitico inorganico.

Si tratta probabilmente del metodo più utilizzato, tuttavia i risultati ottenuti con questi elettrodi possono risentire di un background alto e di interazioni impreviste tra legante e analita. Le misure così ottenute sono inoltre meno riproducibili e meno sensibili rispetto a quelle ottenute con altri elettrodi modificati. Questa procedura infine richiede l'impiego di una maggior quantità di campione.

2. Trasferimento per abrasione

Le particelle vengono immobilizzate per inclusione meccanica sulla superficie morbida dell'elettrodo,

semplicemente strisciando l'elettrodo su uno spot di campione polverizzato.

In questo modo la quantità di campione necessario si abbassa all'ordine dei μg .

Gli elettrodi generalmente utilizzati sono i PIGE (paraffine-impregnated graphite electrodes), costituiti da barre di grafite microporosa impregnate di paraffina.

Oltre che per la facilità di preparazione, questi elettrodi si distinguono per l'alta sensibilità e riproducibilità dei risultati ottenuti, tuttavia l'impossibilità di determinare con certezza la quantità di analita raccolto limita gli impieghi quantitativi.

3. Immobilizzazione in film polimerico

Le particelle vengono depositate in varie modalità sulla superficie di un elettrodo solido e bloccate da un film polimerico (elettrodi PFE). La metodica più semplice prevede di miscelare il campione alla soluzione di polimero e applicare la dispersione ottenuta sulla superficie dell'elettrodo. Il film polimerico utilizzato può essere conduttivo, come nel caso del Nafion, oppure isolante ma poroso, come il Paraloid. I polimeri del primo tipo sembrano fornire una migliore risposta.

Questi elettrodi hanno una preparazione veloce e la possibilità di quantificare con precisione il materiale immobilizzato. Tuttavia è necessario chiarire quale sia l'influenza del polimero sulla risposta voltammetrica dell'analita.

4. Elettrodi a microcavità

Si tratta di microelettrodi alloggiati all'interno di un capillare il quale viene immerso in un'aliquota di campione polverizzato per raccogliere una minima porzione di particelle.

Dopo l'immobilizzazione delle particelle, l'elettrodo modificato viene utilizzato per eseguire misure elettrochimiche nello stesso modo di un elettrodo convenzionale, sia per quanto riguarda l'apparecchiatura (una cella a tre elettrodi) sia per quanto riguarda le tecniche analitiche (solitamente CV, DPV e SWV).

Come per le tecniche elettrochimiche in soluzione, le condizioni di analisi quali l'elettrolita scelto, il tipo di elettrodo, la tecnica utilizzata e i parametri analitici (velocità di scansione, range di potenziale ecc.) sono determinanti per la riuscita della misura e possono essere variati in vista di particolari strategie, volte a rispondere a determinate domande analitiche.

Attraverso la voltammetria di microparticelle è possibile analizzare un'ampia gamma di analiti, sia organici che inorganici. Oltre alle indicazioni di tipo qualitativo e quantitativo, questa tecnica può fornire dati sulla struttura fisico/cristallina degli analiti (es. analisi mineralogica o delle fasi di una lega) e informazioni utili allo studio termodinamico (es. resistenza di un materiale alla corrosione).

I meccanismi che interessano gli analiti sono molti e a volte complessi.^[31]

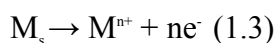
In primo luogo perchè i trasferimenti di ioni e di elettroni interessano un sistema che comprende almeno tre fasi: l'analita solido, l'elettrodo e l'elettrolita. In determinati casi è poi necessario aggiungere a quest'elenco anche il film polimerico (per i PFE) e ulteriori fasi solide che si generano durante la scansione voltammetrica. In secondo luogo, trattandosi di reazioni allo stato solido, spesso sono coinvolti processi di diffusione e di superficie. Infine non bisogna sottovalutare che la risposta voltammetrica è dipendente anche dalla forma e dalla distribuzione granulometrica delle particelle^[31].

I processi utilizzati per l'identificazioni dei composti possono essere schematizzati in questo modo^[6]:

5. Identificazione di metalli per dissoluzione ossidativa

E' il meccanismo più semplice ed interessa particelle di metalli e leghe.

All'applicazione di un potenziale sufficientemente ossidante, la particella metallica viene ossidata e passa dallo stato solido a catione in soluzione. Grazie all'alta conducibilità dei metalli, la reazione interessa tutta la superficie della particella, seguendo lo schema:



Il processo fornisce un picco di stripping con E_p caratteristico dal quale è possibile identificare il metallo. La piccola quantità di campione dovrebbe assicurare la completa dissoluzione del metallo e dunque migliorare la risoluzione del segnale.

Nel caso di particelle di leghe metalliche, la dissoluzione dei vari componenti avviene separatamente, fornendo picchi distinti per ciascun metallo; nel caso invece di composti intermetallici - in cui le interazioni sono particolarmente forti - l'ossidazione avviene simultaneamente, fornendo un solo picco caratteristico per quella fase.

6. Identificazione di specie per dissoluzione ossidativi o riduttiva

Oltre alle particelle metalliche anche molte altre specie elettroattive possono venire dissolte attraverso processi di ossidazione o riduzione che portano alla formazione di specie solubili.

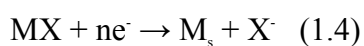
È il caso di molti ossidi e idrossidi metallici, come l'ematite la goethite e l'ossido di cromo (III).

Anche in questo caso il campione viene identificato a partire dal potenziale del picco anodico o catodico prodotto.

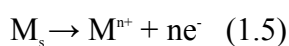
7. Identificazione di specie via deposizione di metallo

Questo processo interessa ossidi o sali metallici.

L'analita viene ridotto durante la scansione catodica iniziale originando un deposito metallico e liberando un anione:



il deposito metallico viene strappato nella scansione inversa:



Il voltammogramma ottenuto presenterà dunque una coppia di picchi utili alla sua identificazione.

Il picco catodico risulta generalmente allargato, a causa dei processi di diffusione della specie X^- , ed è in una certa misura dipendente dallo stato iniziale delle particelle dell'analita, in particolare forma e granulometria.

Il picco anodico invece presenta in genere un profilo aguzzo, tipico dei processi di stripping, caratteristico del metallo analizzato e maggiormente indipendente dalle condizioni iniziali.

Se lo scopo è rilevare la presenza del metallo, per aumentare la sensibilità dell'analisi è possibile far precedere la scansione anodica da uno step di elettrodeposizione che, aumentando la quantità di metallo depositato, provoca l'innalzamento dell'intensità del picco di stripping.

È importante osservare che nei cicli successivi al primo è possibile osservare la comparsa di picchi a potenziale diverso da quelli iniziali tanto in riduzione che in ossidazione infatti i cationi metallici M^{n+} si ridurranno ad un potenziale diverso rispetto al composto MX mentre la presenza di altri metalli nel campione può dare origine a composti intermetallici che si ossiderano a potenziale diverso da M_s .

8. Identificazioni di specie attraverso trasformazioni allo stato solido

Si tratta di una categoria di reazioni redox che avviene allo stato solido, senza il passaggio della specie in soluzione. Questi processi possono avvenire solo se l'analita, pur non conduttivo, presenta siti redox ed è in grado di scambiare ioni con la soluzione elettrolitica.

La reazione ha inizio dunque all'interfaccia tra le tre fasi (elettrodo, particella, soluzione), dove il trasferimento di elettroni attraverso l'interfaccia elettrodo/particella viene bilanciato dal trasferimento di ioni all'interfaccia particella/soluzione. Da qui il processo può avanzare attraverso tutta la massa della particella per mezzo di processi di electron hopping tra i siti redox accoppiati a quelli di diffusione di ioni attraverso il solido. L'effettiva propagazione della reazione e la sua estensione spaziale è dunque regolata anche da fenomeni cinetici e condizionata dalla morfologia della particella.

Analisi di tipo quantitativo possono essere svolte sulla base di dati coulometrici o voltammetrici.

La quantificazione presenta ancora alcuni aspetti problematici, dovuti sia all'incertezza circa la quantità di campione presente sull'elettrodo sia all'impossibilità di controllare quanta parte di esso prende effettivamente parte alla reazione elettrochimica.

Queste difficoltà possono essere in parte superate nei metodi di quantificazione relativa. In questo caso si prendono in considerazione i rapporti relativi tra i segnali analitici dei vari componenti e da essi si ricavano i loro rapporti percentuali nel campione. È comunque necessario eseguire una calibrazione, in quanto la proporzionalità tra quantità di sostanza e risposta analitica è diversa da specie a specie. Nel caso di composizione binarie la procedura può essere relativamente semplice, mentre per un sistema

a più componenti la situazione si complica.

Un'applicazione particolarmente adatta a queste tecniche è la determinazione delle composizioni relative di leghe ed amalgame.

Per la quantificazione assoluta è invece necessario ricorrere al metodo delle aggiunte standard. Miscelando al campione quantità note di uno standard elettroattivo e confrontando le intensità relative è possibile risalire alla frazione molare dell'analita nel campione. Questo scopo richiede però condizioni particolari e un certo dispendio di campione.

1.3.3 La Voltammetria di scambio ionico con elettrodi modificati con film polimerici

La realizzazione di elettrodi ricoperti da film polimerici permette di ottenere sensori elettrochimici con proprietà chimico-fisiche particolari, derivate dalle caratteristiche del polimero con cui sono stati modificati ^[32].

A seconda delle interazioni che si instaurano tra i gruppi funzionali del polimero e gli analiti, è possibile ad esempio:

- preconcentrare le specie chimiche presenti
- aumentare la selettività nei confronti di dato un analita
- limitare le interferenze
- prevenire fenomeni di adsorbimento e precipitazione nel caso di matrici complesse.

A partire dagli anni '80, l'impiego di polimeri scambiatori di ioni ha permesso lo sviluppo di una tecnica definita voltammetria di scambio ionico (IEV).

La voltammetria di scambio ionico si avvale di elettrodi solidi (solitamente di GC, ma anche d'oro o di platino) sulla cui superficie viene depositato un film sottile (dell'ordine di grandezza del μm) di un polimero a scambio ionico. Fra i polimeri più comunemente utilizzati figurano il Nafion, come scambiatore di cationi e il Tosflex, come scambiatore di anioni. Lo scopo di questa strategia di analisi consiste nello sfruttare la capacità di tali polimeri di accumulare gli ioni presenti in una soluzione al fine di preconcentrare l'analita all'interfaccia polimero/elettrodo e permetterne la rivelazione.

Nella trattazione utilizzeremo il caso di uno scambiatore di cationi analogo al Nafion, in cui i siti di scambio ionico sono costituiti da gruppi solfonici $-\text{SO}_3^-$ inizialmente caricati con un controione generico X^+ , tuttavia considerazioni analoghe possono essere fatte per uno scambiatore di anioni.

Immergendo un elettrodo modificato, in una soluzione contenente il catione M^{n+} , tale analita interagisce con i siti di scambio ionico del polimero, ripartendosi tra il polimero e la soluzione secondo l'equazione:



La costante che determina quantitativamente quest' equilibrio è il coefficiente di selettività K_s (che qui esprimiamo per approssimazione attraverso le concentrazioni molari delle specie invece che attraverso le attività):

$$K_s = [M^{n+}]_{pol}[X^+]_{sol} / [M^{n+}]_{sol}[X^+]_{pol} \quad (1.7)$$

tale parametro descrive dunque la tendenza del polimero a incorporare l'analita M^{n+} rispetto al controione X^+ . Se il controione è presente in grande eccesso rispetto all'analita, la sua concentrazione di primo può essere considerata costante e l'equilibrio può essere caratterizzato più comodamente dal coefficiente di distribuzione K_D :

$$K_D = [M^{n+}]_{pol} / [M^{n+}]_{sol} \quad (1.8)$$

che esprime il rapporto tra la concentrazione di analita entrato nel polimero rispetto a quello rimasto in soluzione. L'analita viene dunque preconcentrato solo se $K_D > 1$.

Se la specie M^{n+} è elettroattiva, all'applicazione di un potenziale sufficientemente riducente, essa viene ridotta secondo la seguente equazione (per semplicità consideriamo un processo monoelettronico):



Si osserverà dunque una corrente catodica la cui intensità dipende:

- dalla concentrazione della specie M^{n+} all'interno del film
- dalla velocità del trasporto di massa attraverso il film
- dalla velocità del trasporto di carica attraverso il film.

I trasporti di massa e di carica attraverso una matrice polimerica a scambio ionico costituiscono fenomeni complessi, non semplici da chiarire, che a seconda delle condizioni sperimentali possono essere regolati da una combinazione di processi quali:

- la diffusione e/o migrazione delle specie elettroattive
- la diffusione e/o migrazione dei controioni non elettroattivi
- lo spostamento di porzione di catene polimeriche
- reazioni di autoscambio o *electron hopping*.

L'applicazione di un potenziale riducente provoca infatti l'istantanea riduzione degli ioni M^{n+} presenti all'immediata interfaccia elettrodo/polimero. Questo provoca un gradiente di concentrazione della specie M^{n+} che richiama l'analita verso la superficie dell'elettrodo, dove verrà ridotta. La specie ossidata dovrà dunque diffondere attraverso il film polimerico, tuttavia questo processo è ostacolato dall'interazione con i siti di scambio ionico del polimero che abbassa il coefficiente di diffusione della specie. Se questa interazione è così forte da non permettere la diffusione dello ione, la riduzione delle specie presenti nel film può avvenire tramite il fenomeno di *electron hopping*. Contemporaneamente, per mantenere l'elettroneutralità del film, è necessario l'ingresso di controioni ai siti di scambio ionico (vd. Reazione 1.9) che dovranno anch'essi diffondere/migrare attraverso il film.

A prescindere dal reale processo microscopico, il fenomeno macroscopico di trasporto osservato, obbedisce alle equazioni di Fick sulla diffusione, in cui il coefficiente di diffusione “reale” viene sostituito da un coefficiente di diffusione apparente D_{app} :

$$J(x) = -D_{app} \left(\frac{\partial [M^{n+}]_p^{x,t}}{\partial x} \right) \quad (1.10)$$

$$\frac{\partial [M^{n+}]_p^{x,t}}{\partial t} = D_{app} \left(\frac{\partial^2 [M^{n+}]_p^{x,t}}{\partial x^2} \right) \quad (1.11)$$

dove:

$J(x)$ è il flusso di massa; x è la distanza dalla superficie dell'elettrodo; D_{app} è il coefficiente di diffusione apparente caratteristico della specie M per il polimero in esame.

Se la reazione è controllata da processi diffusivi e lo spessore dello strato di diffusione è minore dello spessore del film polimerico, il picco registrato in CV ha il tipico andamento dovuto al decadimento cottrelliano e la sua intensità è data dal riarrangiando l'equazione (1.12) di Randles-Sevcick per specie in soluzione. Ovvero partendo da:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A v^{1/2} D^{1/2} [M^{n+}] \quad (1.12)$$

e sostituendo il coefficiente D con D_{app} e la concentrazione dell'analita nel bulk quella dell'analita nel polimero, otteniamo:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A v^{1/2} D_{app}^{1/2} [M^{n+}]_p \quad (1.13)$$

Dalla precedente si ricava che, in condizioni di controllo diffusivo, l'intensità di picco dipende linearmente dalla radice quadrata della velocità di scansione.

Confrontando le equazioni (1.12) e (1.13) e ricordando che, in base alla (1.8) $[M^{n+}]_p = [M^{n+}]_s K_D$, è possibile calcolare il fattore di amplificazione dell'intensità di picco ottenuta grazie alla preconcentrazione via scambio ionico:

$$(I_p)_p / (I_p)_s = (D_{app} / D_s)^{1/2} K_D \quad (1.14)$$

Poichè, come già accennato, i valori del coefficiente di diffusione nel polimero (D_{app}) sono più bassi di quelli in soluzione (D_s), è necessario che K_D sia sufficientemente alto perchè la preconcentrazione risulti efficace.

1.3.4 Nafion

Il Nafion è un polimero di grande interesse nel campo dell'analisi elettrochimica: esso è uno dei polimeri più utilizzati per la realizzazione di elettrodi per la voltammetria di scambio ionico e viene inoltre impiegato come binder per l'immobilizzazione delle microopercelle per l'analisi VMP.

Si tratta di un polimero di tipo ionomerico ovvero di un copolimero formato da unità ripetitive non ioniche e da una bassa frazione di unità contenenti gruppi ionici.

La struttura molecolare del Nafion è illustrata in figura.

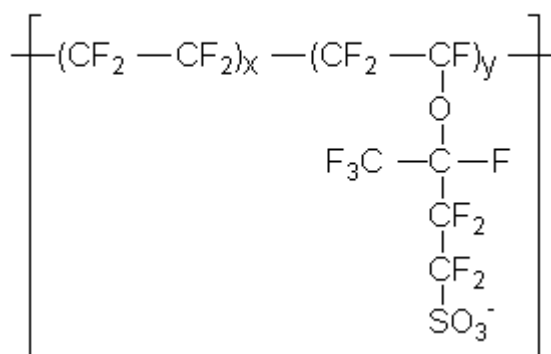


Fig 1.1 Struttura molecolare del Nafion

Tale polimero è costituito da lunghe catene alchiliche fluorurate a cui sono interposti un numero relativamente basso di gruppi solfonici che fungono da siti di scambio ionico.

Il Nafion presenta dunque uno scheletro altamente idrofobico in cui si innestano gruppi idrofilici. Proprio a causa di questa sua struttura, esso dà origine a film caratterizzati da una morfologia a cluster. In film di Nafion solvatati dall'acqua, le catene alchiliche si autoaggregano dando origine a vaste regioni idrofobiche, allo stesso modo i gruppi ionici si associano, formando domini idrofilici costituiti da gruppi solfonici solvatati da molecole d'acqua (vd. Fig.). Queste interazioni costituiscono la causa dell'alta stabilità di questo tipo di film polimerici, che per altri tipi di polimeri viene raggiunta solo attraverso reazioni di cross-linking tra le catene.

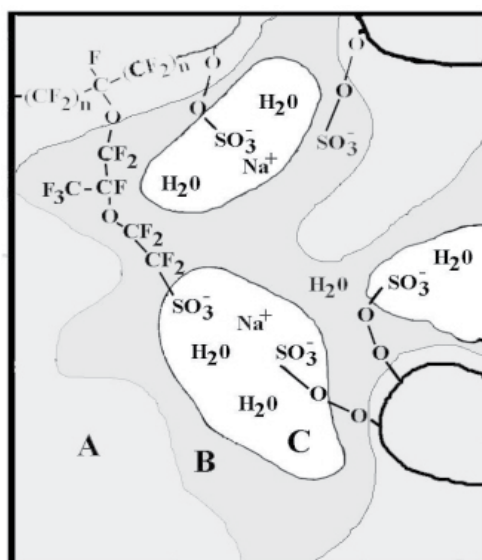


Fig. 1.2 Schema della struttura a cluster di un film di Nafion idratato: A) catene alchiliche fluorurate, B) zone di interfaccia C) cluster ionici.

La conformazione a cluster del Nafion ha importanza un anche per il processo di preconcentrazione di analiti in soluzione. Cationi organici di carattere idrofobico vengono inglobati nel Nafion non solo a seguito di reazioni di scambio ionico ma anche per interazione con i vasti domini idrofobici. Per questa ragione questo tipo di analiti possiede coefficienti di selettività molto alti e vengono inglobati nel film in modo irreversibile. I cationi inorganici semplici invece, a causa del loro carattere idrofilo, possiedono K_s più basse e vengono accumulati nel film in modo reversibile.

Oltre alle spiccate capacità di scambio ionico, la fortuna del Nafion è dovuta ad una serie di fattori tra cui: l'inerzia chimica, la resistenza meccanica, l'insolubilità in acqua e la bassa resistenza elettrica.

Un ulteriore fattore importante è la facilità d'uso: la formazione di film per la modificazione degli elettrodi avviene per semplice evaporazione del solvente a partire da soluzioni idroalcoliche disponibili commercialmente.

SCOPO DELLA TESI

Lo scopo di questo lavoro di tesi è la messa a punto di una metodologia elettrochimica per la caratterizzazione di leghe di rame di interesse artistico e archeologico in modo microinvasivo, veloce e poco costoso.

La prima parte del lavoro indaga la possibilità di identificare e quantificare i principali componenti di tali leghe - ovvero rame, stagno, piombo e zinco – sotto forma di ioni in soluzione, per mezzo della voltammetria ciclica di scambio ionico. A questo scopo sono stati utilizzati elettrodi glassy carbon (GC) modificati con film di Nafion. Tale tecnica permette di raggiungere un'alta sensibilità attraverso un processo di preconcentrazione dell'analita semplice e relativamente veloce, senza necessità di ricorrere ad elettrodi contenenti mercurio.

La seconda parte del lavoro si è invece focalizzata sull'analisi qualitativa di materiali metallici direttamente allo stato solido, per mezzo di voltammetria di microparticelle immobilizzate con Nafion su elettrodi GC. Questa metodologia permette la riduzione della quantità di materiale prelevato e la possibilità di utilizzare il campione tal quale. L'utilizzo di Nafion come agente immobilizzante per le microparticelle metalliche è un approccio nuovo, mai studiato prima, che appare interessante per la grande facilità e rapidità di impiego.

Inizialmente rame, stagno, piombo e zinco sono stati caratterizzati singolarmente in VMP, per mezzo di tecniche pulsate; successivamente i risultati ottenuti per i metalli singoli sono stati confrontati con quelli registrati per campioni di leghe, allo scopo di verificare la possibilità di identificare le varie componenti della lega stessa.

In questa fase sono stati caratterizzati sia campioni di leghe di rame moderne sia standard di bronzi e ottoni che riproducono le composizioni tipiche dei materiali archeologici.

Lo studio mira infine alla scelta di tecnica (SWV o DPV), parametri strumentali ed elettrolita più adatti alla caratterizzazione nonché all'ottimizzazione della procedura di preparazione dell'elettrodo.

PARTE SPERIMENTALE

2.1 Reagenti chimici

Tutti i reagenti chimici utilizzati sono di grado analitico. KNO_3 , NaOH , HCl , prodotti dalla Sigma-Aldrich, HNO_3 , NH_4Cl dalla Carlo Erba.

Le soluzioni idroalcoliche di Nafion 117 al 5% w/v sono commercializzate dalla Fluka. Le soluzioni usate sono state preparate per diluizione in metanolo (Sigma Aldrich).

Per la preparazione delle soluzioni acquose è stata utilizzata acqua bidistillata.

L'azoto utilizzato per disaerare le soluzioni in cella è fornito dalla SIAD.

Gli standard utilizzati per le analisi in soluzione sono: soluzione standard di stagno per AAS TraceCERT, 1000 mg/L in HCl al 10%, soluzione standard di zinco per AAS TraceCERT, 1000mg/L in HNO_3 al 2%, prodotti dalla Sigma Aldrich, soluzione standard di rame per ICP, 1000 mg/l in HNO_3 al 2%, prodotti dalla Ultra scientific, soluzione standard di piombo per ICP Peak Performance, 1000 mg/l in HNO_3 al 2%, prodotto dalla ICP International.

Come materiali di riferimento per la voltammetria di microparticelle si sono utilizzati: filo di rame elettrolitico Carlo Erba, perle di zinco, barretta di piombo, stagno da saldatura.

Gli standard di ottone e bronzo quaternario sono stati forniti dal gruppo della prof. Adriaens, dell'Università di Ghent.

Si tratta di campioni certificati che riproducono la composizione di alcune delle principali leghe di interesse archeologico, fabbricati nell'ambito del progetto dell'Unione Europea IMMACO, allo scopo di costituire standard per la calibrazione di strumenti ED-XRF utilizzati per l'analisi di beni culturali. La composizione di quelli da noi utilizzati sono riportati in tabella.

	Bronzo quaternario (lega A)	Ottone (lega B)
Cu	matrice	matrice
As	0.2%	0.1%
Pb	9%	0.4%
Sn	7%	2%
Zn	6%	15%

2.2 Strumentazione elettrochimica

Le misure voltammetriche sono state effettuate con un galvanostato-potenziostato CH Instruments Electrochemical Analyzer modello 620.

Le misure sono state eseguite utilizzando una cella a tre elettrodi. Come elettrodo lavorante è stato impiegato un elettrodo a disco di glassy carbon del diametro di 5 mm, come contro elettrodo una spirale di platino e come elettrodo di riferimento un elettrodo Ag/AgCl in KCl saturo.

La soluzione elettrolitica veniva disaerata per gorgogliamento di azoto e le misure effettuate in atmosfera di azoto.

2.3 Preparazione degli elettrodi

Per le misure di voltammetria di scambio ionico, la superficie di un elettrodo glassy carbon veniva lucidato a specchio con due passaggi in allumina di granulometria 0.3 μm e 0.05 μm e risciacquato accuratamente con acqua distillata. Sulla superficie asciutta dell'elettrodo venivano depositati con una microsiringa 3 μL di una soluzione di Nafion al 2.5% in metanolo avendo cura di coprire tutta la superficie di glassy carbon. Il Nafion veniva lasciato asciugare per 15 minuti a T° ambiente, il film così ottenuto veniva poi scaldato per circa un minuto con un getto di aria calda per migliorarne la resistenza. Prima della misura l'elettrodo veniva fatto idratare per 10-15 minuti nella soluzione elettrolitica e sottoposto a condizionamento per mezzo di 20 cicli di CV tra -0.4 V e 0.7 V.

Per la modificazione degli elettrodi per VMP si rimanda alla trattazione successiva.

2.4 Spettroscopia di emissione atomica

La composizione dell'ottone moderno è stata determinata tramite spettroscopia di emissione atomica utilizzando uno spettrometro ICP-OES Perkin Elmer Optima 2100 dv.

Il campione è stato ottenuto per mezzo di un trapano avendo cura di scartare i primi trucioli e iniziando a prelevare a partire dal punto in cui il metallo appariva brillante. 19 mg di polvere metallica così ottenuta sono stati disciolti in 4 mL di acqua regia (HCl e HNO₃ concentrati in rapporto 3:1) scaldando a 60°C, quindi si è portato a volume con acqua bidistillata a 50mL.

Sono state eseguite varie diluizioni in HNO₃ 2% allo scopo di poter analizzare gli elementi principali e quelli in traccia.

Gli elementi analizzati sono stati: Cu, Zn, Pb, Sn, Ni, Fe, Mn. Per ciascun elemento sono state misurate tre linee spettrali effettuando tre repliche per ciascuna linea.

La calibrazione è stata effettuata per diluizione di uno standard multielementare a cui è stato aggiunto lo stagno. Cu, Zn, Sn e Mn hanno un comportamento lineare nell'intervallo tra 1 e 5000 ppb mentre

Pb, Ni e Fe tra 10 e 5000 ppb.

Nella diluizione del campione 1:50 sono stati determinati rame e zinco, mentre nella diluizione 1:10 sono stati determinati stagno, piombo, ferro, manganese e nichel.

RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati di questo lavoro di tesi riguardano:

1. la determinazione mediante IEV su elettrodi modificati con Nafion di ioni metallici derivanti dall'ossidazione di leghe ovvero ioni Pb^{2+} , Cu^{2+} , $Sn^{4+/2+}$, Zn^{2+} .
2. il comportamento elettrochimico su elettrodi modificati con Nafion di microparticelle di leghe modello di ottoni e bronzi archeologici e del loro confronto con leghe moderne.

Lo studio di cui al punto 1) è fondamentale per comprendere i dati e attribuire i segnali analitici ottenuti nella fase 2) della ricerca.

Parte prima. Voltammetria di scambio ionico (IEV)

3.1 Studio del comportamento elettrochimico del piombo su elettrodi modificati con Nafion

Figura 3.1 presenta il voltammogramma ciclico ottenuto immergendo un elettrodo modificato con Nafion in una soluzione di $Pb^{2+} 2 \times 10^{-5} M$ in $KNO_3 0.1 M$ pH 3 per 15 minuti (linea nera) e il relativo bianco (linea rossa).

In tale curva si evidenziano due coppie di picchi. La prima coppia è costituita dal picco di riduzione $Pb(A)$ ben risolto a $-0.553 V$ a cui è associato il picco di ossidazione $Pb(A')$ alto e sottile a $-0.470 V$; la seconda coppia, di intensità nettamente inferiore, è composta dal picco catodico $Pb(B)$, leggermente allargato a $-0.398 V$ e dal picco anodico $Pb(B')$ a $-0.345 V$.

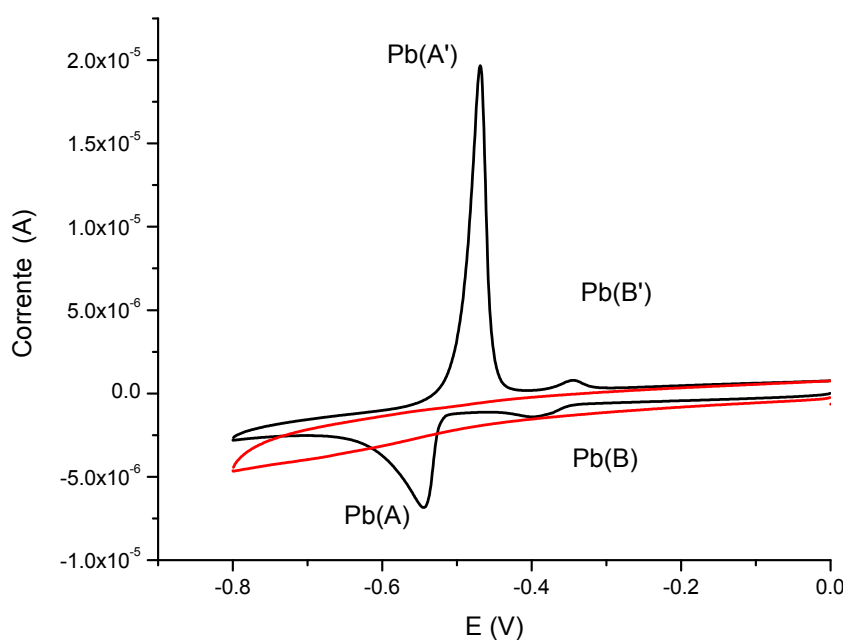


Fig. 3.1 Voltammogrammi ciclici registrati su NCE in una soluzione di $Pb^{2+} 2 \times 10^{-5} M$ in $KNO_3 0.1 M$, pH 3 (linea nera), e relativo bianco (linea rossa), velocità di scansione 50 mV/s .

Effettuando una serie di aggiunte standard di Piombo, si osserva un aumento dell'intensità di tutti e quattro i picchi. L'analisi della curva di calibrazione (figura 3.2) calcolata dai dati di intensità di corrente del picco A (a -0.470 V), dimostra una dipendenza lineare della i_p anodico dalla concentrazione di Pb^{2+} in soluzione.

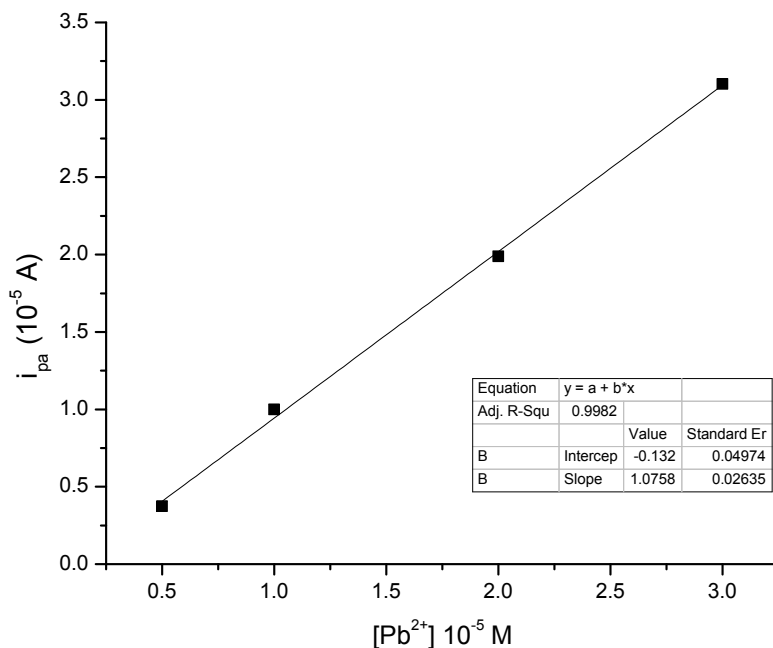
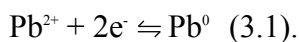


Fig. 3.2 Dipendenza dell'intensità del picco anodico dalla concentrazione molare di Pb^{2+} , condizioni sperimentali riportate nel testo.

Le evidenze sperimentali e il confronto positivo con la letteratura relativa a elettrodi rivestiti di mercurio e modificati con Nafion^[33] e a film sottile di mercurio^[34], permettono l'attribuzione del sistema A-A' alla riduzione reversibile del piombo (il picco PbA) e alla sua riossidazione (il picco PbA') secondo la reazione:



Come dimostrato da Tibbets e Compton^[35], per il caso di elettrodi di carbone vetroso non modificati, il sistema cato-anodico B-B' presente nella zona compresa tra -0.35 V e -0.45 V, è attribuibile invece alla formazione dei primi nuclei di deposito metallico e alla loro riossidazione sulla superficie del GC, fenomeno denominato "underpotential deposition".

I voltammogrammi riportati in figura 3.3 descrivono il comportamento del sistema al variare della velocità di scansione, su un elettrodo GC-Nafion, per una soluzione di $Pb^{2+} 5 \times 10^{-6} M$, quindi a concentrazioni più basse.

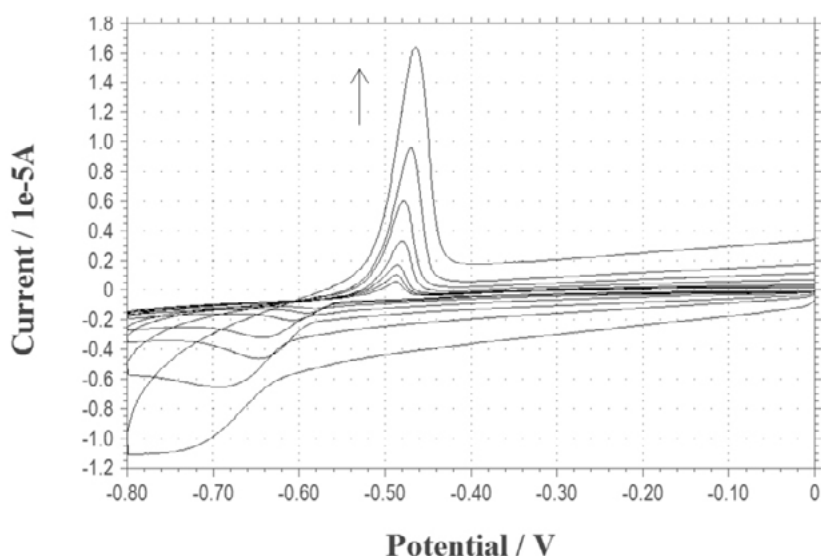


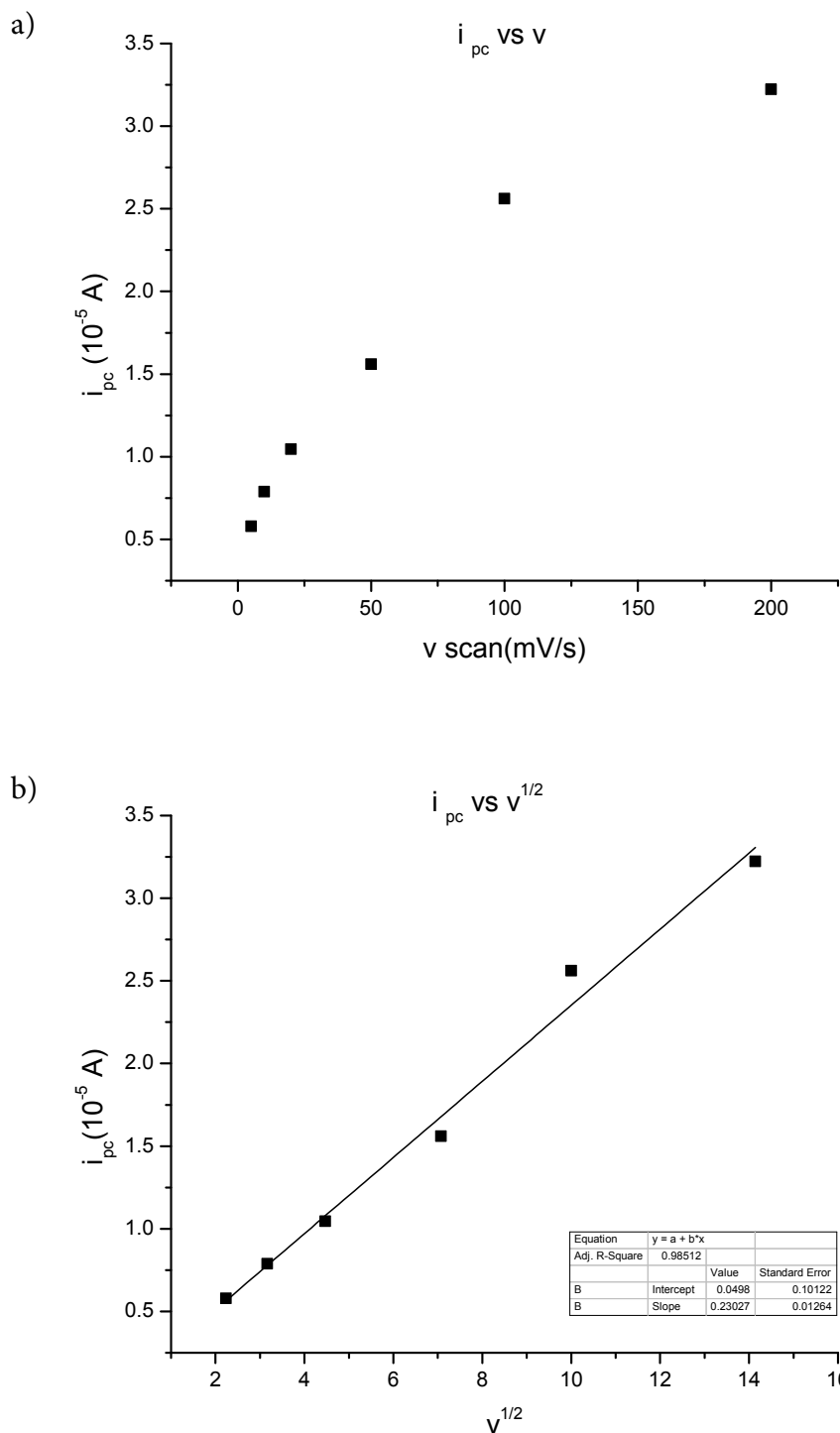
Fig. 3.3 Voltammogrammi ciclici registrati su NCE in una soluzione di Pb^{2+} 5×10^{-6} M in KNO_3 0.1 M, pH 3, velocità di scansione 5, 10, 25, 50, 100, 200 e 500 mV/s.

Innanzitutto questi voltammogrammi evidenziano che, a più basse concentrazioni il sistema B-B' non è più rilevabile. Per quanto riguarda il sistema A-A', all'aumentare della velocità di scansione il picco catodico A si sposta a potenziali più negativi mentre il picco anodico A' subisce uno slittamento verso potenziali più positivi, ma meno accentuato (cfr. tabella 3.1).

Tab. 3.1 Intensità e potenziali dei picchi di ossidazione e riduzione di Pb^{2+} al variare della velocità di scansione, condizioni sperimentali di fig.3.3.

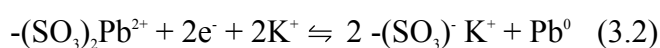
v scan (mV/s)	I picco anodico (10^{-5} A)	E picco anodico (V)	I picco catodico (10^{-5} A)	E picco catodico (V)
5	1.011	-0.468	-0.579	-0.582
10	1.412	-0.485	-0.789	-0.592
20	2.031	-0.484	-1.046	-0.608
50	3.565	-0.479	-1.560	-0.642
100	6.007	-0.477	-2.562	-0.648
200	9.116	-0.469	-3.223	-0.695
500	14.22	-0.457	/	/

La costruzione dei grafici i_{pa} vs v e i_{pa} vs $v^{1/2}$ (figura 3.4) e l'analisi dei dati evidenzia una correlazione lineare tra l'intensità di corrente e $v^{1/2}$, indicando la prevalenza di un controllo diffusivo sia per il picco A che per il picco A'.



Tab. 3.4 Dipendenza dell'intensità del picco catodico dalla velocità di scansione (a) e dalla radice quadrata della velocità di scansione (b), condizioni sperimentali di fig.3.3.

Il fatto che il picco A riveli un controllo di tipo diffusivo è in accordo col fatto che la reazione di riduzione del Piombo legato ai gruppi solfonici del Nafion avviene parallelamente allo scambio ionico del controione K^+ , secondo la seguente reazione:



Affinché tale reazione proceda è necessario quindi che una certa quantità di K^+ diffonda nel Nafion, per mantenere l'elettronegatività del sistema. I dati sperimentali indicano quindi che la diffusione

dello ione K^+ è lo stadio lento del processo di riduzione di Pb^{2+} nel Nafion. Lo stesso comportamento viene evidenziato dai grafici relativi al picco A' (Fig 3.5).

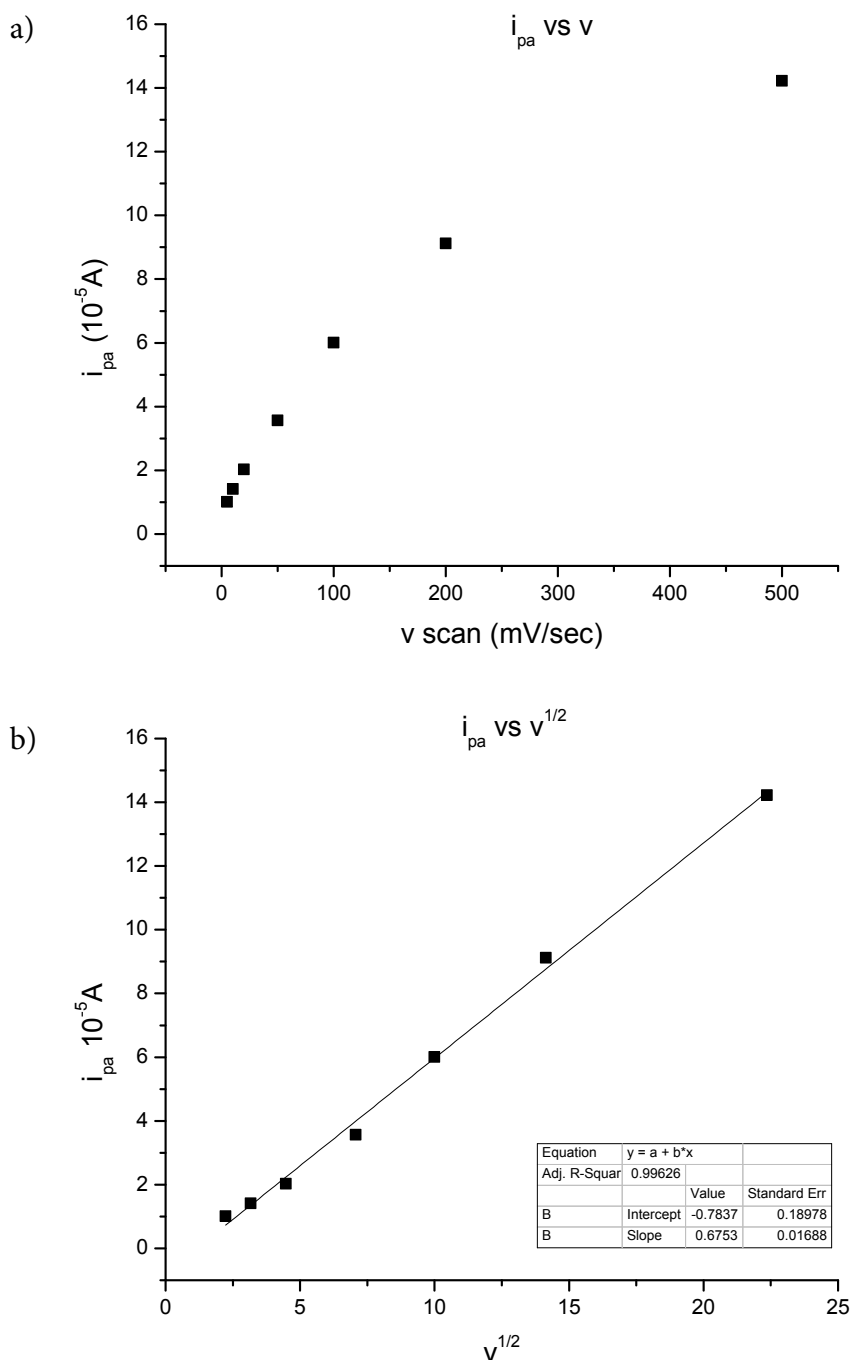


Fig. 3.5 Dipendenza dell'intensità del picco anodico dalla velocità di scansione (a) e dalla radice quadrata della velocità di scansione (b), condizioni sperimentali di fig.3.3.

Anche il processo di ossidazione risulta controllato da fenomeni diffusivi. Possiamo concludere che, a basse concentrazioni di Piombo, il processo di diffusione dello ione K^+ ai siti attivi del Nafion è fondamentale nel determinare la velocità del processo elettrochimico.

3.2 Studio del comportamento elettrochimico del rame su elettrodi modificati con Nafion

In figura 3.6 è riportato il voltammogramma ciclico ottenuto immergendo un elettrodo modificato con Nafion in una soluzione di Cu^{2+} 1.5×10^{-5} M in KNO_3 0.1 M pH 3 per 25 minuti (linea nera) e il relativo bianco (linea rossa).

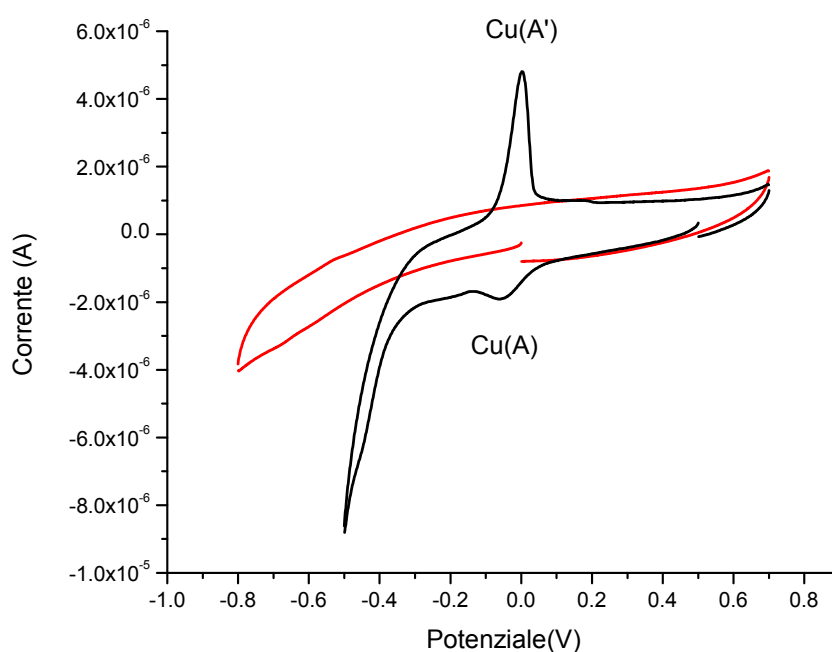


Fig. 3.6 Voltammogrammi ciclici registrati su NCE in una soluzione di Cu^{2+} 1.5×10^{-5} M in KNO_3 0.1 M, pH 3 (linea nera), e relativo bianco (linea rossa), velocità di scansione 50 mV/s.

La scansione catodica risulta caratterizzata da un picco allargato, Cu(A), attorno a -0.062 V a cui si accompagna, nella scansione anodica, un picco meglio definito, Cu (A') a $+0.002$ V.

Effettuando una serie di aggiunte standard di rame, si osserva un aumento regolare dell'intensità di tali i picchi. Utilizzando i dati di I_{pa} e I_{pc} ricavati a diverse concentrazioni di Cu^{2+} in soluzione si ottiene una curva di calibrazione lineare (Fig. 3.7). Tale linearità è verificata sia per il picco anodico che per il quello catodico, ma con maggior sensibilità (pendenza) per il picco di riossidazione.

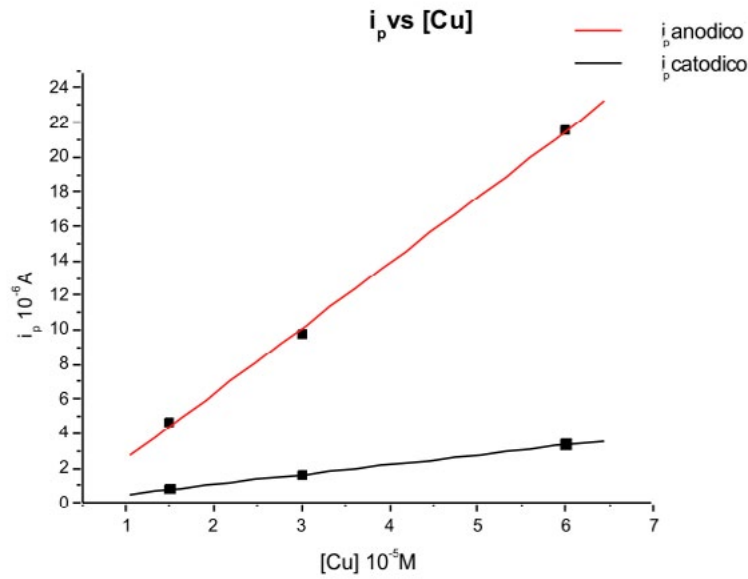
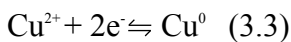


Fig. 3.7 Dipendenza dell'intensità del picco anodico (retta rossa) e catodico (retta nera) dalla concentrazione molare di Cu^{2+} , condizioni sperimentali riportate nel testo.

Queste evidenze sperimentali e il confronto con i dati raccolti in letteratura ^[36, 33] permettono di attribuire il picco Cu(A) alla riduzione del rame Cu^{2+} a rame metallico e il picco Cu(A') alla sua riossidazione, secondo la reazione



All'aumentare della concentrazione di rame e dei tempi di incorporazione, la situazione appare però complicata dalla comparsa di un secondo picco catodico Cu(B) evidenziato in riduzione da un segnale attorno a -0.100 V, non ben risolto dal picco a -0.062 V precedentemente descritto (Fig. 3.8).

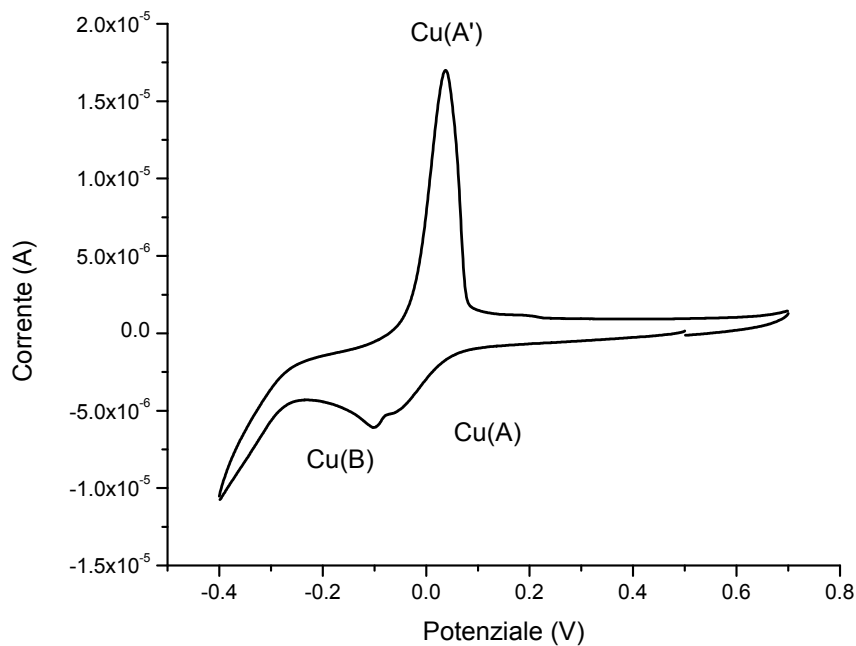


Fig. 3.8 Voltammogramma ciclico registrati su NCE in una soluzione di Cu^{2+} 6.5×10^{-5} M in KNO_3 0.1 M, pH 3, velocità di scansione 50 mV/s.

Lo sdoppiamento del picco catodico potrebbe essere dovuto al coinvolgimento di un processo riduttivo che porta alla formazione di rame monovalente. La letteratura ^[37] suggerisce il Cu^+ può essere rivelato solo in presenza di complessanti, come gli ioni Cl^- , che lo stabilizzano.

Ciò accade ad esempio se la riduzione è condotta in elettrolita contenente Cl^- , secondo la reazione $\text{Cu}^{2+} + e^- + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_2^-$ (3.4)

In queste condizioni la riduzione del Cu^{2+} a rame metallico avviene attraverso due stadi monoelettronici ben distinti, a causa della spiccata capacità dello ione cloruro di stabilizzare la forma Cu^+ mediante la formazione dei complessi CuCl_3^{2-} , CuCl_2^- e, in percentuale molto bassa, CuCl_2 .

Il Nafion è uno scambiatore cationico, dunque esso dovrebbe respingere le specie CuCl_3^{2-} e CuCl_2^- cariche negativamente, tuttavia non si può escludere che la permeazione del rame (I) avvenga comunque in piccola percentuale, attraverso il contributo della specie CuCl_2 neutra (che può penetrare nel film per diffusione). In ogni caso, ci si aspetta che l'elettrodo modificato col Nafion inibisca il segnale della coppia Cu^+/Cu^0 rispetto al GC nudo.

Si fa notare che in questi esperimenti Cl^- non è stato aggiunto all'elettrolita però la sua presenza potrebbe derivare dal rilascio di cloruro dall'elettrodo di riferimento Ag/AgCl in KCl saturo.

Allo scopo dunque di confermare l'attribuzione dei picchi voltammetrici si sono seguite due strategie: il confronto con le misure effettuate con un elettrodo GC non modificato e l'esclusione totale dell'eventuale cloruro dall'ambiente di analisi.

La figura 3.9 mostra il tracciato voltammetrico ottenuto per una soluzione di Cu^{2+} 1.5×10^{-5} M in KNO_3 0.1M pH 3 mediante un elettrodo GC nudo.

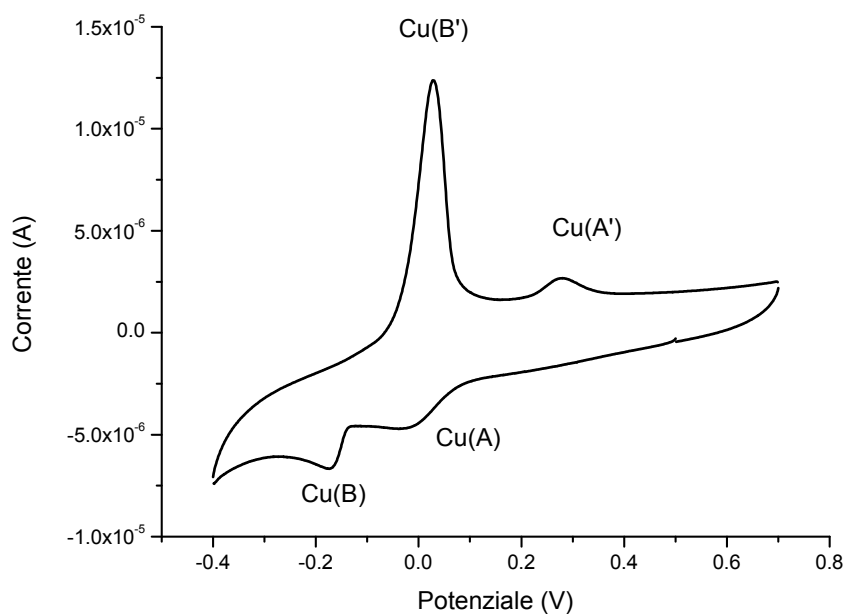


Fig. 3.9 Voltammogramma ciclico registrati su un elettrodo glassy carbon nudo in una soluzione di Cu^{2+} 6.5×10^{-5} M in KNO_3 0.1 M, pH 3, velocità di scansione 50 mV/s.

Rispetto al responso ottenuto col NCE, si nota la presenza i due picchi catodici ben separati il primo a -0.040 V Cu(A), più largo, il secondo, più stretto, a -0.175 V Cu(B). Nella scansione di ritorno, si osserva nuovamente la presenza di un picco anodico alto e stretto a +0.028 V Cu(B') e la comparsa di un secondo segnale basso e allargato e a +0.280 V Cu(A'). Il confronto con i dati presenti in letteratura ci permette di assegnare il sistema A A' alla reazione (3.4) e il sistema B B' allo schema:



Per escludere il rilascio di Cl⁻ dall'elettrodo di riferimento, si sono eseguite delle misure utilizzando un setto poroso (aggiuntivo) che dovrebbe evitare tale percolazione.

La figura 3.10 (linea nera) mostra la CV registrata in tali condizioni.

Dal confronto con il voltammogramma ottenuto con il NCE senza setto poroso (linea rossa), si può osservare come l'assenza di cloruro provochi effettivamente la scomparsa del picco aggiuntivo a -0.100 V.

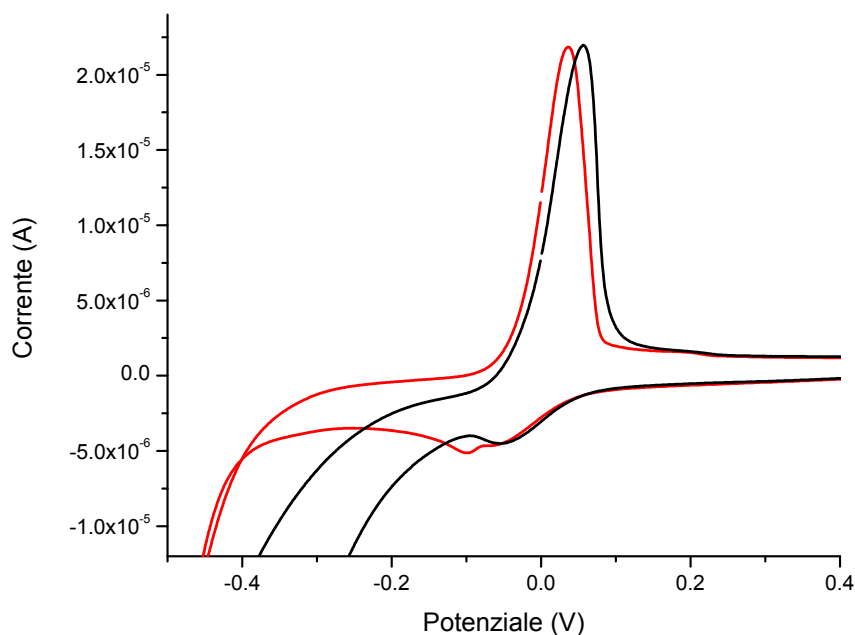


Fig. 3.10 Voltammogramma ciclico registrato su NCE in una soluzione di Cu²⁺ 6.5x10⁻⁵ M in KNO₃ 0.1 M, pH 3, con (linea nera) e senza (linea rossa) l'utilizzo di un secondo setto poroso, velocità di scansione 50 mV/s.

Queste evidenze dimostrano che il picco CuB è legato alla presenza di cloruro in soluzione, riconducibile, appunto, al percolamento dall'elettrodo di riferimento.

Da quanto si riscontra dal confronto dei voltammogrammi e della retta di taratura ottenuti nelle due diverse condizioni sperimentali, l'assenza di cloruro non sembra invece influire sul processo di ossidazione. Come si può ricavare dalla figura 3.11, le due rette appaiono sovrapponibili, attestando il buon livello di riproducibilità dei risultati.

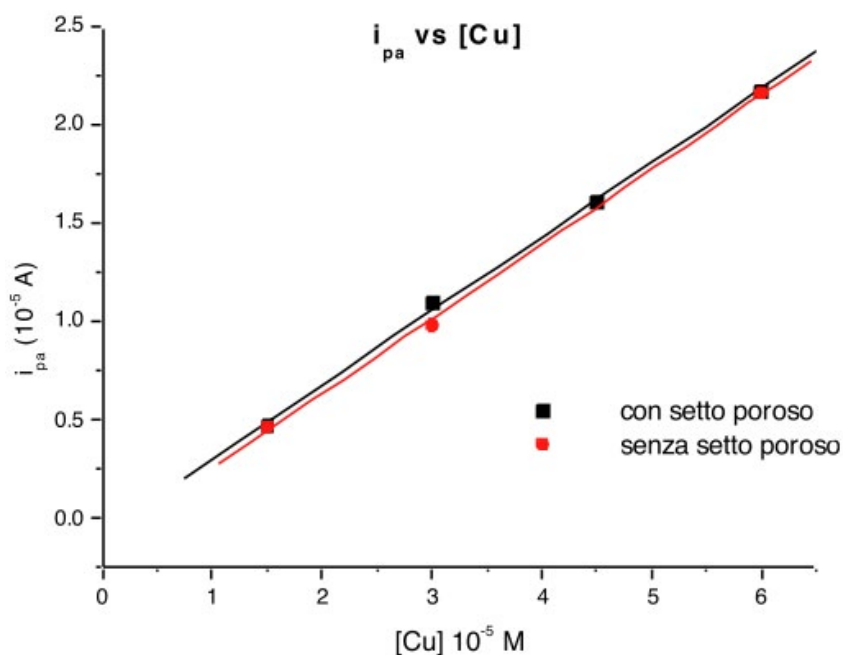


Fig. 3.11 Dipendenza dell'intensità del picco anodico dalla concentrazione molare di Cu^{2+} , con e senza l'utilizzo del secondo setto poroso, altre condizioni sperimentali riportate nel testo.

Dall'analisi di questi risultati si può concludere che la comparsa di segnali relativi a un secondo sistema catodico durante le misure su soluzioni di Cu^{2+} con elettrodi modificati con Nafion è collegato alla riduzione di cloro complessi di rame (I).

Poiché tali complessi sono anionici o neutri hanno scarsa affinità col film di Nafion, per questa ragione il segnale rilevato in CV è comunque di bassa intensità.

L'esame della curva rossa in figura 3.10 mostra che in assenza di cloruro e in presenza di KNO_3 , a potenziali più negativi del picco Cu(A) ha luogo un ulteriore processo catodico cui corrisponde una corrente molto elevata (fuori scala). Una possibile spiegazione del fenomeno potrebbe essere legata alle proprietà catalitiche che il rame e i suoi depositi metallici esercitano rispetto alla riduzione elettrochimica dello ione nitrato ^[38].

La letteratura ^[39] riporta inoltre che la presenza di cloruro in soluzione fa slittare la riduzione del nitrato a potenziali più negativi e che ad alte concentrazioni la curva è mascherata del segnale di riduzione dell'idrogeno., per cui essa è rilevabile solo in assenza di cloruro, proprio come da noi riscontrato.

3.3 Studio del comportamento elettrochimico di miscele di rame e piombo su elettrodi modificati con Nafion

L'analisi di una lega comporta la determinazione di più metalli simultaneamente. Tale operazione non è banale a causa delle variazioni di intensità ed interferenze che si possono manifestare tra i componenti del sistema.

Oltre alla sovrapposizione dei picchi analitici, un problema frequente in voltammetria è l'interazione tra le specie metalliche che si depositano sulla superficie dell'elettrodo durante l'analisi, in particolare se viene effettuata una fase di preconcentrazione mediante elettrodeposizione. La formazione di soluzioni solide o composti intermetallici può causare infatti la modificazione del voltammogramma attraverso ad esempio la comparsa di nuovi picchi (dovuti alla nuova specie elettroattiva) o la soppressione dei segnali dovuti al metallo singolo.

La letteratura^[40] segnala, per il caso di piombo e rame, la tendenza dei due metalli a formare composti intermetallici che producono un picco voltammetrico addizionale.

Questo comportamento viene frequentemente presentato come un ostacolo alla determinazione del piombo per via voltammetrica in quanto ciò può causare alterazioni dei tracciati che, a seconda della condizioni sperimentali, possono consistere nell'aumento^[41], nella diminuzione^[42] o addirittura nella soppressione del segnale del piombo.

Nel caso della voltammetria di scambio ionico, bisogna inoltre tener conto del fatto che quando cationi diversi sono presenti contemporaneamente in soluzione essi entrano in competizione per i siti attivi dello scambiatore e, di conseguenza, i loro segnali possono risultare più bassi rispetto alle attese.

Per questa ragioni si è indagato il comportamento elettrochimico di Cu e Pb su NCE, quando presenti entrambe sotto forma di ioni bivalenti nella soluzione elettrolitica.

Figura 3.12 mostra la variazione del tracciato voltammetrico ottenuto per una soluzione a concentrazione costante di Cu^{2+} 6×10^{-5} M in KNO_3 0.1M pH 3 dopo l'aggiunta in soluzione di quantità crescenti di Pb^{2+} a 2×10^{-5} M, 4×10^{-5} M e 5×10^{-5} M.

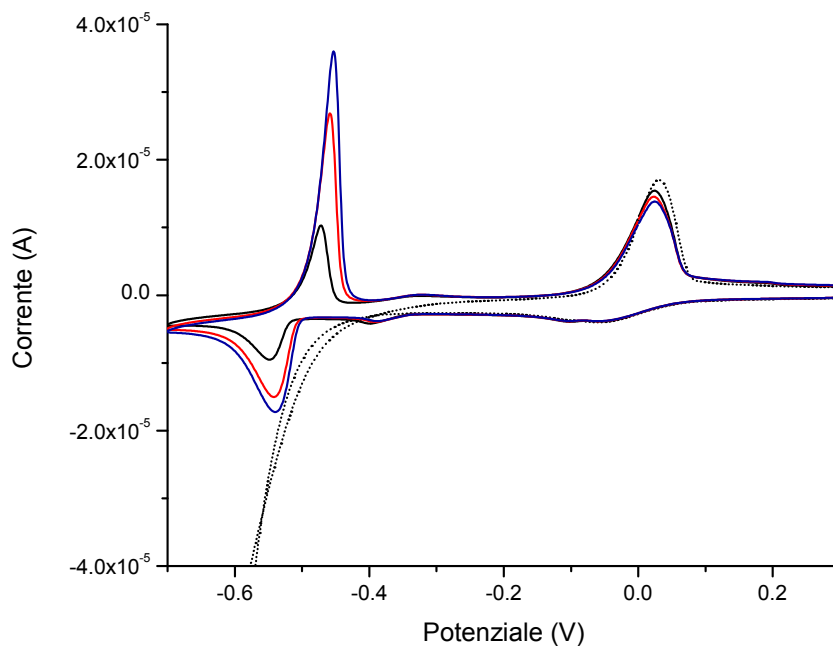


Fig. 3.12 Voltammogramma ciclico registrato su NCE in una soluzione di Cu^{2+} 6×10^{-5} in assenza di Pb^{2+} (linea tratteggiata) e dopo l'aggiunta di Pb^{2+} 2×10^{-5} (linea nera), Pb^{2+} 4×10^{-5} (linea rossa), Pb^{2+} 5×10^{-5} M (linea blu). Elettrolita KNO_3 0.1 M, pH 3, velocità di scansione 50 mV/s.

La curva presenta una serie di picchi ben risolti uno dall'altro: non si verificano dunque sovrapposizioni di segnali. L'aggiunta, provoca la comparsa della coppia di picchi a $E_{pc} = -0.550$ e $E_{pa} = -0.470$ V precedentemente attribuita all'ossidazione del piombo(II), reazione (3.1). Questi segnali si trovano dunque agli stessi potenziali registrati per lo standard di Pb^{2+} da solo e anche l'intensità dei picchi risulta dell'ordine di grandezza atteso.

Il piccolo sistema catodo-anodico presente nella zona tra -0.40 V e -0.35 V, appare leggermente più sdraiato rispetto a quanto rivelato nelle esperimenti sul solo piombo, tuttavia non è possibile individuare delle differenze sostanziali.

Costruendo la curva di calibrazione relativa alle tre aggiunte (Fig. 3.13) si osserva il mantenimento della linearità tra i_{pa} e $[\text{Pb}^{2+}]$.

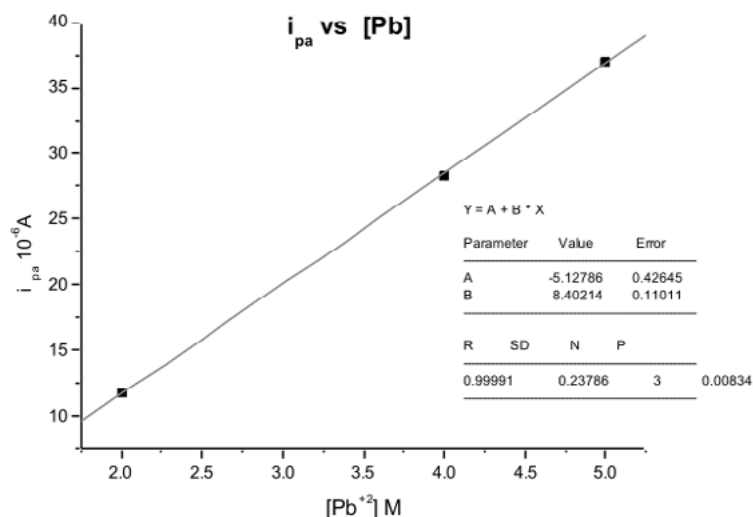


Fig. 3.13 Dipendenza dell'intensità del picco anodico Pb(A') dalla concentrazione molare di Pb²⁺, in presenza di Cu²⁺ 6x10⁻⁵ M, altre condizioni sperimentali di fig. 3.12.

Per quanto riguarda il rame, i potenziali di picco rimangono sostanzialmente stabili, tuttavia si può osservare una diminuzione non trascurabile dell'intensità del picco anodico (Fig 3.14). Tale fenomeno potrebbe essere dovuto sia a processi di competizione tra gli ioni Cu²⁺ e Pb²⁺ per i siti di scambio del Nafion, sia alla formazione di composti intermetallici rame-piombo.

Il confronto tra le rette di calibrazione di rame e piombo (Fig. 3.14) indica una minore sensibilità del metodo nei confronti del Rame. Sulla base dei valori della costanti di scambio del Nafion riportati da Guy e Namaratne^[33], questo risultato può essere ricondotto alla minore affinità del Nafion per il rame rispetto al piombo.

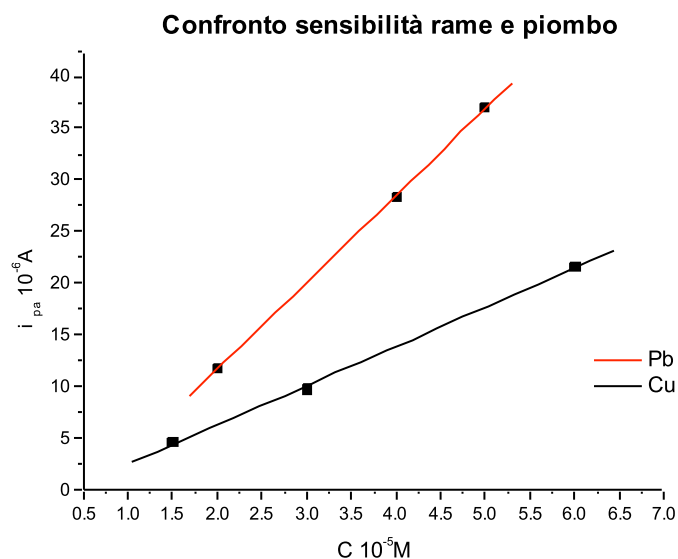


Fig. 3.14 Confronto della dipendenza lineare dell'intensità dei picchi anodici del rame e del piombo dalle rispettive concentrazioni molari, nelle stesse condizioni sperimentali.

Si è poi eseguito una prova simile aggiungendo a una soluzione di Pb^{2+} 1×10^{-5} M aliquote crescenti di rame (Cu^{2+} a 6×10^{-5} M, $7,5 \times 10^{-5}$ M e 9×10^{-5} M), la curva di calibrazione ottenuta in queste condizioni (Fig. 3.15) mostra anche in questo caso il mantenimento della linearità, ovviamente in questo caso, per il Cu^{2+} .

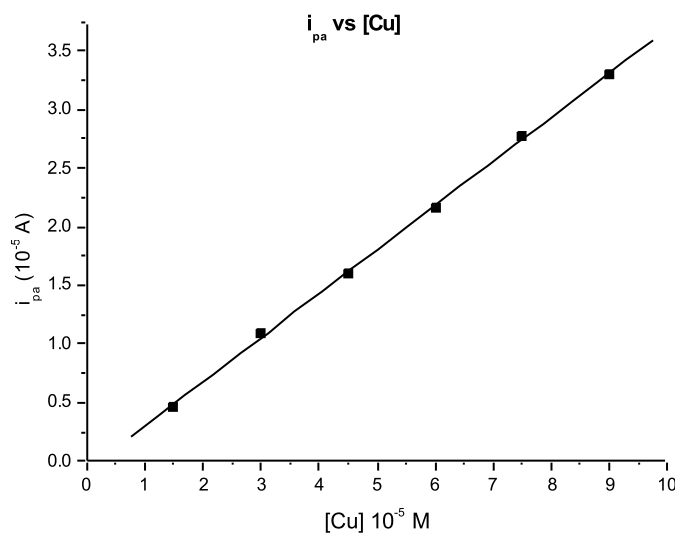


Fig. 3.15 Dipendenza dell'intensità del picco anodico Cu(A') dalla concentrazione molare di Cu^{2+} , in presenza di Pb^{2+} 1×10^{-5} M.

Queste evidenze sperimentali sembrerebbero indicare che in queste condizioni non si verificano interferenze significative tra rame e piombo, almeno per concentrazioni in soluzione dell'ordine di 10^{-5} M.

Si è proceduto con un'ulteriore prova immergendo un elettrodo modificato in una soluzione in cui erano già presenti assieme piombo e rame. In questo modo si vuole verificare se l'incorporazione simultanea delle due specie provoca un aumento dell'interazione tra i due metalli. Il confronto (Fig. 3.16) tra il voltammogramma registrato per una soluzione di Pb^{2+} 4×10^{-5} M e Cu^{2+} 6×10^{-5} M ottenuto con questa procedura (linea nera) e quello acquisito per incorporazione successiva (linea rossa), mostra delle differenze nella zona tra -0.40 e -0.30 V.

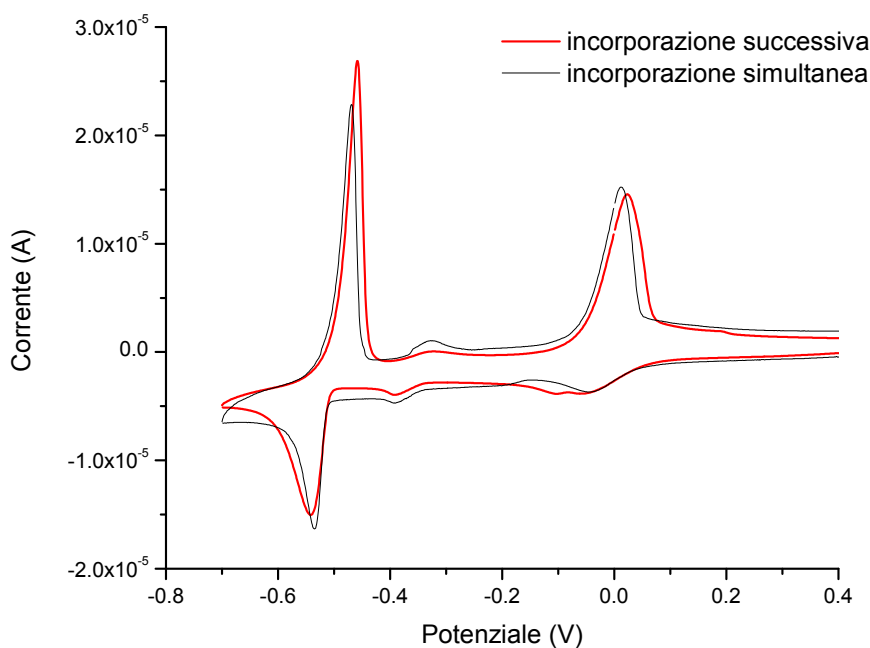


Fig. 3.16 Voltammogramma ciclico registrato su NCE in una soluzione di Cu^{2+} 6×10^{-5} M e Pb^{2+} 4×10^{-5} M, ottenuto per incorporazione successiva (linea rossa) e simultanea (linea nera). Elettrolita KNO_3 0.1 M, pH 3, velocità di scansione 50 mV/s.

Nelle scansioni eseguite con incorporazione simultanea, il prepicco a -0.33V aumenta di intensità e assume un profilo irregolare. Questo comportamento coincide con quanto descritto da Compton e Tibbets per l'analisi di Pb in presenza di Cu con GC non modificati ^[35] e viene ricondotto alla riossidazione di composti intermetallici formati per via elettrochimica durante la scansione catodica dell'analisi voltammetrica. Quanto osservato sperimentalmente sembra indicare la praticabilità della analisi voltammetrica simultanea di piombo e rame su NCE. La formazione di prodotti intermetallici durante l'analisi non viene esclusa, ma non sembra inficiare la fattibilità dell'operazione. Dal confronto con i voltammogrammi registrati prima e dopo l'aggiunta di piombo (figura 3.12) si nota come la curva attribuita alla riduzione catalitica del nitrato risulti inibita. Questo effetto è particolarmente evidente nei voltammogrammi ottenuti in assenza di cloruro. In figura 3.17 si osserva infatti che la curva di riduzione attribuita al nitrato ha inizio al consueto potenziale ma si interrompe attorno a 0.35V, in corrispondenza della prima nucleazione del piombo. Più è alta la concentrazione di piombo in soluzione più l'entità della corrente massima di riduzione del nitrato diminuisce.

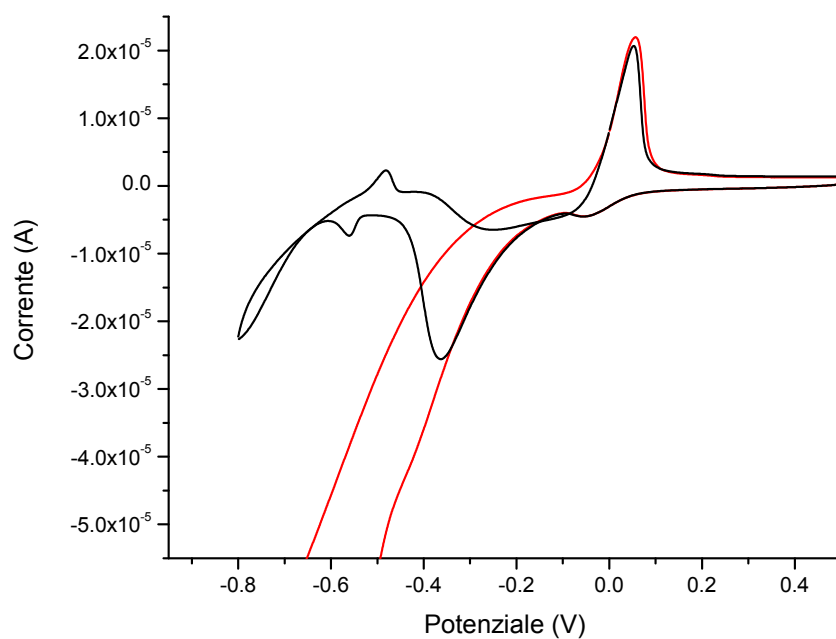


Fig. 3.17 Voltammogramma ciclico registrato su NCE, in una soluzione di Cu^{2+} 6×10^{-5} M (linea rossa) e di Cu^{2+} 6×10^{-5} M e Pb^{2+} $x 10^{-5}$ M (linea nera), in presenza di un secondo setto poroso. Elettrolita KNO_3 0.1 M, pH 3, velocità di scansione 50 mV/s.

Queste osservazioni sembrano rivelare un effetto inibitore del piombo sulla funzione catalitica del rame nella riduzione del nitrato, a nostra conoscenza non descritto in precedenza.

3.4 Studio del comportamento elettrochimico dello stagno su elettrodi modificati con Nafion

L'analisi dello stagno si rivela più problematica.

Per tale studio si effettuano una serie di aggiunte di uno standard di stagno per AAS; sebbene non specificato, è presumibile che lo stagno presente in tale standard sia Sn^{2+} . Le aggiunte sono state effettuate in una soluzione di KNO_3 0.1M, pH 3, coprendo il range di concentrazione da 1×10^{-5} M a 1.2×10^{-4} M.

In figura 3.18 è riportato un voltammogramma registrato su un elettrodo modificato con Nafion dopo 20 minuti di incorporazione in una soluzione di Sn^{2+} 8×10^{-5} M.

La scansione anodica mostra un picco di intensità molto bassa attorno a -0.507 V.

L'aumento della concentrazione di stagno in soluzione comporta una crescita molto limitata del segnale.

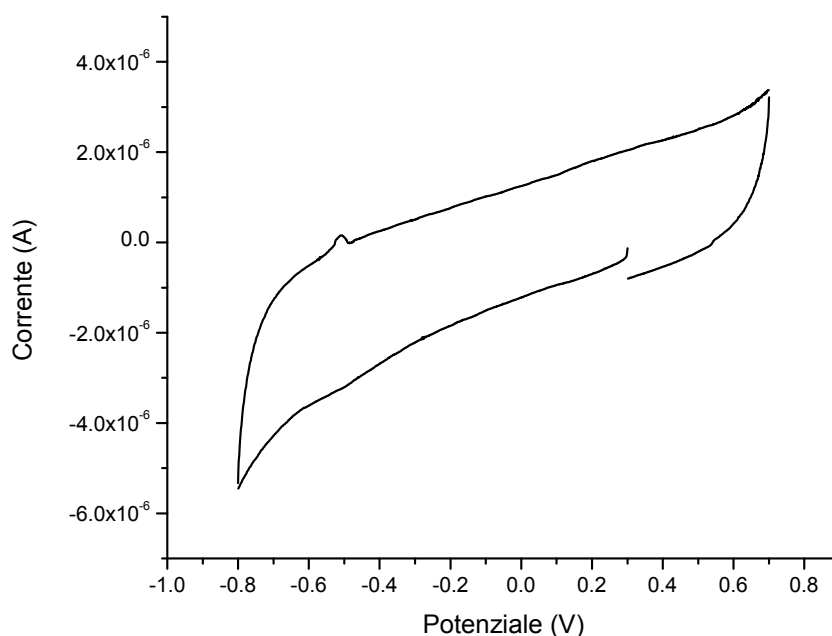


Fig. 3.18 Voltammogramma ciclico registrato su NCE, in una soluzione di Sn^{2+} 8×10^{-5} M in KNO_3 0.1 M, pH 3, dopo 20 minuti di incorporazione, velocità di scansione 50 mV/s.

Eseguendo la scansione con un GC non modificato si ottiene il tracciato riportato in figura 3.19.

Il voltammogramma è caratterizzato da un picco catodico molto stretto a -0.513V preceduto da una sorta di gobba attorno a -0.65V. Si osserva inoltre che se si eseguono due scansioni consecutive, il picco a -0.513 V subisce nella seconda un forte decremento di intensità, mentre attendendo qualche minuto tra una misura e la successiva, l'intensità di picco rimane simile. Sempre su GC nudo si osserva, nella scansione anodica, un picco di riossidazione molto stretto a -0.450 V, probabilmente legato alla riossidazione di stagno metallico depositato nel tratto catodico della scansione.

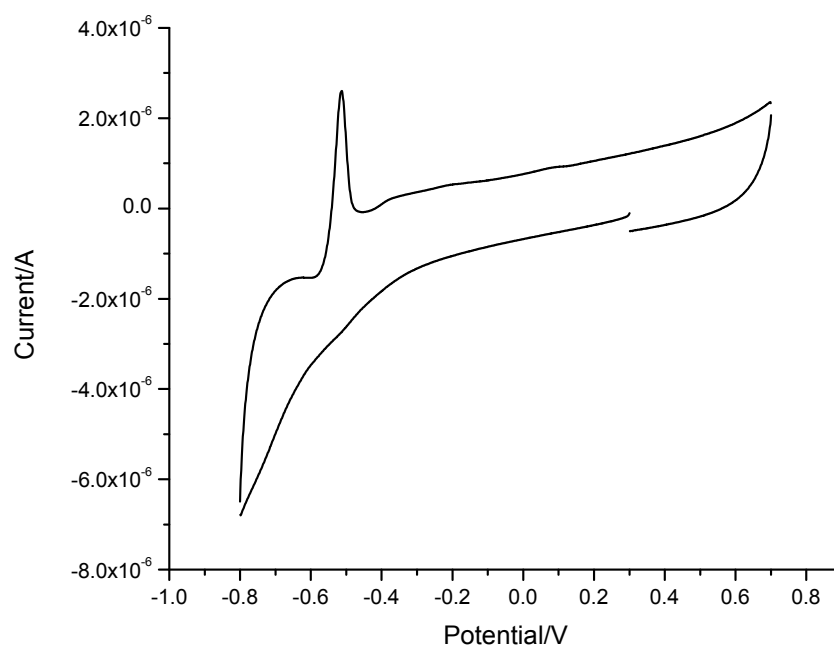


Fig. 3.19 Voltammogramma ciclico registrato su glassy carbon nudo, in una soluzione di Sn^{2+} 8×10^{-5} M in KNO_3 0.1 M, pH 3, velocità di scansione 50 mV/s.

La minor sensibilità del NCE rispetto a GC concorda con il fatto che a pH 3, le specie prevalenti in soluzione sono i complessi ossoanionici, che sono respinti dal Nafion per repulsione elettrostatica con i gruppi solforici dello scambiatore.

3.5 Studio del comportamento elettrochimico dello zinco su elettrodi modificati con Nafion

Il voltammogramma ciclico in figura 3.20 rappresenta il bianco registrato con un elettrodo modificato con Nafion in una soluzione in KNO_3 0.1M a pH 3.

Si osserva che la finestra di potenziale utilizzabile è limitata inferiormente a -0.9 V dalla scarica dovuta alla reazione di evoluzione dell'idrogeno.

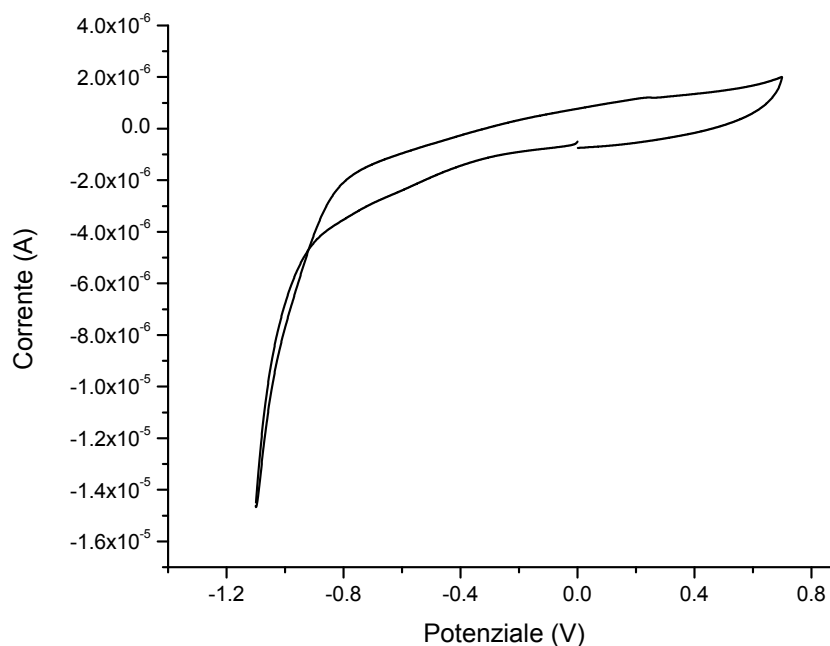


Fig. 3.20 Voltammogramma ciclico registrato su NCE, in una soluzione 0.1 M di KNO_3 , pH 3, velocità di scansione 50 mV/s.

L'aggiunta di Zn^{2+} in soluzione alle concentrazioni di 2.5×10^{-5} , 5×10^{-5} e 7.5×10^{-5} M comporta, a seguito dell'aumento del tempo di incorporazione, l'incremento del segnale di riduzione nel tratto finale del voltammogramma. Non è possibile individuare invece alcun segnale anodico attribuibile all'ossidazione dello zinco, come si osserva nel voltammogramma riportato in figura 3.21 relativo a una soluzione di Zn^{2+} 5×10^{-5} M dopo 5 minuti di incorporazione.

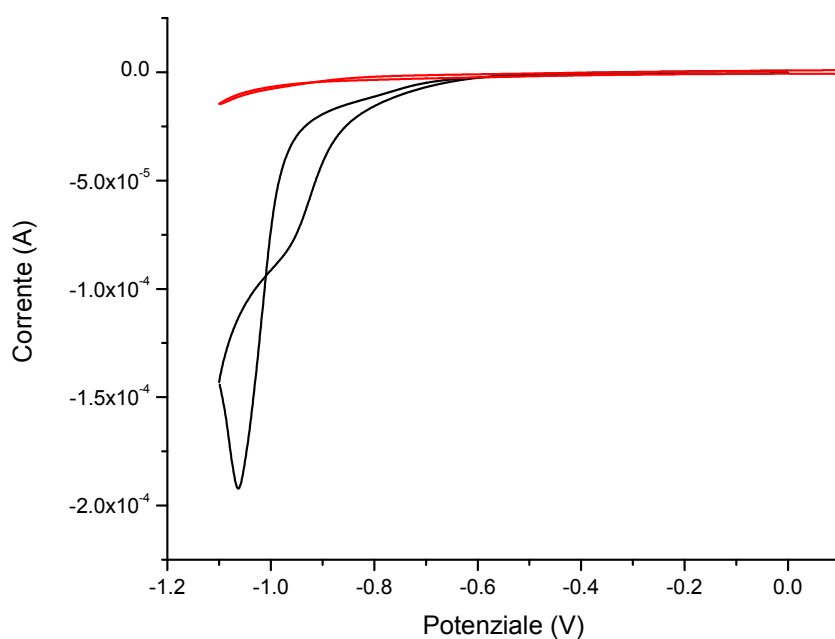


Fig. 3.21 Voltammogramma ciclico registrato su NCE, in una soluzione di Zn^{2+} 5×10^{-5} M in KNO_3 0.1 M, pH 3, (linea nera) e relativo bianco (linea rossa), velocità di scansione 50 mV/s.

La letteratura relativa all'ASV dello zinco su elettrodi di GC nudo^[43] o modificati con Nafion e mercurio^[44] riporta che i picchi relativi all'ossidazione e riduzione di questo metallo compaiono a valori compresi tra -1.0 V e -1.2 V. Si attesta inoltre che i segnali dello zinco si spostano a potenziali via via più negativi al diminuire del pH rendendo difficoltosa la determinazione di questo analita a $pH < 4$. In base a quanto riscontrato, si può concludere dunque che nelle nostre condizioni lo zinco non viene rilevato perchè le reazioni a suo carico si verificano a potenziali più negativi di quelli della riduzione dell'idrogeno.

Allo scopo di ampliare la finestra di potenziale in cui effettuare l'analisi, sono eseguite delle misure aggiungendo all'elettrolita di supporto Pb^{2+} in eccesso rispetto allo zinco.

In figura 3.21 è riportato il voltammogramma ciclico ottenuto con un elettrodo GC modificato con un film di Nafion immerso in una soluzione di Pb^{2+} 1×10^{-4} M in KNO_3 0.1M pH 3 (linea nera) e il relativo bianco (linea rossa).

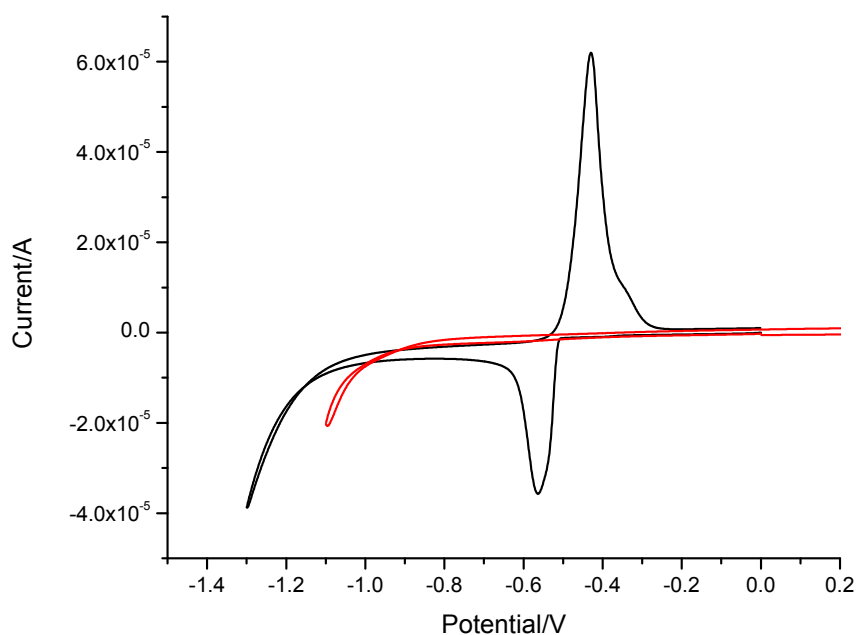


Fig. 3.22 Voltammogramma ciclico registrato su NCE, in una soluzione 0.1M di KNO_3 0.1 M, pH 3, prima (linea rossa) e dopo (linea nera) l'aggiunta di Pb^{2+} 4×10^{-5} M, velocità di scansione 50 mV/s.

Il tracciato presenta la coppia di picchi a $E_{pc} = -0.564$ V e a $E_{pa} = -0.430$ V dovuti alla riduzione e riossidazione del Piombo. Si osserva che la scarica di riduzione dell'idrogeno è ritardata a -1.2 V. Ciò è causato dall'aumento della sovratensione dell'evoluzione di idrogeno dovuta alla presenza di piombo metallico depositatosi all'interfaccia Nafion/elettrodo durante la scansione catodica.

Tale condizione non risulta però sufficiente per la rilevazione dello zinco.

Aggiunte successive di Zn^{2+} in un range di concentrazione da 1×10^{-5} M a 1×10^{-5} M non determinano infatti la comparsa di ulteriori segnali, nemmeno eseguendo uno step di deposizione da 10 a 60 sec, a -1.1V.

Parte seconda. Voltammetria di microparticelle (VMP)

3.6 Caratterizzazione al SEM delle microparticelle

Allo scopo di conoscere le caratteristiche morfologiche e dimensionali delle particelle metalliche che verranno sottoposte ad analisi, è stata eseguita un'osservazione al microscopio elettronico delle stesse. Le particelle sono state campionate a partire dagli standard dei metalli e delle leghe utilizzando due diverse frese, una sferica (diametro 1.5 mm) e una cilindrica (diametro 2 mm), allo scopo di individuare la più adatta.

Piombo

Le particelle di piombo presentano una granulometria relativamente omogenea specialmente per quanto riguarda la polvere campionata con la fresa sferica (Fig.3.23).

Le particelle più grandi non superano i 200 μm per la fresa cilindrica e i 150 μm per la fresa sferica, mentre le particelle più piccole misurano circa 30-40 μm . Mediamente, il maggior numero di particelle ha dimensioni attorno ai 120-140 μm , e forme variabili, più arrotondate nel caso di particelle prelevate con la fresa tonda.

La fresa cilindrica sembrerebbe dunque produrre particelle più irregolari e di dimensioni lievemente maggiori.

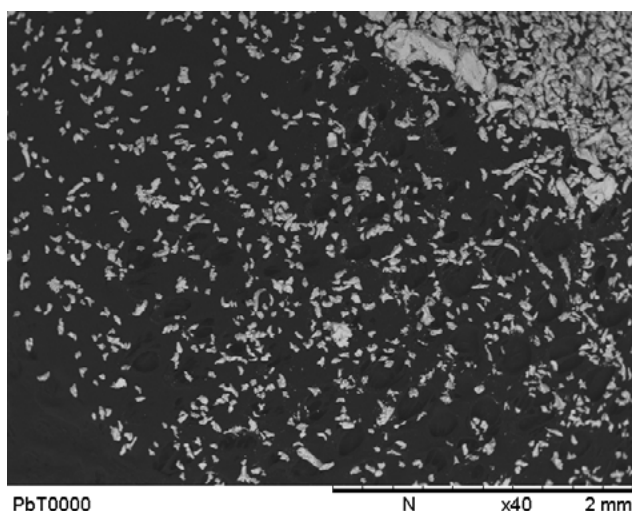


Fig. 3.23 Immagine SEM di microparticelle di piombo campionate con fresa sferica, ingrandimento 40x.

Rame

Il campione presenta una granulometria abbastanza fine e relativamente regolare.

Le particelle più grandi raggiungono i 120 μm (fresa sferica) - 150 μm (fresa cilindrica), quelle più piccole presentano dimensioni inferiori ai 20 μm (fresa sferica) - 30 μm (fresa cilindrica).

Mediamente, il maggior numero di particelle ha dimensioni attorno ai 30 μm .

Le particelle hanno forma rotondeggiante (tipicamente 30x20 μm).

Anche in questo caso la fresa sferica sembra produrre particelle di dimensioni inferiori (Fig. 3.24).

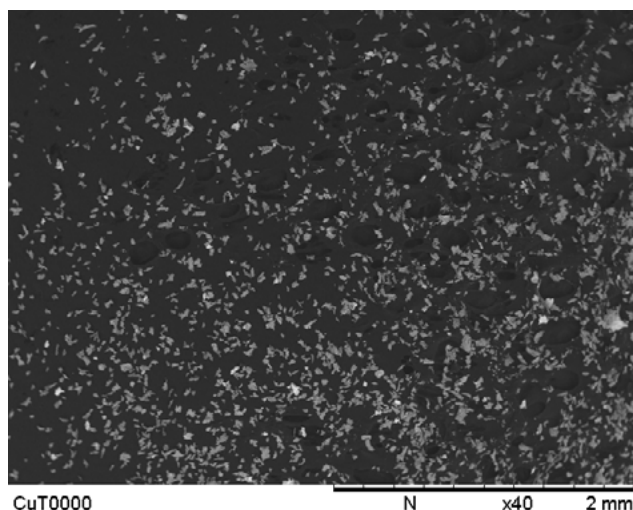


Fig. 3.24 Immagine SEM di microparticelle di rame campionate con fresa sferica, ingrandimento 40x.

Nelle immagini al microscopio elettronico alcune particelle appaiono di un grigio più chiaro rispetto alle altre (Fig. 3.25). Ciò suggerisce che la superficie di dette particelle abbia una composizione diversa ed interagisca col fascio di elettroni del SEM in maniera differenziata. L'osservazione a più alti ingrandimenti rivela che le parti più chiare sono rugose mentre quelle più scure appaiono lisce (Fig. 3.26). Questo esame potrebbe dunque indicare la presenza di uno strato di ossido sulla superficie delle particelle.

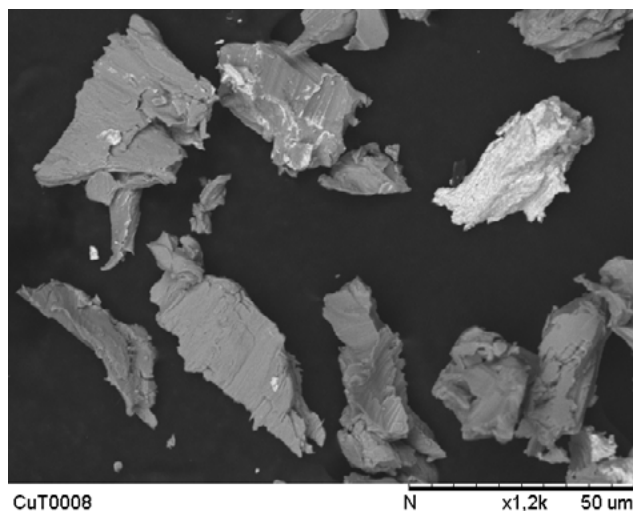


Fig. 3.25 Immagine SEM di microparticelle di rame, ingrandimento 1200x.

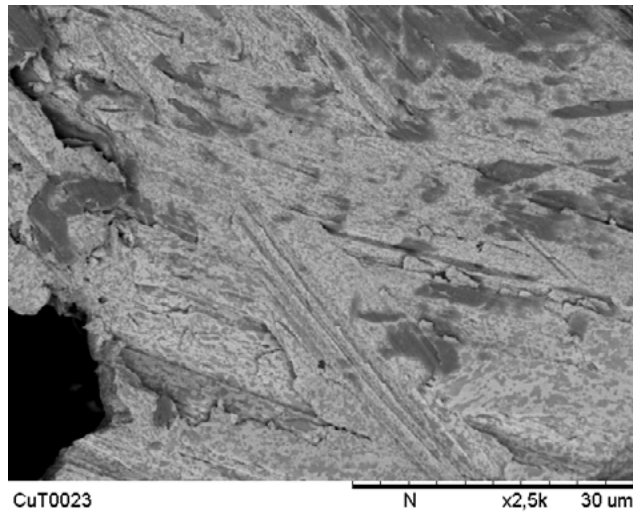


Fig. 3.26 Immagine SEM di microparticelle di rame, ingrandimento 2500x.

Stagno

Anche ad occhio nudo si riscontra una forte disomogeneità della granulometria del campione.

I frammenti più grandi arrivano a 1 mm, mentre le particelle più piccole hanno dimensioni attorno ai 50 μm . La frazione più consistente è attorno ai 100 μm .

Le particelle hanno forma irregolare, approssimativamente rettangolare.

Non si possono individuare grosse differenze tra le polveri prelevate con i due tipi di fresa, se non una maggiore irregolarità morfologica per le particelle ottenute con la fresa sferica (Fig. 3.27).

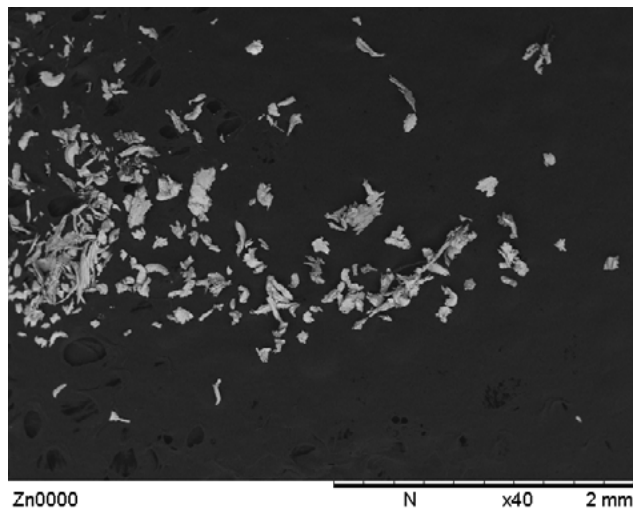


Fig. 3.27 Immagine SEM di microparticelle di stagno campionate con fresa sferica, ingrandimento 40x.

Zinco

Il campione di Zinco presenta una granulometria molto disomogenea (Fig. 3.28).

Le particelle più grandi arrivano ai 400 μm , le più piccole a 60 μm .

Dal punto di vista morfologico si registra una grande eterogeneità: si osservano sia particelle rotondeggianti che frammenti sottili e allungati.

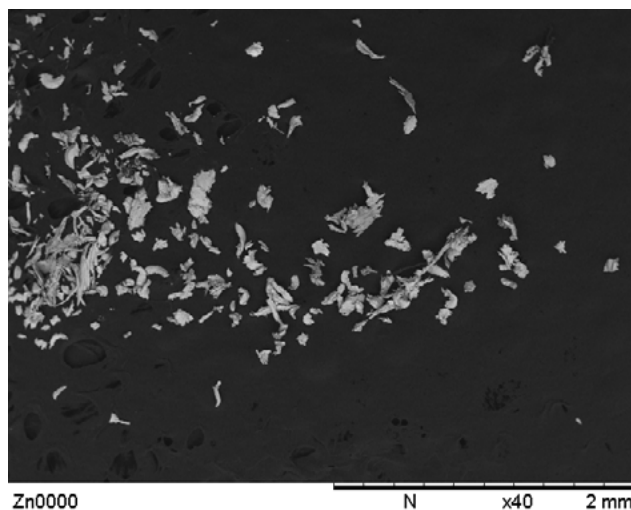


Fig. 3.28 Immagine SEM di microparticelle di zinco campionate con fresa sferica, ingrandimento 40x.

Bronzo quaternario (Sn 7%, Pb 9%, Zn 6%, Cu matrice)

Il campione di lega presenta una granulometria molto sottile e relativamente omogenea.

Diversamente da quanto osservato in precedenza, la campionatura del bronzo con fresa sferica dà origine a una polvere sottilissima di dimensioni inferiori ai 5 μm . Le particelle più grandi raggiungono invece i 170 μm mentre la dimensione media è comunque attorno agli 80 μm .

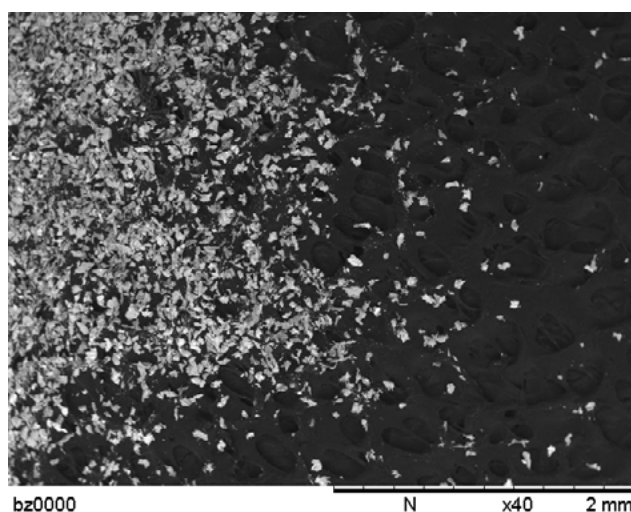


Fig. 3.29 Immagine SEM di microparticelle di bronzo quaternario campionate con fresa sferica, ingrandimento 40x.

Le particelle hanno un aspetto eterogeneo: presentano in una “matrice” grigia frazioni più chiare e nuclei più scuri. Tale morfologia sembra identificare la presenza contemporanea di diverse fasi metallografiche del bronzo.

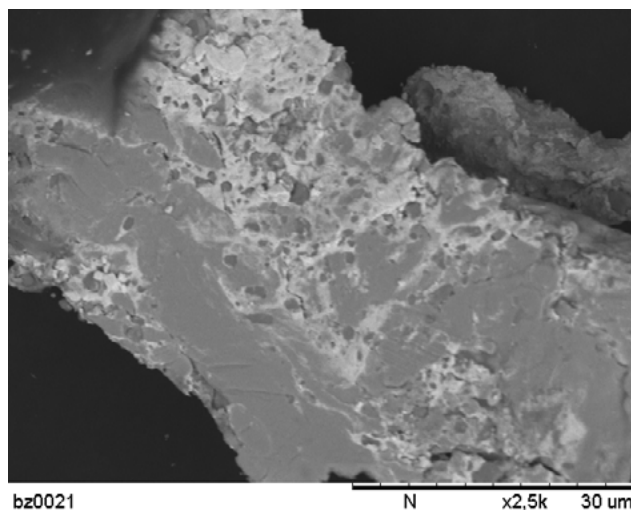


Fig. 3.30 Immagine SEM di microparticelle di bronzo quaternario campionate con fresa sferica, ingrandimento 2500x.

Dalle osservazioni eseguite emergono alcuni dati importanti. In primo luogo, si ravvisa una disomogeneità dimensionale non trascurabile all'interno dei singoli campioni e una grandezza mediamente elevata delle particelle. Queste condizioni non sono ottimali né per la preparazione dell'elettrodo né per l'analisi voltammetrica vera e propria. Particelle grandi sono infatti più difficilmente immobilizzabili sull'elettrodo e forniscono segnali più allargati. La disomogeneità dimensionale invece rende meno riproducibile la modificazione dell'elettrodo e aggiunge un'altra variabile all'interpretazione del voltammogramma. In secondo luogo, si osservano considerevoli differenze morfologiche e dimensionali tra i diversi campioni in relazione alle caratteristiche di durezza, fragilità e duttilità del materiale di partenza. Lo stagno tende a frammentarsi e produrre particelle allungate di grandi dimensioni (fino a 1mm), lo zinco dà origine a trucioli filiformi di granulometria irregolare, il piombo fornisce un particellato più sottile e uniforme, mentre rame e bronzo originano una polvere fine. Queste differenze fisiche potrebbero essere causa di una diversa risposta dei vari metalli nella VMP. Infine si osserva che, nonostante la fresa sferica produca generalmente particelle di dimensioni leggermente inferiori e morfologicamente meno irregolari, tuttavia non si possono individuare differenze macroscopiche tra le polveri prelevate con i due differenti tipi di fresa. 3.7

3.7 Preparazione degli elettrodi

La preparazione dell'elettrodo è lo step fondamentale per garantire il buon esito dell'analisi.

Nel corso del lavoro, si è cercato di elaborare una modalità di modificazione dell'elettrodo che combinasse facilità di preparazione, durevolezza dell'elettrodo e l'ottenimento di buoni tracciati (picchi separati, rumore basso, segnali sufficientemente intensi).

A tale scopo sono state sperimentate tre diverse procedure per la modificazione dell'elettrodo.

La **prima** prevede l'applicazione, per mezzo di una microsiringa, di una quantità nota di una soluzione di Nafion al 2,5% in metanolo (solitamente 5 μL) sulla superficie di un elettrodo di GC (diametro 0.5 mm); sul film ancora umido viene quindi sparsa una piccola quantità del campione polverizzato che, in seguito all'asciugatura del Nafion, viene inglobato completamente o in parte nello strato polimerico rimanendo bloccato sulla superficie dell'elettrodo.

Gli elettrodi così preparati sono poco robusti e facilmente soggetti al distacco di particelle dal film.

Il **secondo** procedimento prevede la preparazione di una sospensione del campione in una soluzione di Nafion al 2,5% in metanolo e l'applicazione di una quantità nota (3 μL) di tale sospensione sul GC, per mezzo di una micropipetta.

Gli elettrodi così realizzati sono sufficientemente resistenti ma è comunque possibile la rottura del film polimerico.

La **terza** modalità prevede di procedere come nella seconda, ma di coprire con un secondo film di Nafion (solitamente 2 μL) il primo strato ormai asciutto.

Quest'ultima procedura appare come la più resistente alle rotture e dovrebbe limitare il contatto diretto delle particelle con la soluzione, tuttavia, l'effettiva copertura delle particelle è condizionata dalle dimensioni delle stesse, dato il ridotto spessore dello strato di Nafion ottenibile con 2 μL di soluzione. Peraltro, non è conveniente aumentare la quantità di polimero utilizzata per non peggiorare la definizione dei voltammogrammi.

In tutte e tre le procedure, il film di Nafion deve essere fatto asciugare a temperatura ambiente per 10-15 minuti, quindi viene sottoposto ad un flusso di aria calda per circa 1 minuto allo scopo di conferire maggiore stabilità al film. Prima di utilizzare l'elettrodo per l'analisi, è necessario infine lasciar idratare il film di Nafion ponendo l'elettrodo per 15-30 minuti in una soluzione di KNO_3 0.1 M, in modo che avvenga il processo di scambio tra H^+ e K^+ . Il problema più importante incontrato in questa fase è legato all'irriproducibilità della modificazione dell'elettrodo. Nel caso degli elettrodi della prima tipologia, la quantità di materiale da applicare sull'elettrodo è talmente esigua da non

poter essere pesata e trasferita totalmente sul film, con un grado di errore accettabile. Negli altri due casi invece la difficoltà risiede nell'impossibilità di ottenere una vera sospensione del campione metallico in Nafion. A causa della dimensione e del peso delle particelle, in breve tempo la polvere sedimenta creando un deposito di particelle sul fondo del contenitore. Dunque pur prelevando con la micropipetta un'aliquota ben definita della miscela ($3\mu\text{L}$), si raccoglie in realtà una quantità di particelle metalliche variabile da ripetizione a ripetizione.

In questa trattazione si è scelto di presentare i risultati ottenuti con gli elettrodi modificati col terzo procedimento perché tali elettrodi risultano più durevoli durante le analisi e sembrano garantire una maggiore riproducibilità tra campioni diversi.

3.8 Voltammetria di microparticelle di piombo

Analisi in tampone acetico pH 4.5

In figura 3.31 è riportato il voltammogramma registrato in square wave voltammetry (SWV: scansione anodica, amplitudine 0.025V, frequenza 5 Hz, incremento 0.002V) e in differential pulse voltammetry (DPV: scansione anodica, amplitudine 0.025V, incremento 0.002V) per un elettrodo NCE inglobante particelle di piombo (che per semplicità indicheremo d'ora in avanti come NCEPb) e immerso in una soluzione 0.1M di tampone acetico a pH 4.5.

Il voltammogramma ottenuto in SWV (linea nera) mostra un picco simmetrico a -0.50 V, molto intenso e relativamente largo ($w_{1/2} = 0.12$ V). A potenziali positivi si nota la presenza di una sorta di spalla. In DPV (tracciato rosso), il picco ha $E_p = -0.50$ V, ma risulta meno simmetrico e più allargato ($w_{1/2} = 0.16$ V) specialmente sul lato destro.

In entrambi i casi si nota un certo disturbo nel tracciato a potenziali superiori a -0.45V.

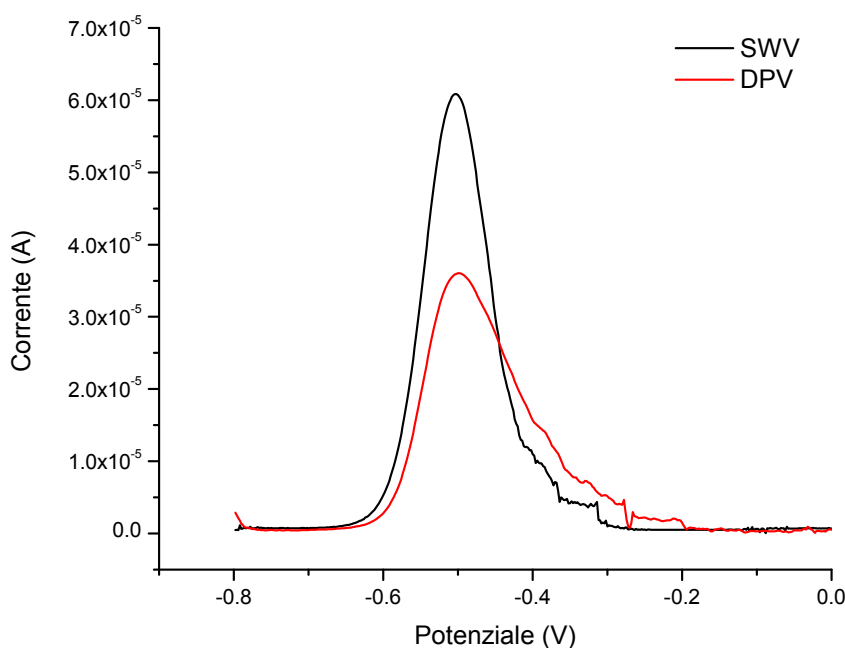


Fig. 3.31 Voltammogrammi registrati su un NCE inglobante particelle di piombo (NCEPb); in SWV (linea nera): scansione anodica, ampiezza 0.025 V, frequenza 5 Hz, incremento 0.002V; e in DPV (rossa): scansione anodica, ampiezza 0.025 V, incremento 0.002 V); elettrolita: tampone acetato 0.1 M, pH 4.5.

Aumentando l'ampiezza degli impulsi e la frequenza delle SWV, si osserva una crescita dell'intensità del segnale, ma anche un aumento della larghezza del picco. Questo andamento è espresso attraverso il calcolo del parametro $I_p/w_{1/2}$ (vd Fig.3.32 e relativa tabella).

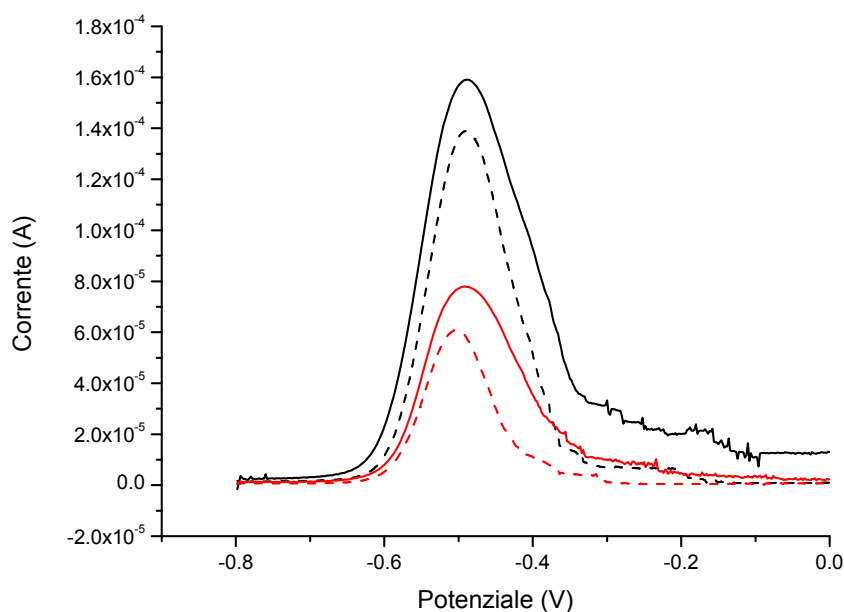


Fig. 3.32 SWV registrate su un NCEPb; ampiezza 0.025 V, frequenza 5 Hz (tratteggio rosso) e 15 Hz (linea rossa); ampiezza 0.05 V, frequenza 5 Hz (tratteggio nero) e 15 Hz (linea nera); elettrolita: tampone acetato 0.1 M, pH 4.5.

	$I_p/w_{1/2}$ (A/V)	
	Frequenza 5 Hz	Frequenza 15 Hz
Ampiezza 0.025 V	5.02×10^{-4}	4.88×10^{-4}
Ampiezza 0.050 V	1.92×10^{-3}	4.57×10^{-4}

Il campione fornisce risposte voltammetriche ben confrontabili con i risultati registrati in tempi diversi su altri elettrodi modificati con campioni simili di particelle di piombo. Si rileva inoltre che iniziando la scansione a potenziali più negativi (-1.2 V), il tracciato non subisce variazioni significative.

Analisi in KNO_3

Figura 3.33 illustra i voltammogrammi ottenuti per lo stesso elettrodo trasferito in una soluzione 0.1M di KNO_3 nelle condizioni precedentemente illustrate (SWV: amplitudine 0.025V, frequency 5 Hz, increment 0.002V; DPV: scansione anodica, amplitudine 0.025V, increment 0.002V).

I due tracciati sono molto simili.

In SWV, si osserva un unico picco stretto e simmetrico, con $E_p = -0.46$ V. In DPV, il picco ha lo stesso potenziale ma è meno intenso.

In entrambi i casi si osserva un segnale di fondo un po' disturbato.

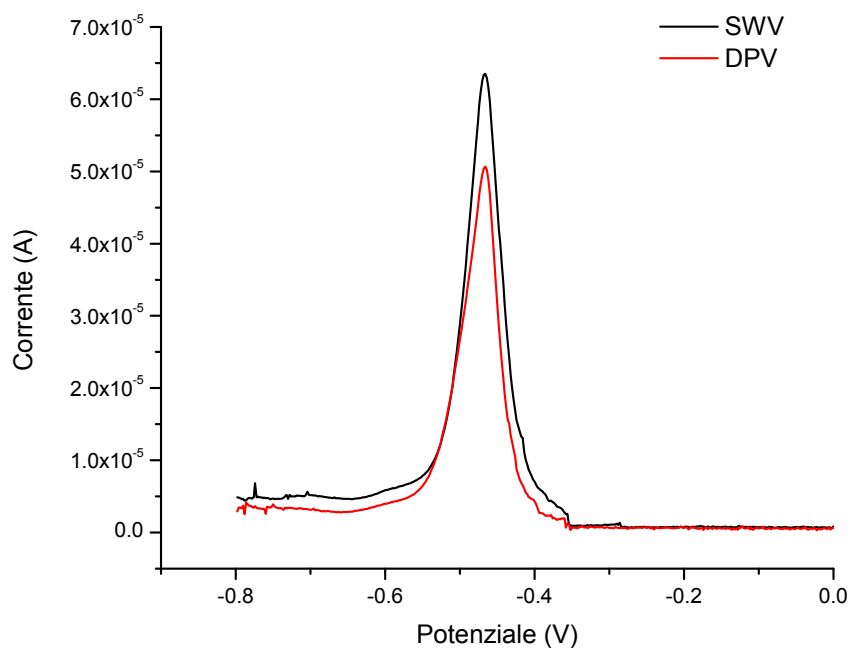


Fig. 3.33 Voltammogrammi registrati su un NCEPb; in SWV (linea nera): scansione anodica, ampiezza 0.025 V, frequenza 5 Hz, incremento 0.002V; e in DPV (linea rossa): scansione anodica, ampiezza 0.025 V, incremento 0.002; elettrolita: KNO₃ 0.1 M.

Come si osserva in figura, aumentando ampiezza e frequenza delle SWV si osserva un aumento dell'intensità del segnale ma il mantenimento della definizione del picco.

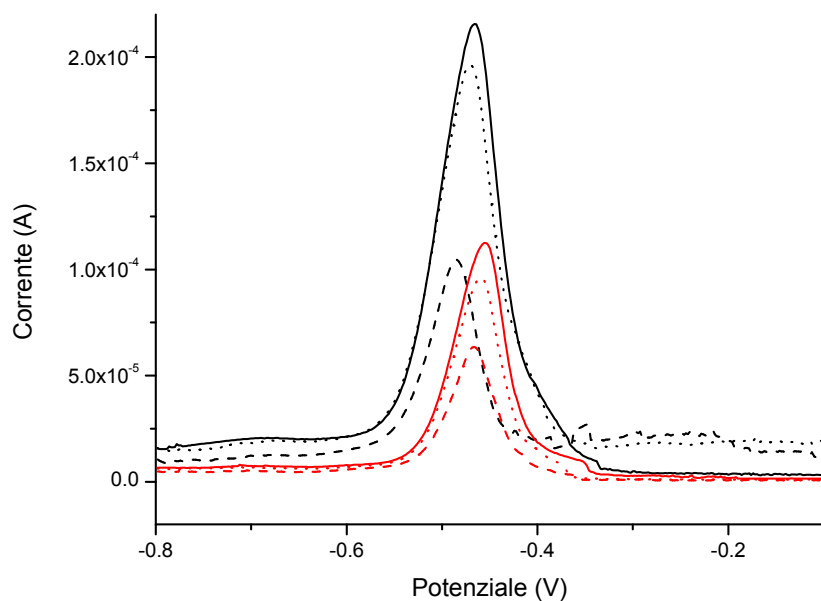


Fig. 3.34 SWV registrate su un NCEPb; ampiezza 0.025 V, frequenza 5 Hz (tratteggiato rosso), 15 Hz (linea puntinata rossa), 30 Hz (linea rossa); ampiezza 0.050 V, frequenza 5 Hz (tratteggiato nero), 15 Hz (linea puntinata nera), 30 Hz (linea nera); elettrolita: KNO₃ 0.1 M.

	$I_p/w_{1/2}$ (A/V)		
	Frequenza 5 Hz	Frequenza 15 Hz	Frequenza 30 Hz
Ampiezza 0.025 V	1.22×10^{-3}	1.85×10^{-3}	2.7×10^{-3}
Ampiezza 0.050 V	5.12×10^{-4}	3.58×10^{-3}	2.88×10^{-3}

In questo elettrolita, la riproducibilità della misura risulta meno soddisfacente.

Alcuni campioni forniscono tracciati in cui compaiono, oltre al picco principale, alcuni segnali secondari. E' il caso del voltammogramma riportato in figura 3.35, registrato in condizioni analoghe a quelle precedentemente illustrate per un altro campione di piombo.

La curva voltammetrica presenta un primo picco, basso e allargato, attorno -0.62 V. Questo segnale viene registrato solo in questo elettrolita e scompare eseguendo la misura in tampone acetato o in NH_4Cl . L'intensità di questo picco sembra aumentare se la scansione viene iniziata a potenziali molto negativi (-1.2V). Il tracciato è caratterizzato inoltre dalla presenza più marcata della spalla sul lato destro del picco principale.

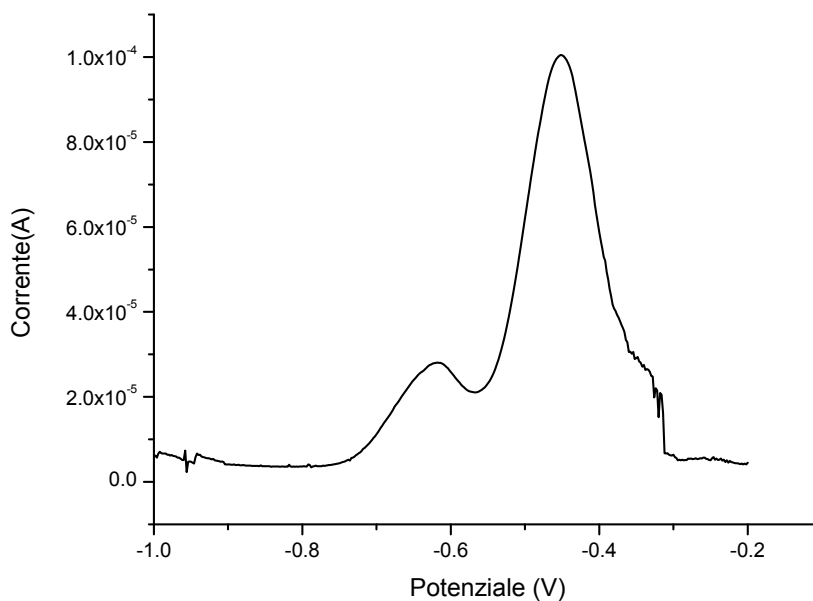


Fig. 3.35 SWV registrato su un NCEPb; ampiezza 0.025 V, frequenza 5 Hz, incremento 0.002V; elettrolita: KNO_3 0.1 M.

Analisi in NH_4Cl

In figura 3.36 è descritta l'evoluzione dei tracciati voltammetrici registrati in SWV (scansione anodica, ampiezza 0.025V, frequency 15 Hz, increment 0.002V) per un elettrodo NCEPb immerso in una soluzione 0.1M di NH_4Cl .

La prima scansione è caratterizzata da un picco sdoppiato con un primo apice a -0.485 V e un secondo, più intenso a -0.425 V. Ripetendo la scansione il secondo segnale prende la configurazione di spalla e infine scompare. Successivamente il segnale attorno a -0.470 V risulta stabile.

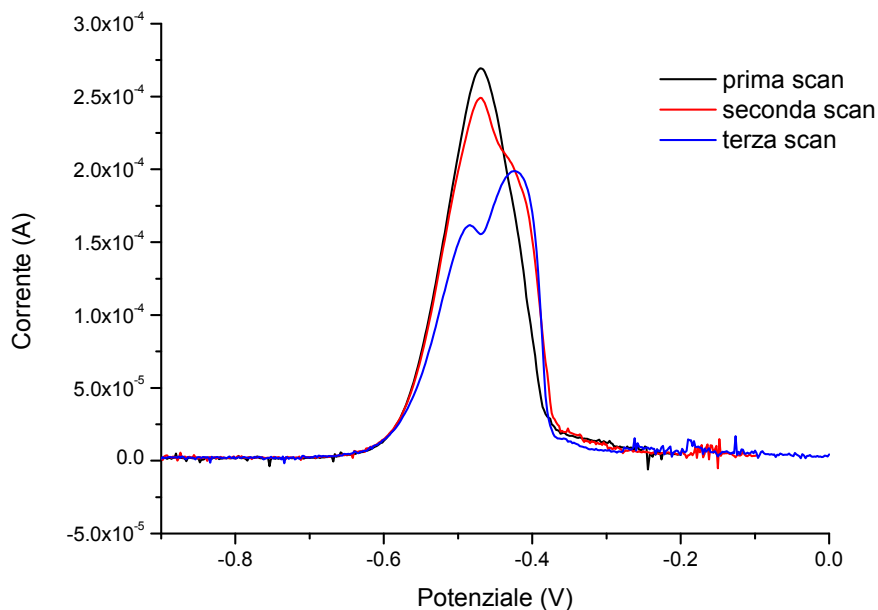


Fig. 3.36 SWV registrate su un NCEPb; ampiezza 0.025 V, frequenza 15 Hz, incremento 0.002V; elettrolita: NH_4Cl 0.1 M.

L'overlay del voltammogrammi registrati a 5, 15, e 30 Hz riportati in figura mostra tuttavia che a bassa frequenza (5Hz) è possibile individuare ancora la presenza di una spalla sul lato destro del picco. Con l'aumento della frequenza invece il segnale non è più distinguibile.

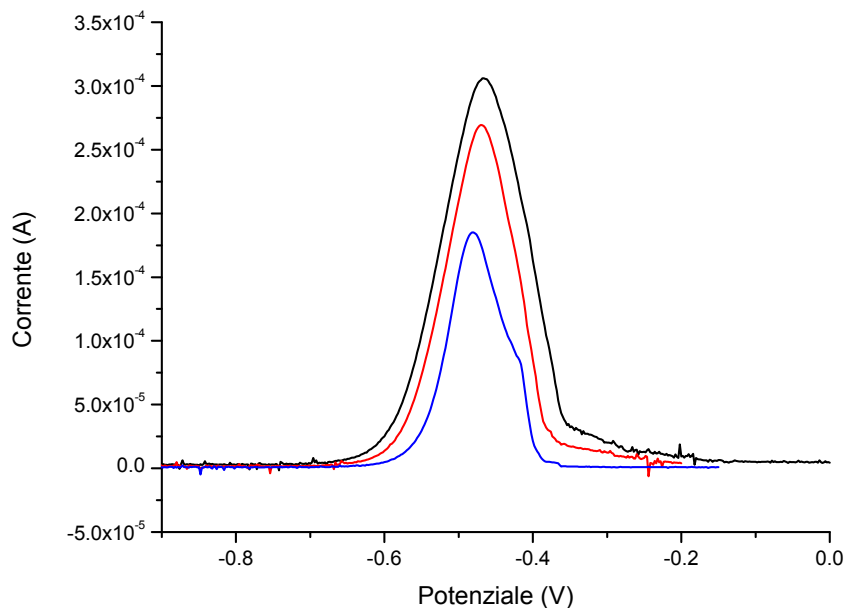


Fig. 3.37 SWV registrate su un NCE inglobante particelle di Pb; incremento 0.002V, ampiezza 0.025 V, frequenza 5 Hz (linea blu), 15 Hz (linea rossa), 30 Hz (linea nera); elettrolita: NH_4Cl 0.1 M.

	$I_p/w_{1/2}$ (A/V)		
	Frequenza 5 Hz	Frequenza 15 Hz	Frequenza 30 Hz
Ampiezza 0.025 V	2.04×10^{-3}	2.22×10^{-3}	2.16×10^{-3}

Sommario su VMP di Pb

Dalle prove eseguite, la SWV risulta essere la tecnica più adeguata per la caratterizzazione del sistema in quanto fornisce picchi più stretti e definiti, per questa ragione da questo momento si illustreranno solo le analisi ottenute in DPV.

Dal confronto dei voltammogrammi si rileva che i potenziali di picco registrati nei tre diversi elettroliti sono molto simili. L'ossidazione avviene a potenziali meno anodici in tampone acetato (-0.50 V) il potenziale più alto in KNO_3 (-0.46 V), mentre in NH_4Cl si registra un valore intermedio (-0.48 V).

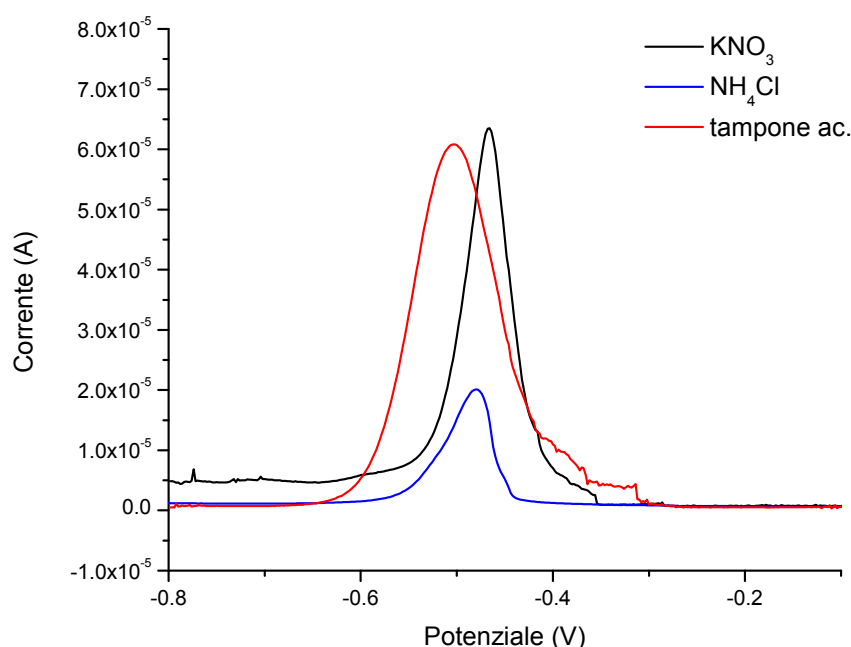
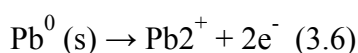


Fig. 3.38 Confronto dei voltammogrammi registrati in tampone acetato 0.1 M (linea rossa), KNO_3 0.1 M (linea nera), NH_4Cl 0.1 M (linea blu). SWV, freq. 5 Hz, ampl. 0.025 V, incr. 0.002 V.

Il range di potenziali interessati è dunque molto vicino a quello riscontrato nelle precedenti analisi effettuate con NCE su piombo(II) in soluzione (CV, $E_{1/2} = -0.511$ V) e con quello individuato da molti studi di abrasive stripping voltammetry su microparticelle di piombo^[45, 46].

Sulla base di queste evidenze sperimentali e dal confronto positivo con i dati presenti in letteratura, concludiamo che i segnali fin qui descritti sono da attribuire all'ossidazione delle particelle di piombo metallico a ioni Pb^{2+} secondo lo schema:



La forma talvolta allargata di picchi, la presenza di spalle o segnali secondari, riscontrata spesso durante le analisi potrebbe indicare presenza di ulteriori meccanismi.

In tampone acetato ad esempio si potrebbe ipotizzare la formazione di complessi tra il piombo(II) e lo ione acetato. Nelle nostre condizioni di concentrazione e pH infatti comportano la presenza in soluzione di un eccesso di CH_3COO^- . Questi ioni sono in grado di formare con il Pb(II) dei complessi molto stabili, del tipo $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})]^-$, la formazione di tali complessi potrebbero dunque facilitare il passaggio del piombo in soluzione e spiegare il potenziale più negativo registrato per l'ossidazione del piombo in questo elettrolita.

In KNO_3 , la comparsa di un pre-picco attorno a -0.62 V potrebbe indicare che, in questo elettrolita, il processo di ossidazione del piombo metallico proceda in parte attraverso la formazione di un ossido di Pb(II), in parte attraverso la dissoluzione in ioni Pb^{2+} . Tale processo competitivo avrebbe luogo in KNO_3 e non negli altri elettroliti, a causa del valore più alto di pH.

Anche l'iniziale sdoppiamento del picco osservato in NH_4Cl potrebbe essere dovuto alla compresenza di due meccanismi di ossidazione. Il primo, relativo al picco di ossidazione con E meno negativo, corrisponderebbe alla reazione (3.6); il secondo, registrato a potenziale più negativo, coinvolgerebbe gli ioni cloruro, ad esempio attraverso il meccanismo:



suggerito da Lovric e altri ^[47] per l'ossidazione di micro-particelle di piombo immobilizzate su un elettrodo PIGE.

Le misure condotte sono caratterizzate da una buona ripetibilità, tuttavia si è osservato che in alcuni casi la ripetizione delle scansioni provoca una crescita dell'intensità del segnale, in altri un decremento. Questi fenomeni possono essere imputati al diverso decorso del processo di ossidazione del campione. L'aumento dell'intensità può essere dovuto ad una attivazione del Nafion oppure ad un accumulo dell'analita nei siti attivi del polimero. La diminuzione dell'intensità invece al passaggio in soluzione degli ioni o alla formazione di composti non elettrochimicamente attivi.

I campioni presi in esame forniscono risposte voltammetriche ben riproducibili per quanto riguarda i potenziali di picco mentre risulta difficile ottenere lo stesso per le intensità di picco. Ciò dipende dal fatto che l'intensità di picco dipende dalla quantità di campione immobilizzato dallo strato polimerico, la quale risulta variabile da elettrodo a elettrodo.

3.9 Voltammetria di microparticelle di rame

Analisi in tampone acetato pH 4.5

In figura 3.39 è illustrato il tracciato voltammetrico ottenuto registrato in SWV (scansione anodica, amplitudine 0.025V, frequency 5 Hz, increment 0.002V, E iniziale -0.8V) per un NCE inglobante particelle di rame immerso in una soluzione 0.1M di tampone acetato a pH 4.5.

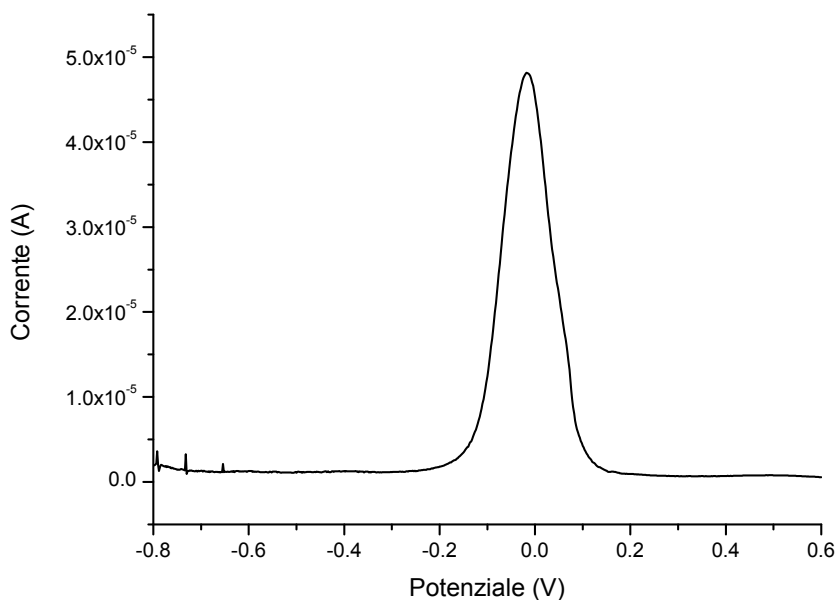


Fig. 3.39 SWV registrata su un NCE inglobante particelle di rame; incr.0.002V, ampl. 0.025 V, freq. 5 Hz, elettrolita: tampone acetato 0.1 M pH 4.5.

Il voltammogramma presenta un picco a -0.018 V con $i_p = 4.71 \times 10^{-5}$, il segnale è caratterizzato da un base molto estesa e da un profilo gaussiano leggermente allargato sul lato destro.

Con l'aumento di amplitudine e frequenza il picco aumenta di intensità mantenendo le altre caratteristiche del segnale.

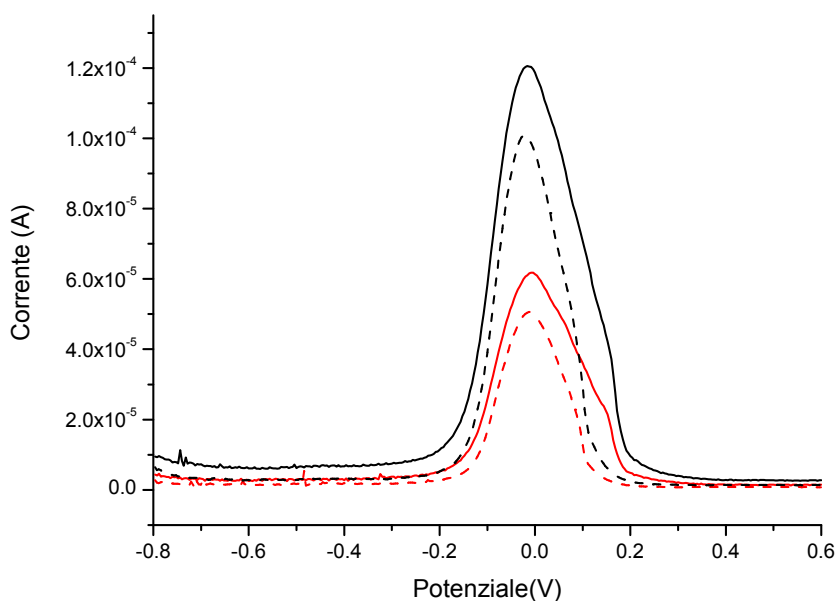


Fig. 3.40 SWV registrate su un NCE inglobante particelle di rame; ampl. 0.025 V, freq. 5 Hz (tratteggio rosso) e 15 Hz (linea rossa); ampl. 0.050 V, freq. 5 Hz (tratteggio nero) e 15 Hz (linea nera); elettrolita: tampone acetato 0.1 M, pH 4.5.

	$I_p/w_{1/2}$ (A/V)	
	Frequenza 5 Hz	Frequenza 15 Hz
Ampiezza 0.025 V	3.5×10^{-4}	3.82×10^{-4}
Ampiezza 0.050 V	7.1×10^{-4}	7.44×10^{-4}

Analisi in KNO_3

In figura 3.41 è illustrato la SWV (scansione anodica, amplitudine 0.025V, frequency 5 Hz, increment 0.002V, E iniziale -0.8V) registrata con lo stesso elettrodo, in una soluzione 0.1M di KNO_3 .

Il voltammogramma presenta un segnale molto intenso a 0.128V con $i_p=1.36 \times 10^{-4}$ A. Il picco possiede un profilo più asimmetrico rispetto al picco registrato in tampone acetato e presenta una base molto allargata dovuta anche ad una spalla presente sul lato destro del segnale, accompagnata da un forte aumento della rumorosità del tracciato.

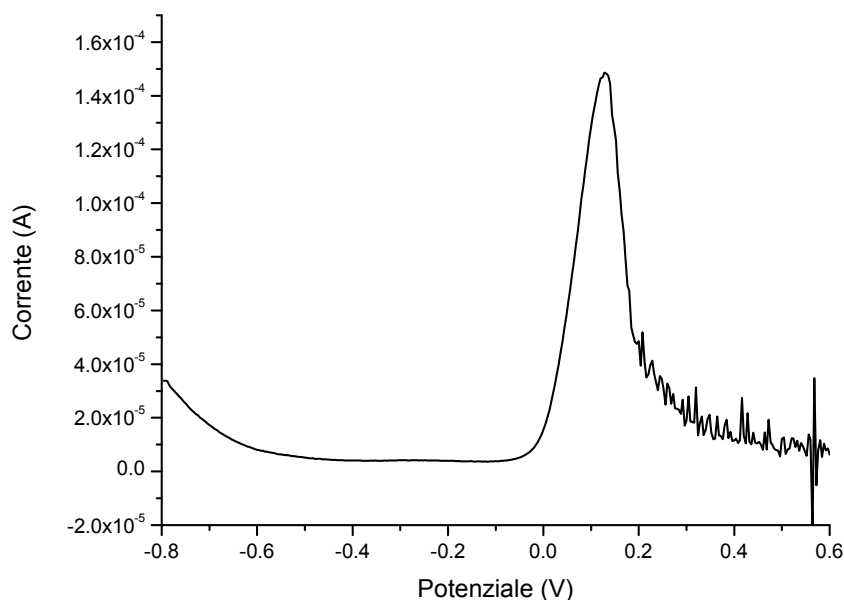


Fig. 3.41 SWV registrata su un NCE inglobante particelle di rame; incr.0.002V, ampl. 0.025 V, freq. 5 Hz; elettrolita: KNO_3 0.1 M.

Ripetendo le scansioni si osserva una diminuzione del segnale principale e la comparsa di un vero e proprio secondo picco, basso e allargato, tra 0.2 V e 0.3 V. Con l'aumento di ampiezza e frequenza si osserva un allargamento dei segnali e una diminuzione della risoluzione dei due picchi.

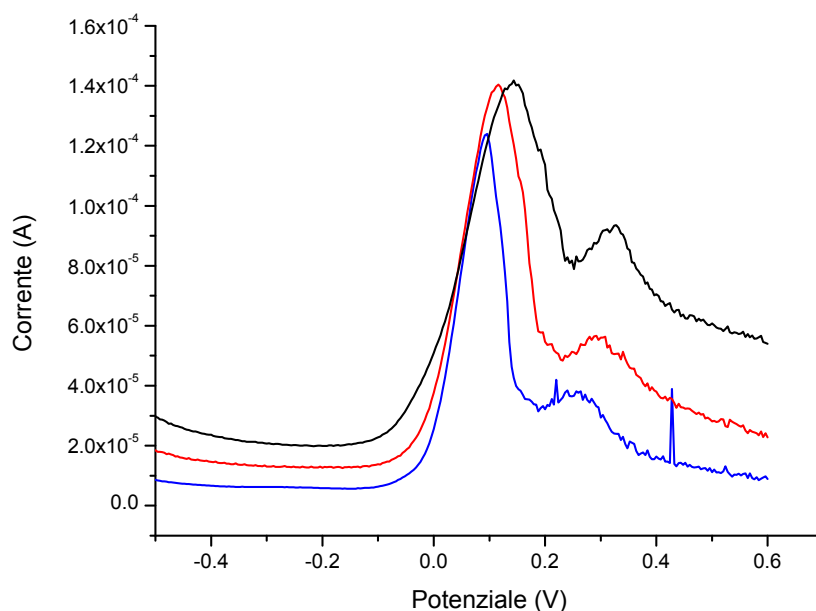


Fig. 3.42 SWV registrata su un NCECu; incr. 0.002 V, ampl. 0.050 V, freq. 5 Hz (linea blu), 15 Hz (linea rossa), 30 Hz (linea nera); elettrolita: KNO_3 0.1 M.

	$I_p/w_{1/2}$ (A/V)		
	Frequenza 5 Hz	Frequenza 15 Hz	Frequenza 30 Hz
Ampiezza 0.050 V	1.25×10^{-3}	9.77×10^{-4}	5.94×10^{-4}

Analisi in NH_4Cl

In figura 3.43 è illustrato il tracciato voltammetrico ottenuto per un NCECu durante la prima scansione (SWV: amplitudine 0.025V, frequency 15 Hz, increment 0.002V, E iniziale -0.8V) in NH_4Cl 0.1 M.

Il quadro voltammetrico è caratterizzato dalla presenza di due segnali anodici.

Il primo, basso e allargato, compare tra -0.3 V e -0.1 V; esso può presentare caratteristiche di picco separato o di spalla a seconda dei campioni analizzati.

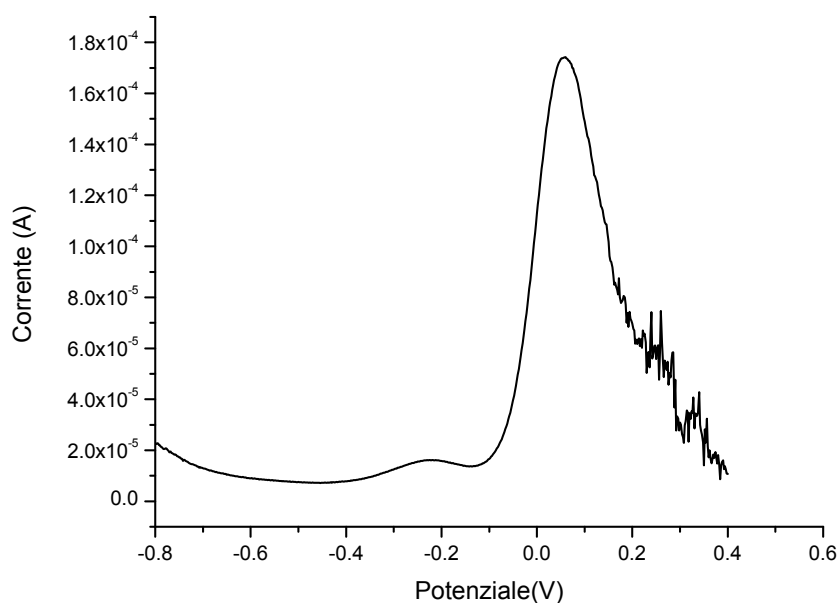


Fig. 3.43 SWV registrata su un NCECu; incr.0.002V, ampl. 0.025 V, freq. 15 Hz; elettrolita: NH_4Cl 0.1 M.

Col ripetersi delle misure si osserva una evoluzione della risposta voltammetrica. Nelle scansioni successive alla prima si assiste infatti alla diminuzione dell'intensità del segnale attorno a -0.2 V e allo sdoppiamento del picco principale.

In figura 3.44, si osserva che già nella seconda scansione si registra un picco con due apici, il primo a -0.05 V e il secondo a +0.05 V (allo stesso potenziale a cui si registrava il picco principale). Nelle scansioni successive il primo picco mantiene la sua intensità mentre il secondo cala via via fino ad acquistare il carattere di spalla.

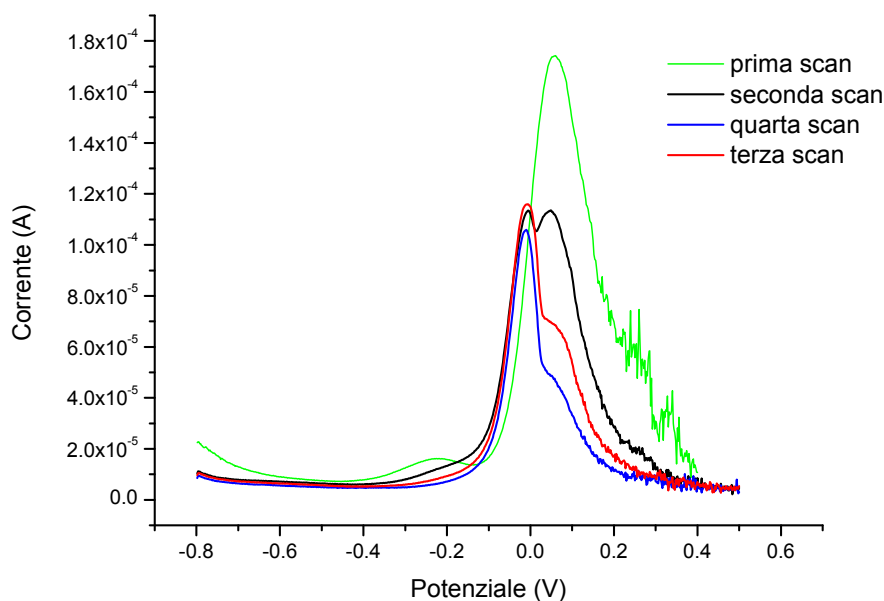


Fig. 3.44 SWV registrate su un NCECu; incr.0.002V, ampl. 0.025 V, freq. 15 Hz; prima scansione (verde), seconda scansione (nero), terza scansione (rosso), quarta scansione (blu); elettrolita: NH_4Cl 0.1 M.

Per chiarire l'attribuzione dei picchi vengono effettuate delle prove in NH_4NO_3 0.1 M allo scopo di determinare se l'evoluzione dei segnali è dovuto all'alta concentrazione di ioni cloruro e alle loro capacità complessanti nei confronti del rame.

In figura 3.45 è illustrato il confronto tra i voltammogrammi registrati in NH_4Cl e NH_4NO_3 .

Si riscontra che i tracciati ottenuti in NH_4NO_3 (rosso) sono sostanzialmente simili a quelli registrati in NH_4Cl durante la prima scansione (nero tratteggiato). Nelle scansioni successive però, al contrario di quanto accade in presenza di un eccesso di cloruro (nero), il picco principale non si sdoppia spostandosi a potenziali più negativi, ma viene registrato stabilmente a +0.05 V.

Il picco secondario allargato, registrato in NH_4Cl tra -0.3 V e -0.1 V, compare anche in NH_4NO_3 , ma potenziali leggermente più negativi.

Se lo sdoppiamento del picco principale può dunque essere correlato con la presenza di ioni Cl nella soluzione, il segnale secondario attorno a -0.25V appare indipendente da questa condizione.

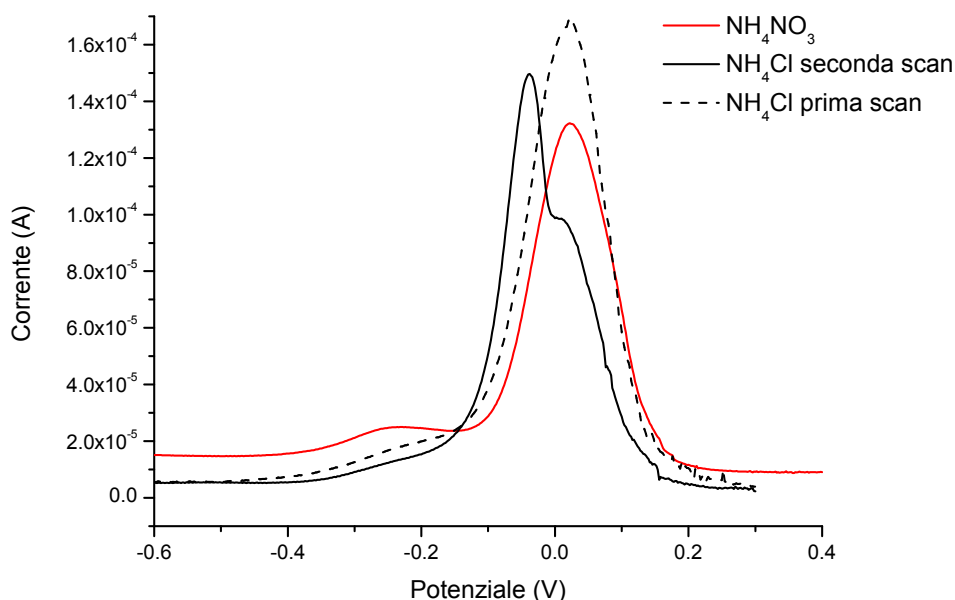


Fig. 3.45 Confronto tra la SWV registrata in NH₄NO₃ 0.1 M (linea rossa) e la prima (linea nera) e la seconda scansione (tratteggiato nero) registrate in NH₄Cl 0.1 M; condizioni strumentali come Fig. 3.44.

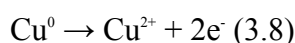
Sommario su VPM di Cu

In figura 3.46 sono confrontati i voltammogrammi ottenuti in tampone acetato (rosso), KNO₃ (nero) e NH₄Cl (blu), nelle stesse condizioni sperimentali (SWV, scan anodica, ampl 0.025 V, freq 5 Hz).

I picchi anodici principali possiedono tutti lo stesso ordine di grandezza e vengono individuati in un range di circa 0.1 V.

La zona di potenziale interessato dalla comparsa del picco principale coincide con quella riscontrata per il Cu(II) preconcentrato su NCE (CV, $E_{1/2} = -0.032V$).

In base alle evidenze sperimentali e al confronto con i dati presenti in letteratura, i segnali registrati vengono attribuiti ai processi di ossidazione del rame metallico:



Tuttavia, come già illustrato, i tracciati mostrano la presenza di caratteristiche specifiche dovute alla diverse interazioni con l'elettrolita utilizzato.

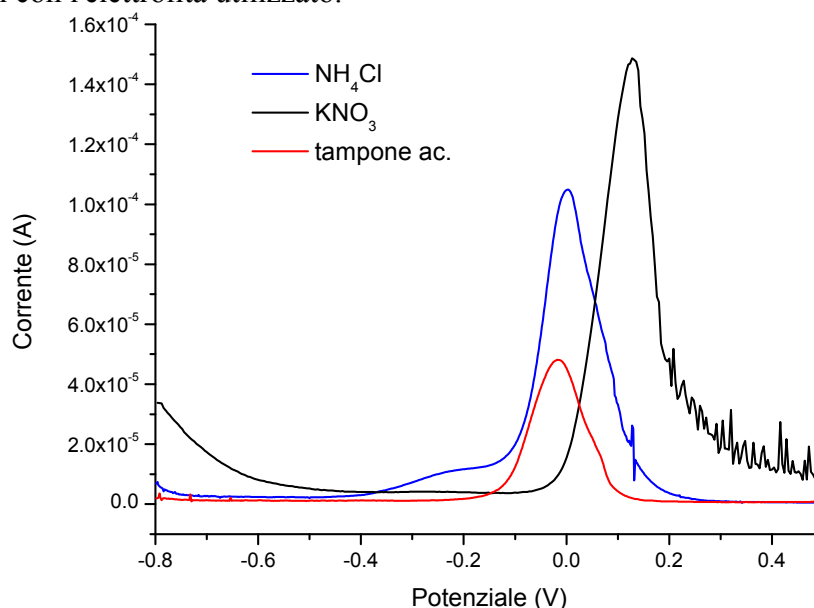


Fig. 3.46 Confronto dei voltammogrammi registrati su NCECu in tampone acetato 0.1 M (linea rossa), KNO₃ 0.1 M (linea nera), NH₄Cl 0.1 M (linea blu). SWV, freq. 5 Hz, ampl. 0.025 V, incr. 0.002 V.

Si osserva che in tampone acetato e NH_4Cl il rame origina segnali allargati e che in KNO_3 e NH_4Cl si rilevano segnali secondari oltre al picco principale. Ciò suggerisce che l'ossidazione del rame avvenga attraverso reazioni che coinvolgono la formazione di complessi o prodotti secondari.

Questi segnali secondari sono spesso caratterizzati da un aumento del rumore di fondo, tuttavia la minore pulizia del tracciato non sembra poter interferire con i segnali dovuti altri metalli, in quanto i segnali del rame occupano una zona molto più positiva di potenziale rispetto agli altri. Infine la variazione del tracciato in rapporti alla ripetizione delle scansioni può costituire un'ulteriore elemento per l'identificazione qualitativa dei picchi del rame.

3.10 Voltammetria di microparticelle di stagno

Analisi in tampone acetato

Figura 3.47 presenta il voltammogramma ottenuto in SWV (scansione anodica, ampl 0.025, freq 5 Hz) su di un elettrodo modificato con una sospensione di particelle di stagno in Nafion, immerso in tampone acetato 0.1M, pH 4.5.

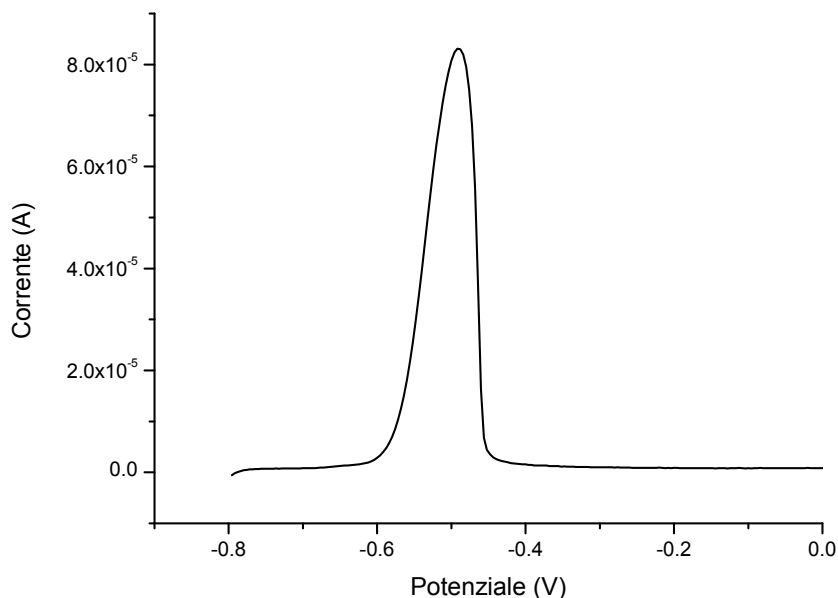


Fig. 3.47 SWV registrata su un NCE inglobante particelle di stagno (NCESn); incr.0.002V, ampl. 0.025 V, freq. 5 Hz; elettrolita: tampone acetato 0.1M, pH 4.5.

La scansione presenta un picco anodico a -0.49 V, di alta intensità ($i_p = 8.22 \times 10^{-5}$ A), leggermente allargato ($w_{1/2} = 0.80$ V) e asimmetrico. La linea di fondo non è disturbata.

Ripetendo le scansioni aumentando ampiezza e frequenza, si osserva un aumento regolare dell'intensità e della larghezza di picco, unita ad uno slittamento del segnale verso potenziali più positivi (figura 3.48).

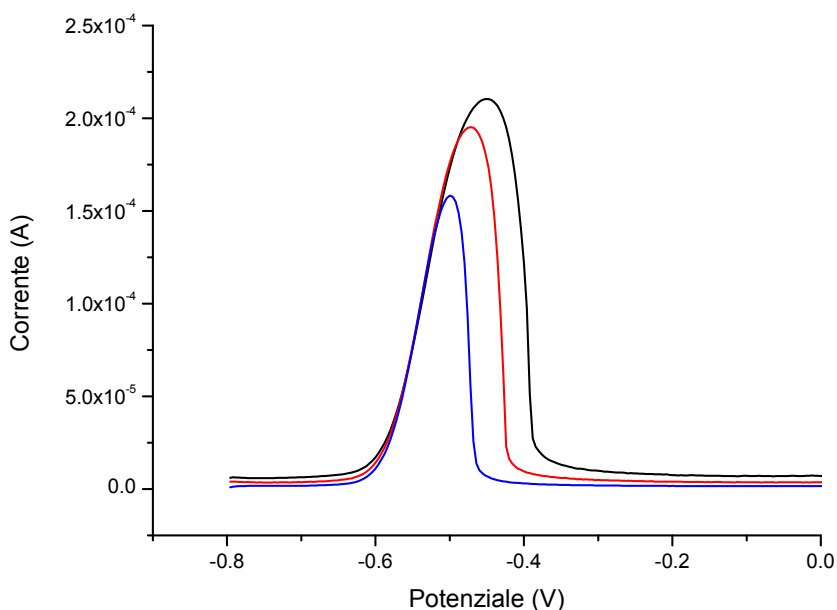


Fig. 3.48 SWV registrata su un NCESn; incr. 0.002 V, ampl. 0.050 V, freq. 5 Hz (linea blu), 15 Hz (linea rossa), 30 Hz (linea nera); elettrolita: tampone acetato 0.1M, pH 4.5.

	$I_p/w_{1/2}$ (A/V)		
	Frequenza 5 Hz	Frequenza 15 Hz	Frequenza 30 Hz
Ampiezza 0.025 V	1.03×10^{-3}	7.91×10^{-4}	5.99×10^{-4}
Ampiezza 0.050 V	1.96×10^{-3}	1.74×10^{-3}	1.50×10^{-3}

Analisi in KNO_3

Figura 3.49 presenta il voltammogramma ottenuto in SWV (scansione anodica, ampl 0.025, freq 15 Hz, initial E -0.90V) su di un elettrodo modificato con una sospensione di particelle di stagno in Nafion, immerso in KNO_3 0.1M.

Il tracciato evidenzia la presenza di un picco anodico a -0.53 V, di media intensità ($i_p = 2.09 \times 10^{-5}$ A), sottile ($w_{1/2} = 0.60$ V) e leggermente asimmetrico. La linea di fondo è buona.

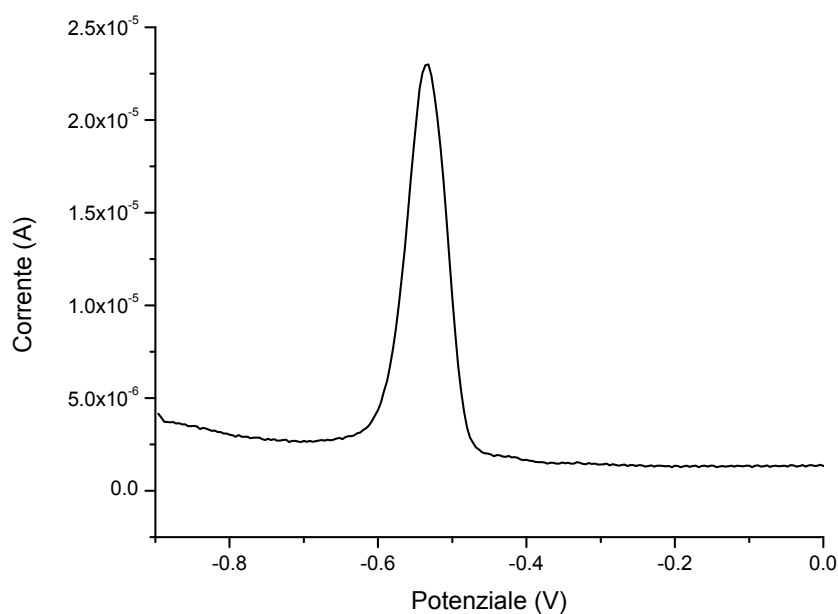


Fig. 3.49 SWV registrata su un NCESn; incr.0.002V, ampl. 0.025 V, freq. 15 Hz; elettrolita: KNO_3 0.1 M.

Aumentando la frequenza si osserva un incremento dell' i_p e, a differenza di quanto precedentemente osservato, un miglioramento della definizione dei picchi. Anche in questo caso gli E_p subiscono un leggero slittamento verso potenziali meno negativi (Fig. 3.50).

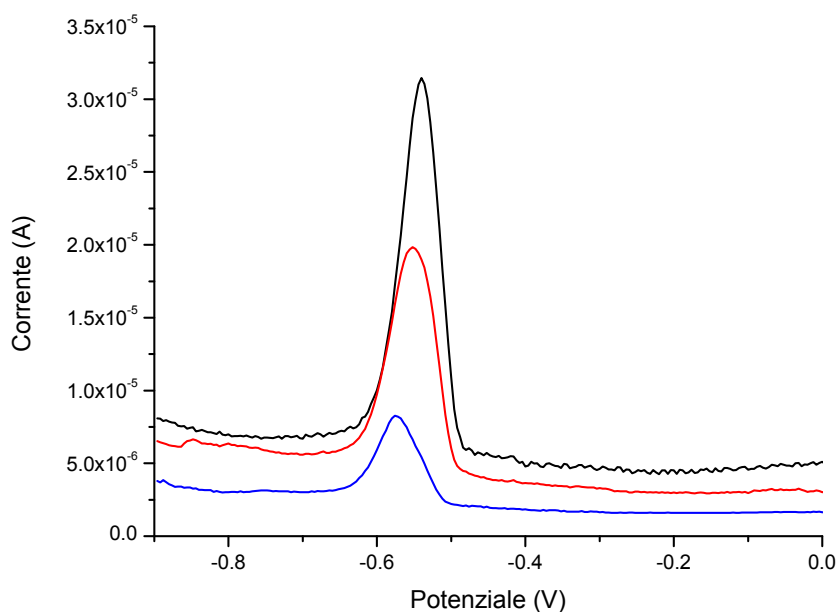


Fig. 3.50 SWV registrata su un NCESn; incr. 0.002 V, ampl. 0.050 V, freq. 5 Hz (linea blu), 15 Hz (linea rossa), 30 Hz (linea nera); elettrolita: KNO_3 0.1 M.

	$I_p/w_{1/2}$ (A/V)		
	Frequenza 5 Hz	Frequenza 15 Hz	Frequenza 30 Hz
Ampiezza 0.025 V	8.82×10^{-5}	2.32×10^{-4}	3.44×10^{-4}
Ampiezza 0.050 V	8.79×10^{-5}	2.13×10^{-4}	4.13×10^{-4}

Analisi in NH_4Cl

Il voltammogramma fornito da un elettrodo modificato con una sospensione di particelle di stagno in Nafion, immerso in NH_4Cl 0.1M (SWV: scansione anodica, ampl 0.025, freq 5 Hz, initial E -0.900V) è mostrato in figura 3.51.

Il tracciato presenta un picco anodico stretto e leggermente asimmetrica a $E = -0.55$ V con $i_p = 3.44 \times 10^{-5}$ A . Il fondo appare molto poco disturbato.

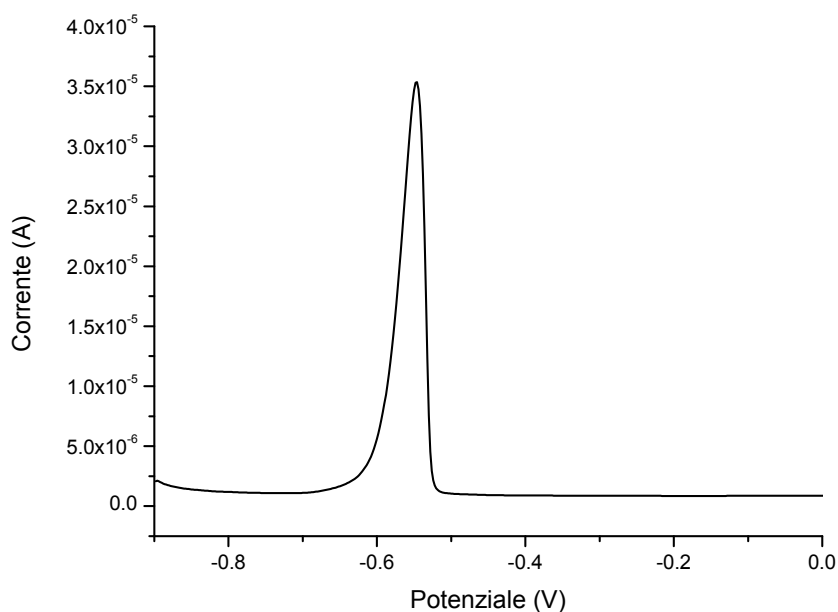


Fig. 3.51 SWV registrata su un NCESn; incr.0.002V, ampl. 0.025 V, freq. 5 Hz; elettrolita: NH_4Cl 0.1 M.

Aumentando l'ampiezza e la frequenza (Fig. 3 .52) si osserva un innalzamento dell'intensità dei picchi, che rimangono comunque molto stretti.

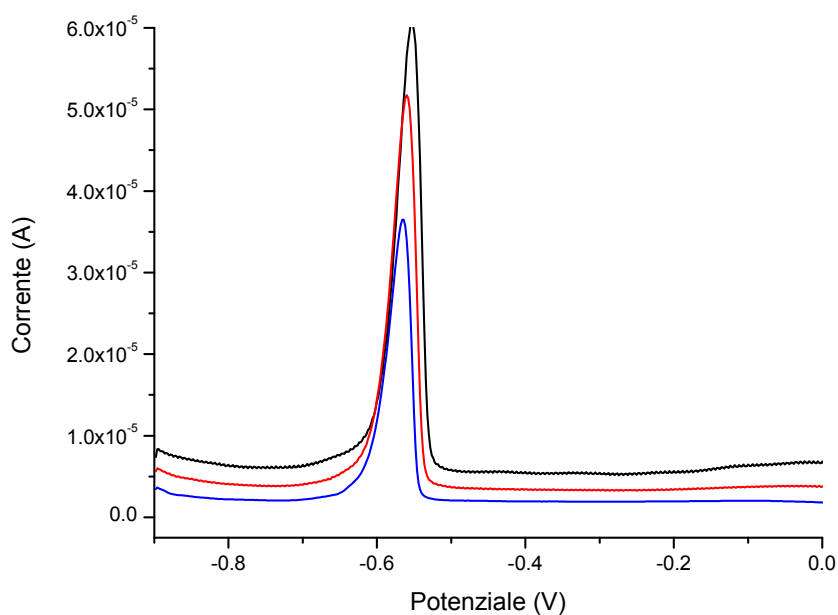


Fig. 3.52 SWV registrata su un NCESn; incr. 0.002 V, ampl. 0.050 V, freq. 5 Hz (linea blu), 15 Hz (linea rossa), 30 Hz (linea nera); elettrolita: NH_4Cl 0.1 M.

	$I_p/w_{1/2}$ (A/V)		
	Frequenza 5 Hz	Frequenza 15 Hz	Frequenza 30 Hz
Ampiezza 0.025 V	8.59×10^{-4}	1.34×10^{-3}	1.34×10^{-3}
Ampiezza 0.050 V	9.56×10^{-4}	1.50×10^{-3}	1.58×10^{-3}

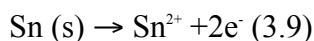
Sommario su VMP di stagno

La figura 3.53 presenta l'overlay dei voltammogrammi ottenuti nei tre diversi elettroliti (tamponi acetato: rosso, KNO_3 : nero, NH_4Cl : blu) nelle stesse condizioni di misura.

Tutti e tre gli elettroliti forniscono segnali regolari e poco disturbati.

In KNO_3 il picco registrato è di tipo gaussiano, negli altri due elettroliti invece il segnale acquista un profilo asimmetrico.

I segnali occupano un range di potenziale abbastanza ristretto, di 0.06 V, tra -0.49 V e -0.53 V. Questi valori non si discostano molto dai risultati presenti in letteratura per l'ossidazione dello stagno. In diversi studi svolti con elettrodi PIGE Domenech-Carbò e altri ^[46, 48] attribuiscono alla reazione:



un picco a -0.55 V.

Va notato che, a differenza di quanto osservato utilizzando NCE su ioni stagno in soluzione, i segnali relativi all'ossidazione delle particelle di Sn^0 , sono netti e meglio risolti.

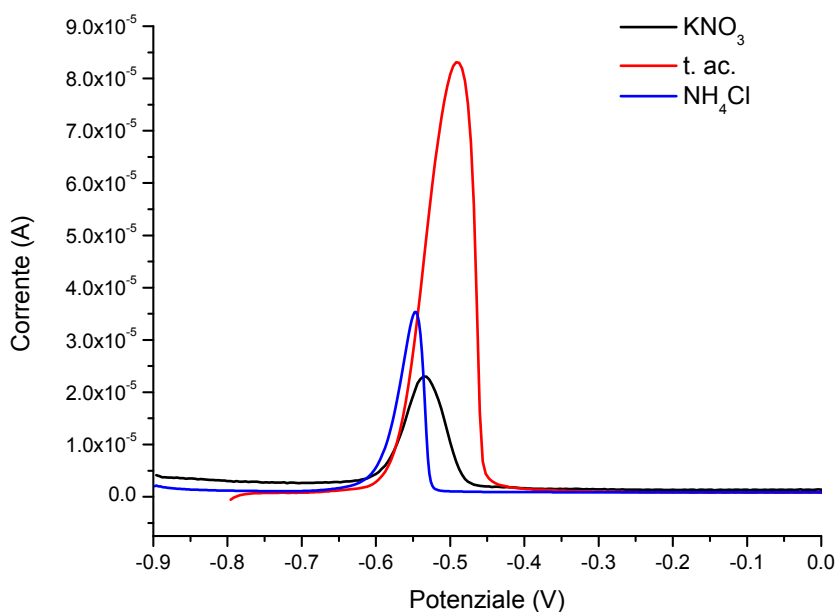


Fig. 3.53 Confronto dei voltammogrammi registrati su NCESn in tamponi acetato 0.1 M (linea rossa), KNO_3 0.1 M (linea nera), NH_4Cl 0.1 M (linea blu). SWV, freq. 5 Hz, ampl. 0.025 V, incr. 0.002 V.

3.11 Voltammetria di microparticelle di zinco

Analisi in tampone acetato

Il voltammogramma in figura 3.54 è stato registrato in una soluzione 0.1M di tampone acetato a pH 4.5 per un elettrodo modificato con 3.5 μ L di sospensione di polvere di zinco in Nafion 2.5% (NCEZn). Il tracciato presenta un picco anodico alto e stretto a -1.03 V, seguito da una lieve spalla sul lato positivo.

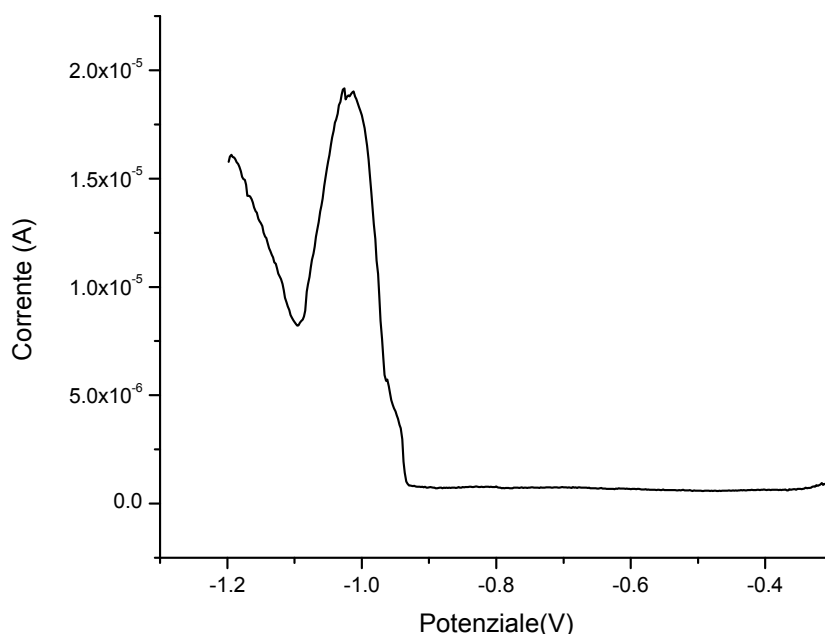


Fig. 3.54 SWV registrata su NCE inglobante particelle di zinco (NCEZn); incr.0.002V, ampl. 0.025 V, freq. 5 Hz; elettrolita: tampone acetato 0.1M, pH 4.5.

A seguito della ripetizione delle scansioni si è osservato un calo dell'intensità del picco. Questa tendenza viene invertita con l'applicazione di uno step di riduzione di 10 secondi a -1.2 V ad inizio la scansione.

La scansione verso potenziali positivi sembra dunque provocare il passaggio nel film di Nafion degli ioni zinco, diminuendo così la quantità di campione immediatamente ossidabile nella scansione successiva. Tali ioni, in quanto scambiati nel film polimerico, non si disperdono nella soluzione ma restano nel film di Nafion; a seguito dell'applicazione di un potenziale sufficientemente negativo, questi ioni vengono ridotti nuovamente a zinco metallico e tornano a incrementare l'intensità di corrente del picco anodico.

La presenza del film di Nafion sembra dunque in grado in questo caso di prolungare la vita analitica dei campioni contrastando l'effetto della dissoluzione delle particelle metalliche.

In figura 3.55 è riportato l'overlay dei voltammogrammi ottenuti in SWV aumentando la frequenza della misura a 5, 15, 30 Hz. Si osserva che l'aumento della frequenza comporta un aumento dell'intensità

del segnale e lo slittamento della E picco verso potenziali meno negativi. La spalla che segue il picco principale è più chiaramente individuabile.

E' interessante sottolineare che il miglioramento del tracciato che si verifica con l'aumento della frequenza è dovuto alla irreversibilità del processo di riduzione dell'idrogeno. Tale reazione infatti disturba il picco di ossidazione dello zinco che interessa la stessa zona di potenziale. Poichè l'evoluzione di idrogeno è un processo irreversibile, l'aumento della velocità di scansione non ne provoca l'aumento di intensità e dunque la linea di base del tracciato rimane pressochè stabile. La reazione di ossidazione dello zinco è invece meno irreversibile, dunque con l'aumento della frequenza il relativo picco cresce delineandosi meglio su di una linea di fondo stabile.

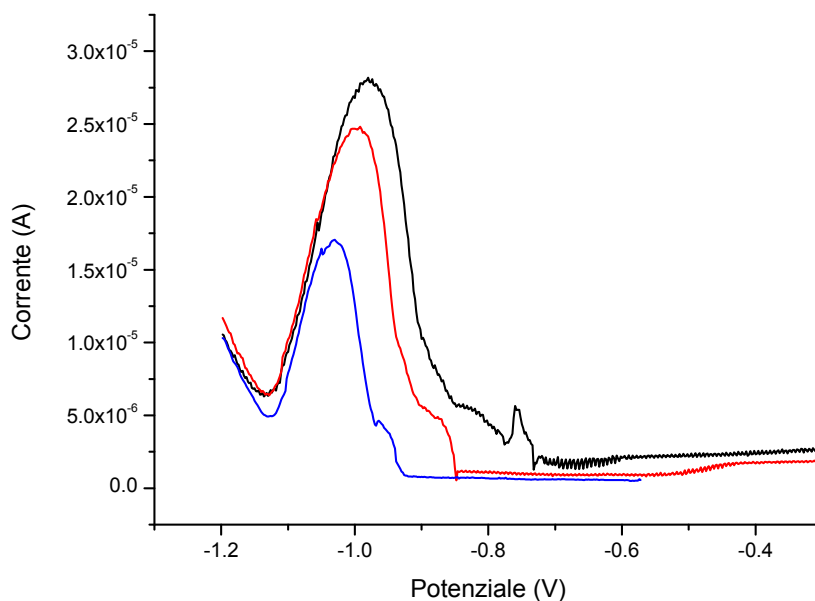


Fig. 3.55 SWV registrata su NCEZn; incr. 0.002 V, ampl. 0.025 V, freq. 5 Hz (linea blu), 15 Hz (linea rossa), 30 Hz (linea nera); elettrolita: tampone acetato 0.1 M.

	$I_p/w_{1/2}$ (A/V)		
	Frequenza 5 Hz	Frequenza 15 Hz	Frequenza 30 Hz
Ampiezza 0.025 V	1.49×10^{-4}	1.59×10^{-4}	1.66×10^{-4}

Analisi in KNO_3

L'analisi in KNO_3 dello stesso elettrodo non dà esiti positivi, anche a seguito di uno step di preconditionamento di 60 secondi a $-1.2V$, il tracciato si presenta identico a quello registrato per il bianco con NCE (vd. Fig. 3.56.)

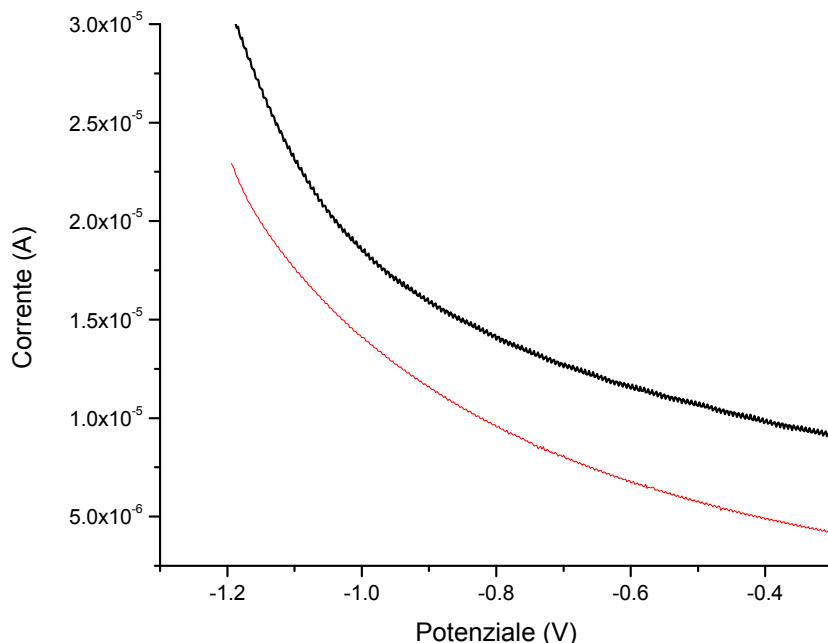


Fig. 3.56 SWV registrate su NCEZn (linea nera) e su NCE non modificato (linea rossa); incr. $0.002V$, ampl. $0.025 V$, freq. $15 Hz$; elettrolita: KNO_3 $0.1 M$.

Analisi in NH_4Cl

In NH_4Cl invece l'elettrodo produce il tracciato presentato in Fig. 3.57.

Il voltammogramma presenta un picco anodico a $-1.04 V$, ben distinguibile dalla linea di fondo. Anche in questo elettrolita si osserva lo stesso comportamento registrato in tampone acetato per quanto riguarda la ripetizione delle scansioni e l'applicazione di uno step di preconditionamento.

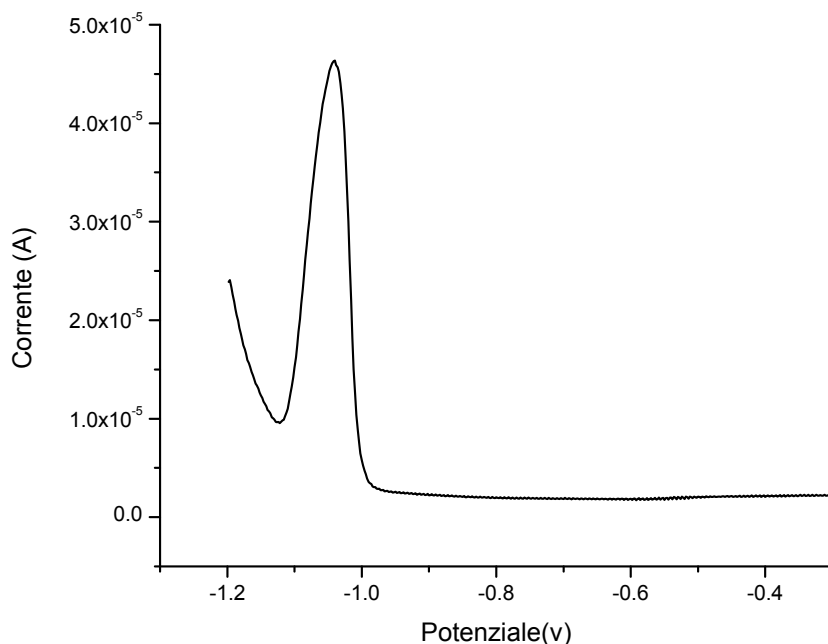


Fig. 3.57 SWV registrata su NCEZn; incr. $0.002V$, ampl. $0.025 V$, freq. $5 Hz$; elettrolita: NH_4Cl $0.1 M$.

L'aumento della frequenza comporta quanto già descritto per il campione in tampone acetato: crescono le intensità e i picchi si spostano verso potenziali più positivi (Fig. 3.58).

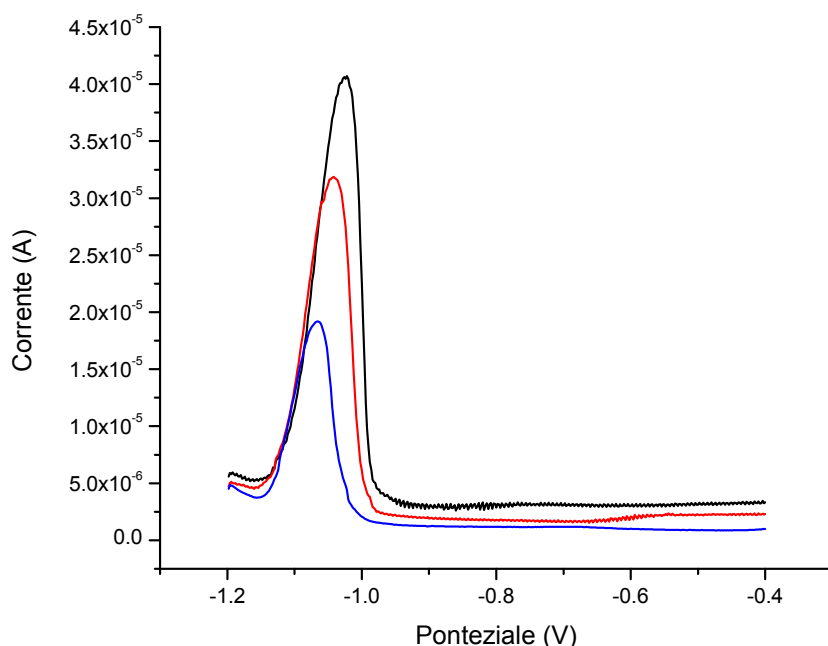


Fig. 3.58 SWV registrata su NCEZn; incr. 0.002 V, ampl. 0.025 V, freq. 5 Hz (linea blu), 15 Hz (linea rossa), 30 Hz (linea nera); elettrolita: NH_4Cl 0.1 M.

	$I_p/w_{1/2}$ (A/V)		
	Frequenza 5 Hz	Frequenza 15 Hz	Frequenza 30 Hz
Ampiezza 0.025 V	2.41×10^{-4}	3.81×10^{-4}	5.14×10^{-4}

Per alcuni campioni è stato necessario eseguire uno step di riduzione prima di eseguire la scansione per rilevare il segnale.

In Fig. 3.59, il tracciato rosso illustra i risultati ottenuti analizzando il campione senza step di preconditionamento, in nero invece viene presentato il tracciato ottenuto applicando all'elettrodo modificato un potenziale di -1.0 V per 10 secondi prima di iniziare la scansione.

Senza step di preconditionamento il voltammogramma dello zinco esibisce un segnale di bassa intensità a -1.05 V che emerge con difficoltà dal segnale di fondo.

Applicando uno step di riduzione il segnale aumenta di intensità e si delinea in maniera molto chiara rispetto alla linea di fondo. Aumentando i tempi di preconditionamento, il segnale non subisce ulteriori variazioni.

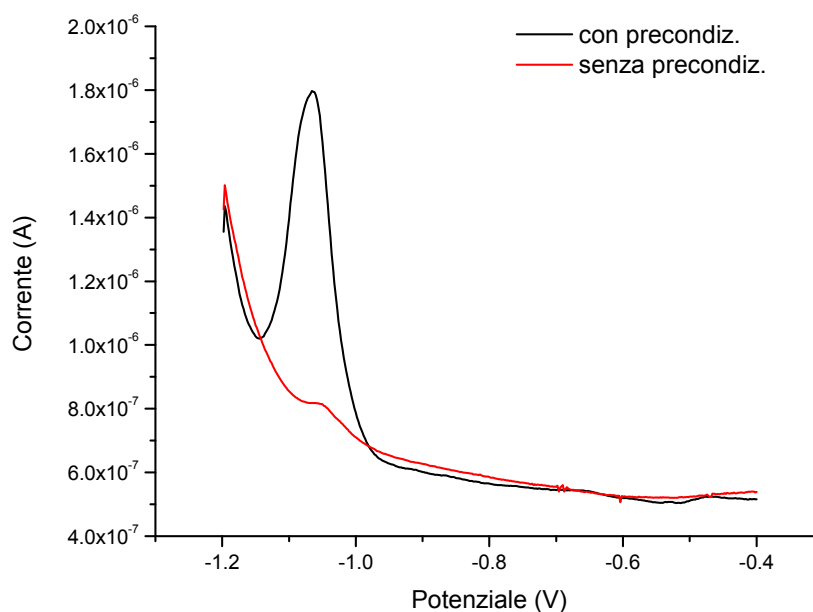
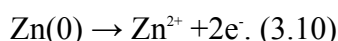


Fig. 3.59 SWV registrata su NCEZn senza precondizionamento (linea rossa) e applicando uno step di riduzione a -1.0 V per 10 s (linea nera).

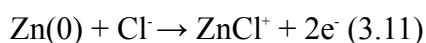
Si ipotizza che il comportamento osservato in questo caso sia connesso alla presenza di ossido di zinco sulla superficie delle particelle del campione. E' noto infatti che lo zinco metallico esposto all'aria si ossida facilmente in superficie formando uno strato protettivo di ZnO. Tale composto non può dunque produrre segnali durante la scansione anodica e di conseguenza il picco risulta fortemente inibito. L'applicazione di un potenziale sufficientemente negativo permette invece di ridurre l'ossido a zinco metallico il quale viene riossidato durante la SWV, producendo il picco a -1.04 V. Il fatto che l'aumento del tempo di precondizionamento non provochi un ulteriore incremento del segnale sembra confermare tale spiegazione rispetto alla possibilità di una preconcentrazione di ioni dalla soluzione: in questo secondo caso infatti la crescita dell'ip dovrebbe essere proporzionale al tempo di deposizione.

Sommario su VMP di zinco

Queste evidenze sperimentali e il confronto con i dati presenti in letteratura permettono di attribuire il picco all'ossidazione dello zinco secondo lo schema:



La presenza di una alta concentrazione di ioni cloruro dovuta all'elettrolita di supporto potrebbe suggerire anche:



Si osserva inoltre che in alcuni casi può essere necessario uno step di riduzione per eliminare l'ossido presente sulla superficie delle particelle.

Tabella riassuntiva

In tabella sono riportati i potenziali di picco anodico raccolti durante le analisi effettuate sulle microparticelle metalliche. I risultati riportati sono espressi in V e si riferiscono a misure effettuate in SWV (incr. 0.002V, ampl. 0.025 V). Tra parentesi sono indicati i segnali secondari che compaiono durante l'analisi, con s si indicano le spalle, con g i segnali allargati.

Tab. 3.2 Potenziali di picco registrati in VMP nei diversi elettroliti, al variare delle condizioni sperimentali.

	Tampone acetico		KNO₃		NH₄Cl	
	5 Hz	15 Hz	5 Hz	15 Hz	5 Hz	15 Hz
Pb	-0.50	-0.49	-0.46 (-0.62 g)	-0.46	-0.48	-0.47
Cu	-0.02	-0.01	+0.13 (+0.28)	+0.13 (+0.32)	+0.04, +0.05 g (-0.22 s)	+0.05, +0.05 g (-0.22 g)
Sn	-0.49	-0.48	-0.53	-0.54	-0.55	-0.54
Zn	-1.03	-1.00	/	/	-1.04	-1.04

L'analisi dei risultati ottenuti rivela che, in tutti gli elettroliti, i picchi dello stagno e quelli del piombo occupano quasi la stessa zona di potenziale. Il problema è particolarmente marcato per le analisi in tampone acetato, in questo elettrolita infatti il ΔE tra stagno e piombo è di soli 0.01V.

In KNO₃ il ΔE tra i picchi di Pb e Sn risulta migliore, tuttavia in questo elettrolita si incontrano delle difficoltà nella determinazione dello zinco.

In NH₄Cl invece è possibile rivelare tutti e quattro i metalli di nostro interesse; in questo elettrolita la separazione tra i picchi di stagno e piombo risulta accettabile, tuttavia, non si ottiene il marcato spostamento del picco dello stagno verso potenziali più negativi come ci si aspettava in base a quanto riportato da Arjmand e Adriaens^[29].

3.12 Voltammetria di microparticelle di bronzo quaternario (standard archeologico)

Le analisi qui illustrate sono state eseguite su campione di microparticelle prelevate da uno standard di bronzo che riproduce la composizione tipica di bronzi quaternari di interesse archeologico, ovvero: piombo 9%, stagno 7%, zinco 6%, rame matrice (vd. parte sperimentale).

Analisi in tampone acetato 0.1 M, pH 4.5

In figura 3.60 sono confrontati due tracciati voltammetrici ottenuti in SWV (scansione anodica, amplitudine 0.025V, frequency 5 Hz, increment 0.002V, E iniziale -1.0 V) per un elettrodo NCE inglobante microparticelle di bronzo, che per comodità definiremo NCEB, immerso in una soluzione 0.1M di tampone acetato a pH 4.5. In nero viene rappresentato il voltammogramma ottenuto alla prima scansione, in rosso il tracciato-tipo per le scansioni successive.

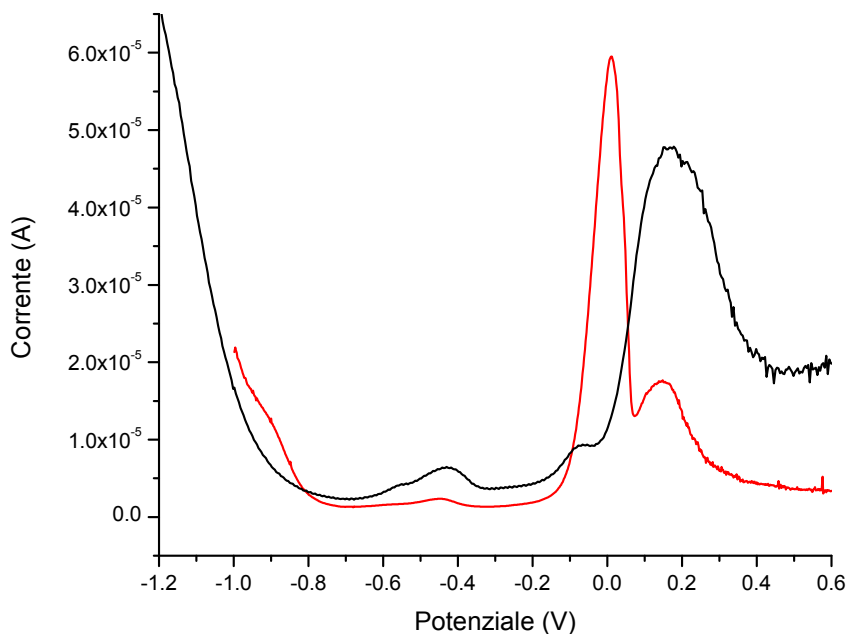


Fig. 3.60 SWV registrata per un NCEB, prima scansione (linea nera) successive scansioni (linea rossa); incr.0.002V, ampl. 0.025 V, freq. 15 Hz; elettrolita: tampone acetato 0.1M, pH 4.5.

La prima curva voltammetrica registrata appare caratterizzata da quattro segnali anodici.

Il primo picco si osserva a -0.54 V ed è seguito immediatamente da un secondo segnale leggermente più intenso a -0.43V. I due picchi sono bassi ed allargati e sono solo parzialmente separati.

Il picco più intenso ha $E = +0.17$ V, presenta un profilo di tipo gaussiano ed è preceduto da un pre-picco di bassa intensità a -0.07 V.

Le scansioni successive (tracciato rosso) comportano alcune variazioni nel tracciato. Cambia la configurazione del sistema principale: si osserva la comparsa di un picco alto e sottile attorno a 0 V seguito da un picco allargato a -0.150 V ovvero nella zona in cui la prima

scansione registrava il picco più intenso. Nel range di potenziali compresi tra -1.0 V e -0.8 V compare di un segnale molto basso e allargato, mentre i picchi a -0.54 V e -0.43 V diventano via via meno intensi e il più negativo risulta più difficile da distinguere dal segnale di fondo. Il confronto del tracciato con i dati raccolti nelle analisi sui metalli singoli permette di attribuire i singoli segnali ai quattro componenti della lega.

Il segnale molto allargato e di bassa intensità registrato attorno a -0.9 V è riconducibile all'ossidazione dello zinco, a causa del suo potenziale negativo.

La scarsa definizione e la parziale sovrapposizione dei segnali presenti tra -0.6 V e -0.4 V pone qualche problema per la loro identificazione. In base a quanto precedentemente illustrato, i due picchi si trovano nella zona di potenziale in cui avviene l'ossidazione dello stagno e del piombo, attestata rispettivamente a -0.49 V e -0.50 V. Tale ΔE sembra però insufficiente per attribuire con certezza il primo picco allo stagno e il secondo al piombo. In ogni caso, la presenza di due picchi, anche se non completamente separati, potrebbe palesare la compresenza dei due metalli.

Il picco alto e sottile attorno a 0 V registrato dalla seconda scansione in poi è coincidente con quello ottenuto per il rame singolo in tampone acetato nelle stesse condizioni di misura. La variazione tra la prima scansione e le successive con la comparsa di un secondo segnale non era stato invece osservato, tuttavia è caratteristico del comportamento elettrochimico del sistema rame negli altri elettroliti studiati. Per questa ragione il segnale viene attribuito allo stripping del Cu. L'intensità del picco è inoltre di circa un ordine di grandezza più alta rispetto agli altri segnali in accordo con la predominanza del rame nella lega.

Le ripetizioni effettuate nello stesso elettrolita con altri elettrodi modificati mostrano una buona riproducibilità dei tracciati per quanto riguarda i potenziali, mentre differenze nelle reciproche intensità di picco.

Nella ripetizione illustrata in figura 3.61 si osserva che mentre il segnale del rame mantiene la stessa intensità già registrata, i picchi tra -0.6 V e -0.3 V subiscono una cospicua crescita che mette in luce l'effettiva separazione dei picchi.

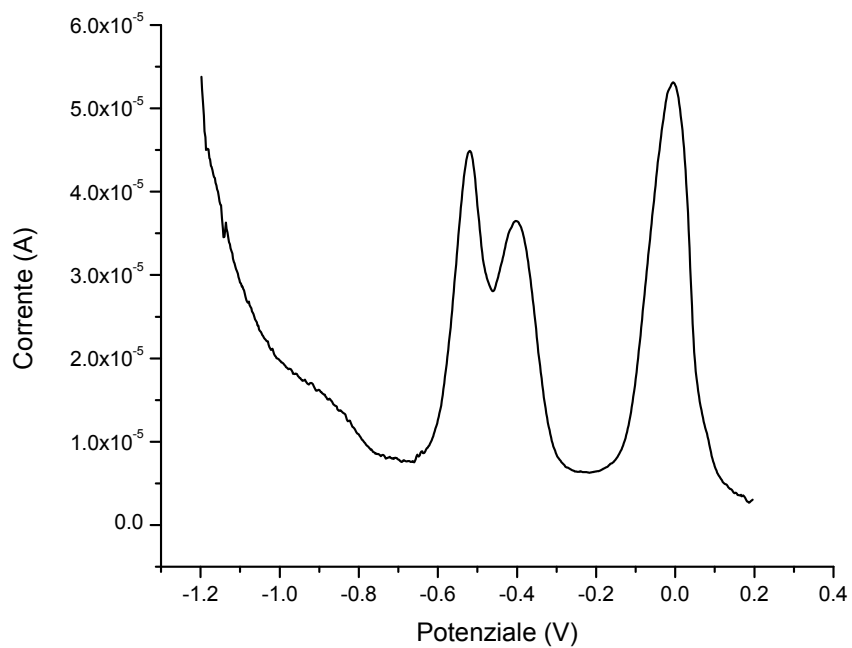


Fig. 3.61 SWVregistrata per un NCEB; incr.0.002V, ampl. 0.025 V, freq. 5 Hz; elettrolita: tampone acetato 0.1M, pH 4.5.

In base a quanto rilevato, si conclude che l'analisi in tampone acetato può dare importanti indicazioni circa la composizione del bronzo.

La vicinanza dei segnali di piombo e stagno richiede l'applicazione di adeguati metodi per la quantificazione dei rispettivi segnali. Infine la scarsa definizione del segnale dello zinco pone la sua quantificazione a livelli prossimi al limite di rivelabilità.

Analisi in KNO_3 0.1 M

In figura 3.62 è riportato il voltammogramma ottenuto in SWV (scansione anodica, amplitudine 0.025V, frequency 5 Hz, increment 0.002V, E iniziale -1.2V) per un elettrodo NCEB, immerso in una soluzione 0.1M di KNO_3 .

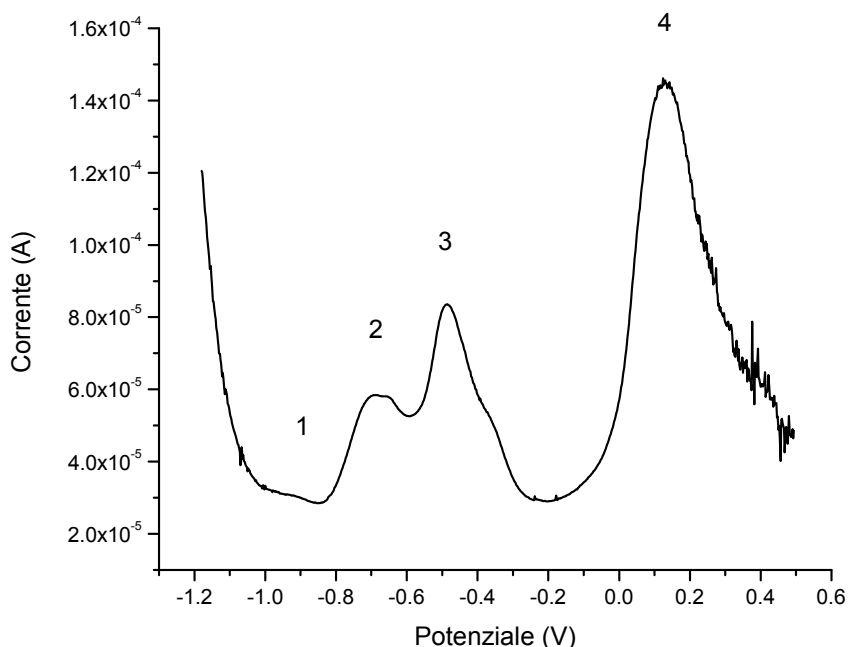


Fig. 3.62 SWV registrata per un NCEB; incr.0.002V, ampl. 0.025 V, freq. 5 Hz; elettrolita: KNO_3 0.1 M.

Il tracciato è caratterizzato da una linea di fondo piuttosto alta e non tutti i segnali anodici sono facilmente isolabili. E' il caso del primo segnale, che appare come un picco basso e molto allargato attorno a -0.9 V, appena distinguibile dal fondo. Il picco emerge più chiaramente se si applica un uno step di preconditionamento prima della scansione ($E = -1.2$ V per 10 secondi), il segnale rimane tuttavia molto basso (Fig. 3.63).

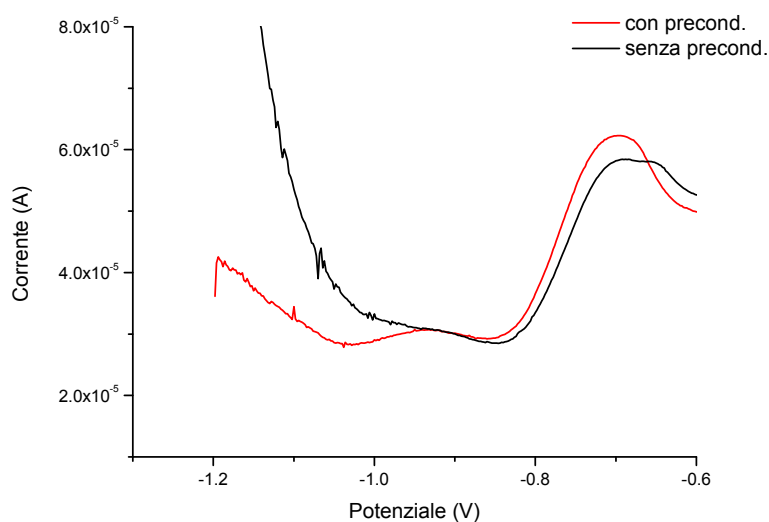


Fig. 3.63 SWV registrata per un NCEB senza preconditionamento (linea nera) e applicando uno step di riduzione a -1.2 V per 10 s (linea rossa)

Si osservano invece un picchi più intensi a -0.70 V , -0.49 V e $+0.130\text{ V}$. Il picco a -0.49 V una spalla attorno a -0.38 V . Il segnale attorno a -0.9 V è attribuibile all'ossidazione dello zinco, la scarsissima intensità del segnale rispecchia la difficoltà riscontrata in KNO_3 per la rilevazione di questo metallo. Il sistema di picchi registrati tra -0.7 V e -0.35 V è assimilabile in parte a quello documentato per il piombo in questo elettrolita. Il picco a -0.49 V sembra corrispondere al segnale principale relativo all'ossidazione di questo metallo, mentre il picco che lo precede (attorno -0.68 V) potrebbe coincidere con il segnale secondario talvolta registrato per questo processo. L' ipotesi circa il picco a -0.68 V appare verificata dal fatto che trasferendo l'elettrodo in un altro elettrolita, il segnale in questione scompare. Tuttavia non si può escludere una sovrapposizione dei segnali con lo stagno, visto che in questo elettrolita i segnali di questi due metalli cadono in regioni di potenziale molto vicine (cfr. Tab. 3.2) Infine il picco a $+0.13\text{ V}$ presenta lo stesso potenziale e lo stesso profilo allargato sul lato positivo caratteristici del processo di ossidazione del rame in questo elettrolita e può essere dunque attribuito a questo processo.

Sulla base di queste osservazioni, si conclude che in queste condizioni, il KNO_3 non è l'elettrolita più adatto alle nostre misure in quanto non consente una chiara rivelazione dello zinco né la separazione dei segnali dello stagno e del piombo.

Analisi in NH_4Cl

In figura 3.64 è riportato il voltammogramma ottenuti in SWV (scansione anodica, amplitudine 0.025 V , frequency 15 Hz , increment 0.002 V , E iniziale -1.2 V) per un elettrodo NCEB effettuata in una soluzione 0.1 M di NH_4Cl .

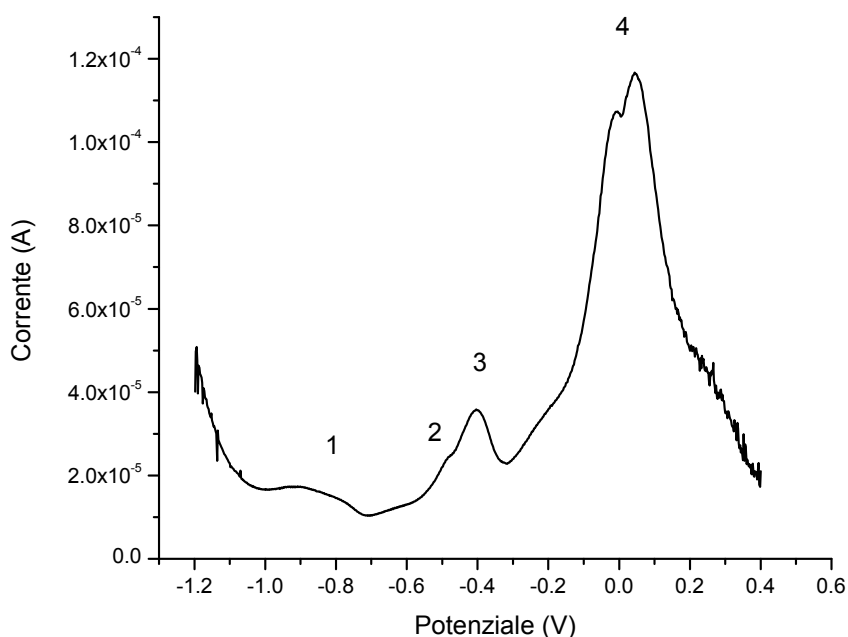


Fig. 3.64 SWV registrata per un NCEB; incr. 0.002 V , ampl. 0.025 V , freq. 15 Hz ; elettrolita: NH_4Cl 0.1 M .

Il tracciato è caratterizzato da cinque segnali anodici.

Il primo segnale è costituito dal segnale di bassa intensità e di forma rotondeggiante registrato tra -1.0 V e -0.8 V, che si distingue in maniera chiara dalla linea di fondo. Il secondo segnale compare attorno a -0.48 V, è caratterizzato da un fianco non particolarmente ripido che si sovrappone al terzo picco. Il terzo segnale è un picco simmetrico registrato attorno a -0.40 V. Il voltammogramma è infine caratterizzato da un picco biforcuto con $E = -0.08$ V e $+0.05$ V. Tale segnale è inoltre preceduto da una spalla attorno a -0.2 V.

Questo sistema di picchi subisce un'evoluzione con il ripetersi delle scansioni (vd figura 3.65): la prima scansione (tracciato nero) evidenzia un segnale piuttosto allargato attorno a $+0.10$ V, nella seconda scansione (blu) il picco risulta anticipato e caratterizzato dal profilo biforcuto precedentemente illustrato, dalla quarta (rosso) in poi il picco appare composto da un segnale gaussiano a 0.0 V seguito da una spalla a $+0.10$ V.

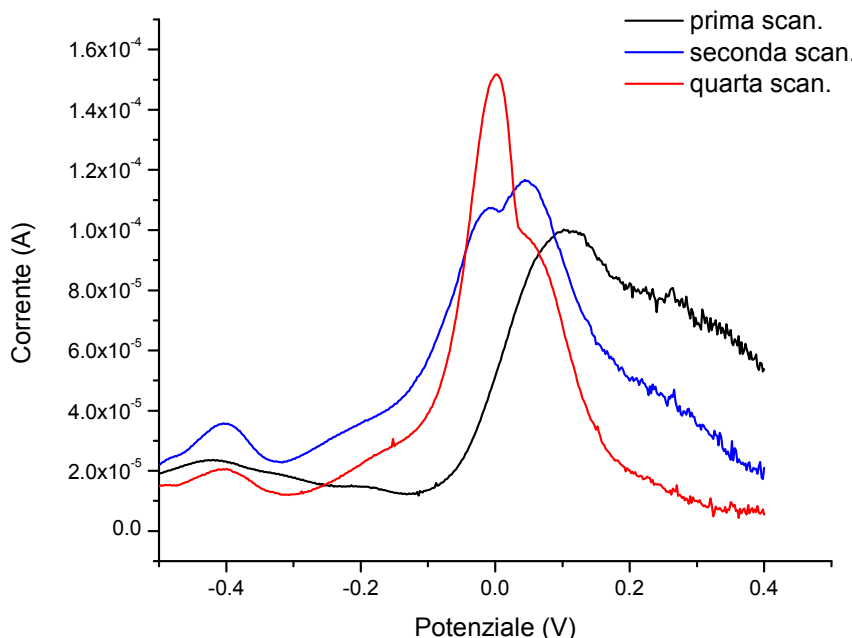


Fig. 3.64 SWV registrata per un NCEB; prima scansione (linea nera), seconda scansione (linea blu), terza scansione (linea rossa).

Anche in questo caso è possibile assegnare i picchi ai quattro componenti principali della lega. Il segnale 1 viene ricondotto all'ossidazione dello zinco. Come già in tampone acetato, anche in NH_4Cl questo il segnale ha un profilo decisamente più allargato rispetto a quello registrato per il metallo da solo e viene registrato a potenziali più elevati.

Il sistema di picchi 2,3 non ben separati che comprende il secondo e il terzo picco è attribuito rispettivamente dall'ossidazione dello stagno (spalla 2 a -0.48 V) e del piombo (picco 3 a -0.40 V).

Infine il sistema di picchi attorno a 0 V viene collegato ai processi di ossidazione del rame in NH_4Cl come dimostrato dalle E picco e dal comportamento dei segnali causato dalla ripetizione delle misure.

Le ripetizioni effettuate nello stesso elettrolita con altri elettrodi modificati in modo simile mostrano una buona corrispondenza dei tracciati per quanto riguarda i potenziali, mentre le intensità di picco possono variare anche di un ordine di grandezza.

Il voltammogramma illustrato in figura 3.66 mostra un profilo molto simile a quello già descritto ma con intensità di picco circa 10 volte inferiori. Il tracciato mostra una migliore definizione dei picchi che permette una più chiara distinzione dei segnali attorno a -0.55 V e -0.42 V, attribuibili con maggiore sicurezza a stagno e piombo, rispettivamente.

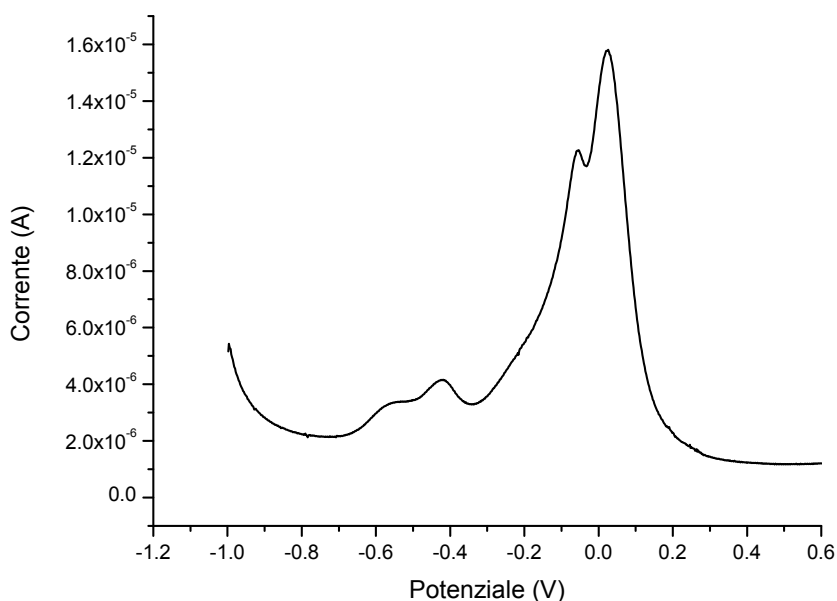


Fig. 3.66 SWV registrata per un NCEB; incr.0.002V, ampl. 0.025 V, freq. 15 Hz; elettrolita: NH_4Cl 0.1 M.

Si effettuano delle misure in NH_4NO_3 0.1 M per verificare se la maggiore stabilità dei picchi del rame, precedentemente osservata in questo elettrolita, potesse favorire l'analisi del bronzo.

Dai risultati ottenuti si ricava che in NH_4NO_3 i segnali attribuiti al sistema del rame sono effettivamente più ripetibili anche in lega. Tuttavia, come si osserva dal voltammogramma riportato in figura 3.67, in questo elettrolita il prepicco del rame può disturbare l'identificazione del piombo in quanto risulta più intenso e anticipato a potenziali più negativi (-0.28 V), avvicinandosi molto al picco a -0.44 V. Per questa ragione non si è reputato utile adottare NH_4NO_3 al posto di NH_4Cl .

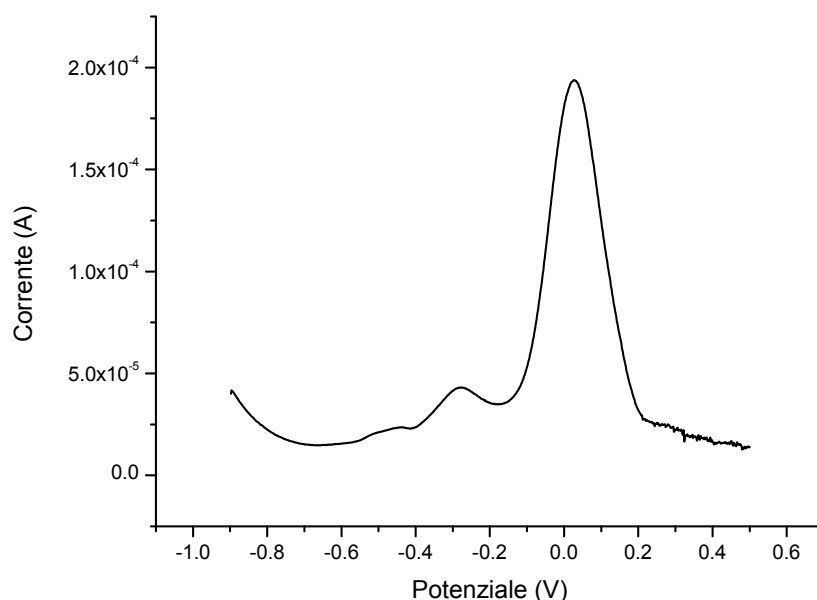


Fig. 3.67 SWV registrata per un NCEB; incr.0.002V, ampl. 0.025 V, freq. 15 Hz; elettrolita: NH_4NO_3 0.1 M.

In base alle osservazioni sperimentali effettuate, si conclude che NH_4Cl può essere un elettrolita adatto allo studio del nostro sistema.

In cloruro d'ammonio è infatti possibile identificare i segnali relativi all'ossidazione di tutti e quattro i componenti della lega. Il picco dello zinco inoltre presenta, in questo elettrolita, una discreta separazione dal segnale di fondo (probabilmente dovuta al pH più alto) e una buona stabilità durante le scansioni. I segnali di stagno e piombo non sono del tutto separati ma in alcune scansioni risultano sufficientemente distinguibili. Sembra dunque possibile arrivare a un'identificazione dei picchi.

E' interessante notare che tutti i metalli ad eccezione del rame (ovvero i componenti minori della lega) presentino potenziali di ossidazione più positivi rispetto a quelli rilevati nelle analisi sui metalli singoli. Questo comportamento è in accordo col fatto che nella lega i metalli si trovino in una diversa situazione energetica, che di norma li rende più difficilmente ossidabili.

3.13 Voltammetria di microparticelle di ottone (standard archeologico)

Le analisi qui illustrate sono state eseguite su campione di microparticelle prelevate da uno standard che riproduce la composizione tipica di ottoni di interesse archeologico, ovvero:

piombo 0.4%, stagno 2%, zinco 15%, rame matrice.

Per queste analisi e per quelle effettuate su campioni di ottone moderno e nordic gold, si è deciso di utilizzare come elettrolita il cloruro d'ammonio. Tale scelta costituisce il miglior compromesso tra separazione dei picchi voltammetrici e riproducibilità della misura.

In figura 3.68 è riportato il voltammogramma ottenuto in SWV (scansione anodica, amplitudine 0.025V, frequency 15 Hz, increment 0.002V, E iniziale -1.2 V) per un elettrodo modificato con una sospensione di microparticelle di ottone in Nafion (NCEO).

La misura è stata effettuata in una soluzione 0.1M di NH_4Cl .

Il tracciato è caratterizzato da un primo segnale (1) allargato attorno a -0.80 V e da un secondo sistema di picchi tra -0.3 V e +0.1 V, questo è composto da un picco gaussiano molto intenso con $E_p = 0.05$ V e da un segnale allargato attorno a -0.2 V.

Tra -0.7 V e -0.3 V il tracciato non è piatto ma mostra due segnali bassi e allargati attorno a -0.75 V e -0.4 V.

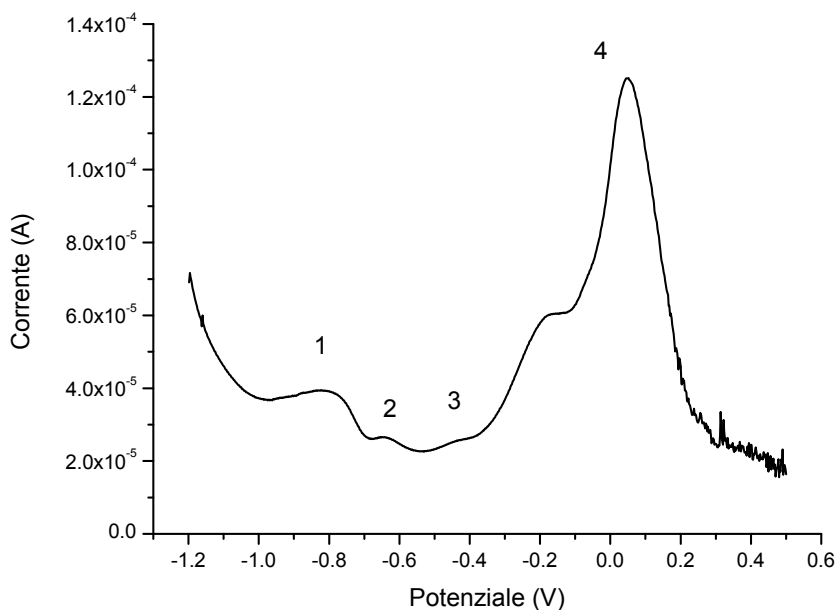


Fig. 3.68 SWV registrata per un NCEO, incr.0.002V, ampl. 0.025 V, freq. 15 Hz; elettrolita: NH_4Cl 0.1 M.

Il primo segnale viene attribuito all'ossidazione dello zinco metallico, a causa del potenziale negativo e dell' andamento del segnale compatibile con quello osservato per il metallo da solo e in lega col rame.

Il secondo sistema presenta le caratteristiche già descritte per i campioni di rame: un picco molto intenso attorno a 0 preceduto da una spalla attorno a -0.2 V. I segnali riscontrati a -0.63 V e -0.44 V vengono attribuiti rispettivamente allo stagno e al piombo anche se con maggiori incertezze dovute alla bassa intensità dei picchi.

Il confronto con il voltammogramma ottenuto per il bronzo quaternario (in rosso nella figura 3.69) fornisce un'ulteriore conferma alle ipotesi avanzate. Nella curva voltammetrica dell'ottone si osserva infatti la netta diminuzione del sistema di picchi tra -0.4 V e -0.3 V attribuito a stagno e piombo, che nell'ottone sono presenti in percentuali inferiori, rispettivamente 2% e 0.4%.

Il picco relativo allo zinco è più intenso, stabile e meglio definito rispetto a quello registrato per il bronzo, la percentuale di questo metallo nell'ottone analizzato è infatti doppia rispetto a quella del bronzo.

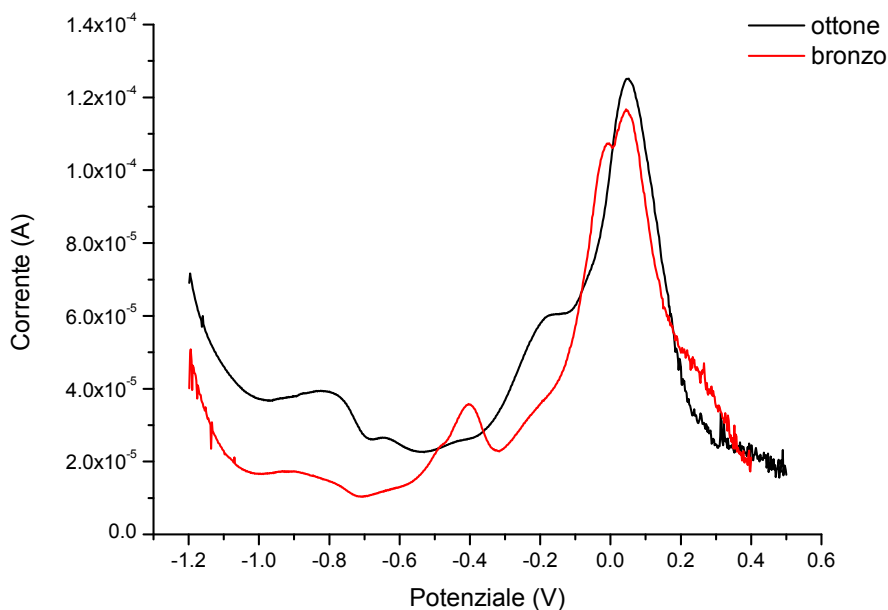


Fig. 3.69 Confronto tra il voltammogramma registrato per un NCEO (linea nera) e per un NCEB (linea rossa); condizioni di fig. 3.68.

3.14 Voltammetria di microparticelle di ottone moderno

È stato sottoposto a VMP un campione di un ottone moderno di produzione industriale. La composizione definita attraverso analisi da noi condotte mediante ICP-AES è Cu $59\% \pm 2\%$, Zn $38.5\% \pm 0.5\%$, Pb $1.88\% \pm 0.02\%$, Sn $0.37\% \pm 0.02\%$, Fe $0.20\% \pm 0.01\%$.

In figura 3.70 è riportato il voltammogramma (SWV, ampl. 0.025 V, freq. 15 Hz) ottenuto per un elettrodo modificato con microparticelle di un ottone commerciale, registrato in NH_4Cl 0.1M.

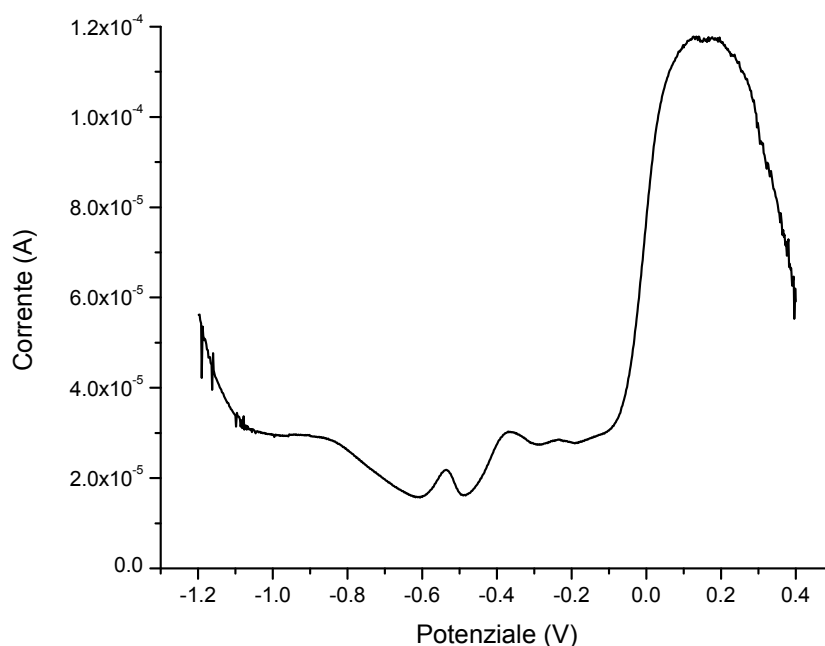


Fig. 3.70 SWV registrata per un NCE inglobante particelle di ottone moderno, prima scansione, incr.0.002V, ampl. 0.025 V, freq. 15 Hz; elettrolita: NH_4Cl 0.1 M.

La prima scansione (Fig. 3.70) evidenzia tra -0.1 V e -0.8 V un picco molto allargato, rotondeggiante.

A -0.54 V compare un secondo picco di forma gaussiana.

Attorno a -0.37 V si individua un terzo segnale di forma allargata, non ben separato dalla spalla a -0.24 V. A partire da -0.05 V si registra un picco molto allargato, di circa un ordine di grandezza più intenso rispetto agli altri. La risposta voltammetrica subisce una sensibile evoluzione con la seconda scansione, successivamente i tracciati si mantengono pressoché stabili.

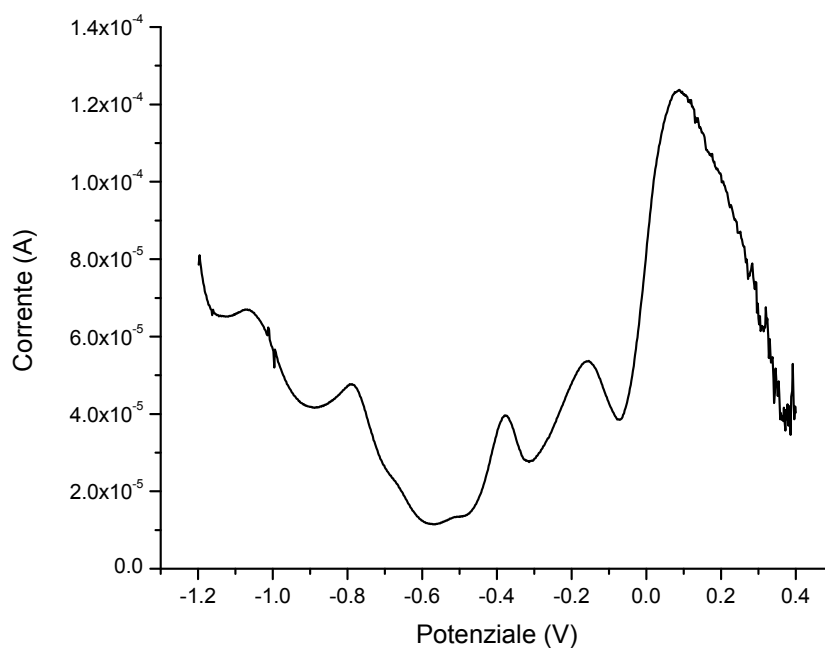


Fig. 3.71 SWV registrata per un NCE inglobante particelle di ottone moderno, seconda scansione, incr.0.002V, ampl. 0.025 V, freq. 15 Hz; elettrolita: NH_4Cl 0.1 M.

A partire dalla seconda scansione infatti (Fig. 3.71) compare un ulteriore picco a -1.06 V, parzialmente coperto dal segnale di fondo. Il segnale basso e allargato attorno a -0.9 V prende la forma di un vero e proprio picco attorno a -0.8 V, seguito da una spalla a -0.67 V. Il picco a -0.5 V si abbassa notevolmente mentre il segnale a -0.37 V aumenta di intensità distinguendosi meglio dalla linea di fondo. Attorno a -0.16 V si delinea un altro picco abbastanza intenso mentre migliora la definizione del segnale principale a +0.08 V.

Il tracciato risulta simile a quello registrato per il bronzo archeologico.

I segnali che compaiono tra -1.1 V e -0.8 V vengono collegati all'ossidazione dello zinco. Il picco allargato a -0.9 V coincide con quelli registrati per l'ottone e il bronzo archeologico e sembra dunque essere dovuto all'ossidazione dello zinco nella lega. Il picco a -1.05 V compare allo stesso potenziale registrato per l'ossidazione dello zinco da solo, potrebbe dunque essere causato dallo stripping di un rideposito di zinco metallico dovuto agli ioni Zn^{2+} passati in soluzione nella prima scansione.

Il picco attorno a -0.37 V sembra invece dovuto all'ossidazione del piombo mentre il segnale rilevato attorno a -0.50 V allo stagno.

I picchi a -0.16 V e +0.08 V sono da attribuire al sistema del rame.

3.15 Voltammetria di microparticelle di nordic gold

Il Nordic gold è una lega composta dal 89% di rame, 5% di alluminio, 5% di zinco, 1% di stagno.

In figura 3.72 è riportato il voltammogramma (SWV, ampl. 0.025 V, freq. 15 Hz) ottenuto per un elettrodo modificato con microparticelle di nordic gold, registrato in NH_4Cl 0.1M.

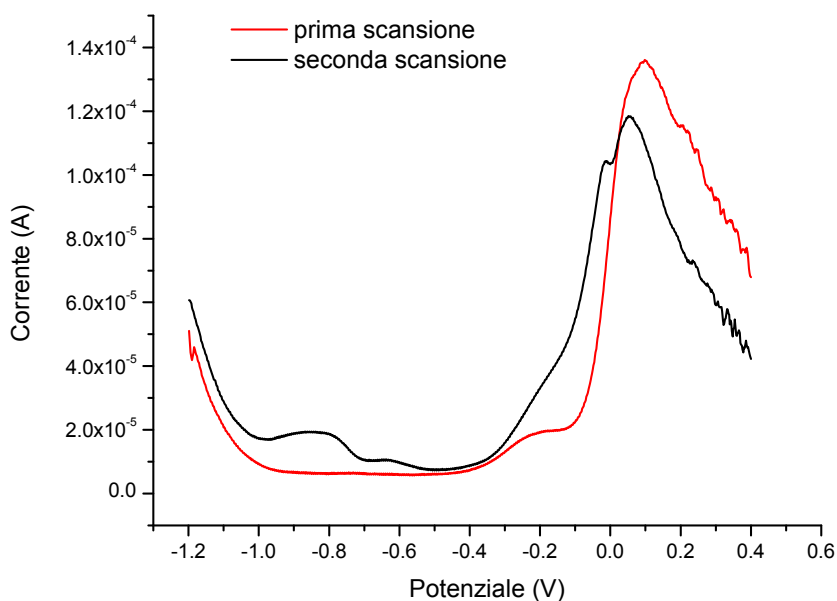


Fig. 3.72 SWV registrata per un NCE inglobante particelle di nordic gold, prima scansione (linea rossa), seconda scansione (linea nera), incr.0.002V, ampl. 0.025 V, freq. 15 Hz; elettrolita: NH_4Cl 0.1 M.

La prima scansione (linea rossa) mostra un picco molto intenso attorno a +0.10V preceduto da una spalla attorno a -0.2 V.

A partire dalla seconda misura (linea nera) compaiono un segnale basso e molto allargato tra -0.95 V e -0.7 V e un segnale di bassa intensità attorno a -0.63 V.

La spalla attorno a -0.2V cresce di intensità e non è più distinguibile dal picco principale (a +0.10 V) che presenta ora un secondo apice a -0.01 V.

Sulla base dei dati precedentemente raccolti possiamo attribuire i picchi agli elementi contenuti nella lega come segue.

Il segnale tra -0.95V e -0.80V presenta forma e potenziali molto simili a quelli già attribuiti all'ossidazione dello zinco in lega, ma leggermente più anodici.

Il picco a -0.63 V potrebbe avvicinarsi ai valori registrati nelle prove per l'ossidazione dello stagno in questo elettrolita nelle precedenti prove (-0.56 V) e a quelli trovati in letteratura per lo stagno in VMP di leghe di rame (-0.60 V).

Infine il sistema di picchi a tra -0.20 V e +0.20 V, presenta le stesse caratteristiche già attribuite al rame.

Da notare l'assenza di segnali nella regione dove normalmente viene rivelato il piombo.

Si ricorda infine che Al non è rivelabile per via elettrochimica in quanto non direttamente elettroattivo.

3.16 Quantificazione

Allo scopo di indagare la possibilità di utilizzare la VMP per la quantificazione degli elementi minoritari presenti in lega, viene eseguito un confronto tra le percentuali atomiche (a%) di zinco, stagno e piombo calcolate a partire dalle percentuali in peso (w%) e il corrispondente rapporto tra le aree di picco (A%).

I risultati ottenuti sono riportati in tabella 3.3:

Tab. 3.3 Confronto tra percentuali atomiche e rapporto delle aree di picco. Le A% sono state calcolate a partire dai voltammogrammi riportati in Fig. 3.64 per a); Fig. 3.68 per b); Fig. 3.71 per c).

Lega	Composizione	w %	a %	A %
a) Bronzo quaternario	Zn	6.0%	47.4%	73.4% (somma delle aree dei due picchi)
	Sn	7.0%	30.0%	
	Pb	9.0%	22.4%	
b) Ottone archeologico	Zn	15%	92.4%	89.3%
	Sn	2.0%	6.8%	9.1%
	Pb	0.4%	0.8%	1.6%
c) Ottone moderno	Zn	38.5%	97.8%	71.8%
	Sn	0.4%	0.6%	0.6%
	Pb	2%	1.6%	26.9%

Come si osserva dai dati riportati, i migliori risultati si ottengono per l'ottone archeologico in cui si registra una buona corrispondenza tra a% e A% per tutti e tre i componenti. Per il bronzo quaternario invece tale concordanza è meno precisa e si incontra il problema della scarsa separazione dei picchi di stagno e piombo (per questa ragione si è preso in considerazione il dato relativo alla somma dei due picchi). Anche i dati relativi all'ottone moderno non sono del tutto rispondenti, soprattutto per il piombo.

Anche se non completamente soddisfacenti, questi risultati sono comunque incoraggianti; è pensabile che, migliorando la dispersione e il controllo dimensionale delle microparticelle, si riesce a migliorare anche la quantitatività della determinazione.

CONCLUSIONI

Questo lavoro di tesi ha verificato la possibilità di applicare la voltammetria di microparticelle (VMP) immobilizzate con Nafion alla caratterizzazione di leghe di rame di interesse storico e archeologico, quali bronzi e ottoni.

La tecnica è apparsa in grado di identificare i singoli metalli che compongono tali leghe, ovvero rame, stagno, zinco e piombo.

I segnali registrati in VMP per l'ossidazione di questi metalli corrispondono a quelli ottenuti, nella prima parte del lavoro, utilizzando la voltammetria di scambio ionico (IEV) su elettrodi modificati con Nafion. Nel caso di stagno e zinco, la VMP si è dimostrata più efficace delle IEV nella rivelazione degli analiti.

La VMP è stata applicata all'analisi qualitativa di bronzi e ottoni di composizione antica e moderna e i risultati ottenuti dimostrano che, tramite la scelta di un opportuno elettrolita, è possibile individuare sostanziali differenze tra i voltammogrammi registrati per leghe di composizione diversa.

L'applicazione quantitativa della tecnica rappresenta un'interessante direzione di sviluppo per le ricerche in tale campo.

In vista di ciò, ulteriori sforzi potrebbero essere indirizzati al miglioramento della riproducibilità della procedura di modificazione dell'elettrodo e al fine di ottenere particelle di granulometria più sottile e controllata.

APPENDICE

Prova per sedimentazione

Sono state eseguite alcune prove di modificazione degli elettrodi a partire da una miscela Nafion/particelle metalliche sottoposta a uno step di sedimentazione con l'obiettivo di ricavare alcune indicazioni sull'effetto di quantità e dimensione delle particelle immobilizzate e sulla possibilità di ottimizzazione della fase di preparazione dell'elettrodo.

Ponendo delle particelle sferiche di granulometria variabile in una fase fluida (nel nostro caso la soluzione di Nafion), esse tendono a raggiungere il fondo del contenitore con una velocità (v) proporzionale alle loro dimensioni, come si ricava dalla legge di Stokes attraverso la formula:

$$v = 2g r^2 (\rho_s - \rho_f) / 9\eta$$

in cui:

g = accelerazione di gravità

r = raggio della sfera

ρ_s = densità della sfera

ρ_f = densità del fluido

η = coefficiente di viscosità del fluido

Da questa equazione è evidente che, a parità delle altre condizioni, particelle più grandi possiedono una velocità di sedimentazione maggiore rispetto alle particelle più piccole.

Prelevando dunque aliquote di surnatante a tempi diversi, ci si aspetta di ottenere campioni di particelle via via impoveriti della frazione granulometrica più grossolana.

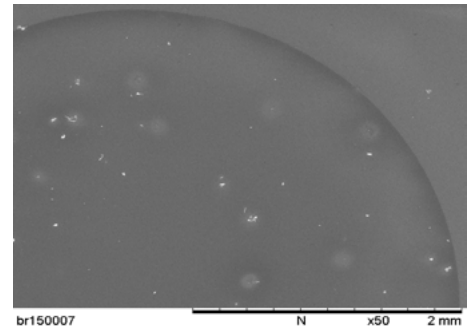
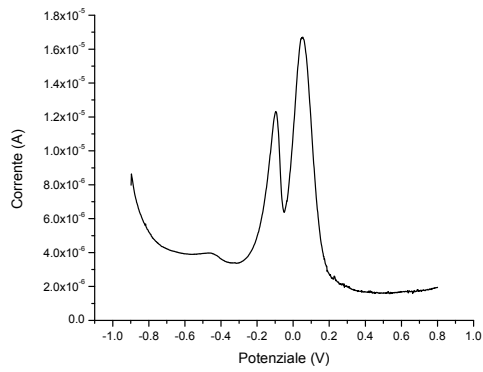
Questa modalità dovrebbe inoltre fornire dei campioni più riproducibili di quelli ottenuti tramite prelievo casuale dal fondo di un portacampione.

L'esperienza è stata eseguita preparando in un vial una miscela di Nafion e polvere di bronzo in rapporto noto. Il vial è stato poi sottoposto ad agitazione per 15 secondi e, dopo un dato periodo di tempo, sono stati prelevati con una micropipetta 3 μ L di sospensione dal surnatante. La procedura è stata ripetuta per effettuare i campionamenti dopo 15, 30 e 60 secondi di sedimentazione. Ogni prelievo è stato depositato su un elettrodo di GC e lasciato asciugare a temperatura ambiente. Dopo l'idratazione in KNO_3 per 30 minuti ogni campione è stato sottoposto ad analisi voltammetrica in NH_4Cl 0.1M. Compite le misure, gli elettrodi modificati sono stati caratterizzati al SEM e mediante voltammetria ciclica.

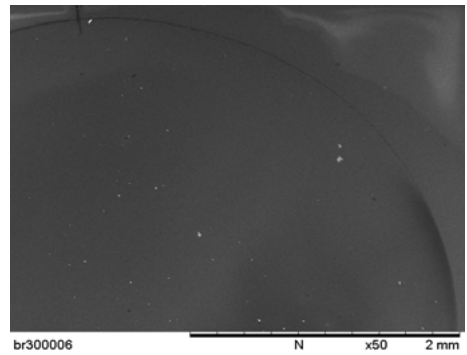
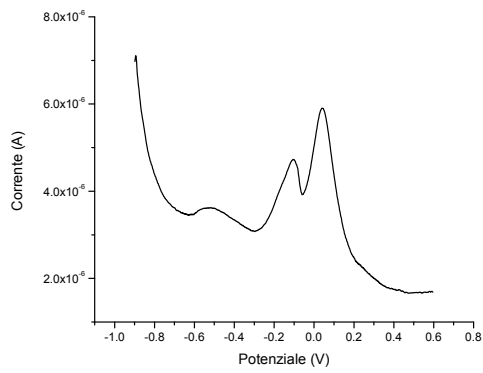
In tabella sono riassunti i risultati ottenuti.

Tab 3.4 Tabella riassuntiva dei risultati ottenuti in relazione ai differenti tempi di sedimentazione. Voltammogrammi registrati in SWV (condizioni indicate nel testo); immagini SEM 50X.

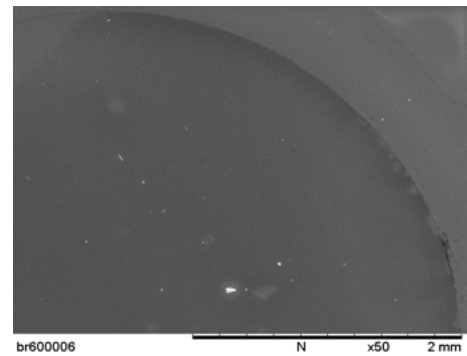
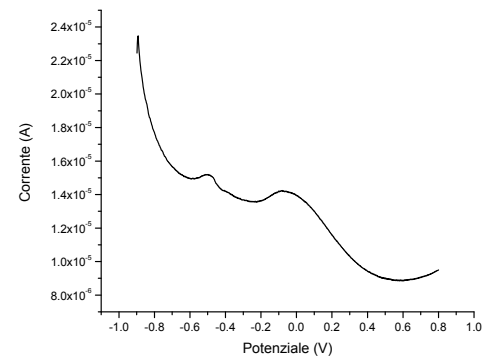
15 secondi



30 secondi



60 secondi



Caratterizzazione degli elettrodi preparati per sedimentazione

Già ad occhio nudo si riscontra che la procedura di sedimentazione riduce nettamente la quantità di materiale metallico immobilizzato sul GC.

L'osservazione al microscopio elettronico mostra che:

- l'elettrodo 15 sec presenta una buona quantità di polvere metallica, la maggior parte delle particelle hanno dimensioni inferiori ai 40 μm , mentre le più grandi arrivano a 90 μm .
- l'elettrodo 30 sec mostra un minor numero di particelle, la maggior parte di queste sono più piccole di 30 μm , la dimensione massima è 60 μm .
- per l'elettrodo 60sec il calo del numero delle particelle è meno marcato, si registra tuttavia un ulteriore decremento delle dimensioni medie delle particelle: solo poche particelle sono più grandi di 15-20 μm .

Il confronto delle immagini SEM dimostra dunque che la sedimentazione provoca un effettivo calo della dimensione delle particelle immobilizzate rispetto alle iniziali dimensioni medie delle particelle di bronzo (attorno agli 80 μm) e che, come atteso, al crescere del tempo di sedimentazione diminuisce la quantità e la grandezza delle particelle campionate .

Dall'osservazione al SEM si ricava infine un'altra informazione importante: si nota che, mentre alcune particelle sono completamente inglobate nel Nafion, altre lo sono solo in parte e affiorano dal film polimerico entrando in diretto contatto con l'elettrolita di supporto.

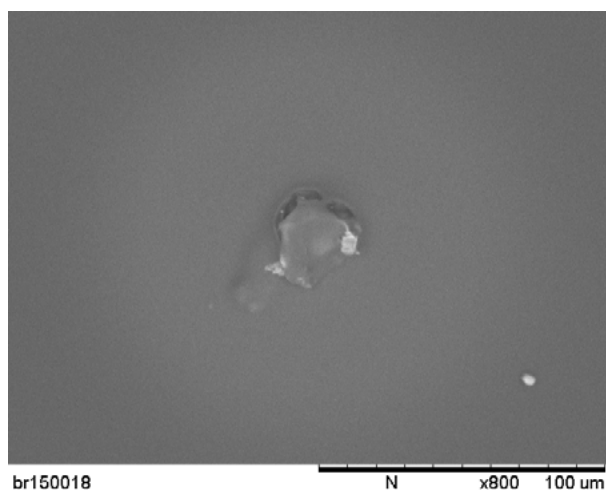


Fig. 3.73 Immagine SEM 800X

In sede di interpretazione dei voltammogrammi deve essere dunque tenuto presente che nonostante il Nafion sia uno scambiatore cationico, non può essere esclusa la possibilità che, durante la misura, i componenti della lega reagiscano direttamente con le specie anioniche presenti in soluzione, dando origine a complessi metallici o ad altri prodotti. Questo da una parte può favorire il processo di ossidazione dei metalli, dall'altra può complicare l'interpretazione del tracciato.

Analisi voltammetrica

Dopo l'idratazione in KNO_3 per 30 minuti ogni campione è stato sottoposto a SWV (initial E -0.9V, amplitudine 0.025 V, frequency 15 Hz, increment 0.002V) in NH_4Cl 0.1M.

L'elettrodo 15 sec dà il tracciato più chiaro: dopo la prima scansione si delineano in modo netto due picchi di ossidazione principali stretti e intensi attorno a -0.10V e +0.05V, mentre tra -0.6V e -0.4V si riscontra un segnale basso e allargato (che nella prima scansione appariva composto da due picchi distinti).

Un tracciato simile viene fornito dall'elettrodo 30 sec ma con una diminuzione delle intensità di picco di circa un ordine di grandezza. Anche in questo caso si osservano i due picchi principali attorno a -0.10V e +0.04V e un segnale basso e allargato tra -0.6V e -0.4V.

Le curve voltammetriche registrate con l'elettrodo 60 sec si caratterizzano per una scarsa qualità del segnale e un alto rumore di fondo. In figura si rileva solo una pancia tra -0.2V e +0.2V, in corrispondenza dei segnali principali, e un picco attorno a -0.5V.

Dal confronto tra i risultati emerge dunque che con l'aumentare del tempo di sedimentazione diminuisce la definizione dei picchi voltammetrici e la loro intensità.

Questo comportamento concorda in parte con quanto atteso.

Diminuendo la quantità di analita e riducendo il range di distribuzione dimensionale delle particelle, il segnale voltammetrico dovrebbe restringersi e produrre tracciati più definiti, anche se con intensità di picco inferiori.

Nella nostra serie, l'intensità dei picchi decresce effettivamente con la quantità di particelle depositate. Non si ottiene invece il miglioramento di definizione previsto: i migliori risultati si ottengono con il primo prelievo (a 15 sec), aumentando il t a 30 sec il segnale si allarga mentre l'ultimo prelievo (a 60 sec) non permette l'identificazione dei picchi.

Questo potrebbe indicare che con una sedimentazione di 15 sec si raggiunge già una soglia critica sotto cui la quantità depositata origina segnali non più ben distinguibili dal rumore di fondo.

I tracciati ottenuti attraverso la sedimentazione producono segnali di intensità inferiore anche di un ordine di grandezza rispetto a quelli ottenuti prelevando la miscela Nafion/particelle dal fondo del portacampione.

In figura 3.74 è riportato il confronto tra il voltammogramma ottenuto modificando l'elettrodo con sedimentazione a 15 sec (rosso) e prelevando dal fondo del portacampione una ridotta quantità di materiale (nero).

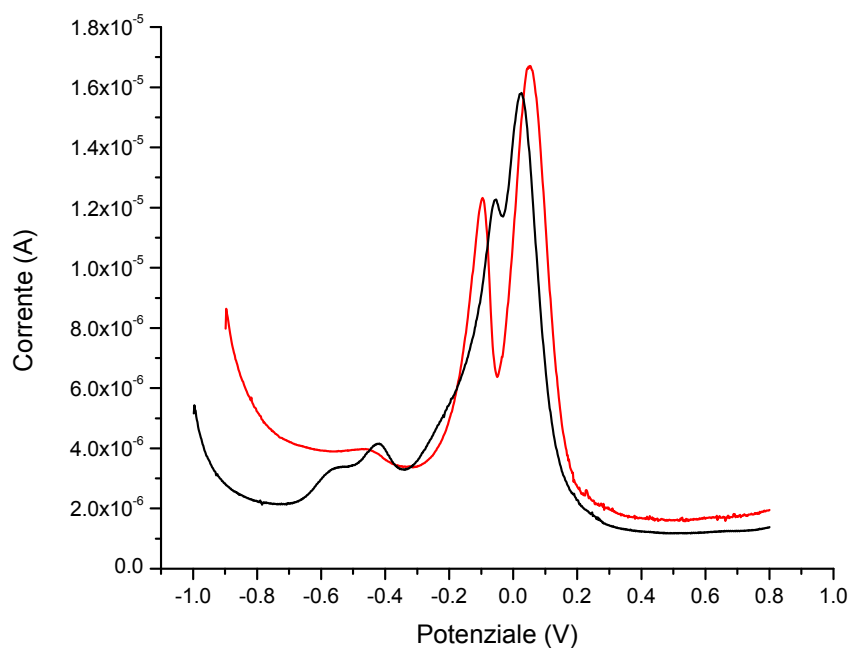


Fig. 3.74 Confronto tra NCEB modificato per sedimentazione (linea rossa) e NCEB modificato con procedura normale (linea nera); SWV, freq 15 Hz, ampl. 0.025 V

I tracciati presentano profili simili sia per quanto riguarda sia i potenziali di picco sia le intensità. Si osserva che in questo caso la risoluzione dei picchi attribuiti a stagno (-0.55 V) e piombo (-0.42 V) è migliore per l'elettrodo modificato attraverso il sistema canonico. Da queste osservazioni sperimentali sembra emergere che il miglioramento della definizione del tracciato sia maggiormente determinato dalla quantità di materiale depositato piuttosto che dalla sua distribuzione granulometrica.

BIBLIOGRAFIA

- 1 M. Leoni, *Elementi di metallurgia applicata al restauro delle opere d'arte. Corrosione e conservazione dei manufatti metallici* (1984) Opus Libri, Firenze
- 2 C. Giardino, *I metalli del mondo antico* (1998) Laterza, Roma
- 3 U. Mende, voce *Bronzo* in *Enciclopedia dell'arte medievale* (1992) Istituto della Enciclopedia Italiana, Roma
- 4 www.metmuseum.org
- 5 M. Pollard, C. Heron, *Archaeological Chemistry* (2008) RSC Publishing, Cambridge
- 6 A. Doménech-Carbó, M.T. Doménech-Carbó, V. Costa, *Electrochemical Methods in Archaeometry Conservation and Restoration* (2009) Springer
- 7 L. Campanella, G. Portalone, *I metalli e le leghe*, in *Chimica per l'arte* (2007) Zanichelli, Bologna
- 8 E. Figueiredo et al., *X-Ray Spectrom.*, 40, (2011) 325–332
- 9 L. Dussubieux, *Archaeometry* 50, 4 (2008) 643–657
- 10 A. Giunlia-Mair, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 239 (2005) 35–43
- 11 C. Hughes, *Archaeometry* 18,1 (1976) 13-37
- 12 K. Donais et al., *J. Chem. Educ.*, 86, 3 (2009) 343-6
- 13 C. Hughes, *Archaeometry*, 18, 1 (1976) 19
- 14 D. Bourgarit, B. Mille, *Meas. Sci. Technol.*, 14 (2003),1538-1555
- 15 A. Nevin, G. Spoto, D. Anglos, *Appl. Phys. a-Mater.*, 106, 2 (2012) 339 -361
- 16 A. Elhassan et al., *Spectrochim. Acta, Part B*, 63 (2008) 504–511
- 17 F.J. Fortes, M. Cortes, M.D. Simon, L.M. Cabalin, J.J. Laserna, *Anal. Chim. Acta*, 554 (2005) 136
- 18 M. Ferretti, L. Miazzo, P. Moioli, *Stud. Conserv.*, 42 (1997) 241-246
- 19 R. Cesareo, M. Marabelli, *Analisi XRF di antiche porte italiane in leghe di rame*, in *Atti del congresso "Applicazione di metodi nucleari non invasivi al campo delle opere d'arte"*, Accademia dei Lincei (1976) 409-420
- 20 C. Ingelbrecht, A. Adriaens, E.A. Maier, *The certification of arsenic, lead, tin and zinc (mass fractions) in five copper alloys*, European Commission (2001)

- 21 G. Demortier, Nuclear instruments & methods in physics research. Section B, 64, 1-4 (1992) 481-487
- 22 S. Klein, Y. Lahaye, G. P. Brey, H. M. Von Kaenel, Archaeometry (2004) 46, 469-480
- 23 B. Giussani et al., Anal. Chim. Acta, 635 (2009) 6-21
- 24 H. K. Cooper, M. J. M. Duke, A. Simonetti, G. Chen, J. Archaeol. Sci., 35 (2008) 1732-1747
- 25 J. F. Moreau, R. G. V. Hancock, in Archaeological Chemistry: Organic, Inorganic, and Biochemical Analysis, 625 (Ed.: M. V. Orna), Amer. Chemical Soc., Washington (1996) 64-82
- 26 G. Arana, U. Watjen, C. Ingelbrecht, P. Robouch, J. Radioanal. Nucl. Chem., 257 (2003) 603-608
- 27 A. Doménech-Carbò, Anal. Methods, 3 (2011) 2181-6
- 28 A. Doménech-Carbò et al., Microchim. Acta, 162 (2008) 351-359
- 29 F. Arjmand, A. Adriaens, J. Solid State Electrochem., 16 (2012) 535-543
- 30 C. Locatelli, G. Torsi, Collect. Czech. Chem. Commun., 67 (2003) 1437-48
- 31 F. Scholz, B. Mayer, Voltammetry of Solid microparticles immobilized on electrode surfaces, Electroanal. Chem., A Series of Advance, (1998)
- 32 P. Ugo, L. Moretto, Electroanalysis, 7, 12 (1995) 1105-1113
- 33 Guy e Namartne, Can. J. Chem. 65 (1987) 1133
- 34 L.S. Rocha, J.P. Pinheiro, H.M. Carapuca, J. Electroanal. Chem., 611 (2007) 37
- 35 D. Tibbets, R. Compton, Fresenius J. Anal. Chem., 368 (2000) 412
- 36 F. Vydra, K. Stulik, E. Julakova, Electrochemical Stripping Analysis (1976) Wiley, New York
- 37 L. Moretto, Tesi di dottorato, Università Ca' Foscari di Venezia, 1992
- 38 J. Davis et al., The Analyst, 125 (2000) 737-742
- 39 N.G. Carpenter, D. Pletcher, Anal. Chim. Acta 317 (1995) 287-293
- 40 Kh. Brainina, E. Neyman, Electroanalytical stripping methods (1994) Wiley, New York
- 41 H. Gunasingham, R. Davisalagin, Anal. Chim. Acta, 246 (1991) 309
- 42 J. Cassidy, K. Crowley, Electroanalysis, 14 (2001)
- 43 M. C. Matoetoe, J.F. van Staden, Anal. Chim. Acta, 411 (2000)
- 44 J. Kruusma, C. E. Banks, L. Nei, R. G. Compton, Anal. Chim. Acta, 510 (2004) 85-90

- 45 M. Lovric, *Croat. Chem. Acta* 79, 1 (2006) 33-39
- 46 Domenech-Carbò, *Electroanalysis* 17, 21 (2005) 1929-69
- 47 M. Heyrovský, *Croat. Chem. Acta* 79, 1 (2006) 33-39
- 48 A. Domenech-Carbò et al., *Anal. Bioanal. Chem.*, 385 (2006) 1552-1561

RINGRAZIAMENTI

Desidero ringraziare il professor Paolo Ugo per avermi guidato nel lavoro di tesi, la professoressa Ligia Moretto, per il prezioso aiuto e sostegno, Michael e Morena per i numerosi consigli.

Ringrazio inoltre la professoressa Annemie Adriaens per avermi fornito i campioni standard di leghe archeologiche e Paolo Scopece e Andrea Mardegan di CIVEN per le analisi ICP-OES.