

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali

Corso di laurea in Ingegneria dei Materiali

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta”



MESSA A PUNTO DI SENSORI GALVANICI E  
PROVINI PER LA CONSERVAZIONE DI OPERE IN  
BRONZO DORATO

Relatrice: Prof. Sara GOIDANICH

Correlatrice: Dott. Laura BRAMBILLA

Tesi di Laurea di:  
Michele MONTAGNER  
Matr. N.739417

Anno Accademico 2009-2010

# INDICE

Introduzione.....	3
1. Scopo della ricerca.....	5
2. Stato dell'arte dei sensori per il monitoraggio della corrosione dei bronzi dorati .....	6
2.1. Il caso della Porta del Paradiso .....	6
2.1.1. Storia e tecnologia di creazione.....	6
2.1.2. Interventi passati.....	7
2.1.3. Intervento degli anni '80.....	7
2.1.4. Meccanismi di degrado.....	7
2.1.5. Restauro .....	8
2.1.6. Problemi di conservazione ed esposizione .....	9
2.2. Sensori galvanici: stato dell'arte.....	10
2.3. Risultati del monitoraggio .....	13
3. Ottimizzazione dei sensori.....	18
3.1. Costruzione del supporto e delle connessioni elettriche.....	18
3.2. Patina ad alto contenuto di cloruri e solfati .....	20
3.2.1. Caratterizzazione della patina.....	22
3.3. Metodo di doratura.....	28
3.4. Messa a punto della nuova metodologia.....	31
3.4.1. Serie A .....	32
3.4.2. Serie B .....	36
3.4.3. Serie C .....	41
3.4.4. Serie D .....	48
3.4.5. Conclusioni.....	54

3.5.	Monitoraggio della corrente di macrocoppia.....	55
4.	Realizzazione di sensori impiegando patine alternative.....	61
4.1.	Patinatura mediante l'applicazione di un'apposita pasta .....	61
4.1.1.	Cloruro e idrossido di rame .....	61
4.1.2.	Solfato e idrossido di rame .....	68
4.2.	Patinatura in soluzione.....	74
4.2.1.	Immersione in soluzione di NaCl.....	74
4.2.2.	Immersione in pioggia artificiale.....	77
5.	Invecchiamento elettrochimico di provini in bronzo dorato .....	85
5.1.	Replica della lega bronzea delle porte del Battistero.....	86
5.2.	Replica della doratura .....	87
5.3.	Realizzazione della patina di invecchiamento .....	88
5.3.1.	Il metodo elettrochimico.....	89
6.	Conclusioni.....	114
7.	Ringraziamenti .....	115
8.	Bibliografia.....	116

## Introduzione

Il seguente lavoro di ricerca sperimentale riguarda lo studio e la conservazione dei manufatti in bronzo dorato di rilevanza storico-artistica. La protezione di tali opere è infatti un tema di grande interesse, che attualmente coinvolge numerosi esperti in tutto il mondo. Essendo la conservazione fisica del manufatto l'obiettivo prioritario e urgente di ogni intervento, raramente è concessa la possibilità di indagare approfonditamente i processi di degrado con un approccio scientifico. D'altra parte, le attuali conoscenze acquisite nel campo della protezione dei materiali possono essere soltanto parzialmente trasferite alla conservazione del patrimonio culturale, che, in virtù della sua più elevata complessità, richiede inevitabilmente un tipo di approccio completamente differente.

L'invecchiamento nel corso del tempo e l'effetto degli agenti atmosferici possono determinare sostanziali trasformazioni nella superficie dei materiali esposti, tali da renderle molto instabili. Nel caso dei manufatti metallici i principali responsabili del degrado sono identificabili nei processi di corrosione. I bronzi dorati richiedono, poi, una particolare cautela volta a preservare il valore inestimabile di tutte quelle superfici che hanno mantenuto, anche solo parzialmente, la loro originale doratura. La conservazione di tali superfici è un obiettivo molto complesso poiché la patina di prodotti di corrosione che cresce tra il substrato bronzeo e la doratura è spesso costituita da composti instabili, rendendo complessa la loro rimozione e, al contempo, la conservazione dello strato di oro sovrastante. La corrosione è poi ulteriormente complicata dall'accoppiamento galvanico tra bronzo e oro, fatto che incrementa la velocità del degrado e rende difficoltoso il monitoraggio. Comunque sia, perché ciò possa accadere con velocità non trascurabile, è necessaria la presenza di acqua condensata [1]; questo vale sia per i fenomeni di corrosione, sia per le trasformazioni chimiche a carico delle patine. I fenomeni di condensazione dell'acqua su superfici solide possono avvenire attraverso diversi meccanismi; tra tutti la condensazione chimica è forse la più insidiosa in quanto può avvenire anche per valori di umidità relativa molto bassi. La presenza di sali igroscopici, come cloruri o sali d'ammonio, favorisce l'assorbimento di acqua e aumenta la conducibilità delle patine; di conseguenza induce anche un'accelerazione dei fenomeni elettrochimici che sono alla base della corrosione.

Il monitoraggio in-situ non distruttivo della velocità di degrado riveste un ruolo importantissimo nel campo della conservazione dei beni culturali. Tecniche

elettrochimiche consolidate come la misura del Potenziale, della Resistenza di Polarizzazione Lineare ( $R_p$ ) [2] e la Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS) [3] sono state adattate ad applicazioni in questo campo. Tali tecniche, nel caso dei bronzi dorati, non possono essere applicate a causa delle difficoltà nell'interpretazione dei risultati e così si richiedono metodologie alternative che potrebbero essere di grande interesse per la diagnostica e la valutazione del rischio di degrado [4].

La natura bimetallica dei bronzi dorati apre la possibilità di monitorare la corrente di macrocoppia scambiata tra bronzo e oro, ma sfortunatamente non può essere misurata direttamente sulle opere per via dei frequenti cortocircuiti tra i due metalli. Un'alternativa per risolvere questo problema consiste nell'uso di sensori galvanici, disegnati in modo da simulare i manufatti originali. Il contatto diretto tra oro e bronzo deve essere evitato creando una patina di prodotti di corrosione continua e aderente sulla superficie bronzea prima di applicare la doratura. La corrente di macrocoppia potrebbe quindi essere monitorata connettendo oro e bronzo a un amperometro a resistenza zero. Sono stati realizzati alcuni promettenti prototipi [5,6,7], che soffrono però di scarsa riproducibilità, durabilità e sensibilità. I sensori galvanici possono essere utilizzati in condizioni di reale esposizione atmosferica e la corrente di macrocoppia può essere convertita mediante la legge di Faraday in velocità di corrosione. Essi permettono dunque di superare tutte le criticità proprie delle tecniche elettrochimiche tradizionali ( $R_p$  e EIS). Inoltre possono essere utilizzati come "riproduzioni" dei manufatti originali per testare nuovi trattamenti o per studiare i meccanismi di degrado [8].

La creazione di patine artificiali è un importante prerequisito per la realizzazione di sensori galvanici e per qualunque studio concernente la conservazione di manufatti di bronzo. In letteratura si possono trovare svariate indicazioni [9,10]. Molto lavoro tuttavia resta da fare giacché non esistono ancora metodologie riproducibili per ottenere in tempi brevi alcune delle più importanti patine, come per esempio quelle costituite da brocantite, che possono essere ottenute solo tramite invecchiamento accelerato che può durare mesi. I costituenti più comuni delle patine naturali sono: ossido di rame (cuprite) [11], solfati basici di rame [12] (brocantite o antlerite) e cloruri di rame [13,14]. In ambiente marino i più comuni costituenti sono cloruri di rame come atacamite o nantokite [15]. La nantokite, quando presente, in seguito a interazioni con l'umidità atmosferica può convertirsi in idrossicloruri come l'atacamite. Tale processo è molto pericoloso ed è probabilmente coinvolto nei fenomeni alla base del cancro del bronzo [16,11].

# 1. Scopo della ricerca

L'obiettivo della ricerca condotta ha riguardato principalmente due ambiti:

-il miglioramento nei processi di realizzazione di sensori galvanici per il monitoraggio della velocità di corrosione dei bronzi dorati. Ricerche precedenti [17] hanno già fatto uso di questi strumenti, i quali però hanno dimostrato una serie di limiti e problemi da superare.

-la realizzazione mediante invecchiamento elettrochimico di provini di bronzo dorato con prodotti di corrosione tra oro e bronzo simili a quelli trovati nella Porta del Paradiso del Ghiberti. Scopo di questi provini è simulare il più fedelmente possibile le condizioni dell'opera per poter sperimentare con la massima verosimiglianza nuove metodologie di pulitura o conservazione. I sensori rappresentano un affidabile strumento diagnostico per la valutazione della velocità di degrado delle superfici in bronzo visto che le tradizionali tecniche elettrochimiche applicate alle superfici dorate, quali la misura della Resistenza di Polarizzazione Lineare e la Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica, forniscono risultati che non possono essere facilmente interpretati.

I sensori possono essere utilizzati sia per lo studio dei meccanismi di degrado dei bronzi dorati, sia per la valutazione di procedure o trattamenti conservativi. È, quindi, necessario produrre sensori capaci di simulare efficacemente il comportamento dei bronzi dorati dal punto di vista della struttura stratigrafica e della composizione dei singoli strati (bronzo - patina di prodotti di corrosione - oro) che siano sufficientemente stabili nel tempo e riproducibili così da ricavarne misure utili.

L'obiettivo della seconda parte del lavoro è quello di riuscire a simulare più fedelmente possibile la struttura di alcuni manufatti in corso di restauro (in questo caso si tratta delle porte del Battistero del Duomo di Firenze) facendo crescere i prodotti di corrosione effettivamente presenti tra doratura e lega di bronzo. Essi infatti a differenza dei sensori sono stati realizzati con le stesse procedure e metodologie impiegate all'epoca e il problema da risolvere è trovare un modo per invecchiarli artificialmente.

## **2. Stato dell'arte dei sensori per il monitoraggio della corrosione dei bronzi dorati**

Il lavoro presentato in questa tesi si propone come continuazione e approfondimento degli esperimenti effettuati dal collega Davide Matera sullo sviluppo dei sensori galvanici per monitorare la corrosione dei bronzi dorati, con riferimento al caso reale della Porta del Paradiso del Ghiberti[17].

### **2.1. Il caso della Porta del Paradiso**

#### **2.1.1. Storia e tecnologia di creazione**

La Porta del Paradiso, collocata sul lato est del battistero del duomo di Firenze, è una delle massime opere d'arte del Rinascimento italiano. Essa fu realizzata dall'orefice e scultore Lorenzo Ghiberti tra il 1425 e il 1452. È un'opera in bronzo realizzata mediante la tecnica della fusione a cera persa indiretta [18] e fu rivestita in oro utilizzando la metodologia della doratura ad amalgama di mercurio.

Il materiale di cui è costituita la porta è una lega di rame quaternaria Cu – Sn – Zn – Pb [19]. Leghe di simile composizione erano spesso impiegate in passato nella realizzazione di opere d'arte grazie alle loro buone caratteristiche meccaniche e alla loro elevata resistenza alla corrosione atmosferica determinata dallo strato di ossido sottile e aderente che si forma in superficie [20].

Il Ghiberti scelse di dorare la porta con la tecnica ad amalgama di mercurio, preferendola al metodo della foglia d'oro per la capacità di depositare spessori maggiori e di conseguenza più duraturi nel tempo. Questa lavorazione si basa sulla capacità dell'oro di amalgamarsi con il mercurio liquido, formando particelle di  $Au_2Hg$  disperse in una sorta di pasta che può essere poi depositata sulla superficie da rivestire con appositi pennelli. Una volta completata questa fase si può rimuovere il mercurio scaldando a circa 250-300° il substrato, così da provocarne la volatilizzazione. A questo punto è necessario un ulteriore passaggio per impartire la colorazione e la lucentezza tipiche dell'oro, dato che al termine dell'evaporazione il colore assunto dalla superficie è un giallo piuttosto scuro; perciò l'oggetto va sottoposto a brunitura oppure immerso in un bagno di decapaggio le cui ricette, molto spesso "segrete" nei particolari, contengono di sali ammoniacali, o solfati.

### **2.1.2. Interventi passati**

Nella sua lunga storia la porta, che si voleva sempre luminosa e brillante, ha subito varie e spesso traumatiche puliture, di cui sono segno evidente le numerose graffiature e le abrasioni della doratura. Almeno in un periodo lo splendore della porta fu tuttavia offuscato da un'intenzionale patinatura scura, testimoniata nel secondo '700 dal pittore Raffaello Mengs. Le documentazioni fotografiche del secolo scorso mostrano tuttavia la doratura tornata in vista, e tale mantenuta con saltuarie puliture. Altra tappa traumatica nelle vicende della porta è stata quella dell'alluvione del 1966, che ha causato l'espulsione dal telaio bronzeo di sei delle dieci formelle[21].

### **2.1.3. Intervento degli anni '80**

Negli anni '81-'82 si avviò una campagna atta ad analizzare i prodotti di corrosione trovati sulla Porta [22].

Grazie al prelievo di una micro carota ed analisi effettuate al microscopio elettronico è stato possibile analizzare i composti chimici formati all'interfaccia oro-lega [23]. Ciò permise di distinguere due processi di degrado diversi: la formazione di pustole, ovvero microsollevamenti e lacerazioni del film d'oro legati ai processi di solfatazione e nitrificazione, e la formazione di pit, dovuti alla formazione di uno strato di prodotti di corrosione compatti e poco permeabili (per lo più cloruri quali atacamite e nantokite), che restano confinati al di sotto della doratura. Mediante le spettroscopie Auger e fotoelettronica è stato invece caratterizzato il materiale presente sul film di oro. Questo è risultato costituito in parte da prodotti di corrosione del rame (principalmente solfati e cloruri) ed in parte da materiale di deposito (silice, silicati, solfato di calcio, particelle di smog) [24].

### **2.1.4. Meccanismi di degrado**

Le campagne diagnostiche condotte [25, 26] hanno portato a distinguere due processi come i responsabili del degrado della Porta: uno corrosivo e uno legato a fenomeni di deposizione.

Il primo è aggravato dal fenomeno elettrochimico dell'accoppiamento galvanico oro/rame, in cui il rame funziona da anodo e l'oro da catodo. In presenza di un elettrolita, che può trattarsi semplicemente di acqua di condensa dell'umidità ambientale, si verifica un'ossidazione del rame con la conseguente formazione di ossidi all'interfaccia oro-lega. Questi ultimi possono poi subire successive trasformazioni in composti meno stabili a causa degli agenti aggressivi presenti in atmosfera, ad esempio solfati e nitrati. I sali così



formatisi generalmente possiedono un volume relativo maggiore rispetto a quello della semplice lega, causando così sforzi che favoriscono il sollevamento del rivestimento d'oro. Nei punti in cui ciò avviene si crea la pustola o pit, un piccolo cratere all'interno del quale si accumulano i prodotti di corrosione.

Parallelamente ai processi di corrosione avvengono quelli di deposito e accumulo del particolato atmosferico, favoriti sia dall'umidità di condensa sia dalla presenza di prodotti di corrosione in superficie, che in questo modo diventa più reattiva acquisendo maggiore porosità e scabrosità.

Il risultato di questi processi di degrado è una perdita di aderenza dello strato d'oro alla superficie bronzea a causa dell'interposizione dei prodotti di corrosione che si traduce non solo nel sollevamento dello strato d'oro sotto forma di "bolla", ma anche con l'espulsione del cristallo minerale, l'aprirsi di minuscoli ma diffusi crateri nell'oro, conseguenze che senza un'adeguata opera di restauro avrebbero portato ad una totale perdita della doratura.

### **2.1.5. Restauro**

Il metodo di intervento scelto negli anni '80 per cercare di ripristinare quello che avrebbe dovuto essere l'aspetto estetico originale della porta mediante la rimozione dei prodotti superficiali è stato di tipo chimico. Sulla base di diversi test [27] che includevano l'uso di resine a scambio ionico, EDTA trisodico e sale di Rochelle (tartrato di sodio e potassio) effettuati su materiale proveniente dalla Porta, è stato messo a punto il metodo definitivo di pulitura, consistente in una sequenza di bagni in acetone, acqua distillata e soluzione neutra di sale di Rochelle. Questo metodo fu poi effettivamente utilizzato per pulire le formelle dell'opera del Ghiberti.

Tuttavia negli anni '90 si manifestarono nuovi fenomeni di alterazione del sistema oro/ossidi/bronzo con la formazione di una sottile velatura verdastra sopra lo strato d'oro: la semplice umidità atmosferica era sufficiente a riattivare i processi di corrosione galvanica. Fu quindi deciso di conservare il manufatto in un ambiente isolato dall'ossigeno, in atmosfera inerte (azoto), regolando il livello igrometrico mediante gel di silice.

Nel 1996 è stata condotta un'altra indagine per analizzare i prodotti di corrosione della Porta: i risultati hanno mostrato la preoccupante presenza di prodotti di corrosione dovuti a cloruri (atacamite e nantokite). La successiva campagna di rimozione dei prodotti di corrosione è stata svolta con una procedura integrata di attacco chimico e ablazione laser: tuttavia sono stati eliminati solo i prodotti di corrosione situati sulla superficie esterna, non

quelli che si trovano all'interfaccia bronzo-oro e che minacciano ancora l'esistenza della doratura. La Porta è quindi ancora molto instabile, perciò va costantemente mantenuta in condizioni microclimatiche controllate affinché il degrado sia tenuto sotto controllo.

### **2.1.6. Problemi di conservazione ed esposizione**

Nonostante i meticolosi restauri, la porta è ancora estremamente sensibile all'esposizione ad un ambiente non controllato come è l'aria di Firenze. Per questo motivo essa è conservata all'interno del Museo dell'Opera del Duomo anziché essere ricollocata nella posizione originaria ed è attualmente mantenuta in atmosfera inerte di azoto. Poiché a breve terminerà la fase di riassetto si è reso necessario individuare le condizioni necessarie per poterla esporre al pubblico. A questo scopo sono state valutate diverse soluzioni espositive:

- l'uso di una teca chiusa riempita di gas inerte (azoto N<sub>2</sub>)
- l'uso di una teca chiusa ad umidità controllata
- l'uso di una teca aperta a microclima controllato

La prima soluzione consentirebbe un sicuro arresto della corrosione in quanto si andrebbe ad eliminare l'agente ossidante (cioè O<sub>2</sub>) e l'elettrolita del processo corrosivo (cioè l'umidità). Gli svantaggi di questo metodo però sono tutt'altro che trascurabili, esso infatti è economicamente dispendioso, tecnologicamente complicato in quanto la Porta è alta oltre 5 metri e mantenere una teca così grossa sempre satura di azoto presenta difficoltà non trascurabili; per di più, così facendo, si interpone un vetro alla vista del fruitore dell'opera, inficiandone la percezione estetica.

La seconda soluzione dovrebbe quasi essere altrettanto efficace, infatti senza l'umidità di condensa che funge da elettrolita la corrosione non può avvenire. Sperimentalmente si è verificato che i processi di corrosione subiscono significativi rallentamenti per valori di umidità inferiori al 70%[28]. Non è certo però che questo valore sia sufficiente a conseguire un'accettabile diminuzione dei processi di corrosione in tutte le condizioni. Di contro c'è il sospetto che una deumidificazione troppo spinta potrebbe portare ad un'eccessiva disidratazione della patina e a conseguenti scagliature e distacchi della stessa. Per questo motivo l'OPD ha deciso di mettere nella teca dei sali (Art Sorb 750g, PHASE, Firenze) tarati in modo che l'umidità resti costante al 20%. Questa metodologia risulta più economica della precedente e pone qualche problema tecnico in meno, tuttavia la presenza della teca ancora una volta ostacola la fruizione dell'opera.

L'ultima soluzione considerata si basa sullo stesso principio del precedente, in altre parole impedisce la condensa riducendo l'umidità, eliminando però il bisogno del vetro interposto in quanto l'aria deumidificata è flussata da ugelli sotto la Porta stessa, creando così una sorta di strato protettivo spesso svariati centimetri che la separa dall'aria circostante.

Per stabilire l'efficacia o meno di una qualunque delle metodologie elencate, è necessario riuscire a misurare e confrontare la velocità con cui procede la corrosione del manufatto; poiché è nota l'esistenza di una correlazione diretta tra quest'ultima e la carica elettrica che circola tra le due superfici metalliche dell'oggetto [29], è necessario riuscire a trovare degli strumenti per poter misurare questa quantità. A questo scopo sono stati approntati i sensori galvanici.

## 2.2. Sensori galvanici: stato dell'arte

La quantificazione del processo corrosivo può essere effettuata misurando la corrente circolante nel circuito chiuso anodo (oro) – elettrolita (umidità di condensa) – catodo (bronzo). Per poter eseguire fisicamente la misura è necessario predisporre un contatto elettrico con il bronzo e uno con l'oro. A causa dei cortocircuiti tra bronzo e doratura, quest'operazione non è realizzabile direttamente sull'opera d'arte. Si sono dovuti pertanto ideare dei sistemi stratificati bronzo – patina – oro (sonde galvaniche) che riproducessero artificialmente le condizioni presenti sulla porta. Su questi sono stati poi predisposti i collegamenti elettrici necessari per compiere le misure di corrente, potenziale e resistenza esistenti tra bronzo e oro. La Figura 1 mostra schematicamente la sonda galvanica e il posizionamento dei relativi collegamenti elettrici con i cavi di rame necessari per le misure.

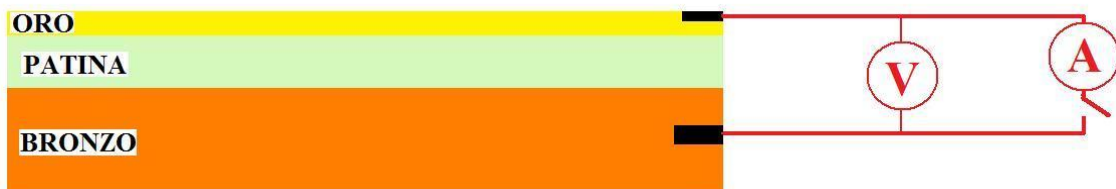


Figura 1: schematizzazione del sensore galvanico come circuito elettrico

Per la realizzazione delle sonde è stata utilizzata una lega di rame quaternaria di composizione chimica simile a quella utilizzata dal Ghiberti per la realizzazione della porta: Cu 93,1%, Zn 3,2%, Sn 2,6%, Pb 1,1% (percentuali in peso).

Le fasi di pretrattamento che ha subito il bronzo, prima dell'applicazione della patina e della doratura sono:

- fresatura
- foratura
- rivettatura
- isolamento con silicone dei fianchi e del retro del sensore
- rinforzo con resina epossidica
- predisposizione collegamento elettrico filo di rame - oro

La fase di fresatura ha lo scopo di eliminare gli ossidi derivanti dal processo di fusione e quello di ottenere una superficie sufficientemente piana e riproducibile. La foratura del campione e la rivettatura sono state necessarie per effettuare il collegamento elettrico filo di rame – bronzo.

La siliconatura ha invece lo scopo di limitare il processo di corrosione ad una superficie ben definita misurabile e di isolare i cavi elettrici. Essa subisce poi un rinforzo mediante l'applicazione di resina epossidica che ne aumenta la rigidità assicurando maggiore stabilità dei contatti elettrici.

In questa zona, mediante legatura, viene poi applicato il filo di rame che consentirà il contatto elettrico con l'oro. Completata questa serie di operazioni, il cui risultato è mostrato in Figura 2A, il campione è pronto per essere patinato.

Sono stati provati tre modi per riuscire a ricreare patine di corrosione simili a quelle presenti sulla Porta, cioè il metodo chimico, il metodo elettrochimico e un metodo che prevede la deposizione di un'opportuna pasta sulla superficie bronzea. Dopo molte prove si è giunti alla conclusione che la miscela che garantiva la migliore riproducibilità e delle proprietà meccaniche tali da poter essere sottoposta al successivo processo di doratura è costituita da  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in proporzione (4:3:1) macinati con l'ausilio di un mortaio.

Successivamente sono state eseguite le seguenti operazioni:

- patinatura
- asciugatura/stagionatura per 4 giorni
- rinforzo con resina epossidica
- asciugatura resina per 24 ore

-collegamento con colla d'argento

-riposo per 24 ore

Al termine di questi passaggi i campioni si presentano come mostrato in Figura 2B

Infine si effettua:

-il controllo dei collegamenti

-la doratura (12 minuti)

-il secondo collegamento con colla d'argento

La doratura dei campioni viene eseguita mediante la tecnica dello sputtering, tecnica di deposizione in fase vapore in vuoto.

Dopo la doratura viene applicata un'ulteriore mano di colla d'argento per assicurarsi che il processo di sputtering, durante il quale si ha sviluppo di calore, non abbia portato alla presenza di discontinuità locali nel collegamento elettrico iniziale.

Al termine, l'aspetto visivo dei campioni è quello mostrato in Figura 2C.

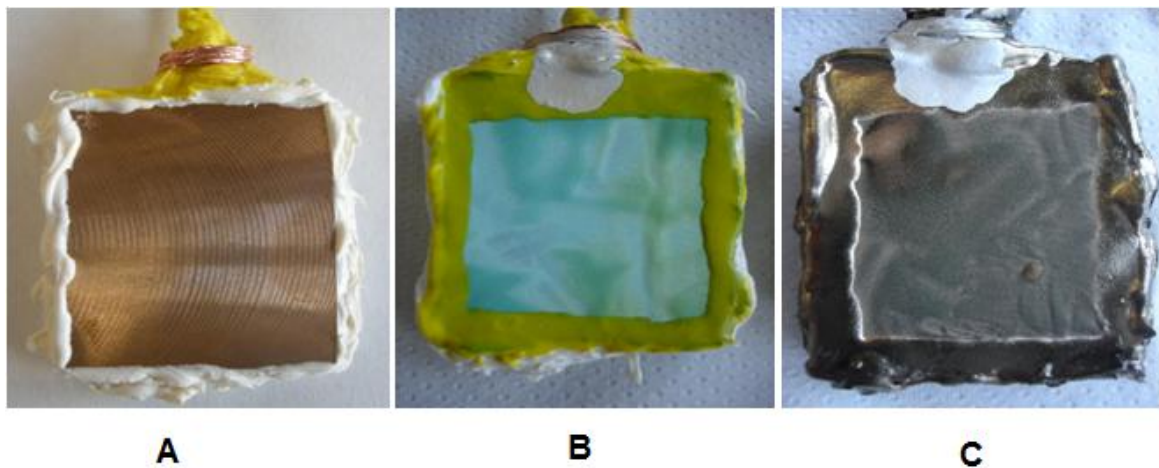


Figura 2: fasi del processo di costruzione dei sensori galvanici

In questo modo è stato realizzato un set di una trentina di sensori che sono utilizzati per la scelta della metodologia espositiva della Porta del Paradiso dei Ghiberti. Dopo una fase di preconditionamento in laboratorio i migliori sensori sono stati scelti per il monitoraggio nelle diverse condizioni espositive scelte.

## 2.3. Risultati del monitoraggio

Di seguito si richiamano e commentano i principali risultati che si sono ottenuti con i sensori sviluppati per la scelta della metodologia espositiva della Porta del Paradiso [17]. In parallelo con il monitoraggio della corrente dei sensori sono stati misurati i dati termoigrometrici del laboratorio e delle teche e della camera d'aria. Essi sono riportati nei grafici in Figura 3.

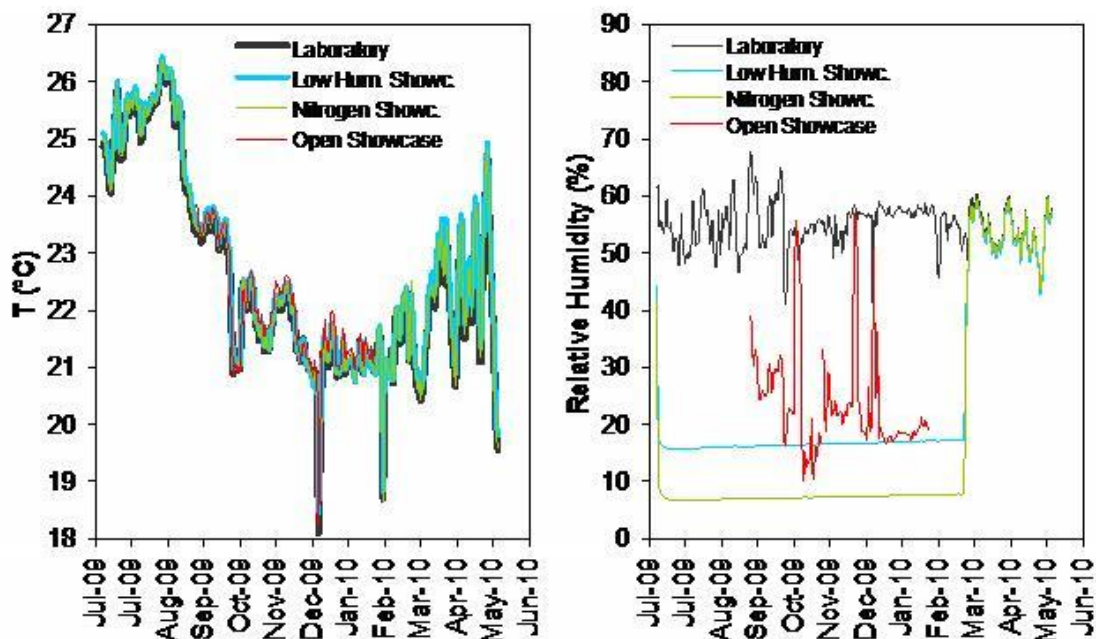


Figura 3: risultati del monitoraggio di temperatura e umidità del laboratorio e delle varie teche

Le oscillazioni della temperatura sono state piuttosto contenute e sincrone per tutti e quattro i gruppi di sensori (da 18 a 26 gradi Celsius), grazie al fatto che il laboratorio in cui si è svolta la sperimentazione è provvisto di sistemi di controllo di temperatura. Variazioni di questo parametro così ridotte si pensa non abbiano influenza sui meccanismi di corrosione esaminati.

Per quanto riguarda l'umidità invece, la situazione è più variegata: i valori registrati in laboratorio variano tra il 40 e il 70%; nei casi delle teche chiuse, invece, essa si mantiene costante per tutto il tempo desiderato, stabilizzandosi sul valore del 17% nel caso della teca ad aria secca e del 7% nel caso della teca di azoto. Più complicato è l'andamento dei valori di umidità nella teca aperta: esso non si è stabilizzato attorno ad un valore particolare ma subisce oscillazioni più o meno marcate, dal 17 al 39%. Da segnalare inoltre sono i tre guasti che ha subito l'impianto di flusso di aria secca che nel grafico si traducono in altrettanti picchi: l'umidità si è riportata quasi istantaneamente ai valori ambientali.

I sensori, trenta in totale, sono stati lasciati in laboratorio per quasi due mesi. Questo tempo di attesa è servito a stabilizzare i sensori e a misurare la corrente di macrocoppia caratteristica di ciascuno come mostrato nei grafici riportati in Figura 4. La corrente è stata misurata grazie ad un sistema switch/multimetro ad alta precisione, modello Keithley 3706.

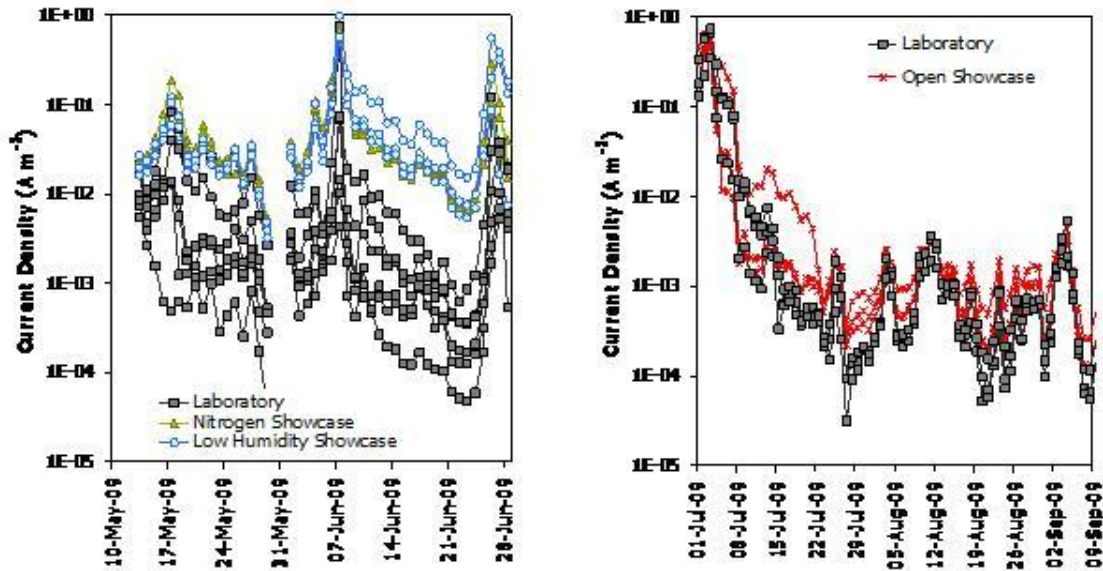


Figura 4: risultati del monitoraggio di preconditionamento dei valori di densità di corrente comparati con l'andamento dell'umidità ambientale

Come si vede in Figura 4, la corrente erogata da un singolo sensore varia di oltre due ordini di grandezza a seconda delle condizioni ambientali, fatto che ne indica l'estrema sensibilità. La variabilità della risposta dei vari sensori a parità di condizioni invece è segno di una scarsa riproducibilità nel processo di fabbricazione degli stessi: il periodo di preconditionamento è servito proprio per selezionare i sensori più reattivi ed efficaci. Come si può notare sempre in Figura 4, tutti i sensori subiscono un progressivo deterioramento che ne riduce la capacità di erogare corrente di due ordini di grandezza.

I risultati della sperimentazione vera e propria del monitoraggio della corrente di macrocoppia nelle tre teche, sono schematicamente illustrati in Figura 5.

Si può inoltre osservare che, sebbene i valori assoluti di densità di corrente a parità di condizioni differiscano significativamente, gli andamenti sono sempre analoghi e sincroni.

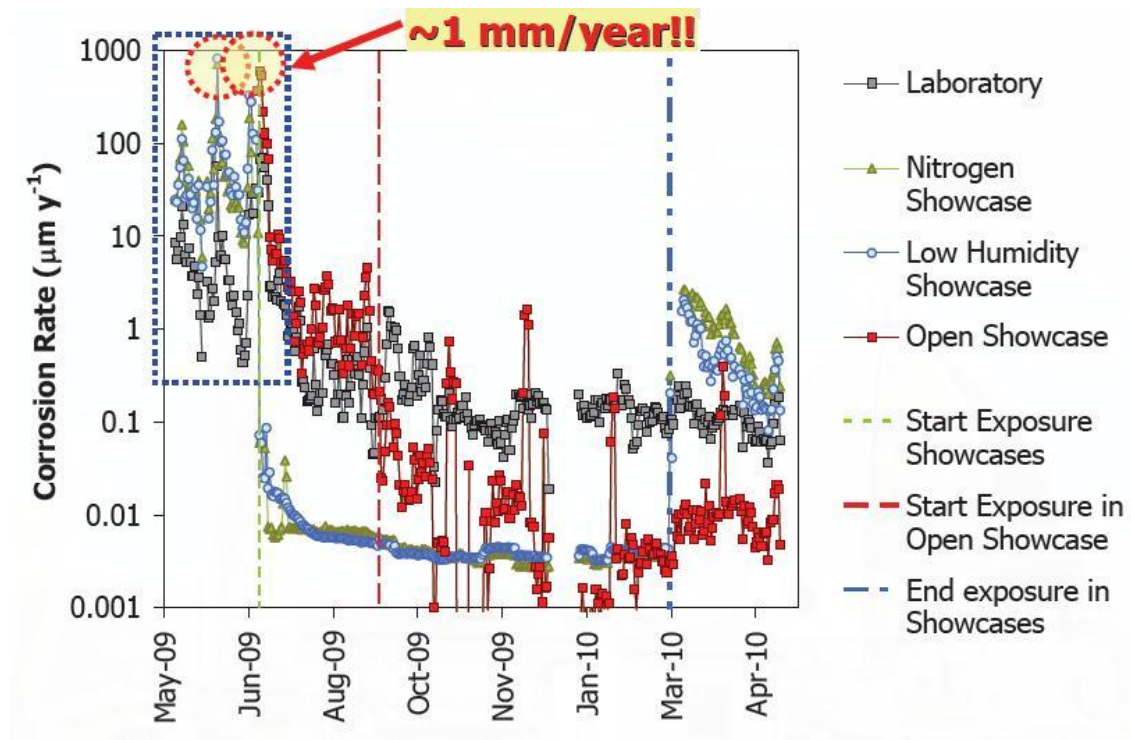


Figura 5: risultati del monitoraggio della corrente di macrocoppia nelle tre teche e nel laboratorio

La prima conclusione che si può trarre è che la Porta in ambiente incontrollato si corroderebbe a velocità molto elevate, approssimativamente tra i 65 e gli 80  $\mu\text{m}/\text{anno}$ .

La seconda osservazione riguarda invece la deriva verso il basso delle misure di corrente che tutti i sensori subiscono, già osservato nel periodo di preconditionamento: al termine della sperimentazione, anziché riportarsi ai valori originari, la loro capacità di erogare corrente si riduce di almeno due ordini di grandezza. Questo fenomeno è ancora più evidente qualora si considerino i sensori posti nella teca aperta, interessati da una riduzione di ben tre ordini di grandezza. Questa deriva è dovuta probabilmente ad un degrado che questi sensori subiscono nel tempo e forse è aggravata nel caso dei sensori della teca aperta per via del fatto che hanno sostenuto un tempo di preconditionamento maggiore degli altri.



Limitandosi all'analisi dei sensori contenuti nelle teche chiuse, si può osservare come questo metodo abbassi di tre ordini di grandezza la velocità di corrosione, rendendola quasi trascurabile (Figura 6). Il valore assoluto di corrente misurato non differisce molto tra le due teche, ad indicare che superata una certa soglia di umidità la corrosione si arresta.

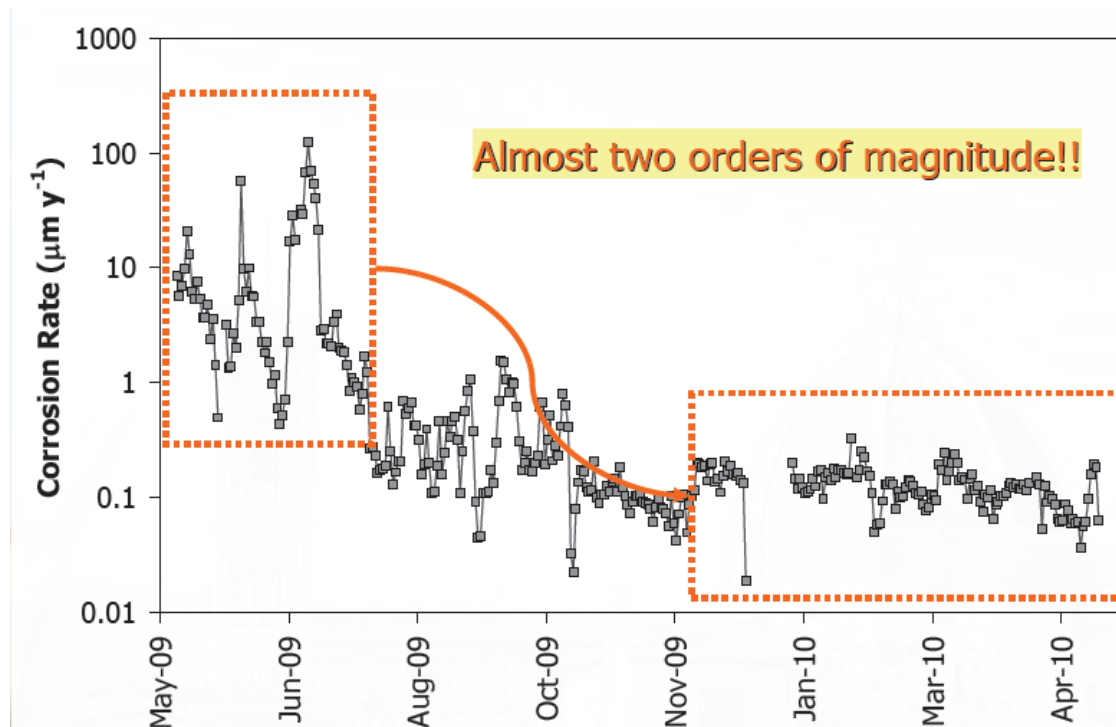


Figura 6: decremento della velocità di corrosione dovuto all'uso di teche chiuse

Quanto alla sperimentazione in teca aperta (Figura 7), essa si è rivelata comunque capace di inibire la corrosione, ma in modo meno marcato rispetto alle teche chiuse: la diminuzione osservata è di un ordine di grandezza. Gli incidenti all'impianto hanno mostrato come interruzioni anche brevi del flussaggio di aria secca riportino quasi istantaneamente la corrosione alle velocità proprie di un ambiente non controllato.

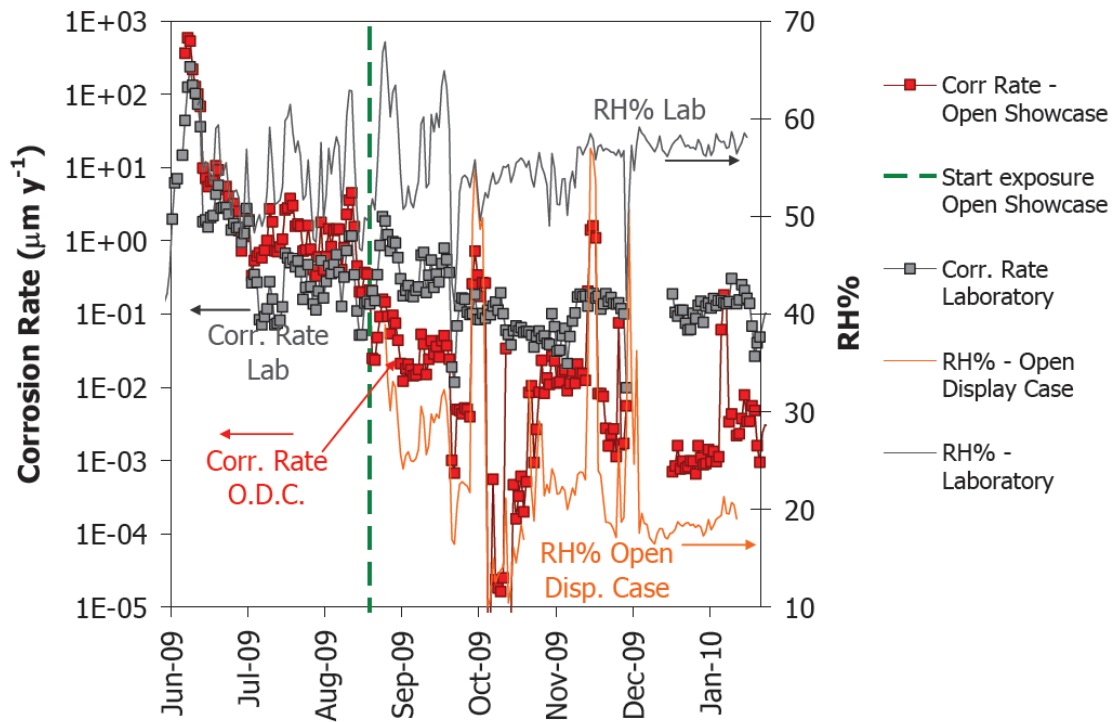


Figura 7: andamento della corrente di macrocoppia per i sensori nella teca aperta

In conclusione i sensori galvanici hanno mostrato che ai fini dell'inibizione della corrosione l'uso di teche chiuse di azoto o di aria secca è parimenti efficace, mentre l'uso di una teca aperta non è sufficientemente sicuro.

I sensori galvanici si sono dunque essere rivelati strumenti utili per ottenere misure quantitative della velocità di corrosione. Tuttavia essi hanno anche mostrato dei limiti soprattutto per quanto riguarda:

- la loro riproducibilità
- la loro stabilità nel tempo

Questi difetti sono probabilmente accentuati dal metodo con cui i sensori sono stati dorati: la deposizione per sputtering infatti avviene a temperature piuttosto elevate, dell'ordine del centinaio di gradi Celsius. Questo riscaldamento è certamente inopportuno, sia per ragioni tecniche che chimiche: esso infatti causa dilatazioni termiche differenziali tra le varie componenti del sensore (substrato metallico, cavi elettrici e resina) che possono danneggiarlo e sottopone la patina a temperature molto elevate, con il rischio di alterarne la composizione chimica o cristallografica, ad esempio provocando l'evaporazione di acqua legata. Inoltre gli spessori di oro depositi sono molto sottili e quindi molto delicati e facili a danneggiarsi.

## 3. Ottimizzazione dei sensori

### 3.1. Costruzione del supporto e delle connessioni elettriche

Il metodo di preparazione dei sensori si discosta da quello spiegato nel Capitolo 2 per

- la scelta del substrato metallico utilizzato che non è più la stessa lega bronzea di cui è costituita la porta, bensì rame

- la conversione superficiale di detto rame in ossido rameico  $\text{Cu}_2\text{O}$  (cuprite) mediante l'immersione in una apposita soluzione.

- l'applicazione della doratura, ottenuta stendendo una foglia d'oro

Inoltre la tempistica e le modalità di ogni passaggio sono state attentamente standardizzate così da ottenere la migliore riproducibilità possibile del risultato.

Per quanto riguarda l'uso del rame come supporto e la realizzazione di cuprite come strato superficiale, ci si è basati sul fatto che numerosi studi [articoli su stratigrafia bronzo] su bronzi antichi hanno evidenziato la presenza di un sottile film di ossido rameico interposto tra il bronzo e le sostanze che si sviluppano nel tempo su di esso (le "patine"); di conseguenza è lecito aspettarsi che le interazioni chimiche e meccaniche con la patina coinvolgano principalmente questo strato. Inoltre il rame puro si è rivelato molto più facile da reperire e preparare, permettendo una migliore gestione dei tempi di sperimentazione. Come sviluppo futuro di quest'argomento si prevede di sperimentare il procedimento per realizzare sensori costituiti effettivamente dalla lega di bronzo d'interesse.

I passaggi necessari per ottenere un supporto adeguato sul quale effettuare gli esperimenti sono:

- taglio e foratura di lastre di rame metallurgico (purezza 99,99%) della dimensione desiderata, in questo caso 2x5 cm (Figura 8A)

- pulizia superficiale con acetone

- creazione dello strato di cuprite mediante l'immersione in una soluzione acquosa portata a ebollizione contenente 6,25 g/l di solfato di rame  $\text{CuSO}_4$ , 1,25 g/l di acetato di rame  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , 2 g/l di cloruro di sodio  $\text{NaCl}$ , 1,25 g/l di nitrato di potassio  $\text{KNO}_3$  per circa un'ora e un successivo risciacquo in acqua demineralizzata bollente.

-rimozione meccanica dello strato di cuprite nella zona del foro con carta vetrata così da poter effettuare un collegamento elettrico direttamente con il rame senza che lo strato di ossido interferisca col passaggio di corrente mediante avvolgimento del cavo attorno al foro (Figura 8B)

-isolamento del cavo elettrico con del nastro isolante (Figura 8C)

-rivestimento dei bordi e del retro dei sensori con resina alchidica per evitare cortocircuiti tra la foglia d'oro che si andrà a depositare (Figura 8 D e E)

-deposizione dei prodotti di corrosione sotto forma di pasta

-doratura mediante applicazione della foglia d'oro

Questi ultimi due passaggi hanno richiesto un'attenta messa a punto di svariati parametri operativi e perciò saranno trattati approfonditamente nei successivi paragrafi 3.3 e 3.4.

-Infine si provvede a connettere con pasta d'argento la foglia d'oro con un cavo elettrico, facendo attenzione che non sia in alcun modo in cortocircuito con il rame. (Figura 9).

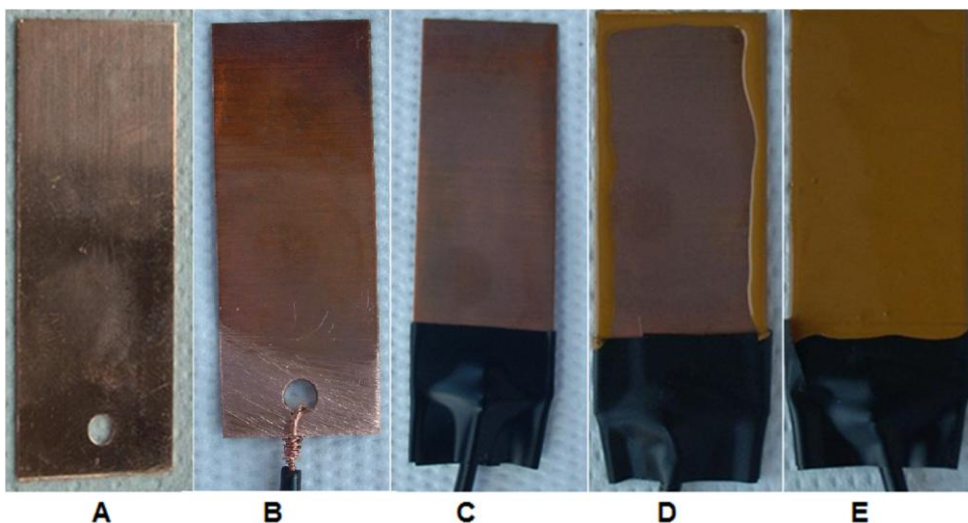


Figura 8: fasi di costruzione del sensore



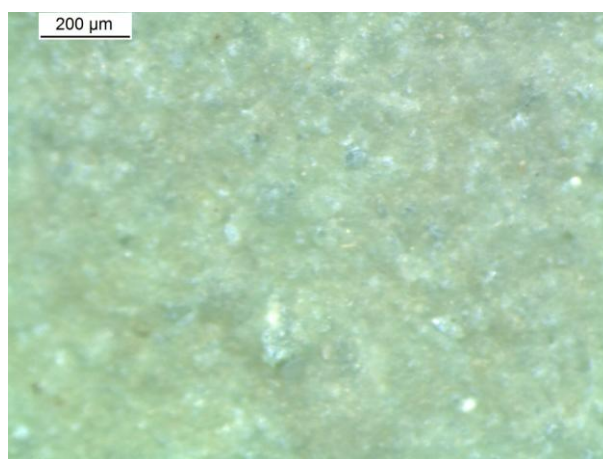
Figura 9: sensore completo

### 3.2. Patina ad alto contenuto di cloruri e solfati

Poiché questa ricerca si è prefissa come primo obiettivo il miglioramento dei sensori galvanici già sviluppati in un precedente lavoro [17], per quanto riguarda la composizione della patina di corrosione non sono state apportate modifiche poiché ha già dimostrato la propria funzionalità: essa è, infatti, molto sensibile alle variazioni delle condizioni ambientali, in particolare dell'umidità relativa, ed è una pasta costituita dai prodotti di corrosione peggiori possibili per un bronzo dorato, ovvero cloruri e solfati di rame. Nello specifico i prodotti che si vorrebbe ottenere sono brocantite  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ , nantokite  $\text{CuCl}$  ed atacamite  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ . Le proporzioni tra i vari reagenti (4g. di  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  contro 1 g. di  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e 3 g. di  $\text{CuCl}$  in polvere a cui successivamente si aggiunge acqua demineralizzata), sono invece state dettate da esigenze pratiche. Di fatto si è proceduto per tentativi fino all'ottenimento di una miscela che possedesse tre caratteristiche fondamentali: una consistenza ottimale, tale da permetterne lo spandimento sul substrato metallico con spessore uniforme, l'adesione, sia verso il rame che verso l'oro, e la resistenza meccanica, tale da non dar luogo a fenomeni di desquamazione, distacco dal substrato o formazione di polvere. La scelta della quantità specifica di reagenti è stata determinata con gli stessi criteri di praticità: per cui si è stabilito che una quantità di polvere pari a  $0,1 \text{ g/cm}^2$  fosse sufficiente per possedere le tre proprietà appena elencate, senza dar luogo a spessori tali da presentare valori di resistenza elettrica eccessivamente alti. L'aspetto della patina si può osservare in Figura 10 e Figura 11.



**Figura 10:immagine della patina contenente cloruri e solfati**



**Figura 11: ingrandimento allo stereomicroscopio della patina contenente cloruri e solfati**

### 3.2.1. Caratterizzazione della patina

Vista l'importanza della patina ai fini della riuscita dei sensori, sono state usate svariate tecniche per caratterizzarla nel modo più completo possibile.

La reale composizione della patina è stata determinata mediante FTIR, XRD e SEM/EDS.

-analisi FTIR

Lo spettro IR della patina (Figura 12) è stato confrontato con quello dei composti desiderati (Figura 13, Figura 14) e con quello dei costituenti di partenza (Figura 15, Figura 16, Figura 17). In Tabella 1 sono confrontati i picchi principali dei vari composti: è lecito presumere si sia formata dell'atacamite mentre è più difficile essere certi della presenza di brocantite. Dal confronto dei dati in tabella, in particolare analizzando la regione a basse frequenze ( $1000-500\text{ cm}^{-1}$ ), si può dedurre che sono sicuramente avvenute reazioni chimiche che hanno trasformato i reagenti di partenza in qualcosa di diverso.

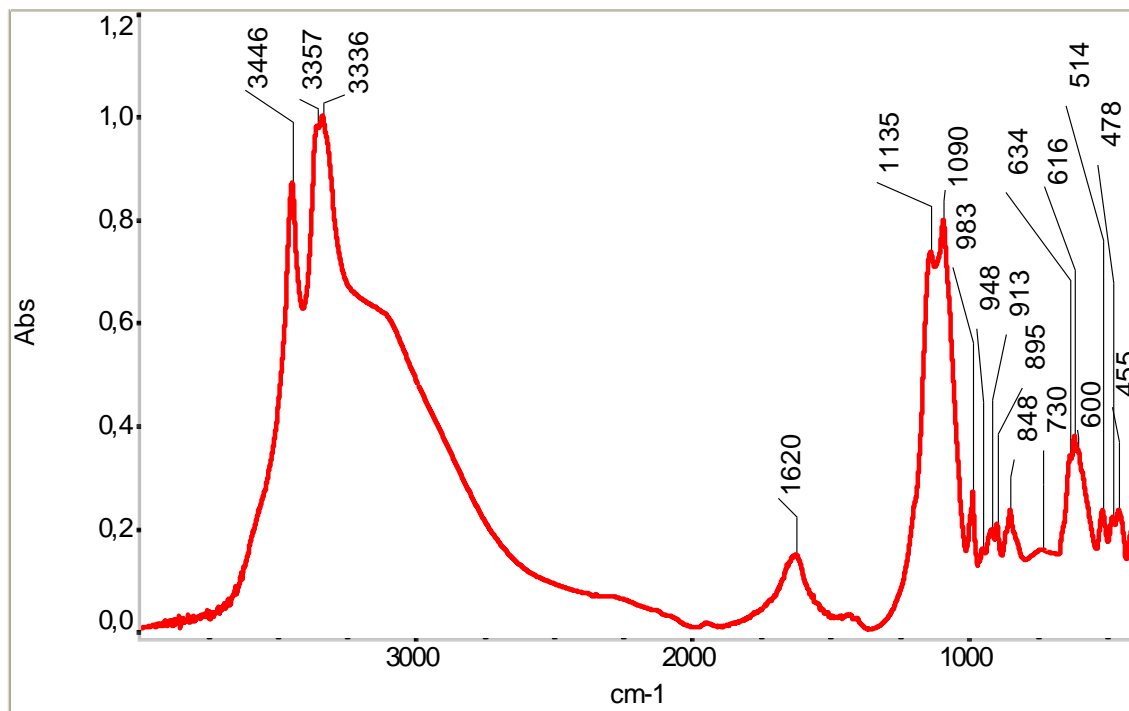


Figura 12:spettro FTIR della patina contenente cloruri e solfati

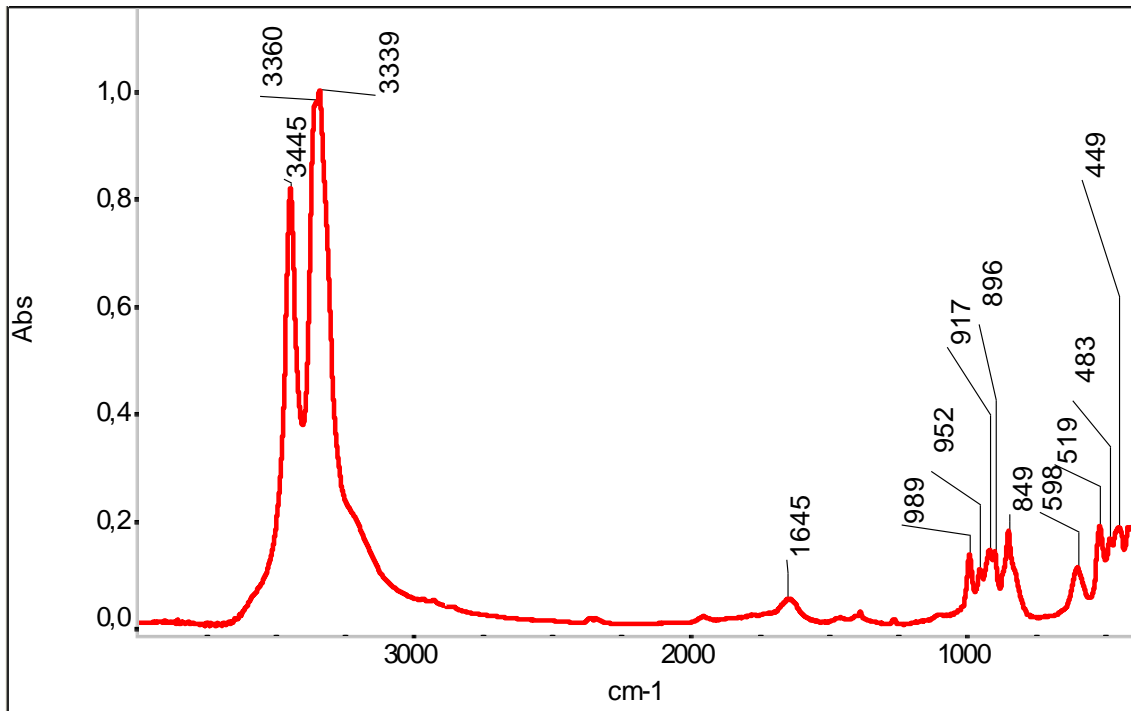


Figura 13: spettro FTIR dell'atacamite

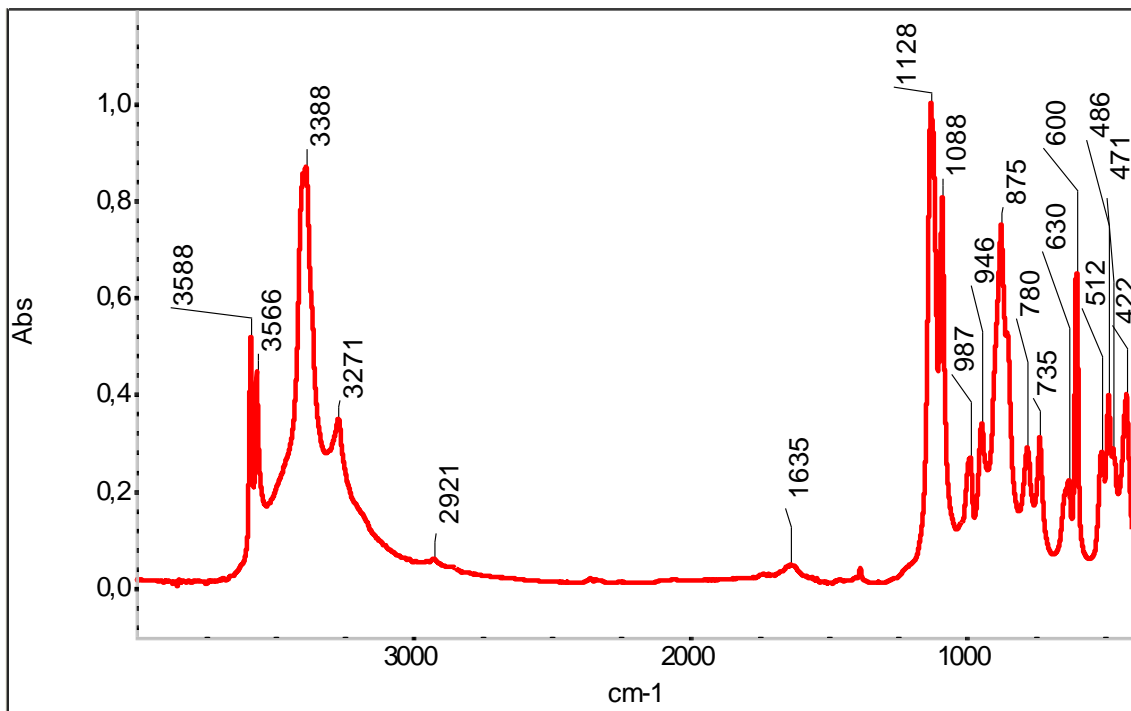


Figura 14: spettro FTIR della brochantite



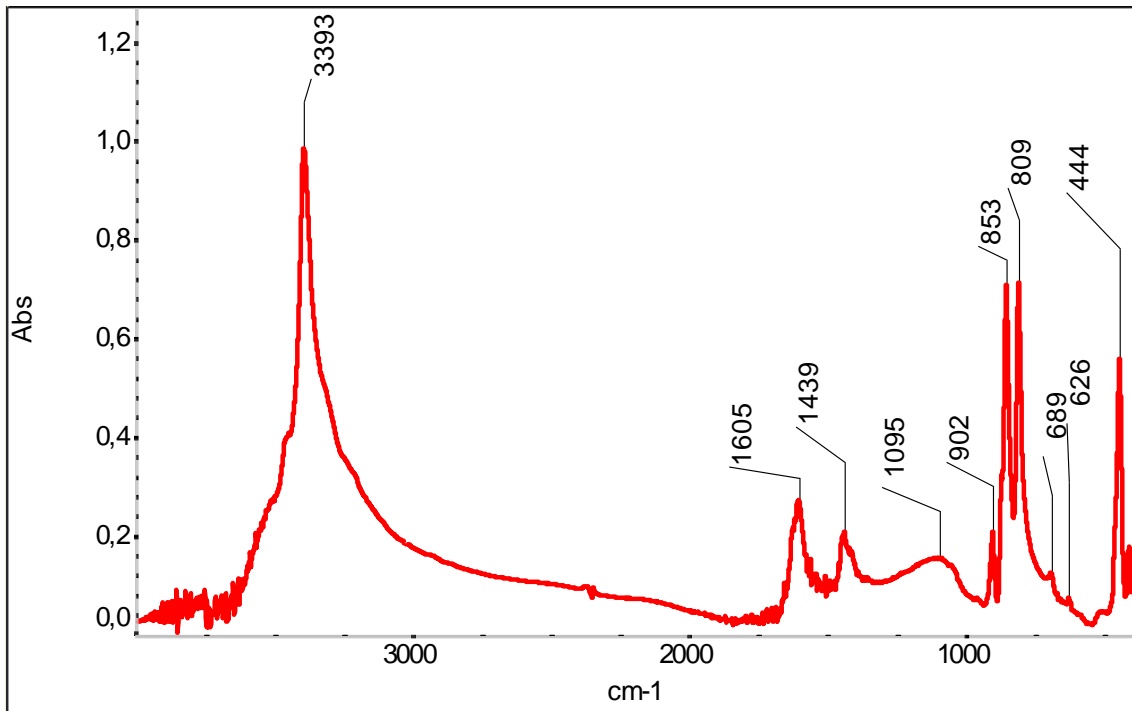


Figura 15: spettro FTIR del CuCl

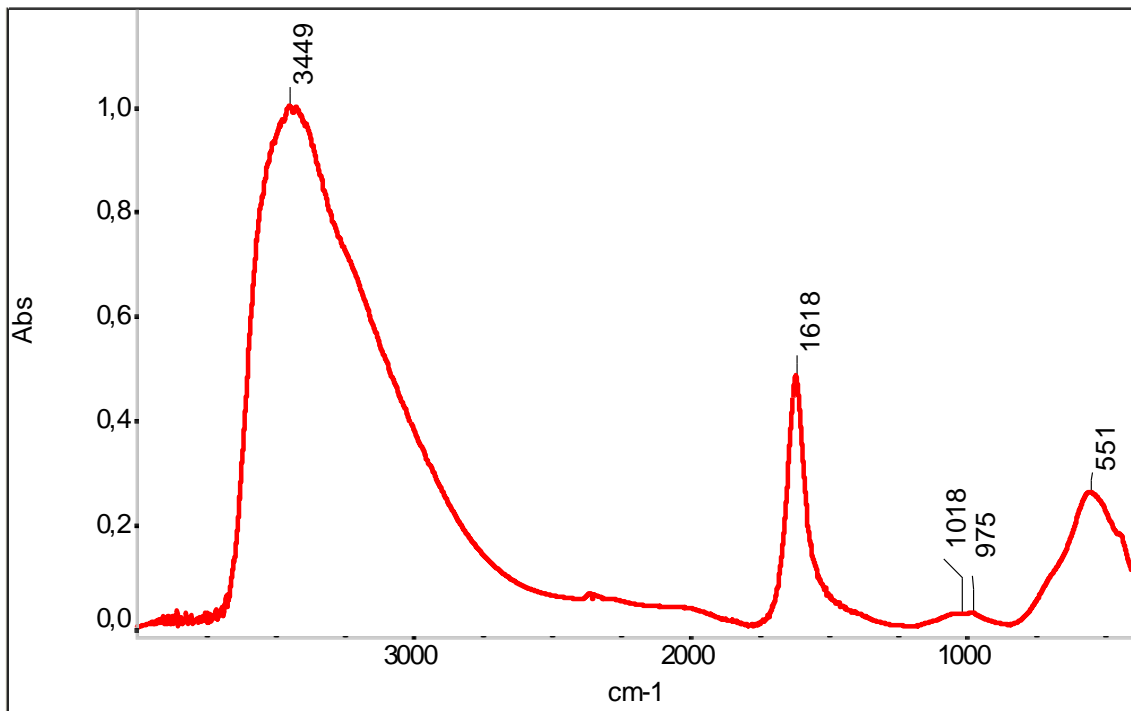


Figura 16: spettro FTIR del CuCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O

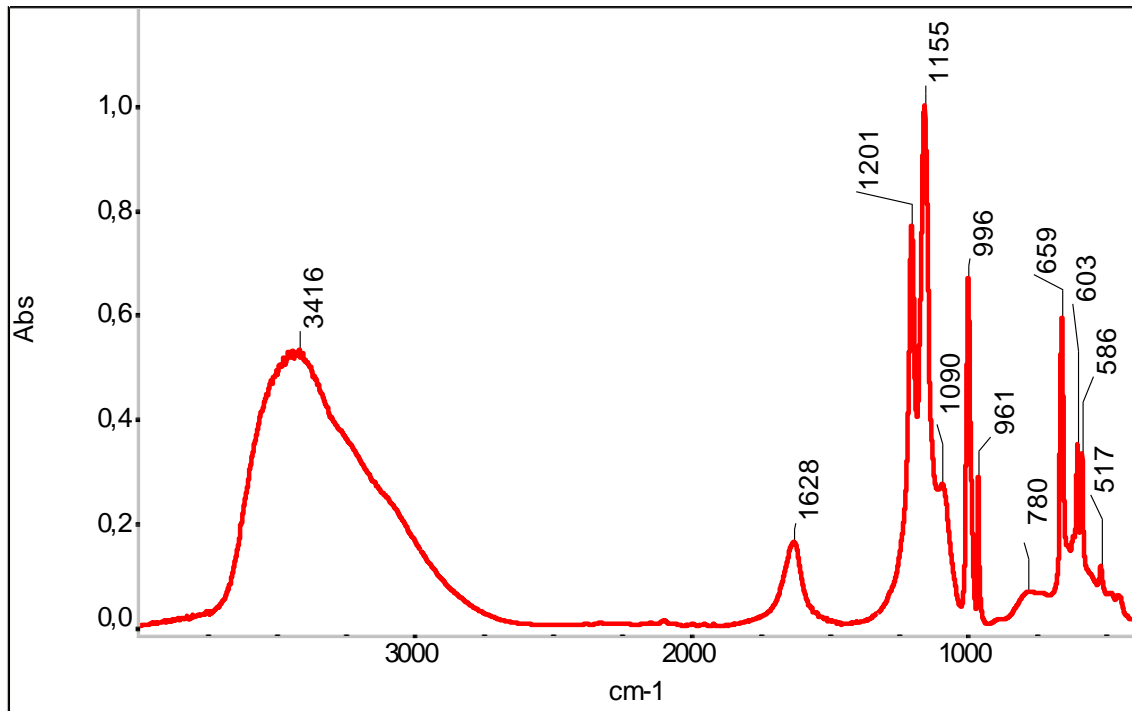


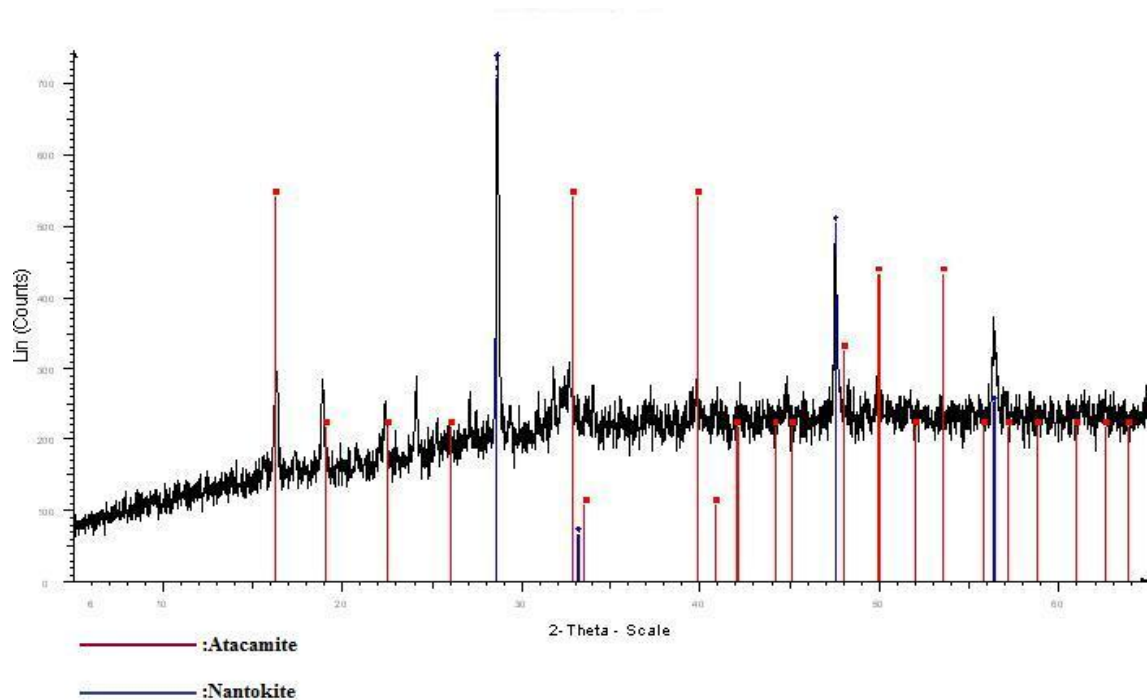
Figura 17:spettro FTIR del  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Tabella 1

Patina Cl S	Atacamite	Brochantite	CuCl	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4$
		3588			
		3566			
3446	3446			3449	3416
3357	3360	3388	3393		
3336	3339	3271			
1620	1645	1635			
			1605	1618	1628
					1201
1135		1128			1155
1090		1088		1018	1090
983	989	987		975	996
948	952	946			961
913	917				
895	896	875	902		
848	849		853		
730		735	809		780
			689		659
634		630	626		
616					
600	598				603
					586
514	519	511		551	517
478	483	486			
		471			
456	449		444		
		422			

## -analisi XRD

Per confermare la presenza di atacamite e nantokite e per cercare di capire che trasformazioni hanno subito i solfati, la patina è stata analizzata mediante diffrazione di raggi X. Come si vede in(Figura 18) sono presenti nantokite e atacamite. Non si è riusciti a trovare uno spettro di un composto contenente zolfo che si adattasse a questo diffrattogramma.



**Figura 18: analisi XRD della patina contenente cloruri e solfati**

## -analisi SEM

Per avere un'idea non solo della chimica ma anche della morfologia della patina è stata condotta un'indagine con il microscopio elettronico.

In figura (Figura 19) si possono distinguere due zone, ovvero una matrice che racchiude al suo interno dei cristalli più scuri. Tramite l'analisi EDS si è appurato che questa differenza è dovuta alla diversa chimica delle due zone: la matrice infatti è costituita principalmente da cloruri (Figura 20-1), mentre nei cristalli si trovano soprattutto i solfati (Figura 20-2).

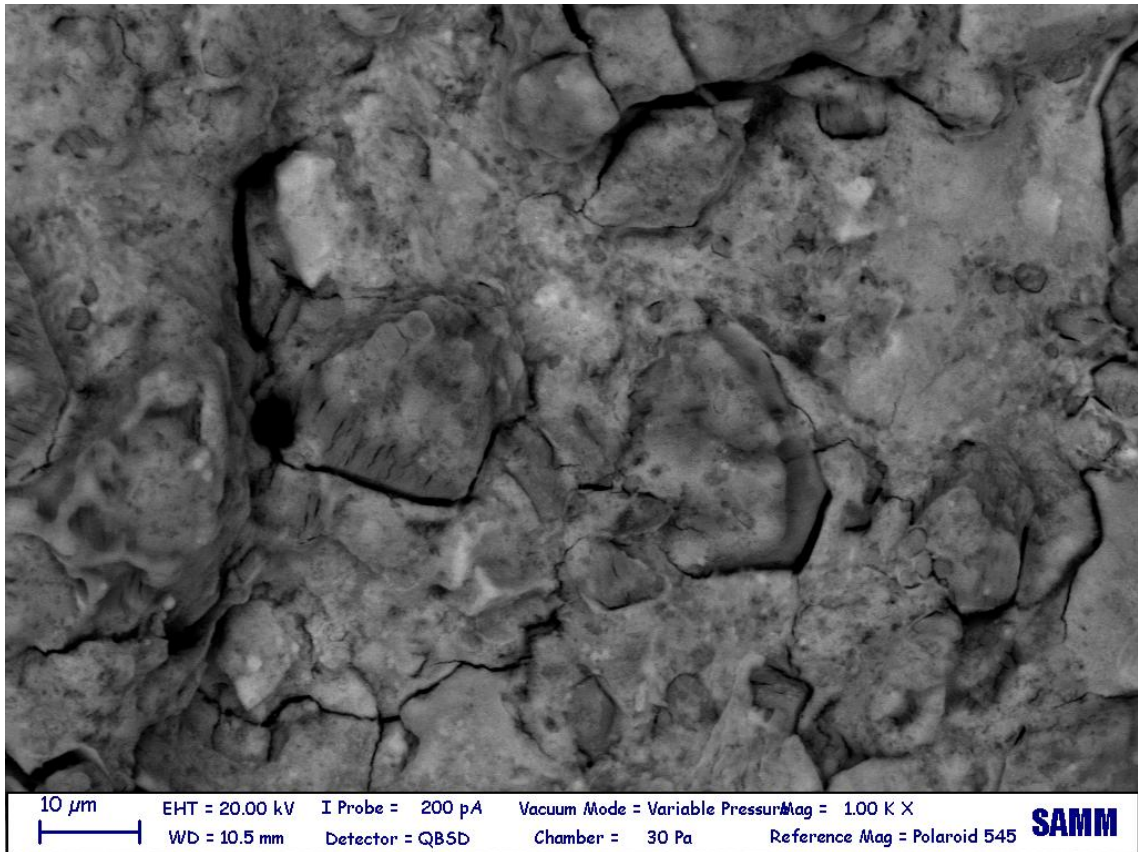


Figura 19: immagine SEM (elettroni retrodiffusi) della patina contenente cloruri e solfati

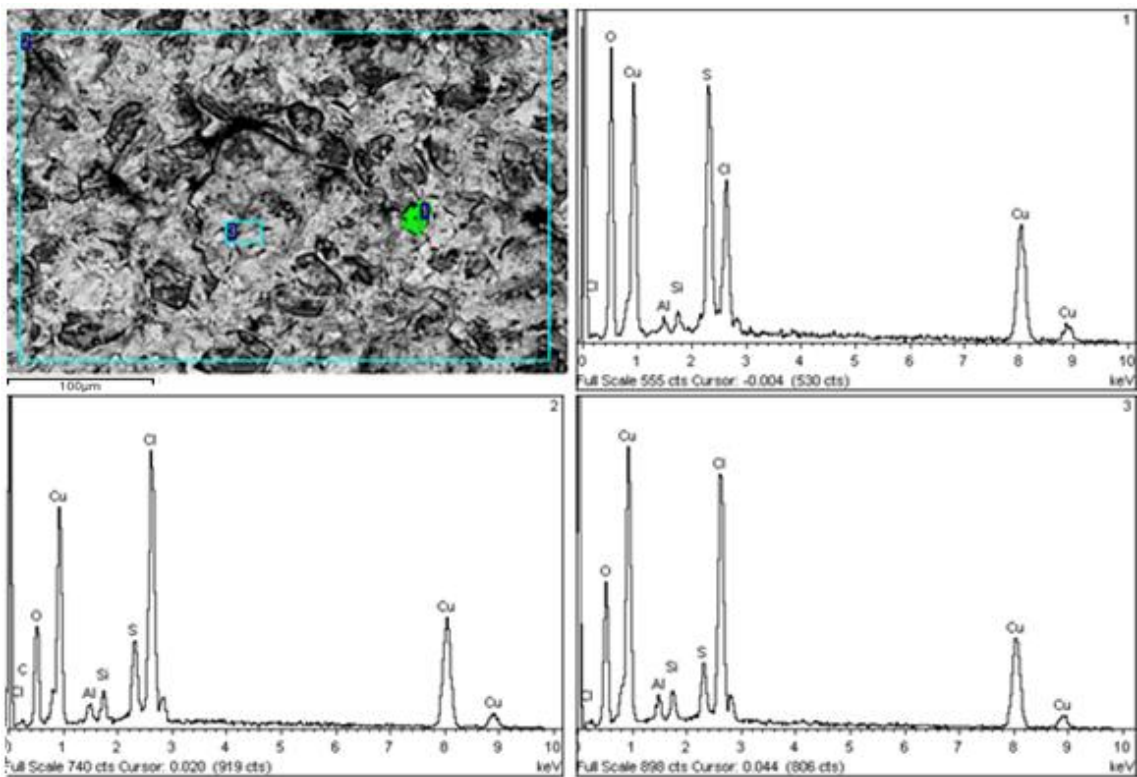


Figura 20: zone dell'analisi EDS e rispettivi risultati della patina contenente solfati e cloruri

### 3.3. Metodo di doratura

Come già commentato, la riproducibilità della doratura effettuata mediante sputtering risulta essere piuttosto bassa per problemi intrinseci alla natura stessa della tecnica. Il riscaldamento cui è sottoposto il substrato durante la deposizione in fase vapore infatti oltre a produrre sforzi termici dannosi per le varie componenti del sensore, rischia di alterare quella che è la chimica della patina. Inoltre lo strato d'oro è estremamente sottile e si danneggia facilmente purtroppo non è possibile applicare l'originale metodo di doratura mediante amalgama di mercurio sullo strato di prodotti di corrosione da noi ricreati in laboratorio. Si è scelto dunque di ricoprire i sensori con pezzi di foglia d'oro opportunamente tagliati e depositi direttamente sopra la patina prima che si asciughi completamente (Figura 21).

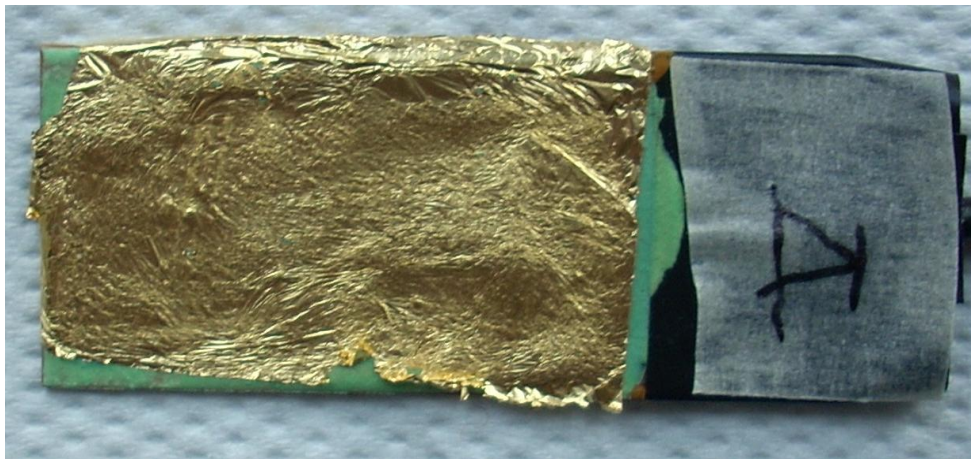
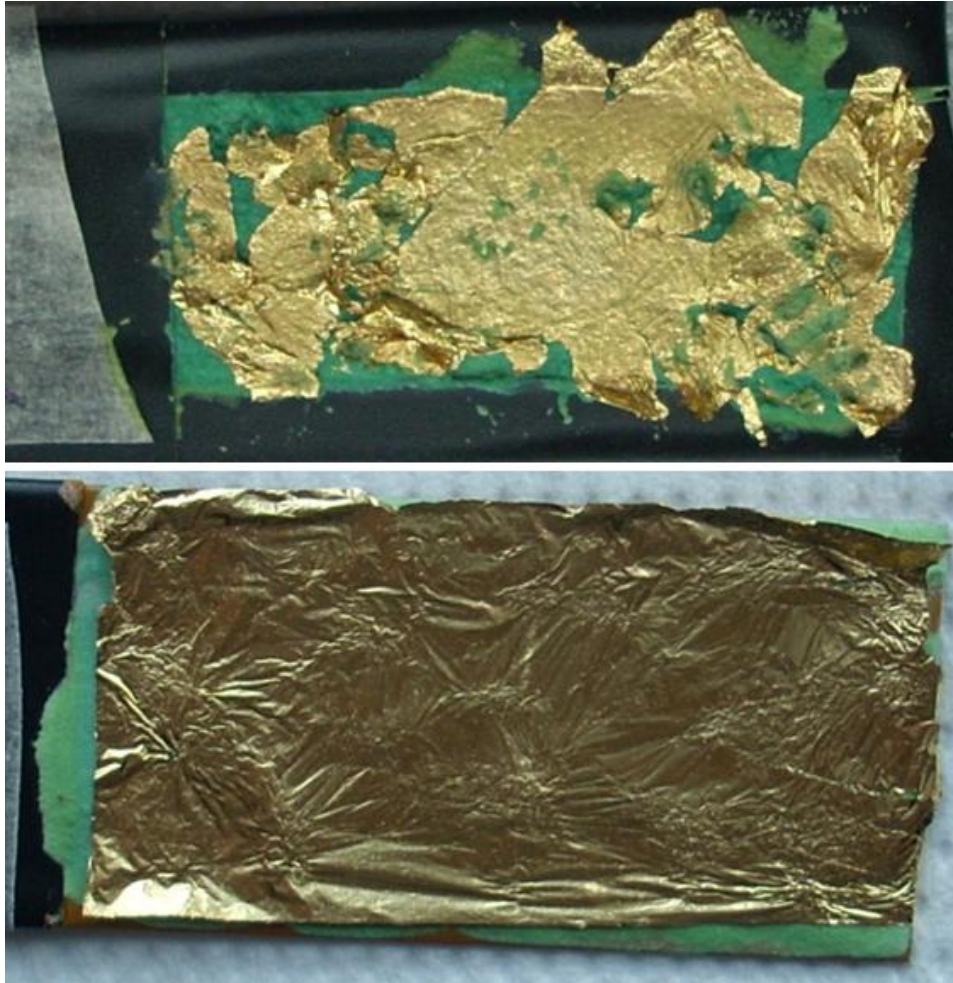


Figura 21: doratura a foglia d'oro

Agendo in questo modo si spera di ottenere alcuni vantaggi, innanzitutto quello di eliminare lo shock termico dovuto al processo PVD, evitando che il sensore si trovi in condizioni che le patine di un qualunque dorato non hanno mai subito nella propria storia. Inoltre la morfologia della foglia d'oro è più simile a quella risultante dall'amalgama di mercurio rispetto alla deposizione fisica dell'oro, sia per quanto riguarda lo spessore, la porosità e la continuità. Il limite maggiore di questa tecnica è legato alla manualità dell'operatore: da lui dipende l'effettiva riproducibilità dell'operazione come si può vedere da (Figura 22).



**Figura 22: il confronto tra dorature mostra come, oltre alle influenze ambientali, sia la capacità dell'operatore di stendere una foglia continua ad influenzare il risultato finale**

La foglia d'oro è stata caratterizzata mediante la microscopia SEM così da poter conoscerne meglio la struttura. È utile ricordare che la foglia d'oro ha uno spessore molto sottile, compreso generalmente tra 0,1 e 0,4  $\mu\text{m}$ , fatto che implica una notevole fragilità della stessa. Le analisi sulla foglia d'oro sono state compiute in alto vuoto.

Il parametro di maggior interesse da investigare è la porosità dello strato d'oro. Essa non è distribuita omogeneamente su tutta la superficie ma si concentra in alcune zone (Figura 23, Figura 24). È lecito presumere che la presenza di questi pori consenta il passaggio di specie chimiche dall'esterno verso la patina e viceversa.

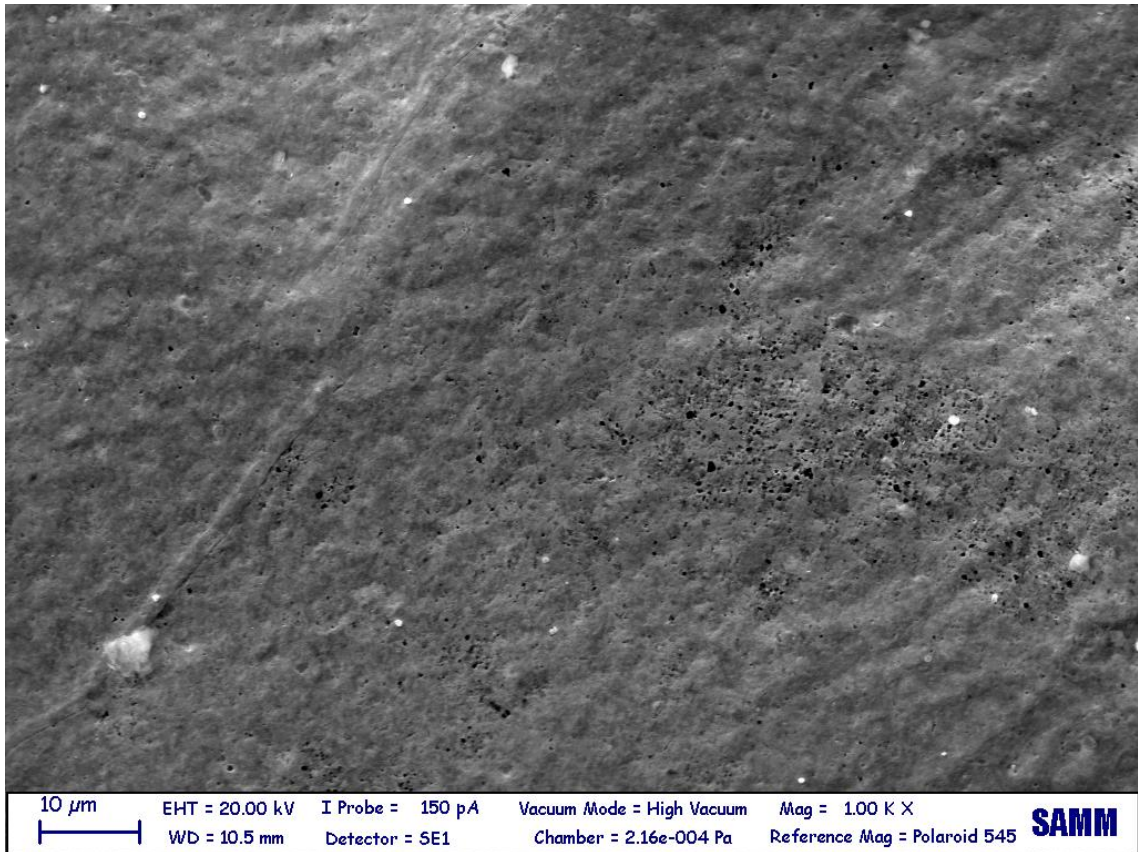


Figura 23: dettaglio della porosità della foglia d'oro (elettroni secondari)

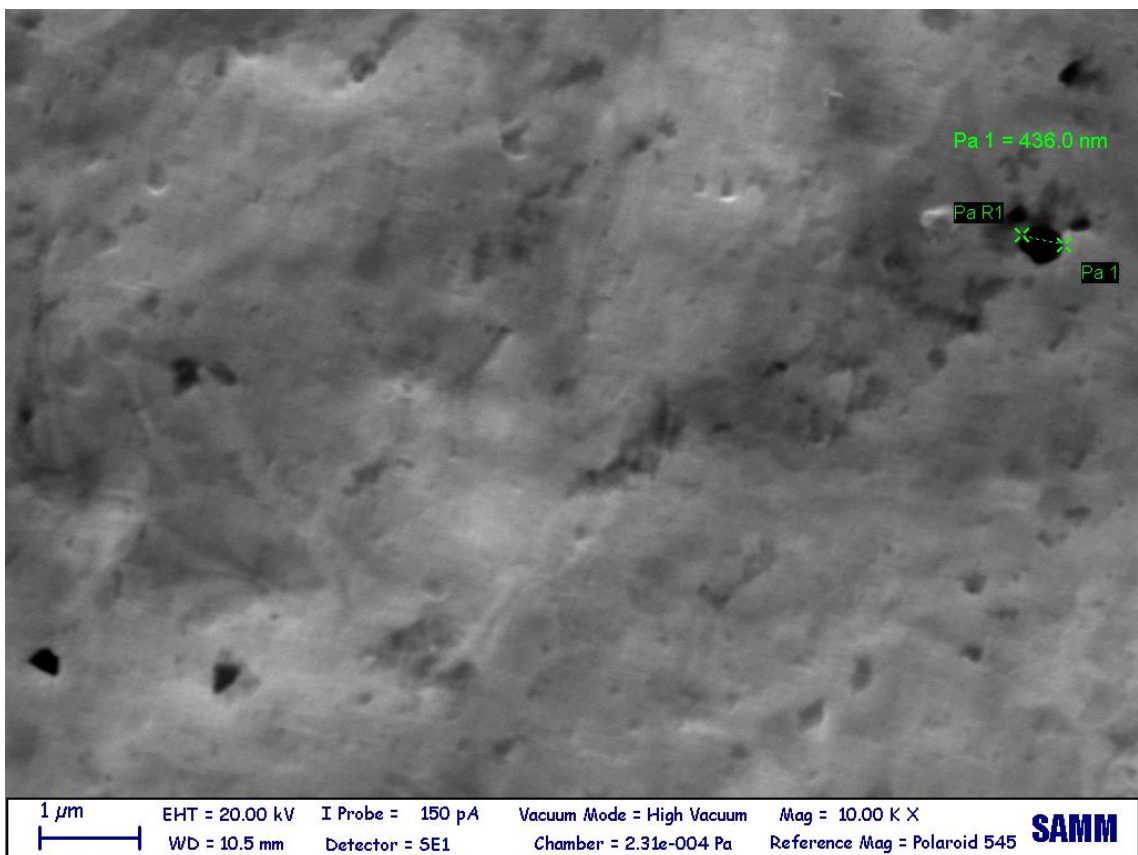


Figura 24: dettaglio e misura di un poro

### 3.4. Messa a punto della nuova metodologia

L'obiettivo prefissato consiste nel mettere a punto una metodologia di procedimento che garantisca una buona riproducibilità dei sensori così che forniscano dati coerenti durante il monitoraggio dei valori di corrente, resistenza, potenziale.

Per conseguire tale scopo bisogna riuscire a creare patine riproducibili in termini di spessore, compattezza e adesione sia al substrato che alla doratura. Tutte queste proprietà sono influenzate fortemente dalla quantità di acqua non legata presente al momento della deposizione della foglia d'oro che a sua volta dipende da molteplici fattori, tra i quali le modalità con cui la patina è fatta essiccare, il tempo che intercorre tra patinatura e doratura, il grado di umidità ambientale al momento della prova e la precisione con cui sono dosati i reagenti. Sono state necessarie molte prove prima di poter raggiungere i risultati voluti: in Tabella 2 si riassumono i tentativi fatti.

**Tabella 2**

Serie	Precisione bilancia	Tempo per mescolare i reagenti	Tempo pre-doratura	Conservazione pre-doratura	Osservazioni
A	2 cifre decimali	Non cronometrato	Dai 30 ai 45 minuti	Cristallizzatore in lab. Analisi chimiche	Buona riproducibilità grazie alle condizioni ambientali favorevoli
B	2 cifre decimali	Non cronometrato	Dai 35 ai 40 minuti	Cristallizzatore in lab. Corrosione	Bassa riproducibilità a causa di condizioni ambientali variabili
C	4 cifre decimali	60 secondi	Dai 15 ai 50 minuti	Essiccatore con gel di silice	Risultati molto variabili a seconda del tempo di pre-doratura
D	4 cifre decimali	60 secondi	45 minuti	Essiccatore con gel di silice	Serie definitiva:buona riproducibilità del risultato finale



### 3.4.1. Serie A

In Tabella 3 sono riassunti i vari tentativi effettuati nella prima serie:

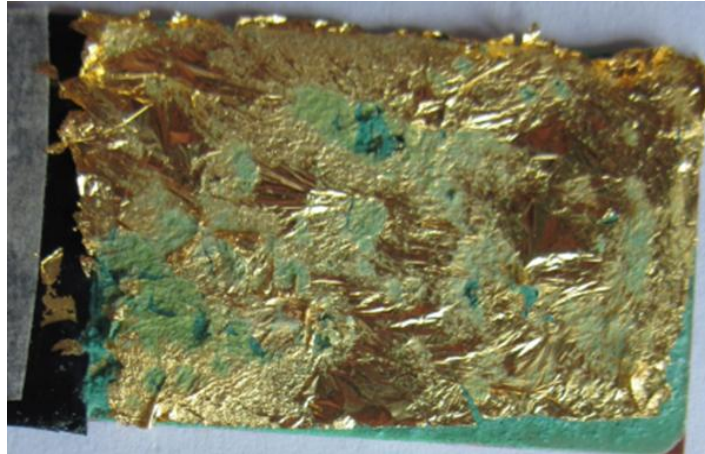
Tabella 3

Nome	Tempo pre-doratura	Influenza ambientale	Note
A1	30 minuti	Umidità 100%	Conservato in cristallizzatore saturo di umidità per avere un ambiente riproducibile. Ricopertura di cristalli verdi della doratura
A2	30 minuti	Bassa RH al momento della doratura	Si è ricoperto di cristalli a distanza di una settimana dalla realizzazione
A3, A4	45 minuti	Bassa RH al momento della doratura	Scarsa adesione della foglia d'oro alla patina
A5, A6, A7, A8	37 minuti	Bassa RH al momento della doratura	Buona adesione della foglia e buona riproducibilità

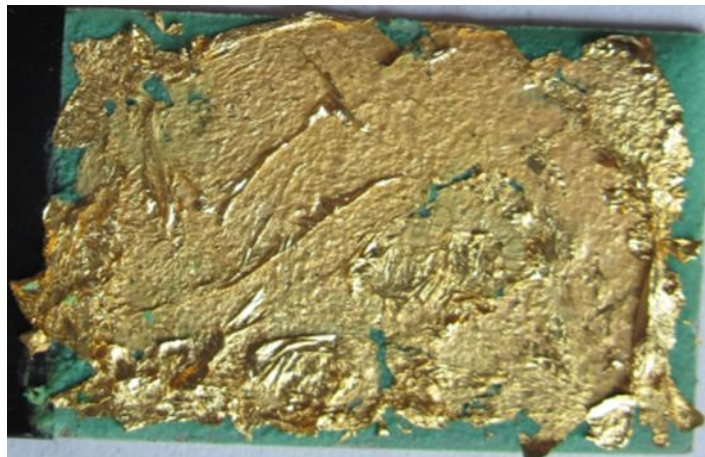
Questa prima serie di campioni è stata realizzata con relativamente pochi accorgimenti: dopo avere preparato il supporto come precedentemente riportato, i reagenti sono stati pesati, mescolati per un periodo di tempo variabile (tra i trenta secondi e i due minuti) e poi applicati sulla cuprite. Purtroppo i reagenti sono stati pesati su una bilancia a sole due cifre decimali, e viste le esigue quantità pesate (0,6g. di polvere e 0,15g. di acqua) è lecito pensare che si siano commessi degli errori non trascurabili.

Il problema emerso fin dal primo campione è la tendenza della foglia d'oro di ricoprirsi di cristalli in superficie, fatto correlato presumibilmente alle condizioni in cui la pasta è fatta asciugare dopo la stesura. Nel caso di A1 ad esempio, l'idea di mettere il campione in un ambiente saturo di vapore acqueo ha compromesso il risultato finale, come si vede in Figura 25.

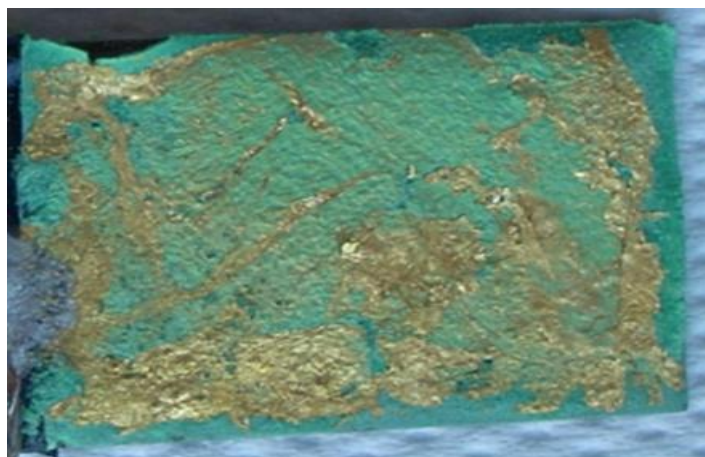
Il campione A2 realizzato con la stessa tempistica ma conservato ad umidità più bassa, quella del laboratorio, ha dato risultati migliori (Figura 26), anche se poi per motivi che ancora non si riescono a comprendere bene, probabilmente l'esposizione ad una forte umidità, si è ricoperto di cristalli verdi nell'arco di una settimana (Figura 27 e Figura 28). Ciò non ne ha tuttavia impedito il monitoraggio dei parametri elettrici, i quali si sono anzi rivelati essere comparabili con i valori degli altri sensori.



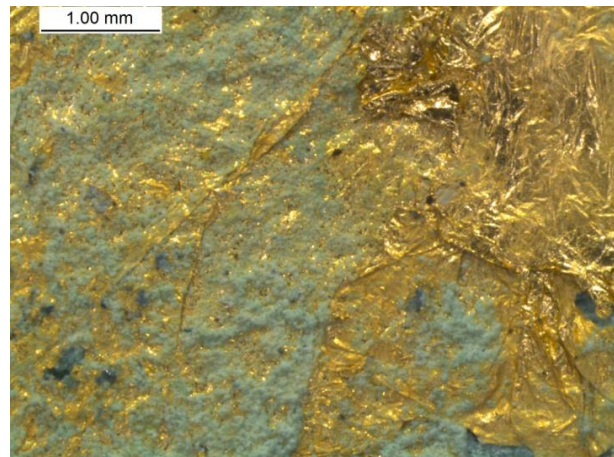
**Figura 25:sensore A1**



**Figura 26:sensore A2 dopo essere stato dorato**



**Figura 27: sensore A2 dopo 2 settimane di esposizione all'atmosfera del laboratorio**

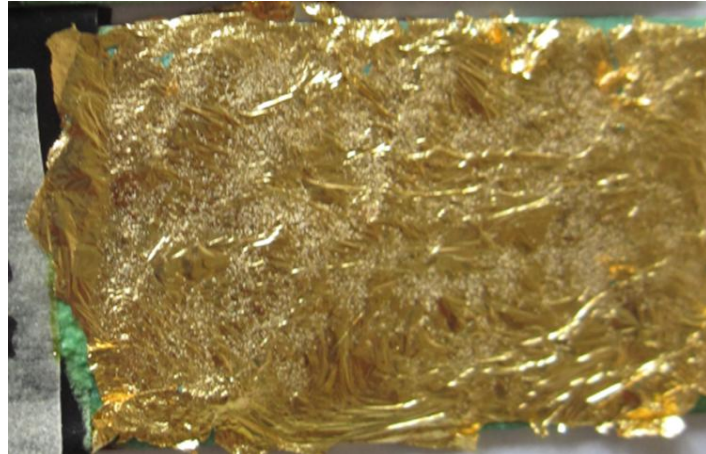


**Figura 28:**immagine allo stereomicroscopio della doratura di A2 dopo 2 settimane di esposizione all'atmosfera del laboratorio

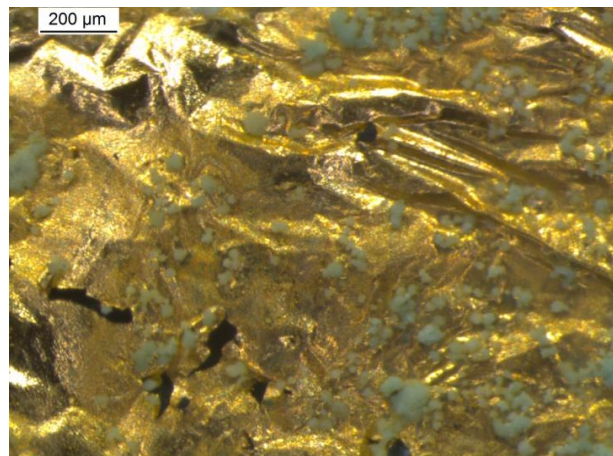
I successivi campioni A3 e A4 sono stati realizzati aspettando 45 minuti prima di stendere la foglia d'oro, tuttavia il tempo è parso eccessivo in quanto la foglia non ha aderito bene alla superficie (Figura 29), per cui i successivi campioni sono stati dorati aspettando un tempo intermedio (indicativamente 37 minuti). I risultati sono stati molto incoraggianti, tuttavia è bene sottolineare come questi ultimi siano stati tutti casualmente realizzati con le stesse condizioni ambientali di umidità estremamente bassa e costante (Figura 30). Ciononostante le osservazioni allo stereo microscopio mostrano comunque la presenza di cristalli, soprattutto vicino alle discontinuità della doratura (Figura 31).



**Figura 29:** doratura dopo 45 minuti di A3



**Figura 30: doratura dopo 30 minuti di A5**



**Figura 31:immagine allo stereo microscopio di A5. Notare i cristalli vicino alla lacerazione della foglia d'oro**

### 3.4.2. Serie B

In Tabella 4 si riportano i risultati della seconda serie.

Tabella 4

Nome	Tempo pre-doratura	Influenza ambientale	Note
B1 B2 B3 B4	35 minuti	Umidità molto elevata	Cristalli verdi sull'oro
B5 B6 B7 B8	37 minuti	Umidità molto elevata	Cristalli verdi sull'oro
B9 B10 B11 B12	40 minuti	Umidità molto elevata	Cristalli verdi sull'oro

Questa serie è stata un fallimento, in quanto il procedimento che era sembrato abbastanza efficace per la serie A non si è dimostrato invece adeguato in quanto eccessivamente dipendente dall'umidità ambientale. Tutti i sensori infatti si sono ricoperti fittamente di cristalli verdi nelle 24 ore passate ad asciugare nel cristallizzatore dopo la doratura, come si vede in Figura 32, Figura 33 e Figura 34, e va probabilmente imputato a valori di umidità relativa decisamente più alti presenti in laboratorio durante la realizzazione rispetto alla serie precedente. Ciò ha fatto sì che le patine al momento della doratura fossero ancora troppo bagnate. Va sottolineato inoltre che la foglia d'oro è stata applicata con poca perizia, ovvero molto frammentata e lacerata, cosa che ha sicuramente favorito questo fenomeno di ricopertura.

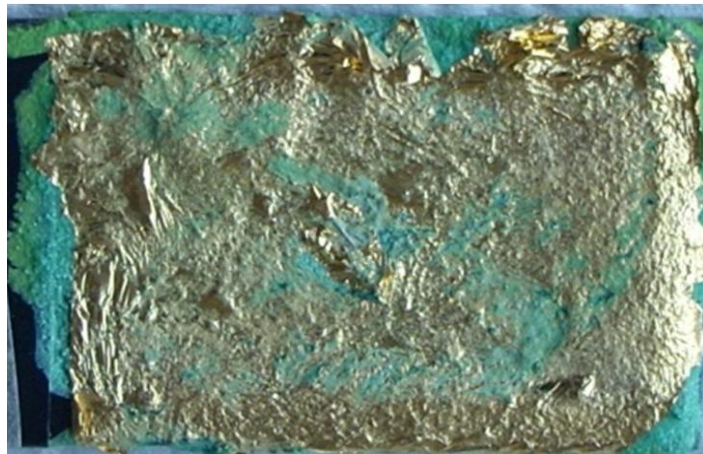
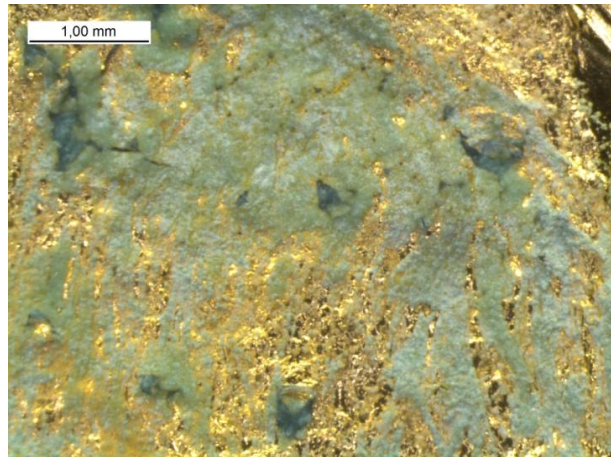
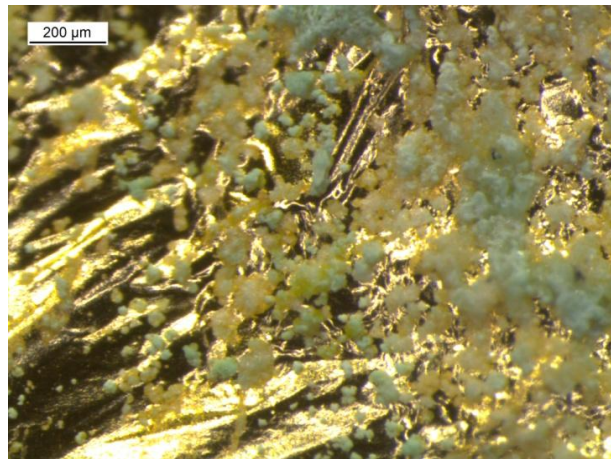


Figura 32:sensore B5



**Figura 33:immagine allo stereomicroscopio del sensore B5**



**Figura 34: immagine allo stereomicroscopio del sensore B5**

Questo fenomeno superficiale si è presentato su tutti i campioni fatti, ed è stato approfondito con delle osservazioni SEM ed EDS (Figura 35, Figura 36):

L'analisi EDX media del campione B3 mostra che sulla superficie del campione c'è una prevalenza di atomi di rame e di cloro mentre lo zolfo apparentemente è assente. Questo tipo di degrado è da associare alla sola presenza di cloruri. I solfati sono apparentemente più stabili e restano confinati sotto la foglia d'oro (Figura 37).

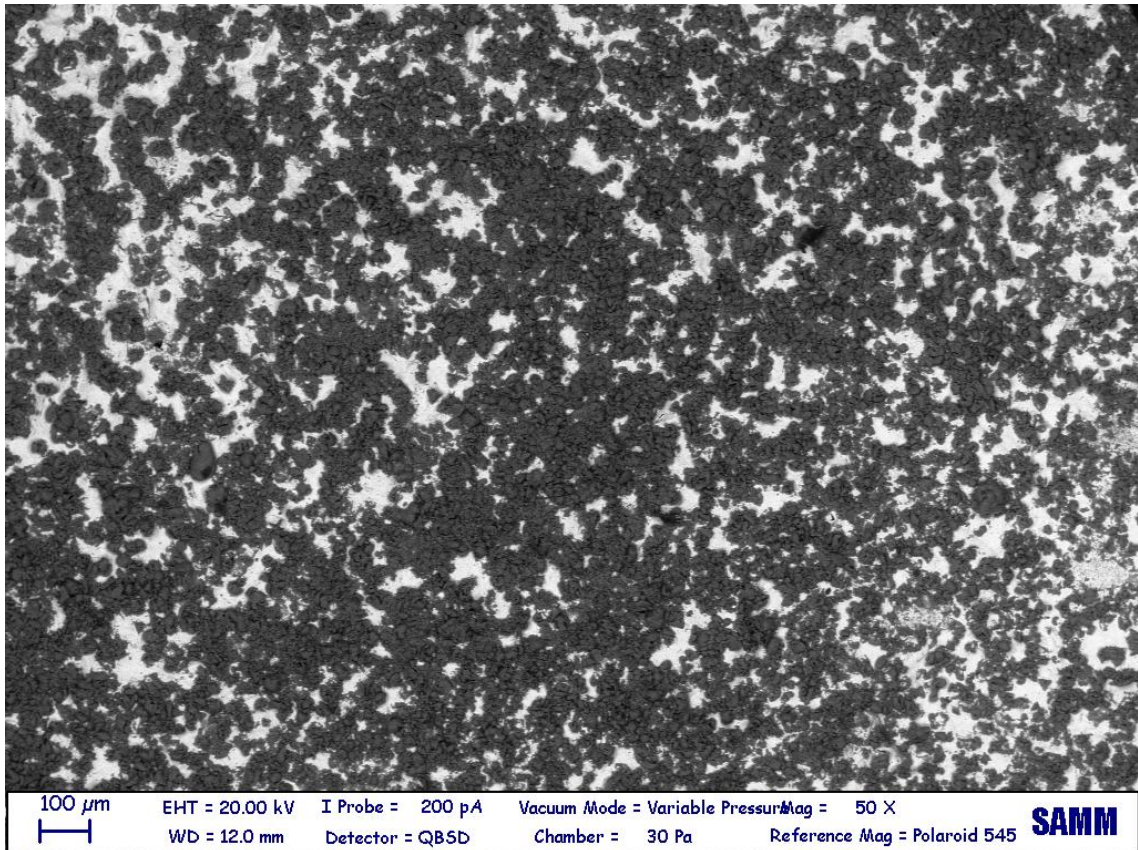


Figura 35:immagine al SEM (elettroni retrodiffusi) del sensore B3

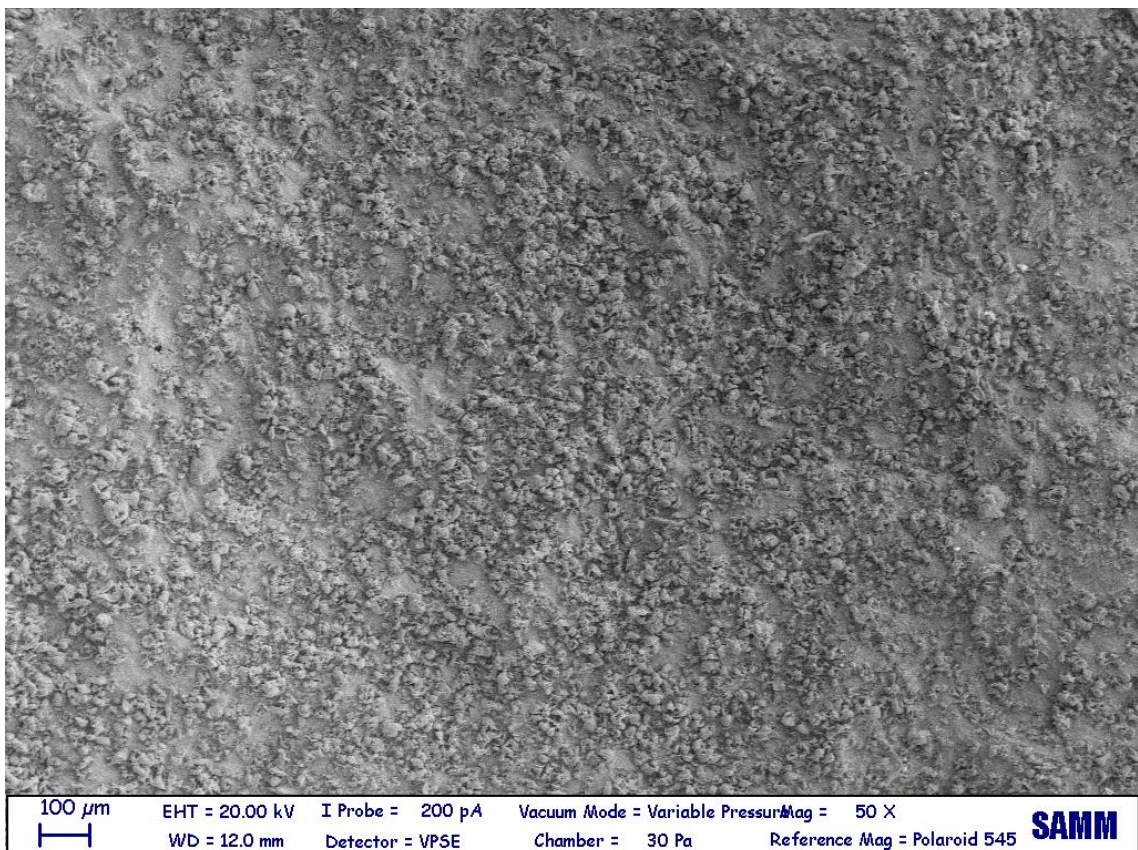


Figura 36:immagine al SEM (elettroni secondari) del sensore B3

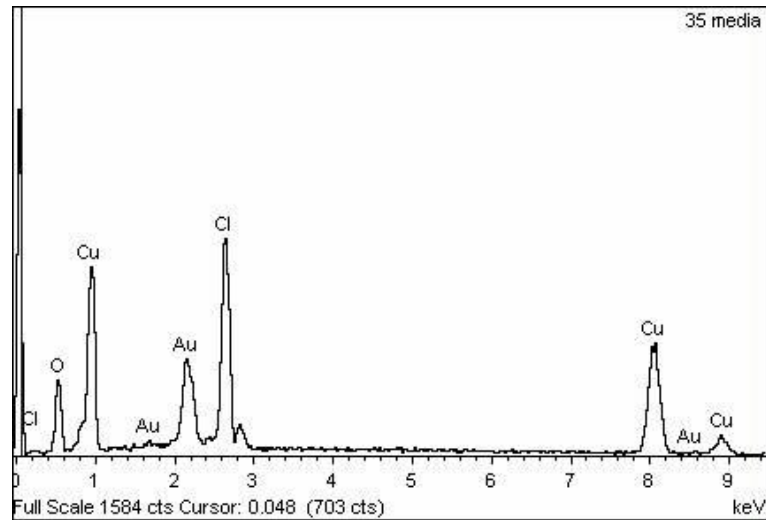


Figura 37:analisi EDS media della superficie fotografata in Figura 35 e Figura 36

Aumentando l'ingrandimento si è cercato di capire la morfologia e la chimica dei singoli cristalli: essi mostrano una forma concoidale (Figura 38 e Figura 39) e sembrano costituiti di cloruri di rame, come si evince dall'analisi EDS riportata in Figura 40.

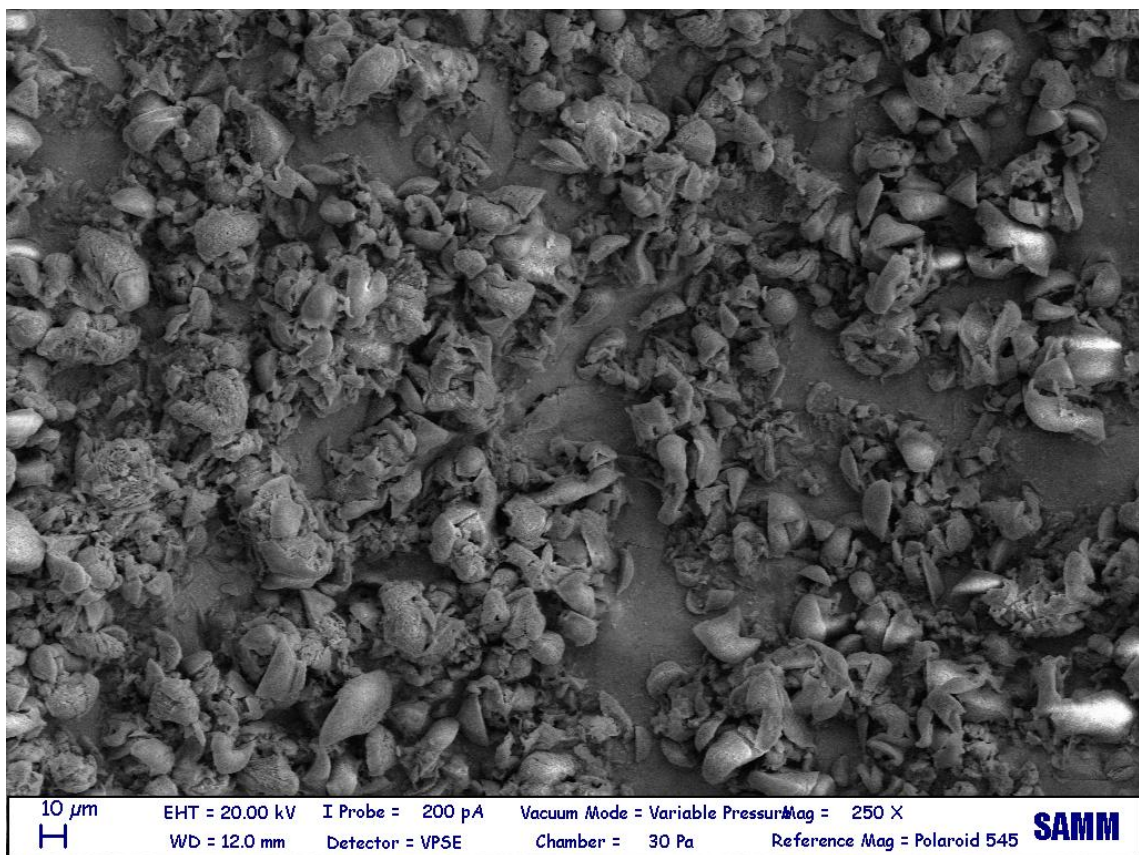


Figura 38:immagine SEM (elettroni secondari) dei cristalli verdi



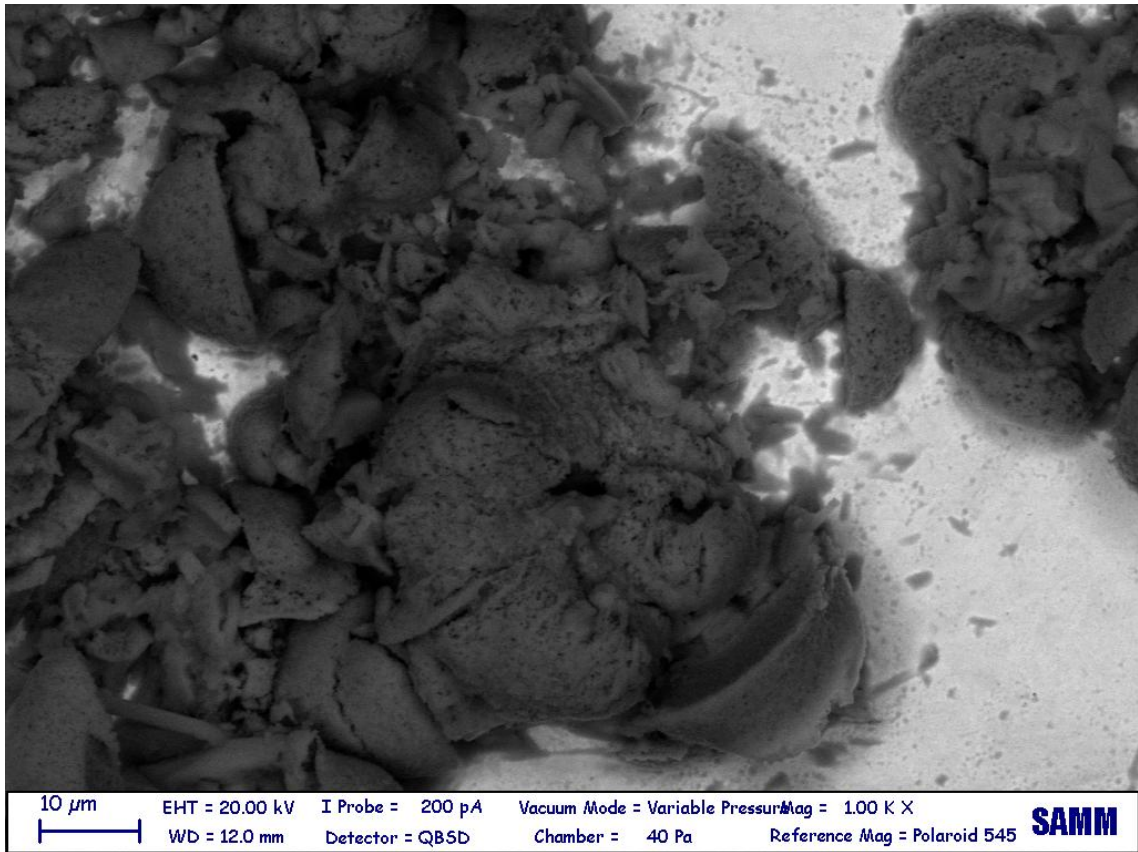


Figura 39: immagine SEM (elettroni retrodiffusi) di un singolo cristallo

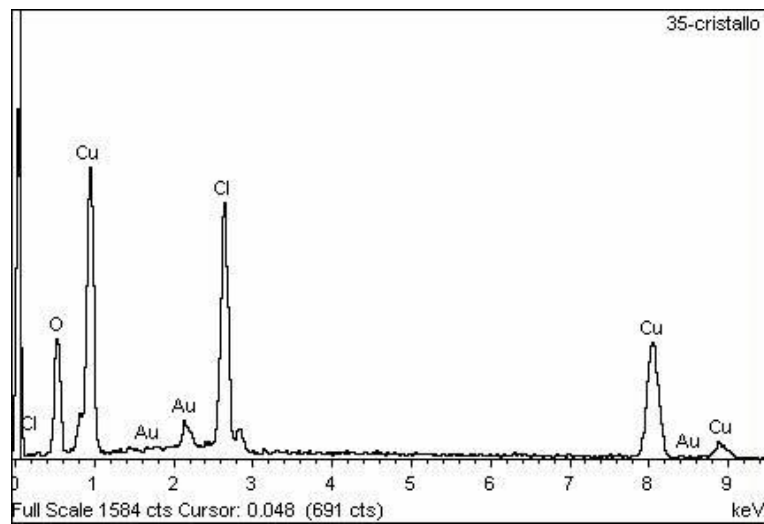


Figura 40: analisi EDS del singolo cristallo mostrato in Figura 39

### 3.4.3. Serie C

In Tabella 5 sono riassunti i tentativi della terza serie:

Tabella 5

Nome	Tempo pre-doratura	Umidità relativa in laboratorio	Note
C1	15 minuti	Valore non disponibile	Cristalli verdi sull'oro, patina troppo poco asciutta
C2 C3 C4	20 minuti	Valore non disponibile	Cristalli verdi sull'oro
C5 C6	25 minuti	Valore non disponibile	Cristalli verdi sull'oro
C7	30 minuti	Valore non disponibile	Cristalli bianchi sull'oro
C8 C9 C10 C11	35 minuti	Circa 40%	Cristalli bianchi sull'oro
C12 C13 C14 C15	40 minuti	Variabile a seconda della prova dal 20% al 40%	Tracce di cristalli bianchi sull'oro
C16 C17 C18 C19 C20	45 minuti	Variabile a seconda della prova dal 20% al 40%	Risultati abbastanza riproducibili. Tracce di cristalli bianchi a seconda dell'umidità ambientale della giornata
C21	50 minuti	Inferiore al 20%	Tempo eccessivo, bassa adesione foglia-patina

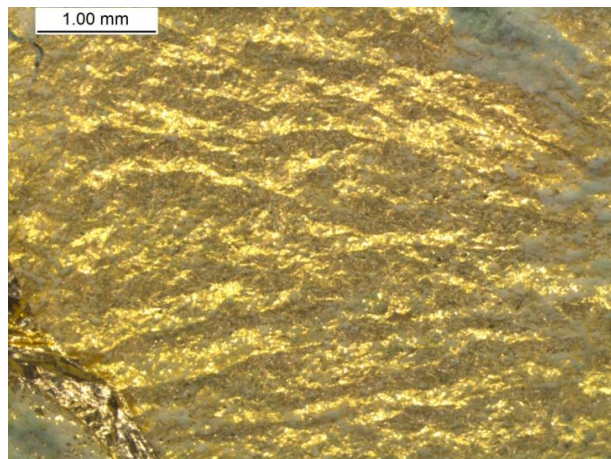
Vista l'esperienza appresa con la serie precedente, le operazioni di costruzione del sensore sono state modificate per rendere il più possibile indipendente da fattori esterni il risultato degli esperimenti. In particolare per avere il massimo controllo sulla quantità d'acqua presente nella patina e sulla sua velocità di evaporazione è stata aumentata la precisione con cui si dosano i reagenti, utilizzando una bilancia a quattro cifre decimali. Inoltre è stato temporizzato anche il passaggio durante il quale polvere e acqua si mescolano per fare la patina (1 minuto), così da evitare un'eccessiva evaporazione di quest'ultima. Tuttavia la più significativa modifica apportata al procedimento è stata la scelta di conservare i campioni, per il tempo antecedente la doratura, in essiccatori contenenti gel di silice così da essere in un ambiente ad umidità controllata. Questo cambiamento però ha imposto una ricalibrazione del tempo di attesa prima di dorare la patina. I tentativi dal C1 al C6, ovvero quelli con un tempo di attesa fino a 25 minuti sono stati scartati per due motivi:

-la patina su cui si è andati ad applicare la foglia d'oro non si è sufficientemente indurita, provocandone lacerazioni in fase di deposizione

-la ricopertura della foglia d'oro ad opera dei cristalli verdi (Figura 41 e Figura 42).



**Figura 41: sensore C6**

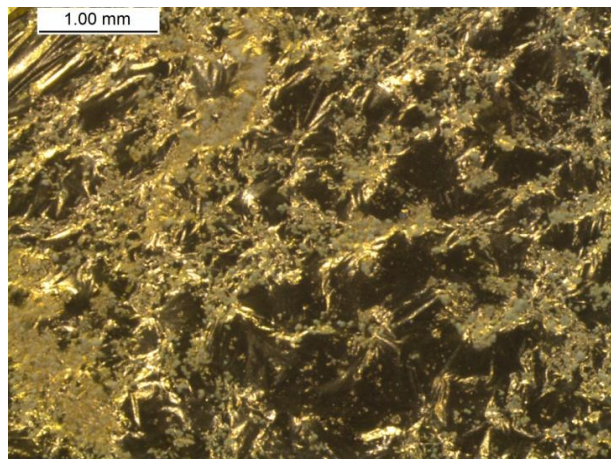


**Figura 42: sensore C6, dettaglio dei cristalli cresciuti sopra la foglia d'oro**

I tentativi dal C7 al C15 si sono rivelati certamente migliori visto che è stato possibile stendere la doratura senza che si danneggiasse per via di un substrato troppo fluido, tuttavia anch'essi sono stati interessati dal fenomeno della ricristallizzazione superficiale. È interessante notare come aumentando il tempo di attesa il colore dei cristalli cambi dal verde al bianco (Figura 43 e Figura 44).



**Figura 43:sensore C8**



**Figura 44: sensore C8, dettaglio dei cristalli cresciuti sopra la foglia d'oro**

Questa differenza di colore è stata approfondita grazie all'aiuto del microscopio elettronico. Le immagini al SEM mostrano zone fittamente ricoperte da cristalli (Figura 45) e altre invece più sgombre: la densità di questi è in generale minore rispetto al caso dei cristalli verdi (Figura 46).

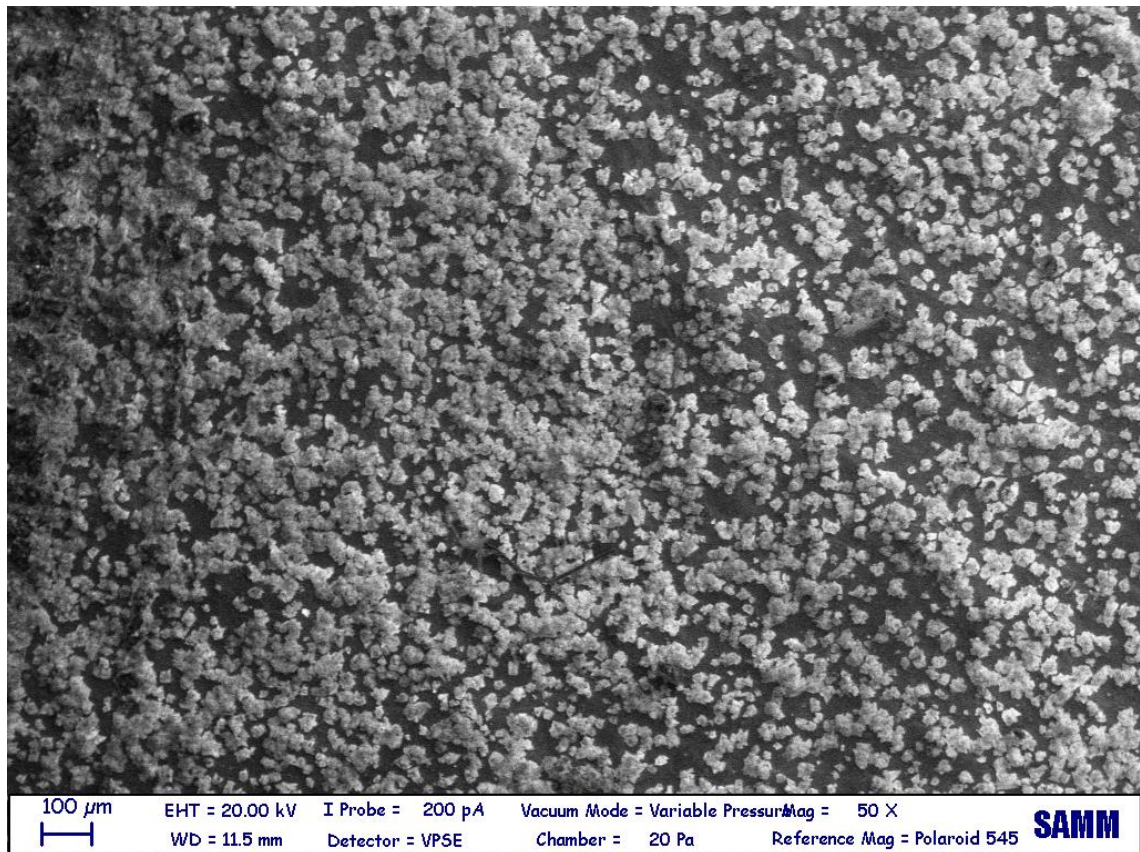


Figura 45: immagine SEM (elettroni secondari) di una zona particolarmente ingombra di cristalli del sensore C8

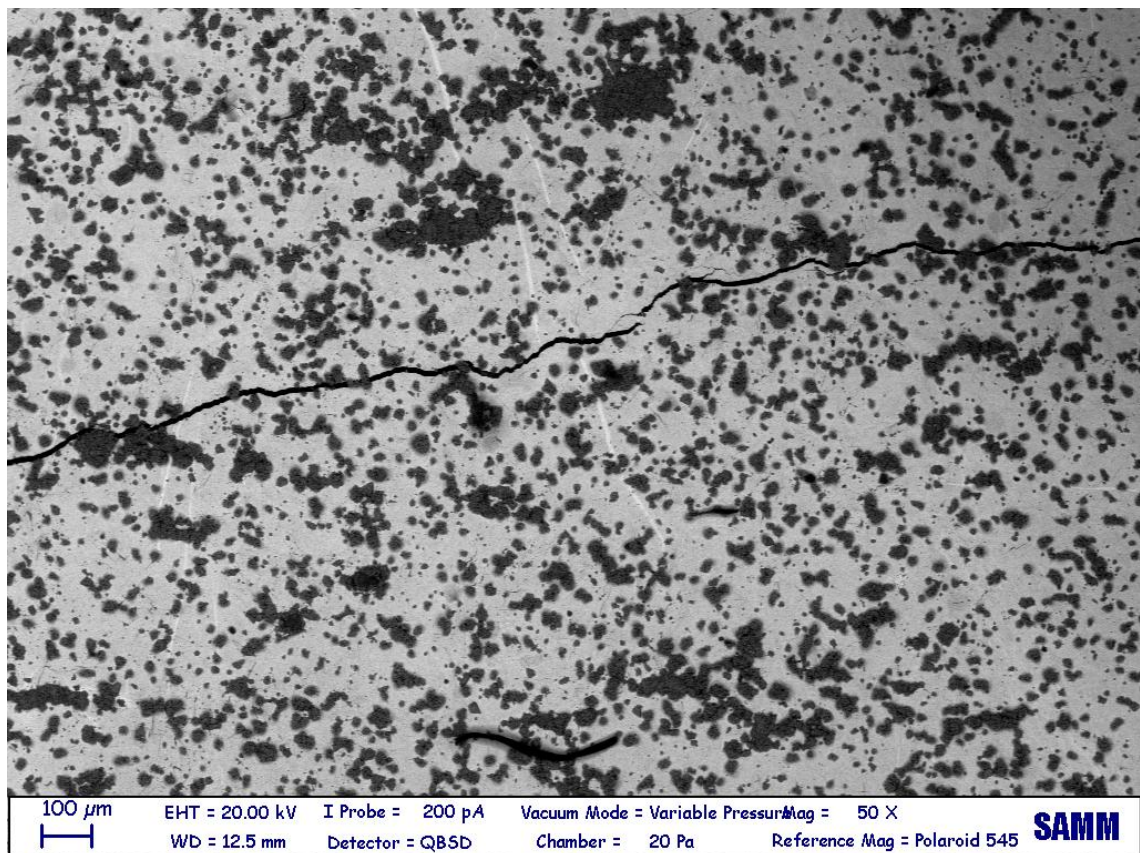


Figura 46: immagine SEM (elettroni retrodiffusi) di una zona particolarmente ingombra di cristalli del sensore C8

La morfologia del deposito salino è diverso rispetto a quanto osservato nel caso dei cristalli verdi: i piani cristallini appaiono più definiti e spigolosi, mentre le dimensioni degli agglomerati di cristalli sono minori (Figura 47, Figura 48). L'analisi del cristallo presente in Figura 48, rivela solo la presenza di cloruri di rame, lo zolfo è assente, proprio come nel caso di Figura 40.

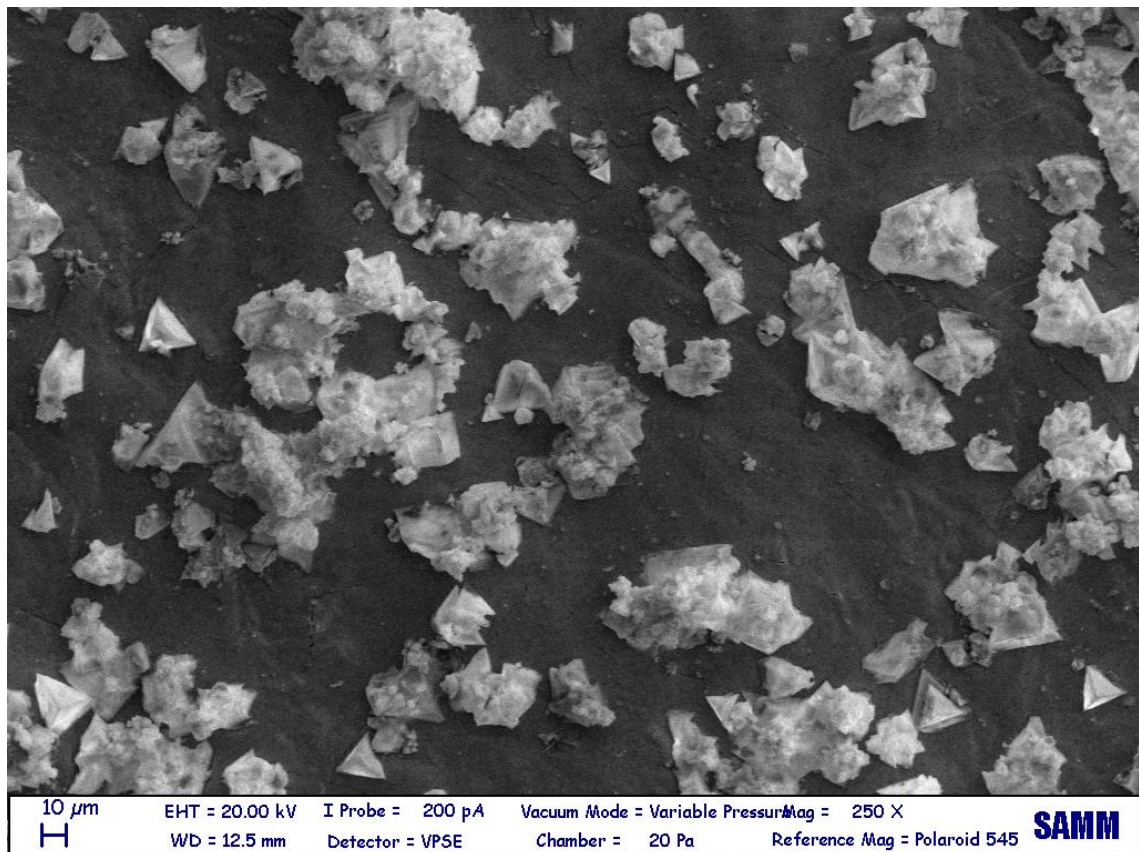


Figura 47: immagine SEM (elettroni secondari) di alcuni cristalli del sensore C8

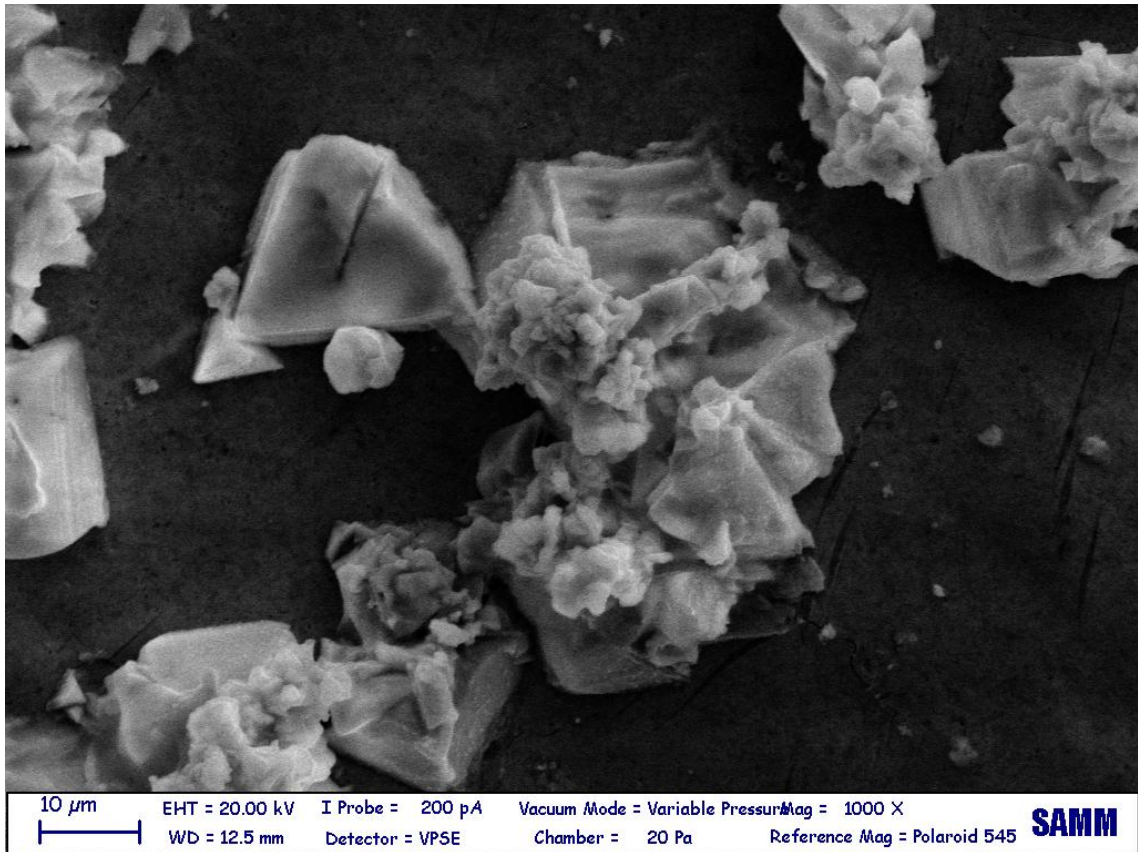


Figura 48: immagine SEM (elettroni secondari) di un singolo cristallo cresciuto sulla superficie dorata del sensore C8

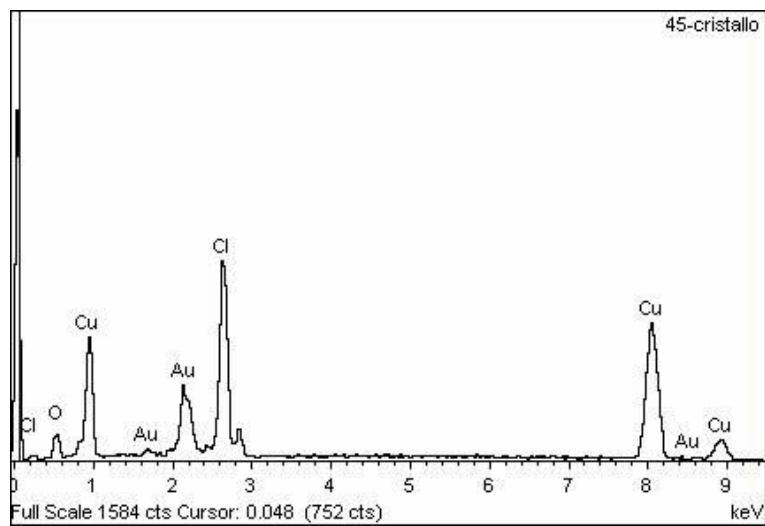
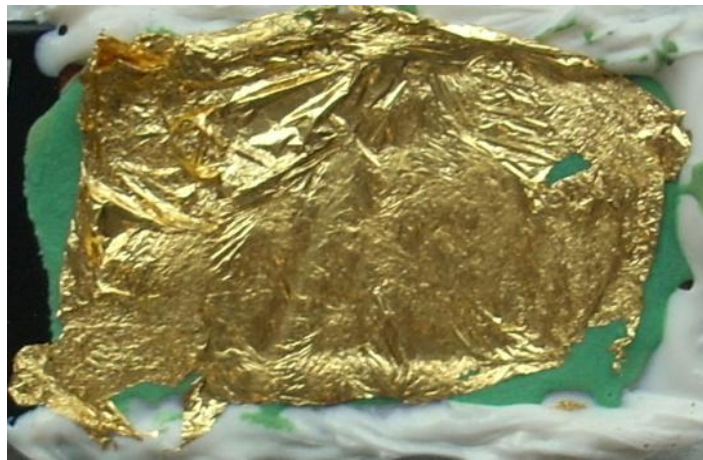


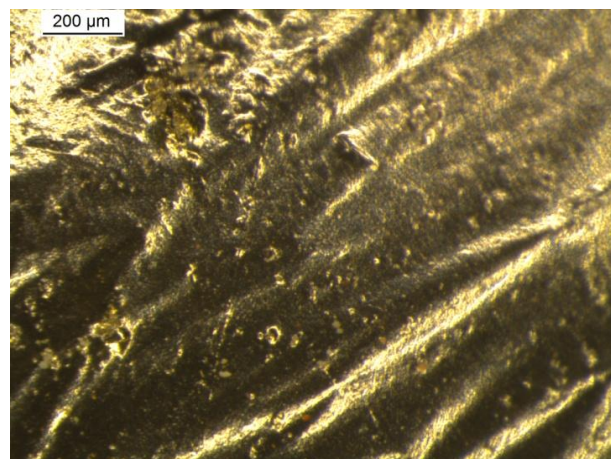
Figura 49: analisi EDS del singolo cristallo mostrato in Figura 48

La variabilità del risultato finale di questa serie di campioni è comunque ancora piuttosto elevata, fatto che ha consigliato di allungare ulteriormente il tempo trascorso nell'essiccatore.

I campioni più riproducibili sono stati quelli fatti lasciando passare 45 dal momento in cui si è stesa la patina (Figura 50, Figura 51), per quanto persista in alcuni campioni la tendenza a sviluppare cristalli in superficie (Figura 52, Figura 53). 50 minuti di attesa d'altra parte si sono rivelati eccessivi in quanto compromettono l'adesione della foglia d'oro sui prodotti di corrosione.



**Figura 50: senore C17**



**Figura 51: sensore C17. Si noti come sulla foglia d'oro non sia presente alcun cristallo**





Figura 52: sensore C20

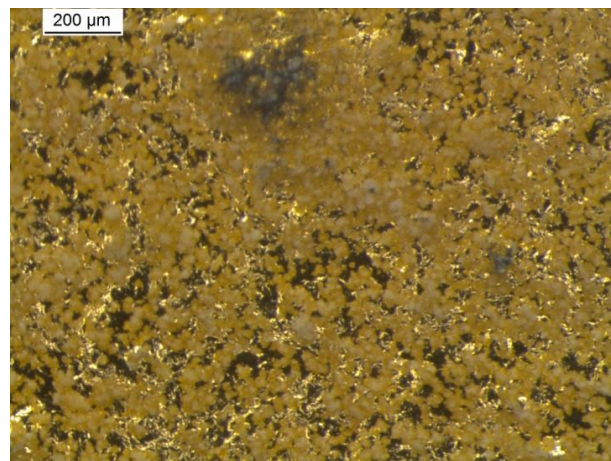


Figura 53: sensore C20, dettaglio dei cristalli cresciuti sopra la foglia d'oro

### 3.4.4. Serie D

In Tabella 6 sono riassunti i risultati ottenuti con la quarta, nonché definitiva, serie di sensori:

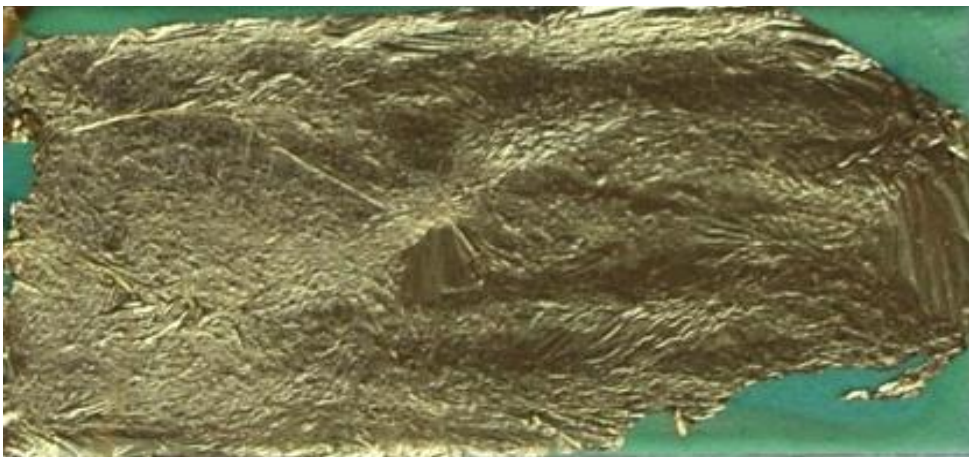
Tabella 6

Nome	Tempo pre-doratura	Umidità relativa in laboratorio	Note
D1 D2 D3	45 minuti	40% circa	Foglia d'oro stesa male, formazione di alcuni cristalli
D4 D5 D6	45 minuti	30% circa	Ottimi risultati
D7 D8 D9	45 minuti	20% circa	Ottimi risultati
D10 D11 D12	45 minuti	Inferiore al 20%	Adesione della foglia d'oro inferiore a quanto riscontrato nei casi precedenti

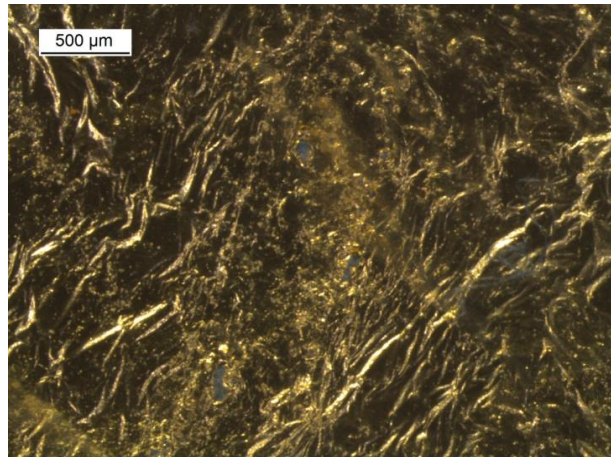
È stata realizzata una serie di dodici campioni per avere conferma della validità della metodologia messa a punto negli esperimenti pregressi. L'esito finale è soddisfacente, i

campioni mostrano una buona riproducibilità per quanto ci sia ancora una certa influenza delle condizioni ambientali. In particolare si è notato che i migliori risultati sono quelli ottenuti quando i valori di umidità relativa nell'ambiente di lavoro sono compresi tra il 40 e il 45%, come nel caso del sensore 4D (Figura 54 e Figura 55). Infatti valori inferiori compromettono l'adesione dell'oro sulla patina (Figura 56) mentre valori superiori causano i fenomeni di ricopertura superficiale di cristalli bianchi. (Figura 57 e Figura 58) Non si ritiene che la temperatura giochi un ruolo significativo ai fini del risultato, tuttavia è bene sottolineare che gli esperimenti si sono svolti entro i 20 e i 25 gradi Celsius. Di maggiore rilievo sono le osservazioni inerenti la manualità dell'operatore nella fase di doratura: la capacità di stendere la foglia d'oro in modo tale che ricopra tutta la patina e in unico pezzo influenza il fenomeno di ricristallizzazione superficiale: quest'ultimo è tanto più accentuato quanto più la doratura è discontinua; i cristalli infatti si localizzano preferenzialmente in corrispondenza delle rotture del film superficiale.

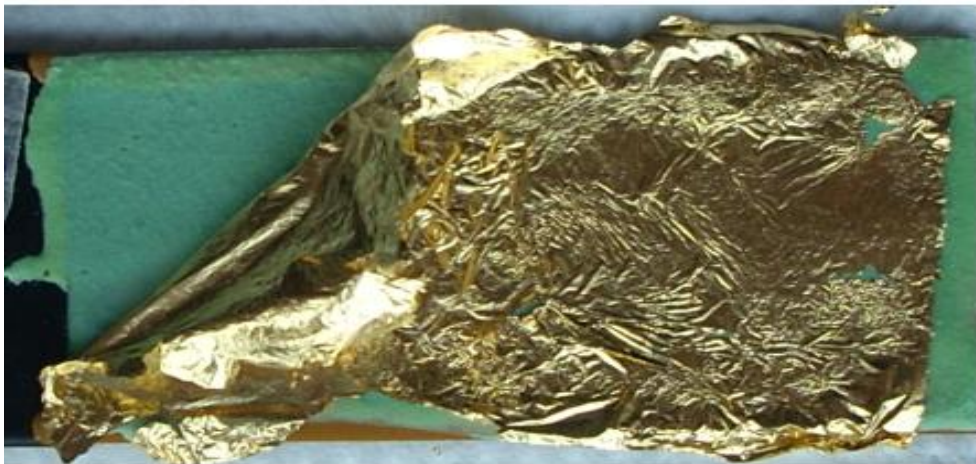
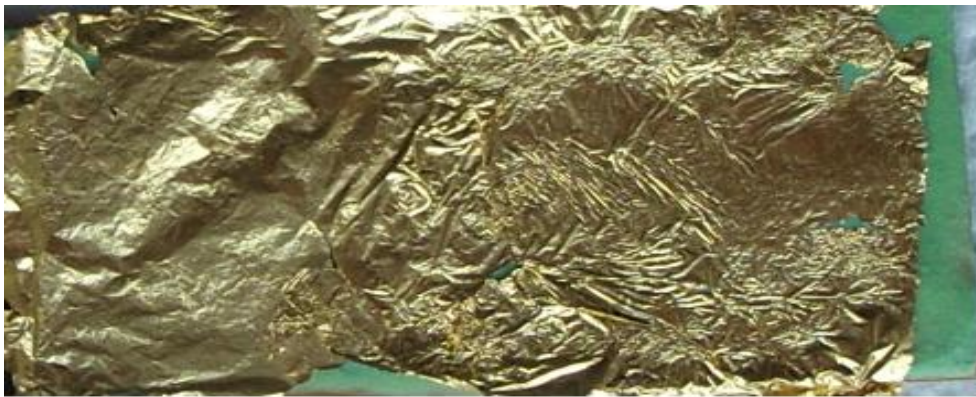
Le fotografie scattate al SEM e le analisi semiquantitative EDX confermano quanto già si è potuto ipotizzare mediante le analisi allo stereo microscopio: le superfici delle foglie d'oro appartenenti ai campioni analizzati (5D e 10D) sono costituite solo da oro meno che per tracce minime di cloruri (Figura 59, Figura 60, Figura 62). Nel caso del sensore 10D il picco corrispondente all'oro è in proporzione ancora maggiore rispetto a quello di 5D (Figura 61). Oltre che ad una quasi totale mancanza di cristalli sulla superficie aurea (Figura 62, Figura 63), ciò può essere dovuto ad una non perfetta adesione della foglia d'oro, fatto che implica la presenza di aria intrappolata al di sotto della superficie ed impedisce allo strumento di rilevare il rame e il cloro sottostanti.



**Figura 54: sensore 4D dorato in condizioni di umidità comprese tra il 40-50%**



**Figura 55:**dettaglio del sensore 4D. Si noti l'assenza di cristalli dalla doratura.



**Figura 56:** sensore 12D. Si noti come una grossa porzione della foglia d'oro non abbia aderito alla patina sottostante

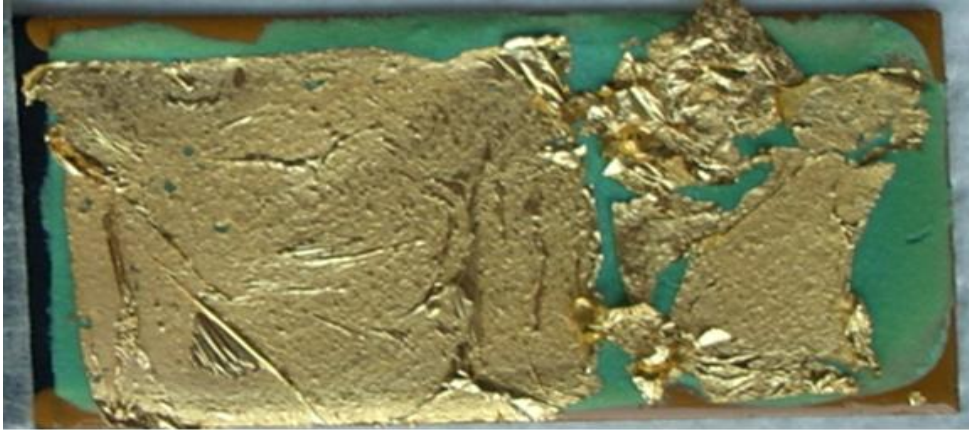


Figura 57: il sensore 2D si è visibilmente ricoperto di cristalli bianchi

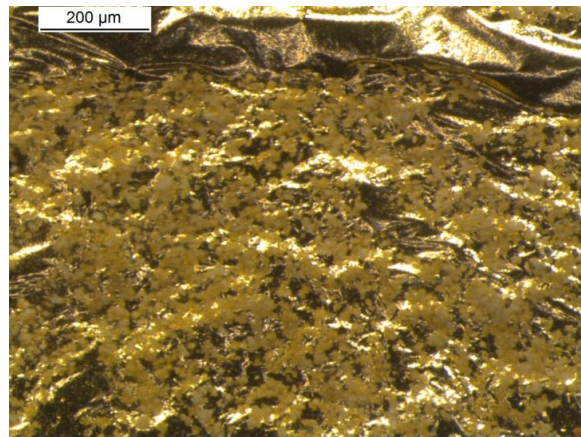


Figura 58: ingrandimento della doratura e dei cristalli bianchi del sensore 2D

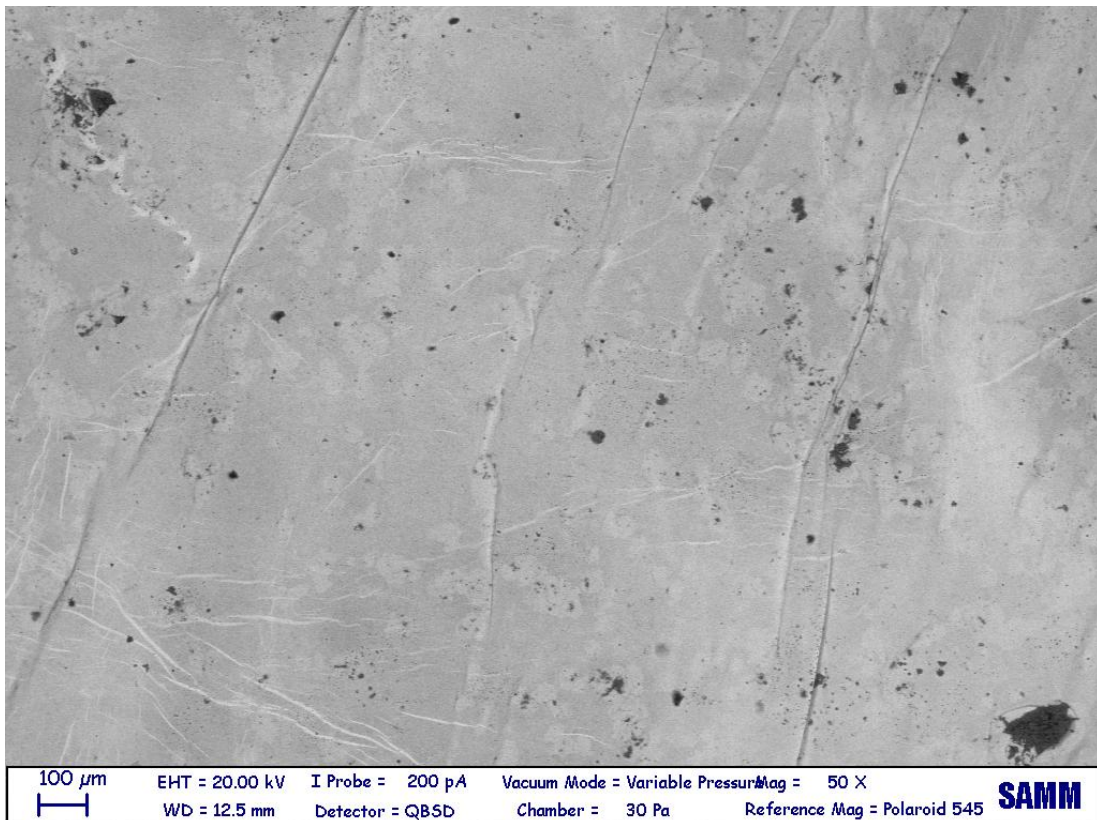


Figura 59: immagine SEM (elettroni retrodiffusi) della doratura del sensore 5D

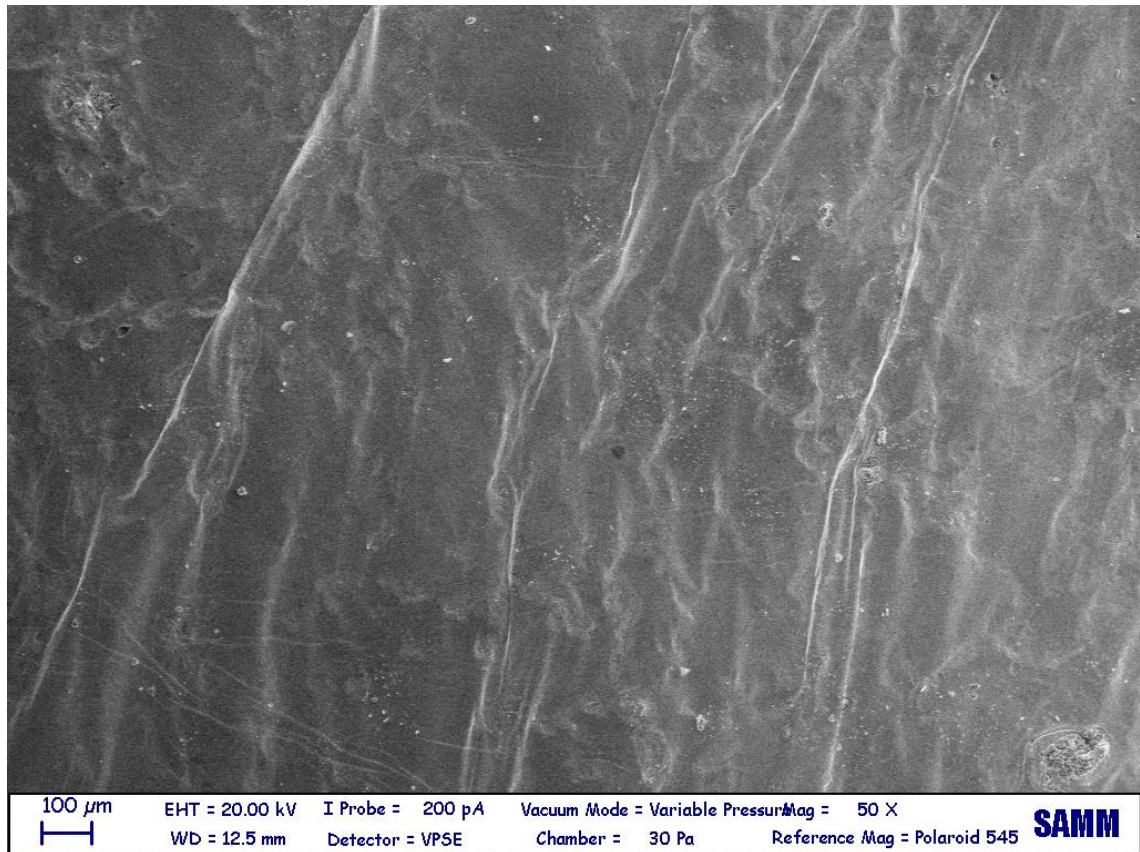


Figura 60: immagine SEM (elettroni secondari) della doratura del sensore 5D

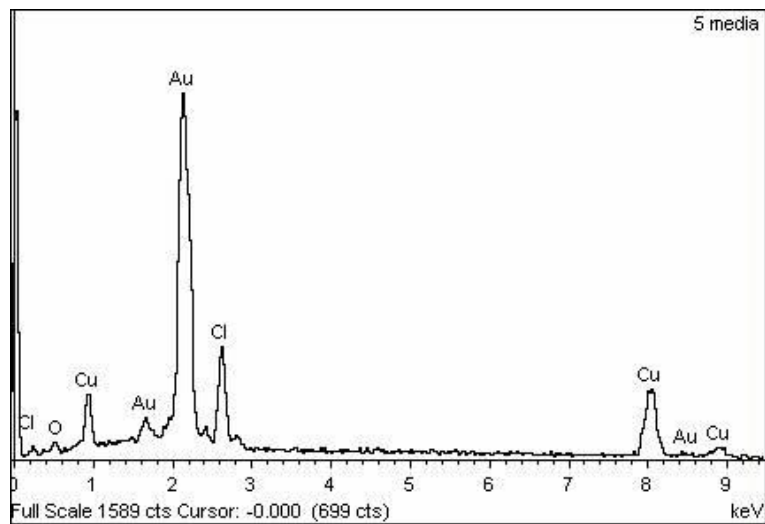


Figura 61: analisi EDS della superficie del sensore 5D riportata in Figura 59

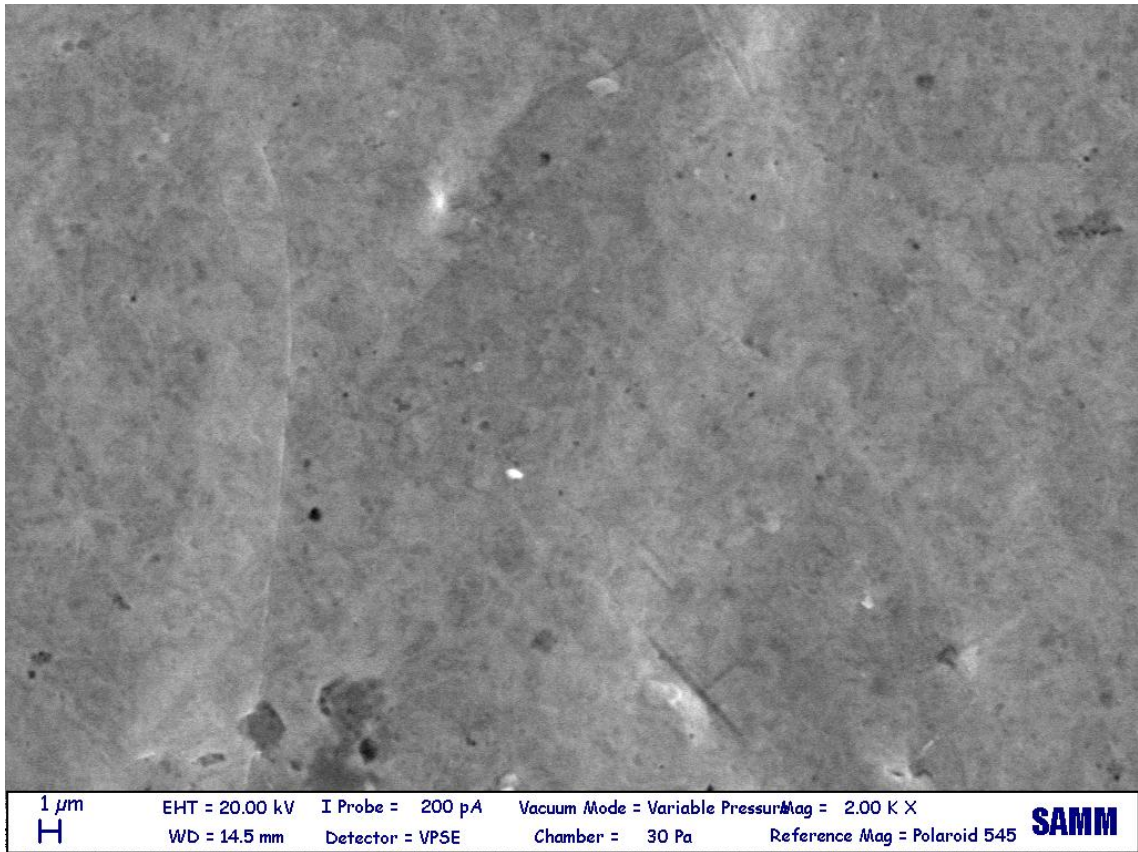


Figura 62: immagine SEM (elettroni retrodiffusi) della doratura del sensore 10D

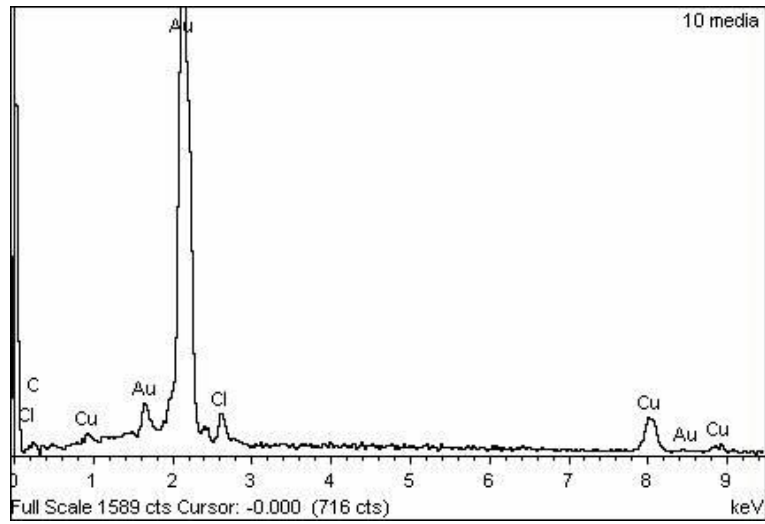


Figura 63: analisi EDS della superficie del sensore 10D riportata in Figura 62

### 3.4.5. Conclusioni

In conclusione la metodologia consigliata per la realizzazione dei sensori è la seguente:

- dimensionamento, foratura e pulitura del substrato di rame
- immersione del substrato in un apposito bagno così da rivestirlo di cuprite
- abrasione meccanica della cuprite in corrispondenza del foro e connessione elettrica
- isolamento della connessione appena effettuata e di tutte le zone della lamina di rame che non saranno ricoperte dalla patina
- preparazione della patina di prodotti di corrosione macinando assieme polvere di solfato di rame pentaidrato, cloruro di rame II biidrato e cloruro di rame I in proporzioni di peso 4:1:3
- pesatura, con la massima precisione possibile (utilizzando una bilancia almeno a tre cifre decimali) di  $0,1 \text{ g/cm}^2$  di polvere e aggiunta di acqua in rapporto di peso polvere/acqua di 4
- miscelazione dell'acqua e della polvere per un minuto
- stesura della pasta ottenuta sul substrato, stando attenti a coprire completamente il metallo
- riposo del sensore patinato per 45 minuti all'interno di un essiccatore sigillato contenente gel di silice
- estrazione del sensore e deposizione di una foglia d'oro di dimensioni adeguate sulla patina
- riposo del sensore per 24 ore all'interno di un cristallizzatore sigillato
- connessione attraverso pasta d'argento di un cavo elettrico alla doratura

Per massimizzare la riproducibilità sarebbe ottimale lavorare in ambienti ad umidità controllata, stando attenti che essa si mantenga tra il 20 e il 40%. La temperatura cui sono soggetti i sensori dovrebbe mantenersi attorno ai 20° Celsius.

### 3.5. Monitoraggio della corrente di macrocoppia

È stata monitorata la corrente di macrocoppia della maggior parte dei sensori prodotti così da ottenere delle misure da poter confrontare con quelle dei vecchi sensori per poter capire quali miglioramenti si è riusciti ad apportare e di quale entità.

Una prima serie di misure è stata eseguita con un multimetro tipo Keithley 1.888. Questo strumento consente il monitoraggio di un campione alla volta. Le misure sono state compiute una o due volte al giorno in un laboratorio dove né l'umidità né la temperatura sono controllate. Una seconda serie di misure è stata effettuata con multimetro modello Keithley 3706, che consente un monitoraggio continuo di venti campioni automaticamente e contemporaneamente, in un laboratorio ad umidità controllata.

Infine è stata compiuta una terza prova con un singolo sensore chiuso in un ambiente in cui l'umidità è stata fatta aumentare gradualmente e contemporaneamente si è monitorato l'andamento della corrente di macrocoppia.

-La prima serie di misure ha riguardato campioni provenienti dalle serie A, B, e C, ovvero quei sensori costruiti senza che fosse stata ancora messa a punto la metodologia definitiva per la loro realizzazione; la seconda serie di misure ha riguardato invece campioni provenienti da tutte le serie, compresa quella definitiva (D).

Dai grafici riportanti la prima serie di misure (Figura 64) è evidente che i nuovi sensori realizzati con la metodologia della doratura a foglia riescono a mantenere i pregi dei sensori precedenti, cioè l'estrema sensibilità alle variazioni delle condizioni ambientali, attenuandone i difetti. Fin dai primi tentativi della serie A (Figura 65) si può notare come la riproducibilità dei sensori sia considerevolmente aumentata, riducendo di quasi due ordini di grandezza la variabilità delle risposte. Purtroppo sembra che il fenomeno del degrado invece resti un problema anche per queste nuove sonde galvaniche. Esso può essere dovuto al fatto che la patina di prodotti di corrosione utilizzata contenga molti cloruri, i quali, com'è noto, hanno un comportamento igroscopico che può accelerare la velocità di corrosione e quindi il degrado dei sensori. Il degrado potrebbe anche essere connesso alla presenza dello strato di sali che si è formato sulla foglia d'oro della maggior parte dei sensori di queste serie. Infine una spiegazione per l'abbassamento dei valori di corrente registrati riguarda l'ambiente in cui si è svolta la sperimentazione: il 15 Ottobre infatti sono stati accesi gli impianti di riscaldamento del laboratorio, fatto che ne ha alterato le condizioni termoigrometriche rispetto al periodo precedente e che si riflette sulla diminuzione dell'umidità relativa come si vede in Figura 65, Figura 66, Figura 67.



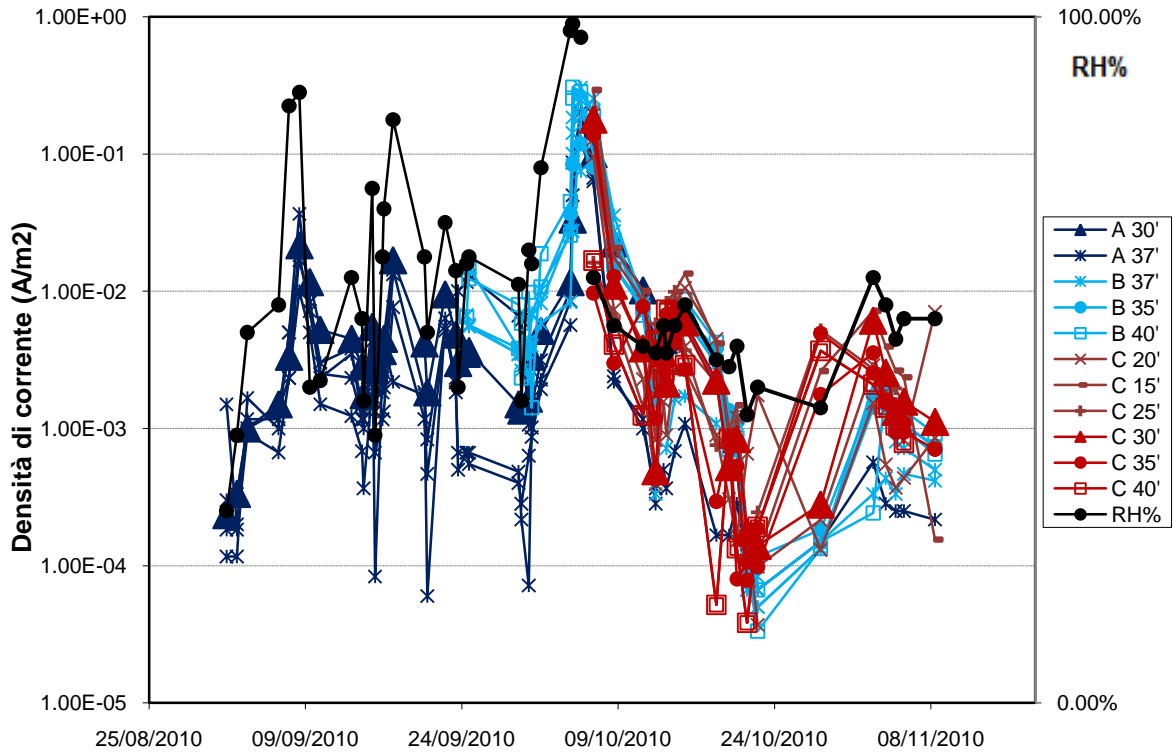


Figura 64:grafico andamento generale della corrente di macrocoppia durante il primo monitoraggio. Si notino le variazioni sincrone della corrente di tutti i sensori e dell'umidità

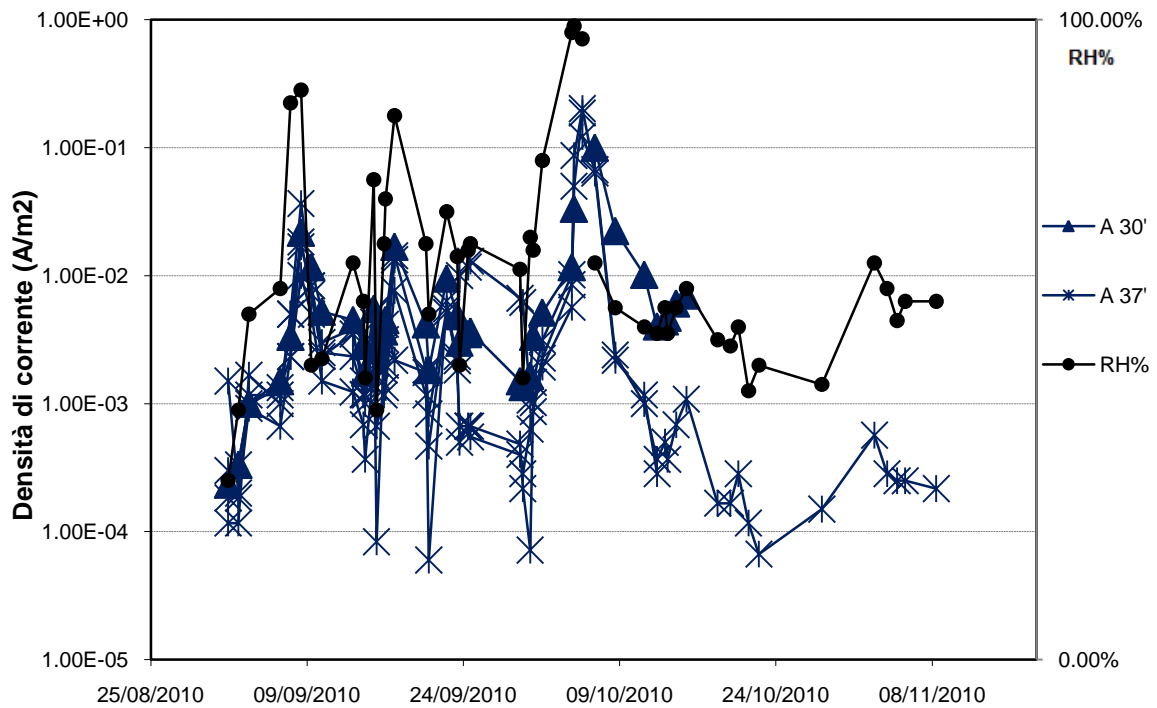


Figura 65:andamento della corrente di macrocoppia dei sensori del gruppo A

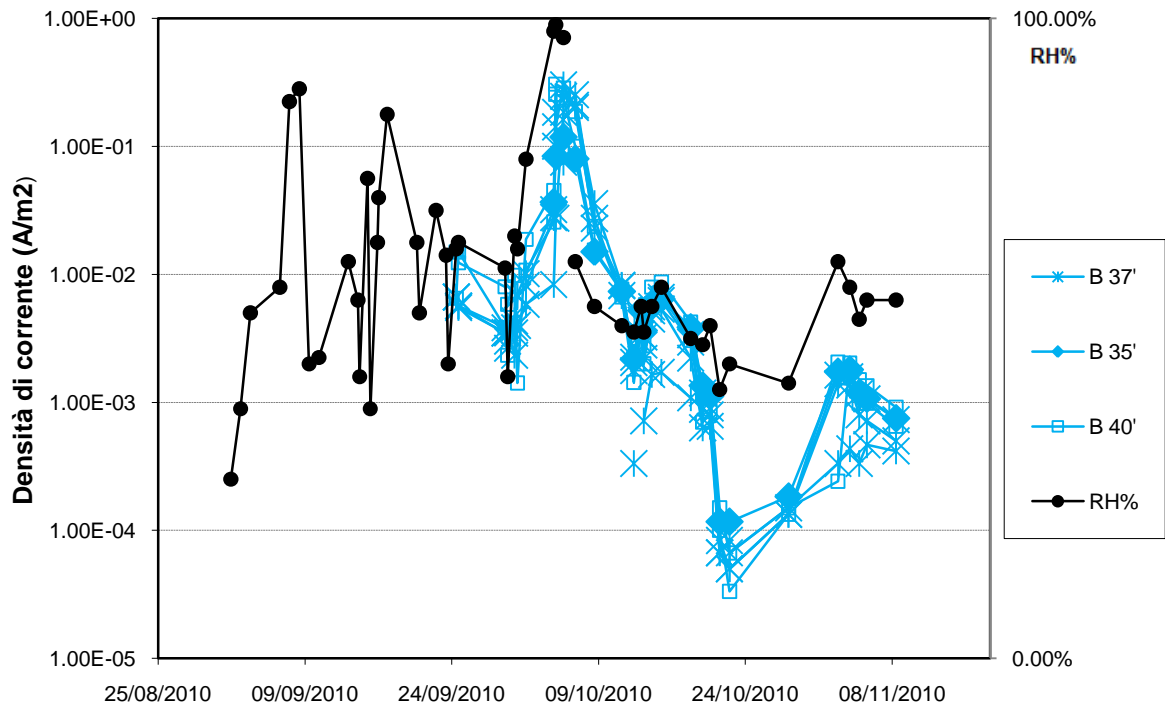


Figura 66: andamento della corrente di macrocoppia dei sensori del gruppo B

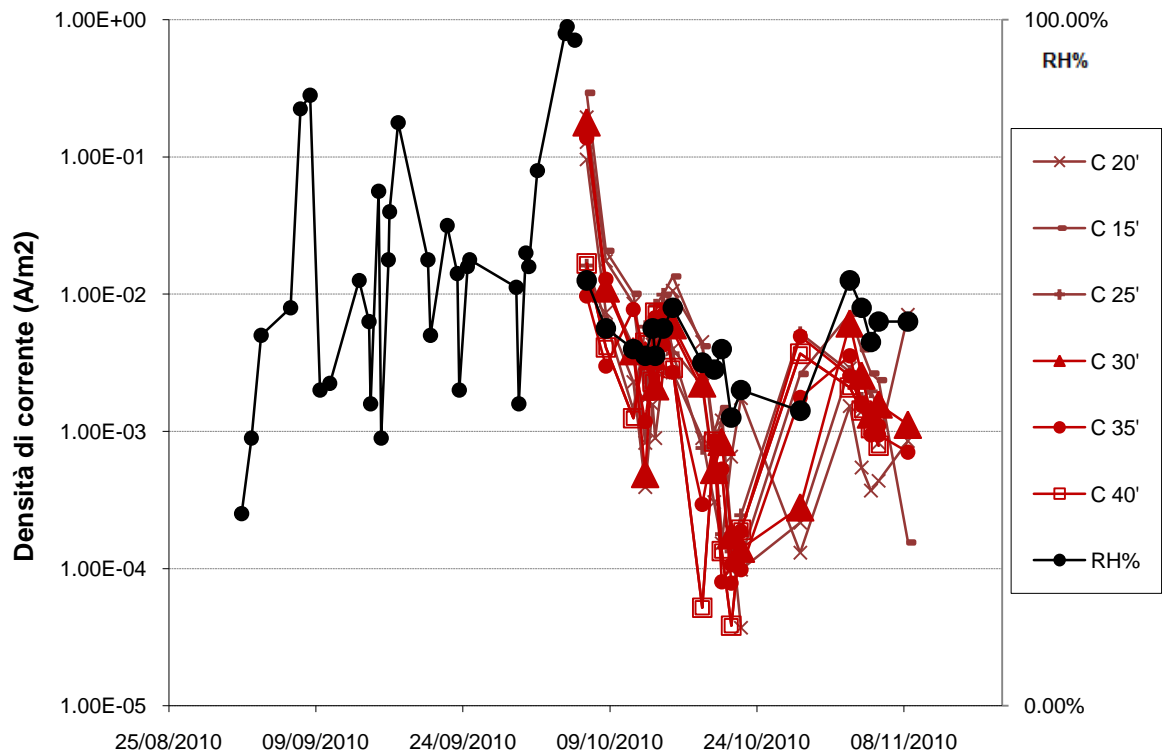


Figura 67: andamento della corrente di macrocoppia dei sensori del gruppo C

-La seconda serie di prove, come già detto, si è svolta in condizioni di temperatura ed umidità più stabili. Il grafico risultante (Figura 68) tende ad essere conseguentemente più piatto in quanto mancano i caratteristici picchi di corrente dovuti ad improvvise variazioni di umidità relativa. In questa prova sono stati monitorati i sensori della serie definitiva (D) assieme ad alcuni sensori provenienti dalle sperimentazioni precedenti (serie A, B, C). I sensori di tipo D generano valori di densità di corrente mediamente più alti degli altri: ciò può essere dovuto sia al fatto che sono più nuovi che al fatto che la doratura è stata stesa in modo migliore. La dispersione dei risultati è contenuta entro l'ordine di grandezza e può essere imputata a differenze dell'estensione della superficie dorata. Si nota una lieve diminuzione dei valori alla fine della sperimentazione coerentemente con l'andamento dell'umidità relativa ambientale. Tale diminuzione è più visibile sui sensori più vecchi rispetto a quelli nuovi e ciò è probabilmente legato al degrado che i campioni subiscono invecchiando.

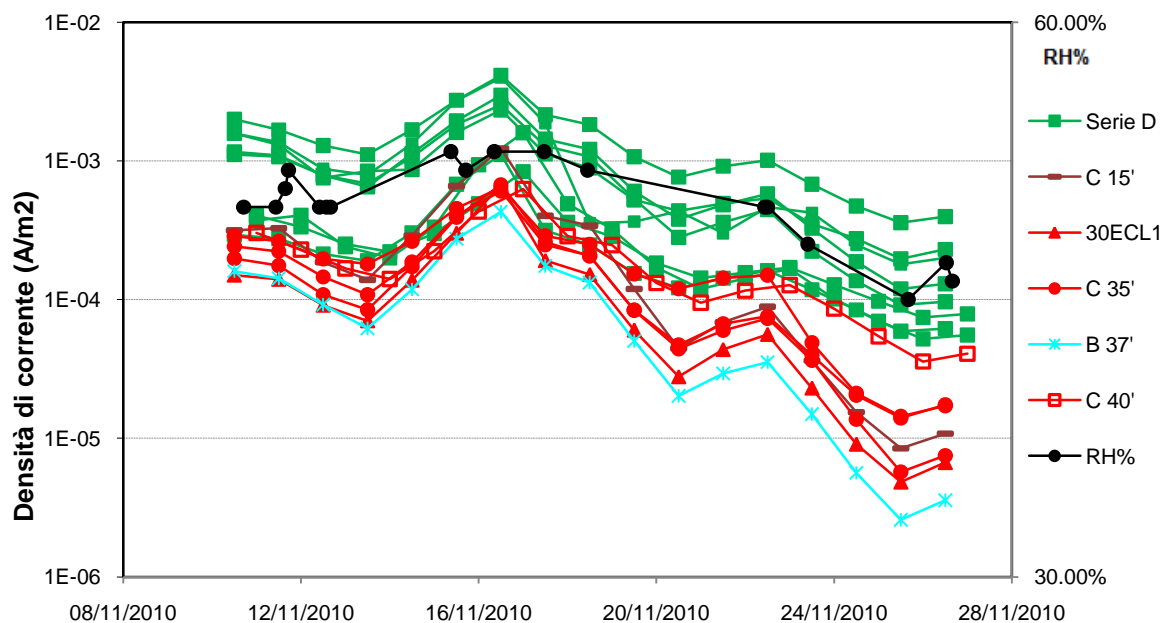


Figura 68:andamento corrente macrocoppia seconda misurazione

-Per valutare la correlazione tra corrente erogata ed umidità ambientale è stata svolta una prova creando un ambiente ad umidità controllata: in un essiccatore vuoto è stato messo un sensore assieme ad un becker pieno d'acqua ed un igrometro. Periodicamente sono state effettuate le misure di corrente, resistenza e potenziale registrando ogni 15 minuti il valore di umidità segnato dall'igrometro.

In Figura 69 sono riportati i risultati della sperimentazione sul sensore B37'. Si nota come un aumento di umidità oltre il 50% faccia aumentare di molto la velocità di corrosione, mentre i successivi incrementi di RH% abbiano come esito una risposta quasi lineare.

Il sensore è poi rimasto per 24 ore nell'essiccatore e quindi in un ambiente saturo di umidità. Questa esposizione si è rivelata essere molto dannosa: la patina si è rigonfiata e poi si è distaccata dal substrato, come documentato in Figura 70 e Figura 71. Probabilmente ciò è dovuto all'alto contenuto di cloruri presenti nella patina che assorbono molto vapore acqueo e subiscono variazioni volumetriche tali da rompere il sensore.

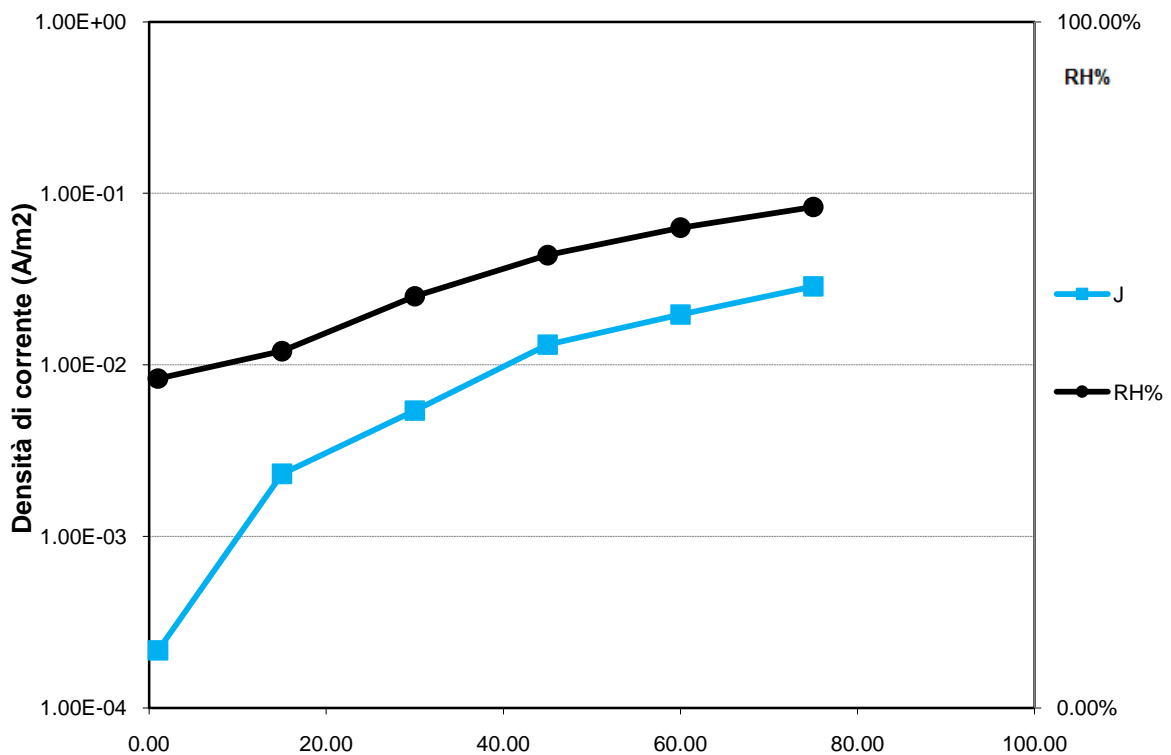
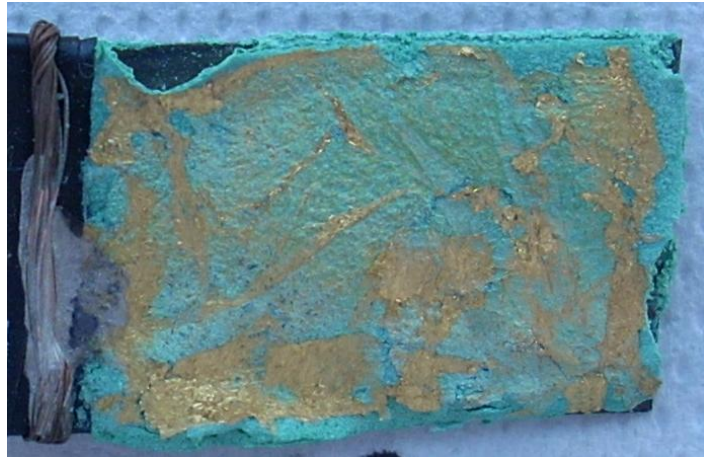


Figura 69: andamento della corrente di macrocoppia in funzione del tempo e delle variazioni di umidità relativa



**Figura 70: distacco della patina a seguito della prova**



**Figura 71: distacco della patina a seguito della prova**

## **4. Realizzazione di sensori impiegando patine alternative**

I sensori di cui si è discusso finora rappresentano quello che può essere il caso peggiore per un bronzo dorato, ovvero un attacco corrosivo che portato alla formazione di solfati e cloruri tra cui nantokite. Inoltre come emerso nel capitolo 3.2.1, non sembra che la pasta impiegata contenga anche brocantite. Uno sviluppo del lavoro è stato quindi quello di cercare di creare delle patine contenenti uno specifico cloruro o la brocantite da impiegare nella realizzazione di un sensore galvanico. Di conseguenza è necessario che queste, per cui oltre ad una composizione chimica ben definita è richiesta anche una stabilità nel tempo nonché delle proprietà meccaniche e adesione al substrato e alla doratura.

### **4.1. Patinatura mediante l'applicazione di un'apposita pasta**

#### **4.1.1. Cloruro e idrossido di rame**

Nei tentativi di realizzare un sensore con una patina costituita da sola atacamite  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , sono stati utilizzati come reagenti l'idrossido di rame  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  e il cloruro di rame  $\text{CuCl}_2$  in rapporto molare 3:1. Tale scelta è stata motivata dal fatto che si è cercato di mantenere le stesse proporzioni di Cl e  $(\text{OH})_2$  presenti nell'atacamite. Successivamente il  $\text{CuCl}$  è stato sostituito al  $\text{CuCl}_2$  sempre in rapporto di 3:1. La quantità di polvere specifica impiegata è stata ridotta dal valore iniziale di  $0,1 \text{ g/cm}^2$  a  $0,05 \text{ g/cm}^2$  in modo da evitare la formazione di film troppo spessi.

Le prove effettuate con  $\text{CuCl}_2$  hanno dato luogo a patine troppo fragili per poter essere impiegate in un sensore. Ci si è concentrati quindi sull'uso di  $\text{CuCl}$  e quindi sul rapporto polvere/acqua ottimale per ottenere una patina della consistenza desiderata. In Tabella 7 sono riassunti i risultati delle varie prove.

Tabella 7

Nome	Rapporto reagenti	Rapporto polvere/acqua	Quantità di polvere	Osservazioni
1Cl2	1CuCl <sub>2</sub> :3Cu(OH) <sub>2</sub>	2	0,1 g/cm <sup>2</sup>	Ottingo atacamite. Patina troppo fragile
2Cl2	1CuCl <sub>2</sub> :3Cu(OH) <sub>2</sub>	1,5	0,1 g/cm <sup>2</sup>	Ottingo atacamite. Patina troppo fragile
1Cl	1CuCl:3Cu(OH) <sub>2</sub>	2	0,1 g/cm <sup>2</sup>	Ottingo atacamite. Buona adesione, deposito grumoso
2Cl	1CuCl:3Cu(OH) <sub>2</sub>	1,5	0,1 g/cm <sup>2</sup>	Ottingo atacamite. Colore finale diverso dal precedente, buona adesione
3Cl	1CuCl:3Cu(OH) <sub>2</sub>	1,5	0,1 g/cm <sup>2</sup>	Non ottingo più solo atacamite
4Cl	1CuCl:3Cu(OH) <sub>2</sub>	1,3	0,1 g/cm <sup>2</sup>	Non ottingo più solo atacamite
5Cl	1CuCl:3Cu(OH) <sub>2</sub>	0,7	0,05 g/cm <sup>2</sup>	Asciugato in cristallizzatore sigillato al 100% di umidità. Adesione migliorata. Stabilità della patina anche dopo reidratazione.
6Cl	1CuCl:3Cu(OH) <sub>2</sub>	0,7	0,05 g/cm <sup>2</sup>	Asciugato in cristallizzatore sigillato. Adesione migliorata.
7Cl	1CuCl:3Cu(OH) <sub>2</sub>	1	0,05 g/cm <sup>2</sup>	Prova di doratura: la foglia d'oro non aderisce. Non si riescono a prendere misure.

Le patine create con CuCl<sub>2</sub> si sono rivelate troppo fragili e si sono polverizzate da sole (Figura 72). Questo è il motivo per cui le sperimentazioni con il CuCl<sub>2</sub> sono cessate, nonostante le analisi chimiche avessero confermato la presenza dell'atacamite (Figura 77), e ci si è concentrati su CuCl.

Le patine realizzate usando CuCl hanno dato risultati migliori, almeno dal punto di vista meccanico. I primi tentativi di realizzare patine con CuCl hanno dato luogo a patine molto spesse e difficilmente spandibili (Figura 73, Figura 74), ma comunque non fragili come quelle contenenti CuCl<sub>2</sub>. Per raggiungere l'obiettivo di creare una patina adatta ad essere dorata si è deciso quindi di:

-impiegare quantità d'acqua sempre più consistenti, fino ad arrivare ad un rapporto polvere/acqua prossimo a 0,7

-diminuire a 0,05 g/cm<sup>2</sup> la quantità di polvere usata

-rivestire, alla luce di quanto visto nel capitolo 3, di cuprite il substrato di rame

Con questi accorgimenti è stato possibile realizzare degli strati di prodotti di corrosione meccanicamente stabili e sottili. (Figura 75).

Per testare la stabilità della patina è stata effettuata una prova di bagnamento, ovvero sono state deposte alcune gocce d'acqua sulla patina 6Cl e sono state lasciate asciugare all'aria.

Si è infatti osservato che nelle patine miste cloruri solfati condizioni di umidità troppo elevate causano rigonfiamento e distacco della patina. La patina ha resistito piuttosto bene a questa prova, come si può osservare in (Figura 76).

Gli spettri IR dei vari campioni (Figura 79, Figura 80) mostrano ancora molti picchi in comune con quello dell'atacamite (Figura 78), altri invece sono in comune con il cloruro di rame  $\text{CuCl}$ . Essi sono tanto più rilevanti quanto minore è il rapporto polvere/acqua, come si vede in Tabella 8.



Figura 72: patina di  $\text{CuCl}_2$

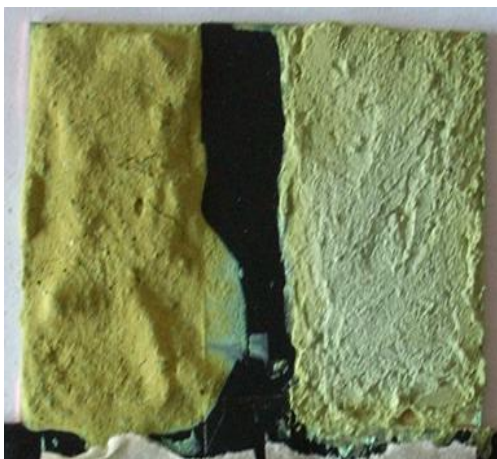


Figura 73: patina di  $\text{CuCl}$  (rapporto polvere/acqua di 2 e 1,5 rispettivamente)



Invecchiamento elettrochimico di provini in bronzo dorato



Figura 74: patina di CuCl (rapporto polvere/acqua di 1,5 e 1,3 rispettivamente)



Figura 75: patina di CuCl (rapporto polvere/acqua di 0,7)

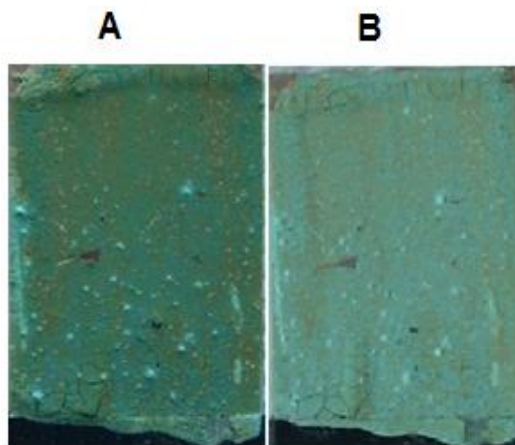


Figura 76: prova di bagnamento della patina, dopo 30 secondi (A) e dopo 1 giorno (B)

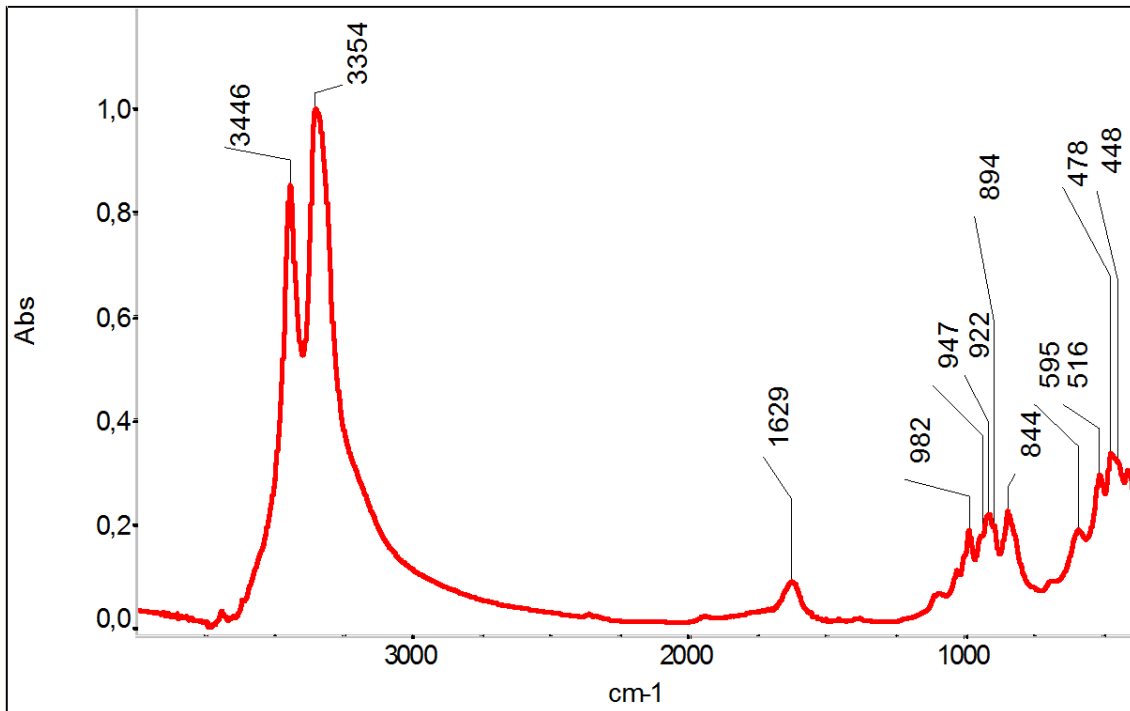


Figura 77: spettro FTIR della patina costituita da  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  e  $\text{CuCl}_2$

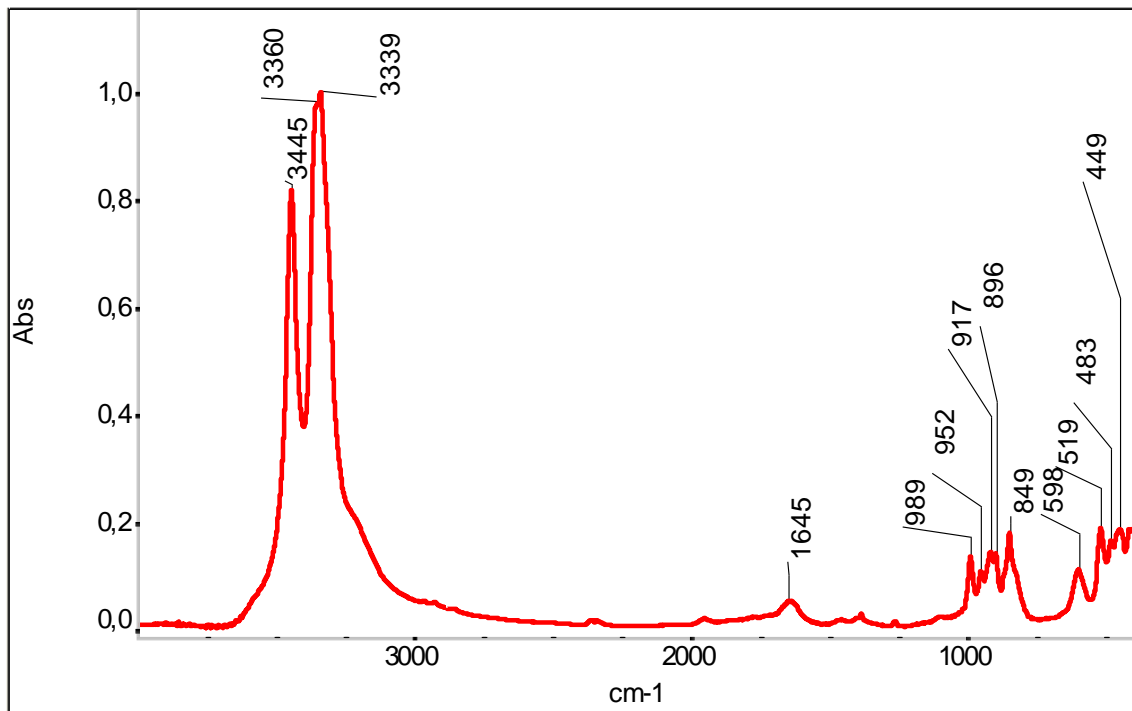


Figura 78: spettro FTIR dell'atacamite

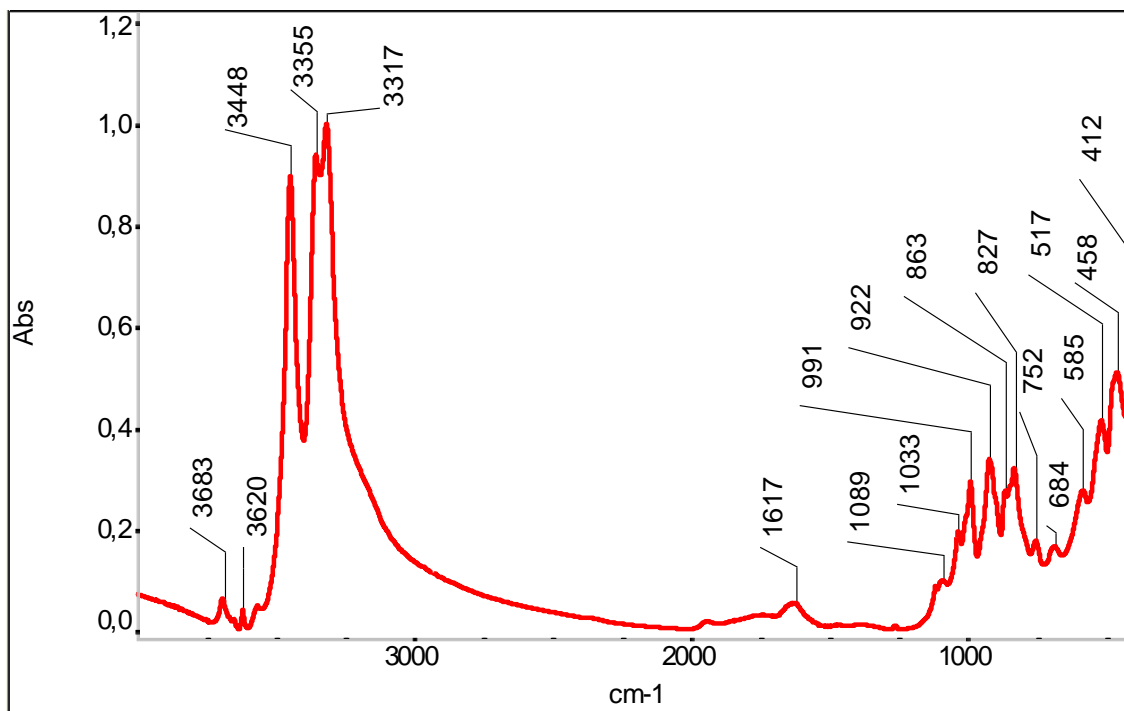


Figura 79: spettro FTIR della patina costituita da  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  e  $\text{CuCl}$  (prova 3Cl)

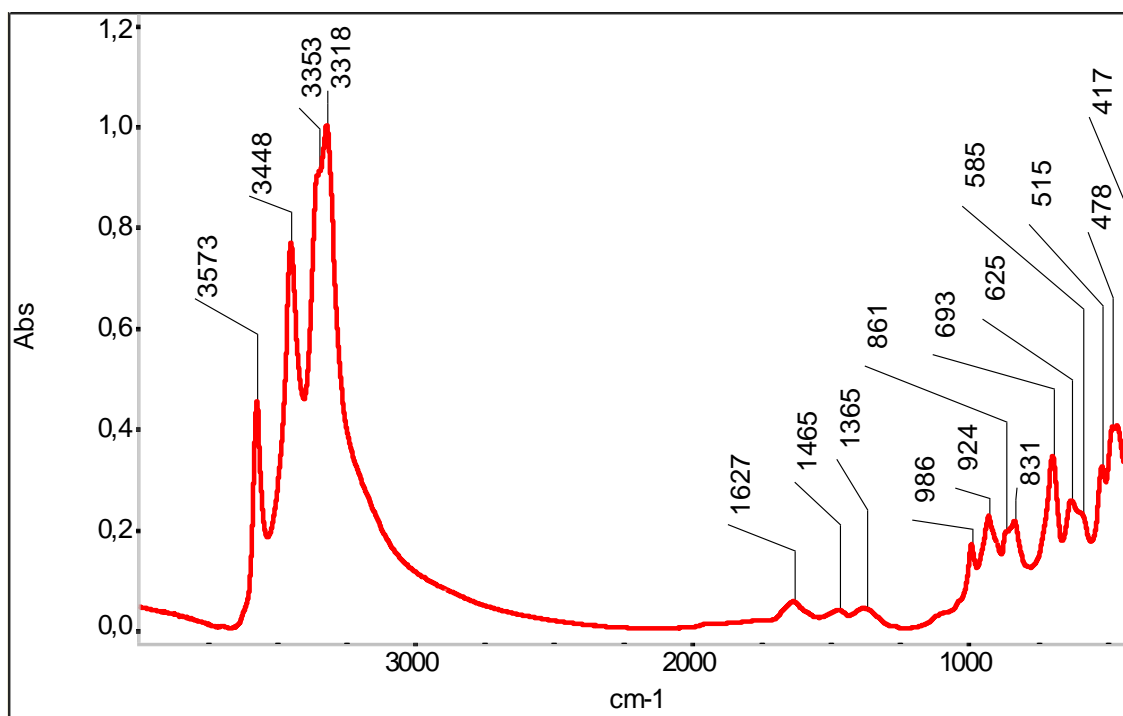


Figura 80: spettro FTIR della patina costituita da  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  e  $\text{CuCl}$  (prova 4Cl)

Tabella 8

1Cl2	2Cl	3Cl	Atacamite	CuCl
		3683		
		3620		
	3573			
3346	3448	3448	3446	
3354	3353	3355	3360	3393
	3318	3317	3339	
1629	1627	1617	1645	
				1605
	1465			
	1365			
		1089		
		1033		
982	986	991	989	
947			952	
922	924	922	917	
894	861	863	896	902
844	831	827	849	853
		752		809
	693			689
	623			626
595	585	585	598	
		517		
516	515		519	
478	478	458	483	
448			449	444
	417	412		

Siccome si è riusciti ad ottenere una patina sufficientemente stabile su cui poter compiere un tentativo di doratura con foglia d'oro, è stato prodotto un sensore galvanico basato su una patina di sola atacamite. Purtroppo il risultato non ha soddisfatto le aspettative in quanto è mancata la forza di adesione necessaria tra la foglia d'oro e la patina. (Figura 81).

Non è stato quindi possibile effettuare alcun tipo di misura.

La procedura quindi deve essere ottimizzata ulteriormente per riuscire a fare aderire la foglia d'oro alla patina.

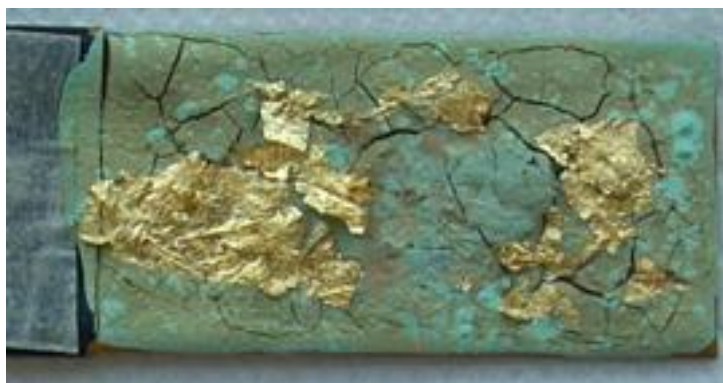


Figura 81: sensore la cui patina è costituita solo da  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  e  $\text{CuCl}$ . Si noti la totale mancanza di adesione da parte della foglia d'oro, fatto che ne ha causato la rottura e il distacco quasi totali

### 4.1.2. Solfato e idrossido di rame

Numerosi oggetti in bronzo dorato, soprattutto quelli esposti all'atmosfera, sviluppano nel tempo patine di brocantite. Riuscire a realizzare patine applicabili su sensori contenenti questa sostanza sarebbe quindi estremamente importante. Gli esperimenti effettuati per realizzarla sono riassunti in Tabella 9.

Tabella 9

Nome	Rapporto reagenti	Rapporto polvere/acqua	Quantità di polvere	Osservazioni
S1	1 CuSO <sub>4</sub> :3Cu(OH) <sub>2</sub>	1	0.1 g/cm <sup>2</sup>	Deposito polveroso. Non c'è la certezza di avere ottenuto brocantite.
S2	1 CuSO <sub>4</sub> :3Cu(OH) <sub>2</sub>	1,5	0.1 g/cm <sup>2</sup>	Deposito polveroso. Non c'è la certezza di avere ottenuto brocantite.
S3	1 CuSO <sub>4</sub> :2Cu(OH) <sub>2</sub>	2	0.1 g/cm <sup>2</sup>	Troppo poca acqua per sciogliere tutta la polvere.
S4	1 CuSO <sub>4</sub> :1Cu(OH) <sub>2</sub>	2	0.1 g/cm <sup>2</sup>	Troppo poca acqua per sciogliere tutta la polvere.
S5 S6	1 CuSO <sub>4</sub> :3Cu(OH) <sub>2</sub>	1	0.1 g/cm <sup>2</sup>	Deposito grumoso ma non quanto 2a.
S7	1 CuSO <sub>4</sub> :3Cu(OH) <sub>2</sub>	1	0.05 g/cm <sup>2</sup> proveniente da 23	Parto da 0,3g. di polvere del campione 23 Ottenua sicuramente
S8	1 CuSO <sub>4</sub> :3Cu(OH) <sub>2</sub>	0,7	0.05 g/cm <sup>2</sup>	Sensore
S9	1 CuSO <sub>4</sub> :3Cu(OH) <sub>2</sub>	0,7	0.05 g/cm <sup>2</sup>	Sensore

Allo scopo di realizzare un sensore con una patina costituita da sola brocantite Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>, sono stati utilizzati come reagenti l'idrossido di rame Cu(OH)<sub>2</sub> e il solfato di rame pentaidrato CuSO<sub>4</sub> in proporzione molare 3:1. Tale scelta è stata motivata dal fatto che si è cercato di mantenere le stesse proporzioni di SO<sub>4</sub> e (OH)<sub>2</sub> presenti nella brocantite. Le prime patine sono state fatte con un rapporto troppo elevato di polvere/acqua, fatto che ne ha causato la disgregazione (Figura 82). Gli spettri IR tuttavia sono abbastanza simili a quelli della brocantite (Figura 85).

Altri tentativi sono stati effettuati provando a variare il rapporto tra i reagenti all'interno della polvere nonché il rapporto polvere acqua. Nel caso dei campioni (21-22) la diminuzione della quantità di acqua ha reso la pasta troppo poco spandibile (Figura 83), mentre la variazione del rapporto dei reagenti fa sì che resti del solfato di rame non reagito in quanto non c'è idrossido sufficiente a convertirlo tutto in brocantite, come si desume dagli spettri IR mostrati in Figura 86, Figura 87, Figura 88 e confrontati in Tabella 10.

Nelle prove successive si è tornati ad utilizzare l'originale rapporto idrossido/solfato di 3:1. Per risolvere il problema della quantità d'acqua da aggiungere si è deciso di dividere in due passaggi il procedimento, effettuando una prima stesura della patina utilizzando un rapporto polvere/acqua pari a 1 e poi asportando, macinando, reidratando con un rapporto polvere/acqua di 0,7 e infine stendendo su un altro substrato, la patina della prima stesura. La patina così distesa sembra avere la consistenza adatta per poter essere dorata (Figura

84), inoltre le analisi chimiche effettuate (IR e XRD) confermano la presenza di brocantite (Tabella 10, Figura 89).

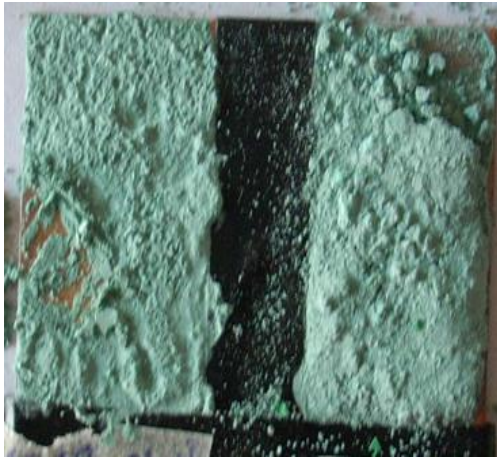


Figura 82: patina di  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (rapporto polvere/acqua di 1)



Figura 83: patina di  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (rapporto polvere/acqua di 2)



Figura 84: patina di  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (rapporto polvere/acqua di 0,7)

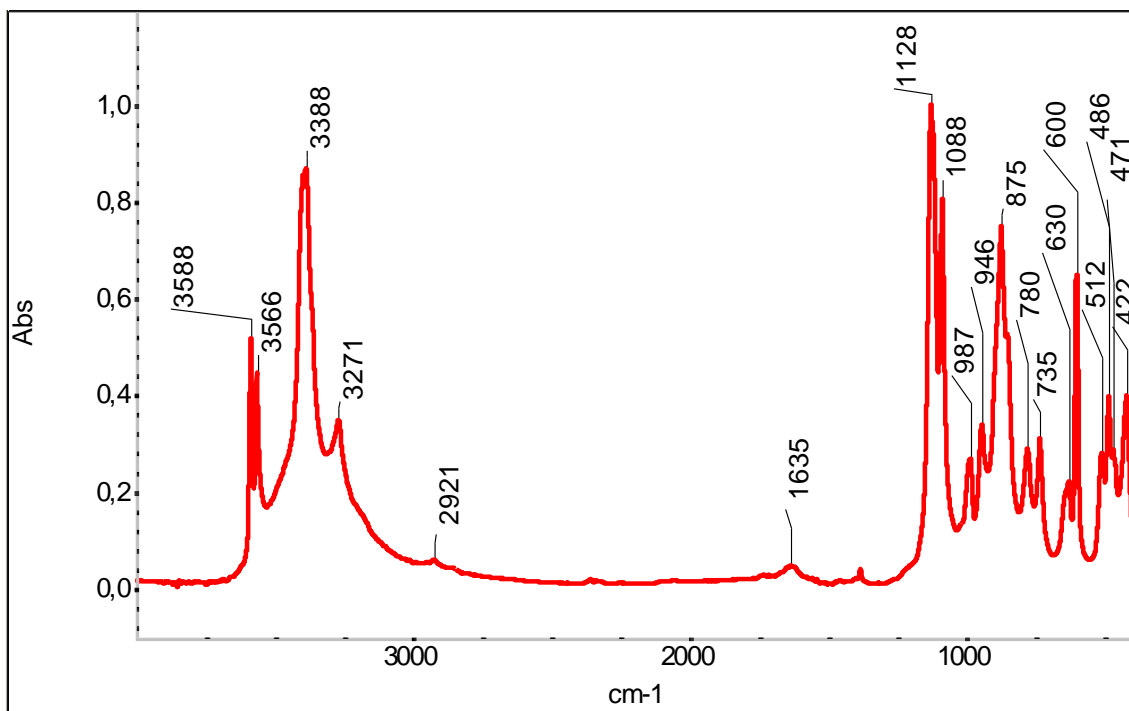


Figura 85: spettro FTIR della brochantite

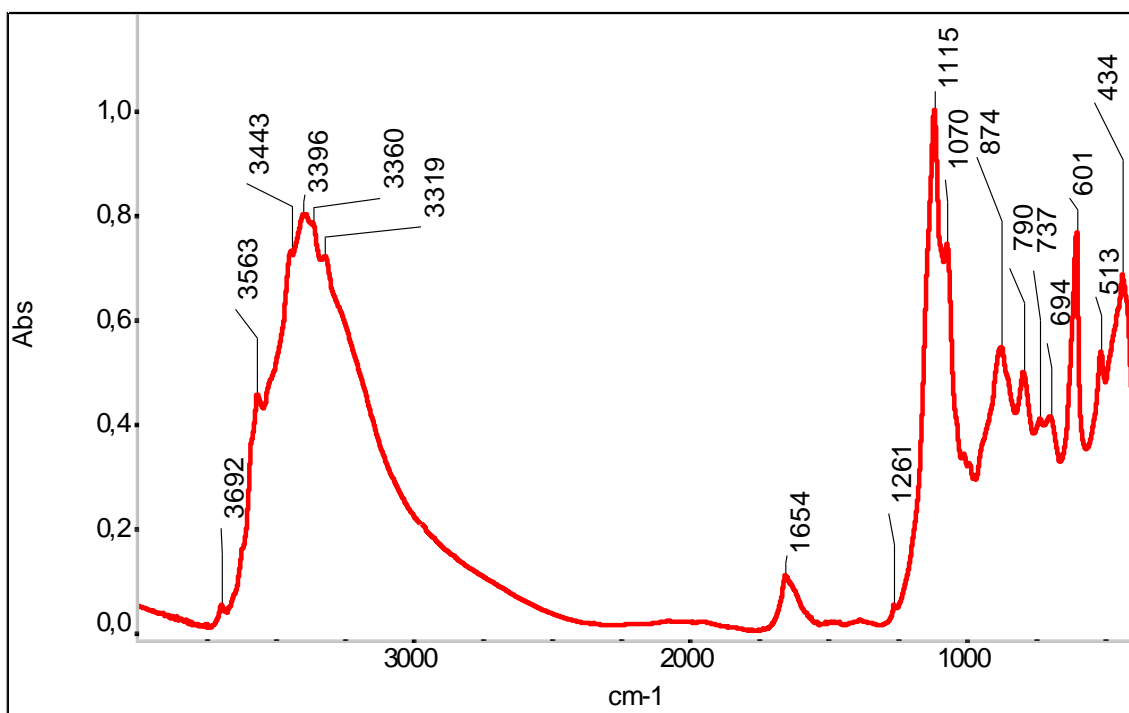


Figura 86: spettro FTIR della patina costituita da  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  e  $\text{CuSO}_4$  (rapporto polvere/acqua di 1)

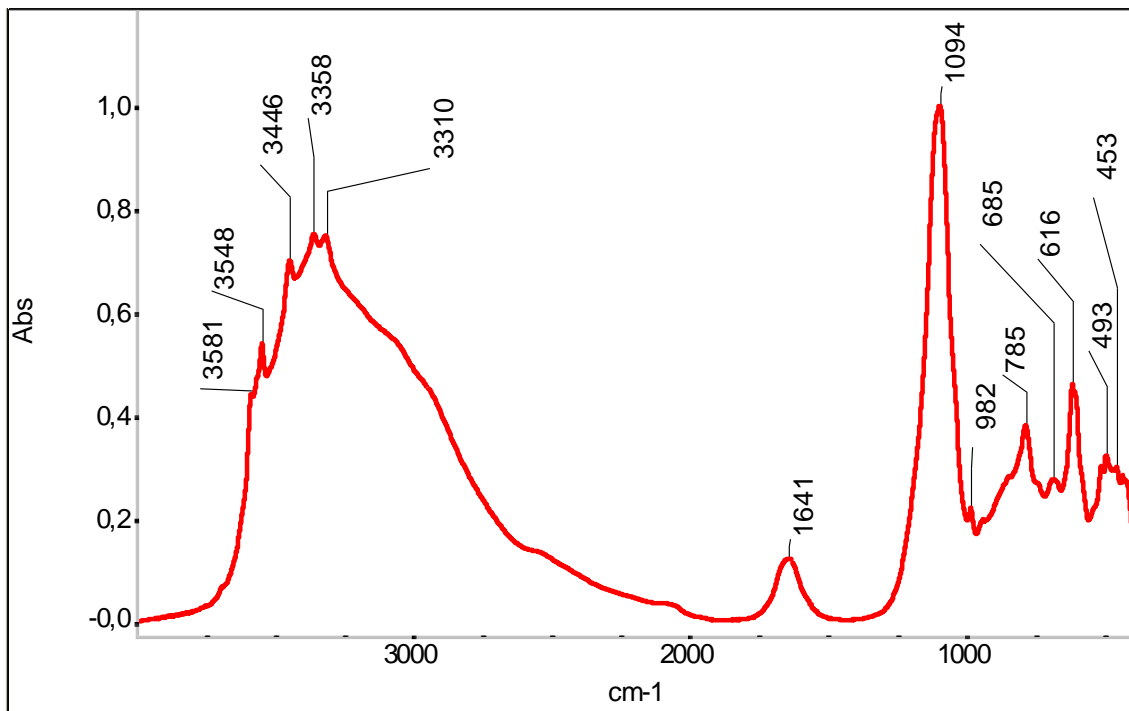


Figura 87: spettro FTIR della patina costituita da  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  e  $\text{CuSO}_4$  (rapporto polvere/acqua di 2)

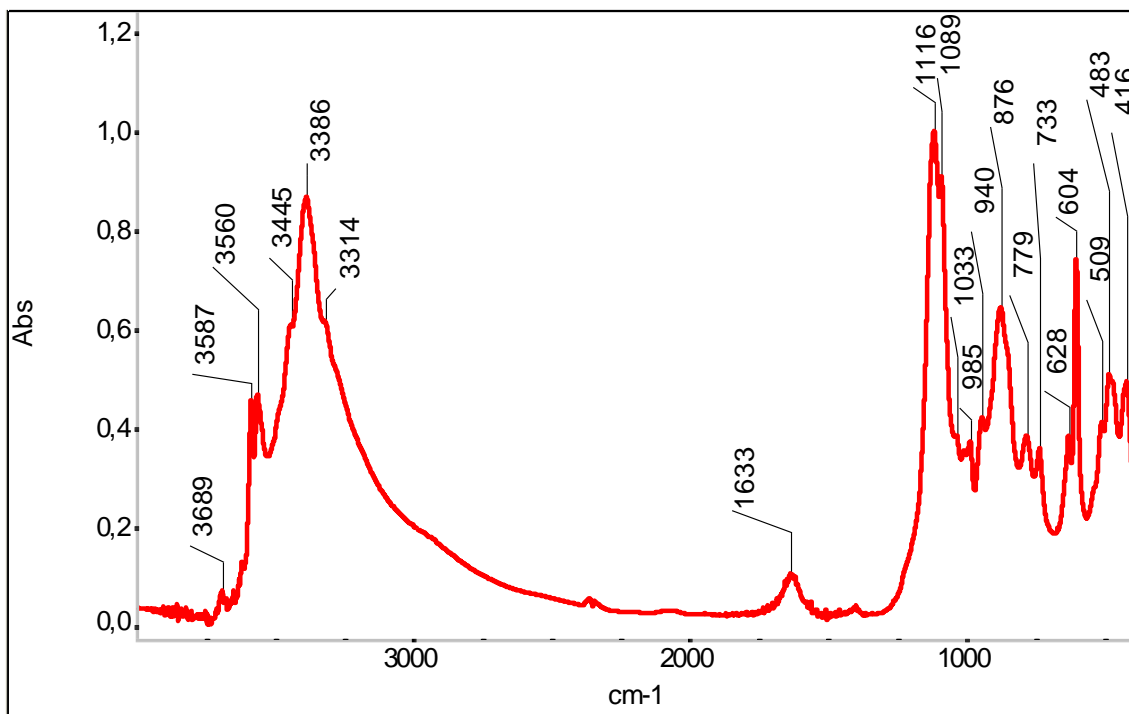


Figura 88: spettro FTIR della patina costituita da  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  e  $\text{CuSO}_4$  (rapporto polvere/acqua di 0,7)



Tabella 10

S1	S3	S7	Brocantite	Solfato di rame pentaidrato
3692		3689		
	3581	3587	3588	
3563	3548	3560	3566	3342
3443	3446	3445		
3396		3386	3388	3342
3360	3358			
3319	3310	3314	3270	
			2921	
1654	1641	1633	1636	1629
1261				1202
				1151
		1116	1128	1118
1070	1094	1089	1088	1087
	982	985	987	994
		940	946	961
874		876	875	
790	785	779	780	
734		733	735	
694	685	628	630	658
601	616	604	600	603
				586
513		509	511	516
	493	483	486	
	453		470	
434		416	422	439

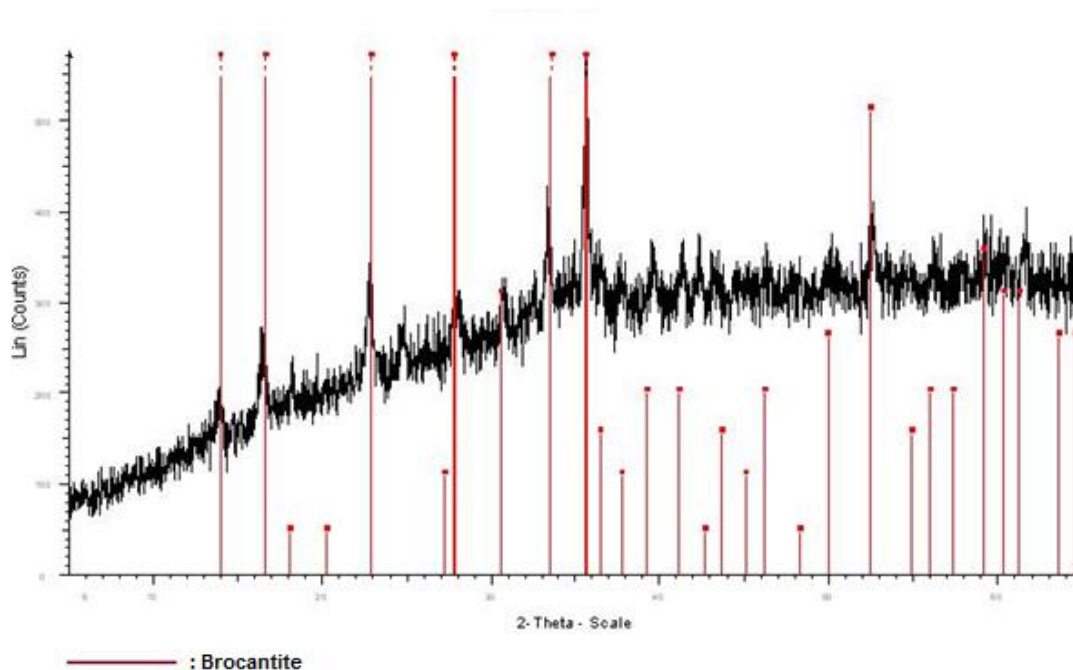
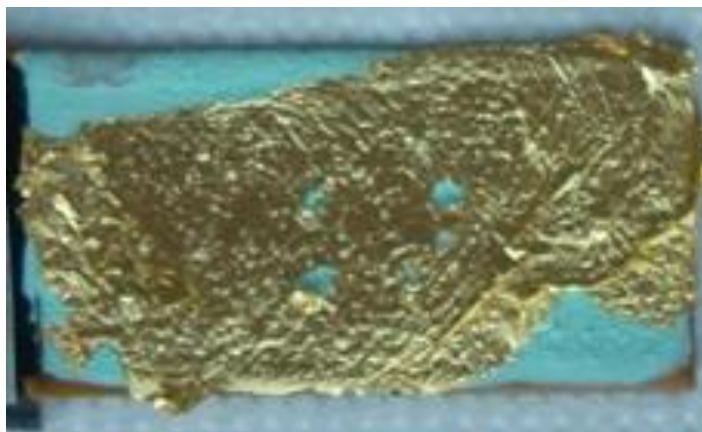


Figura 89: analisi XRD patina 25 (rapporto polvere/acqua di 0,7)

Viste le esperienze dei precedenti sensori a patina mista e di atacamite il rame è stato rivestito di cuprite. Dopo aver portato a termine la fase di doppia patinatura, si è proceduto con la deposizione della foglia d'oro. Essa per quanto non abbia aderito bene come nel caso della patina mista, si è dimostrata molto più aderente che nel caso dell'atacamite, tanto da poter effettuare qualche misura (Figura 90).

Sono state compiute diverse misure su questi sensori: la corrente registrata è stata molto più bassa della corrispettiva fornita dai sensori costituiti dalla patina mista di solfati e cloruri (di almeno un ordine di grandezza) così come il potenziale (0,2 V di media contro 0,4 degli altri sensori). La resistenza al contrario ha fatto registrare valori simili o di poco superiori, comunque entro lo stesso ordine di grandezza. Purtroppo la doratura si è danneggiata dopo poche prove, cosa che ha impedito di raccogliere un campione significativo di misure.



**Figura 90:** esempio di sensore la cui patina è costituita unicamente da  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

## 4.2. Patinatura in soluzione

Il metodo di patinatura mediante applicazione di un'apposita pasta si è rivelato essere il migliore ai fini della realizzazione dei sensori principalmente per la sua capacità di evitare un cortocircuito tra oro e bronzo e perché funge da ottimo supporto e adesivo nei confronti della foglia d'oro successivamente distesa. Tuttavia date le difficoltà riscontrate nell'ottenere una patina stabile e aderente contenente brocantite e atacamite con questa tecnica, è stata tentata una metodologia alternativa che cerca di sviluppare un film di queste sostanze mediante l'immersione di lamine di cuprite in apposite soluzioni.

### 4.2.1. Immersione in soluzione di NaCl

Per cercare di sviluppare un film costituito da prodotti di corrosione del cloro, è stata realizzata una soluzione acquosa contenente 35 g/L di NaCl. La scelta della quantità di sale da disciogliere è stata effettuata prendendo in considerazione la composizione dell'acqua di mare che contiene appunto 35 g/L di sale, di cui 19g/L di Cl [30].

Tre campioni di rame sono rimasti costantemente immersi per una, due e tre settimane rispettivamente. Al termine della sperimentazione essi sono stati analizzati mediante microscopia ottica e IR.

L'aspetto finale dei tre campioni è molto simile: su di essi si notano numerosi cristalli nucleati fittamente su tutta la superficie per quanto non in quantità sufficiente per creare uno strato compatto e continuo che isoli completamente il substrato dall'esterno (Figura 91, Figura 92). I cristalli formati in superficie sono stati asportati con l'aiuto di un bisturi ed analizzati allo FTIR: gli spettri risultanti coincidono (Figura 93). Gli spettri sono stati poi confrontati con quello dell'atacamite e della paratacamite. Le migliori corrispondenze si hanno proprio con quest'ultima (Figura 94, Figura 95, Tabella 11).

In conclusione si può dire che questo metodo, per quanto permetta di ottenere atacamite e paratacamite, non sia adatto a sviluppare i sensori elettrochimici per via del fatto che la patina non è continua. Probabilmente sono necessari tempi di immersione molto più lunghi per ottenere una patina con le caratteristiche necessarie per realizzare dei sensori galvanici.



Figura 91: campione dopo 2 settimane di immersione in soluzione di NaCl

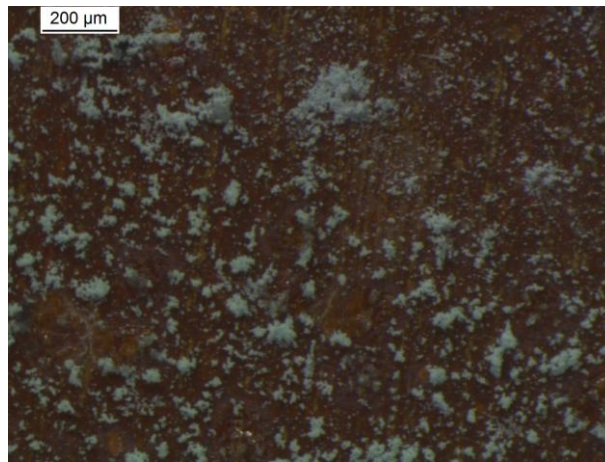


Figura 92: immagine allo stereo-microscopio dei cristalli formati dopo 2 settimane di immersione in soluzione di NaCl

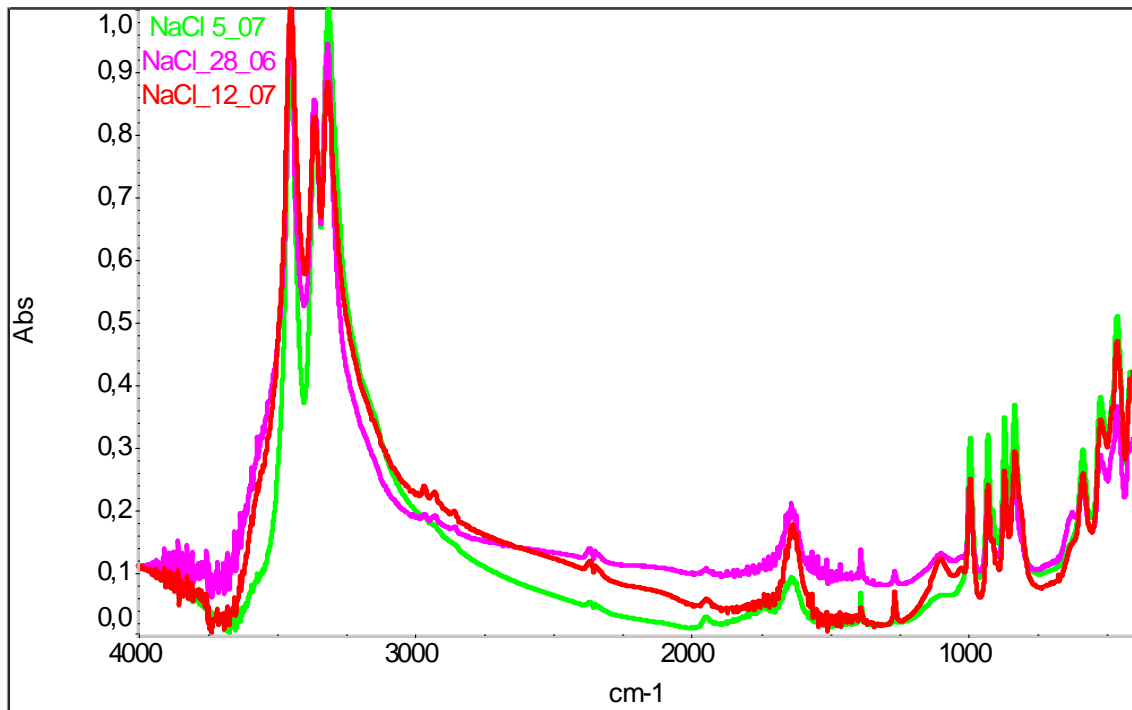


Figura 93: confronto spettri FTIR dei tre campioni immersi nella soluzione di NaCl

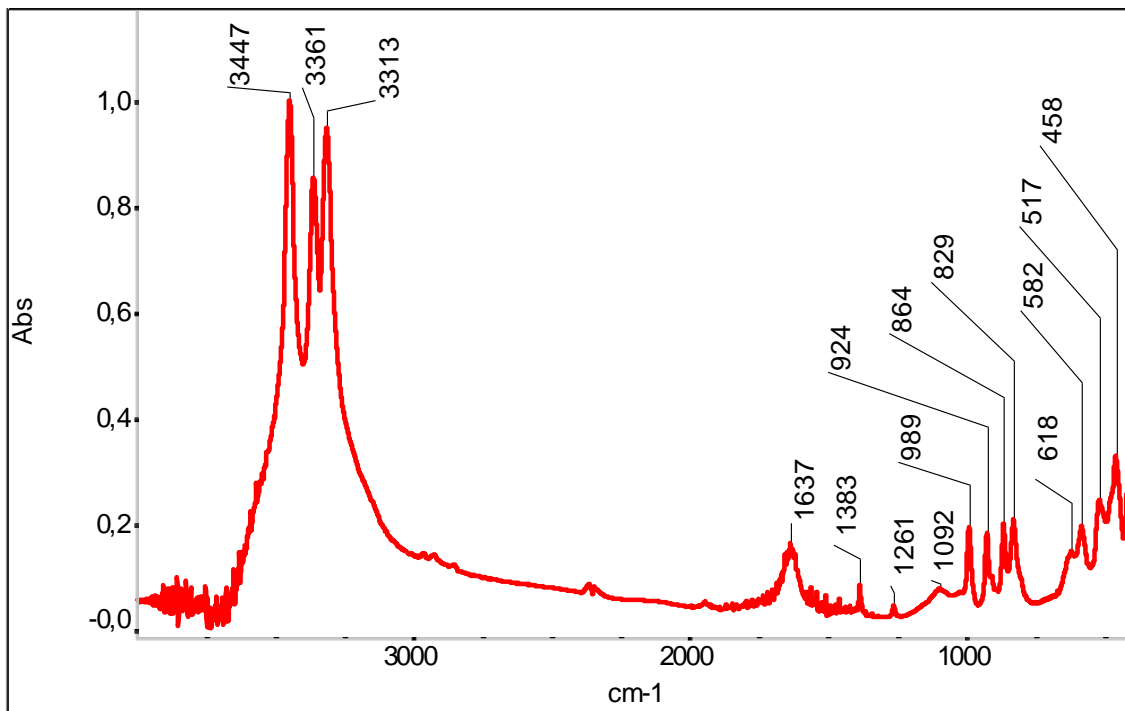


Figura 94:spettro FTIR di un campione immerso nella soluzione di NaCl

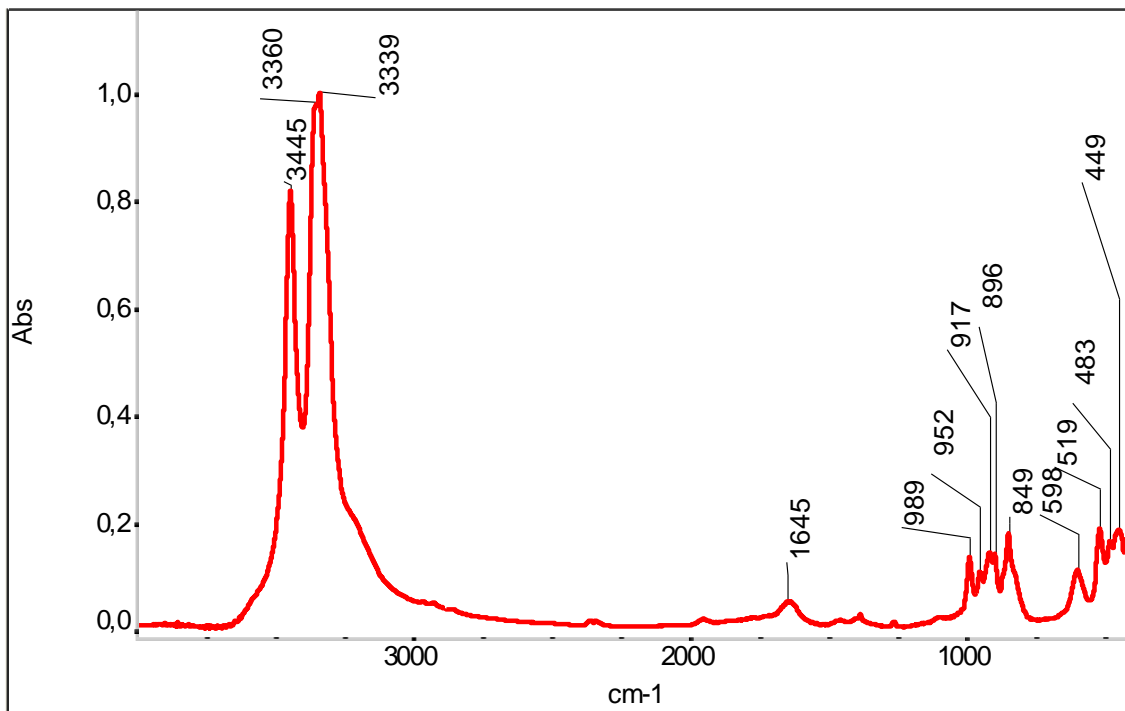


Figura 95:spettro FTIR dell'atacamite

**Tabella 11**

Spettro NaCl	Paratacamite	Atacamite
3447	34447	3446
3361	3357	3360
3313	3312	3339
1637		1645
1261		
1383		
1261		
989		989
		952
924	923	917
864	864	896
829	827	849
582	579	598
517	515	519
458	454	483

#### 4.2.2. Immersione in pioggia artificiale

Per cercare di sviluppare una patina di brocantite su un substrato di cuprite, sono stati immersi sei campioni in una soluzione di pioggia artificiale della composizione elencata in Tabella 12:

**Tabella 12**

CaSO <sub>4</sub> • 5 H <sub>2</sub> O	1.443 *10 <sup>-3</sup> g/l
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.504 *10 <sup>-3</sup> g/l
NH <sub>4</sub> Cl	1.915 *10 <sup>-3</sup> g/l
NaNO <sub>3</sub>	1.513 *10 <sup>-3</sup> g/l
HNO <sub>3</sub> 65%	3.93 µl/l
CH <sub>3</sub> COONa	0.319 *10 <sup>-3</sup> g/l
HCOONa	0.083 *10 <sup>-3</sup> g/l

Tre campioni sono stati lasciati in immersione continua mentre altri tre sono stati sottoposti per due volte al giorno a cicli di immersione, estrazione, asciugatura per un'ora in aria e reimmersione. In ciascuno dei due casi è stato estratto un campione dopo una settimana, un altro dopo due e l'ultimo dopo tre settimane di trattamento.

L'aspetto finale dei campioni è diverso a seconda del tipo e del tempo di trattamento subito. Sui campioni lasciati sempre immersi si sono sviluppate efflorescenze e pochi cristalli, anche sul campione trattato per più tempo (Figura 96, Figura 97, Figura 98 e Figura 99).

I campioni sottoposti a cicli di immersione invece hanno sviluppato numerosi cristalli verdi nucleati su tutta la superficie. Nel caso dei campioni trattati per 2 e 3 settimane si è anche sviluppata in alcuni punti della superficie una patina scura, come si vede in Figura 100, Figura 101 e Figura 102.

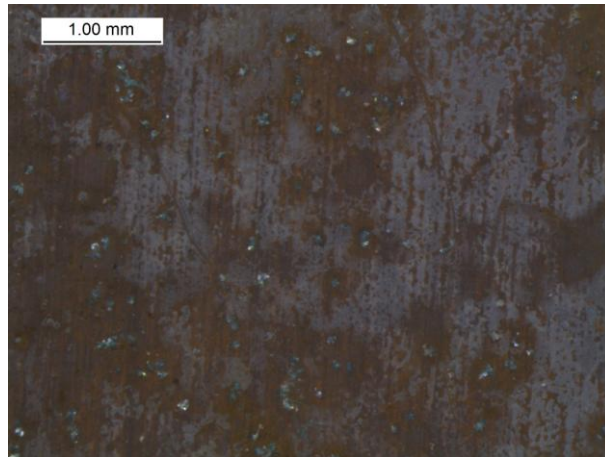
I cristalli dei vari campioni sono stati quindi asportati ed analizzati agli IR: non si notano differenze tra i vari spettri, nonostante la diversità della durata e del metodo di trattamento (Figura 103, Figura 104, Figura 105); purtroppo solo alcuni picchi degli spettri sono stati attribuiti alla presenza di brocantite, gli altri coincidono con quelli del solfato di rame pentaidrato (Figura 106, Figura 107, Figura 108, Figura 109, Tabella 13). Nonostante la presenza di cloruri nella pioggia acida, non si hanno evidenze circa la formazione di cloruri di rame.



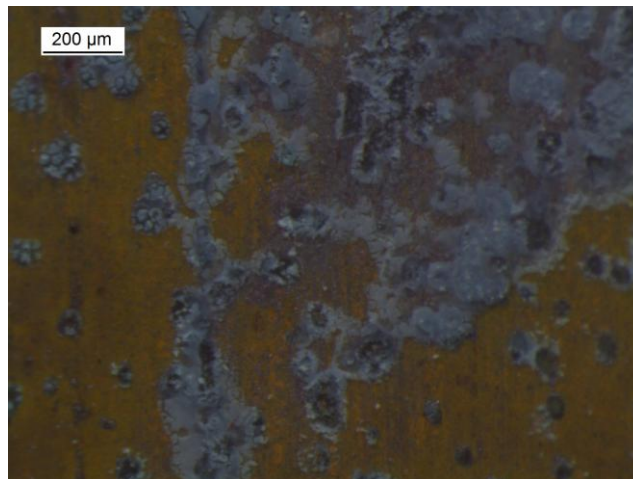
**Figura 96: campione dopo 1 settimana di immersione continua in pioggia artificiale**



**Figura 97: campione dopo 3 settimane di immersione continua in pioggia artificiale**



**Figura 98:** immagine allo stereo microscopio dei cristalli formati dopo 1 settimana di immersione continua in pioggia artificiale



**Figura 99:** immagine allo stereo microscopio delle efflorescenze formatesi dopo 3 settimane di immersione continua in pioggia artificiale



**Figura 100:** campione dopo 3 settimane di cicli di immersione in pioggia artificiale



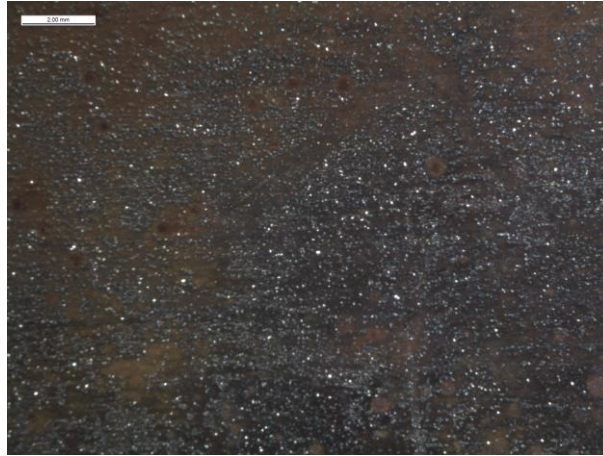


Figura 101: immagine allo stereo microscopio della patina scura formata dopo 3 settimane di cicli di immersione in pioggia artificiale

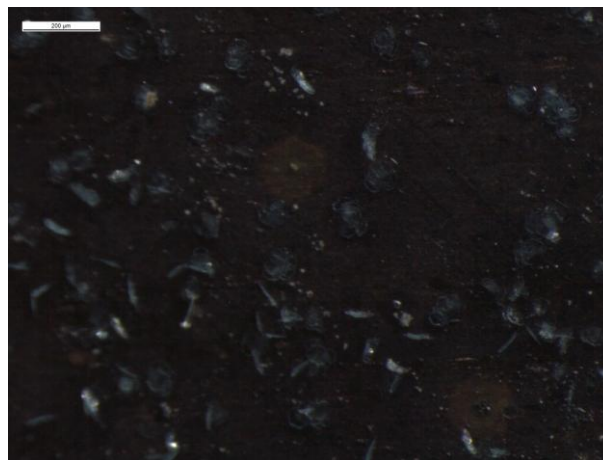


Figura 102: immagine allo stereo microscopio della patina scura formata dopo 3 settimane di cicli di immersione in pioggia artificiale, dettaglio

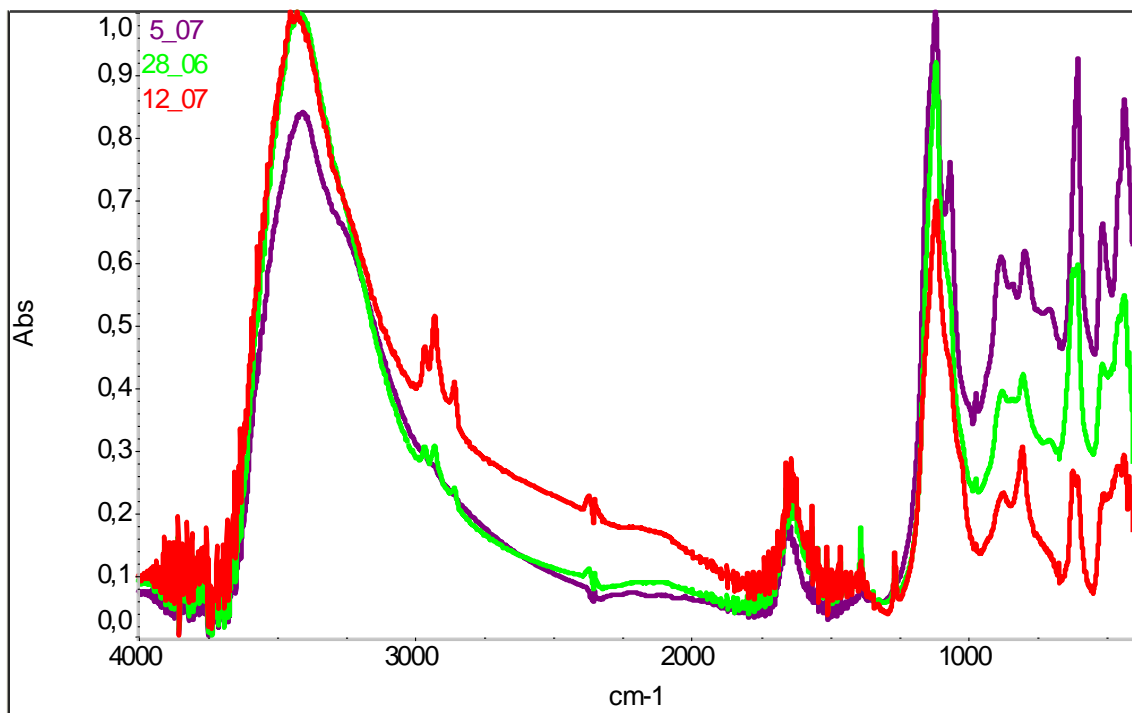


Figura 103: confronto spettri FTIR dei tre campioni immersi continuamente in pioggia artificiale

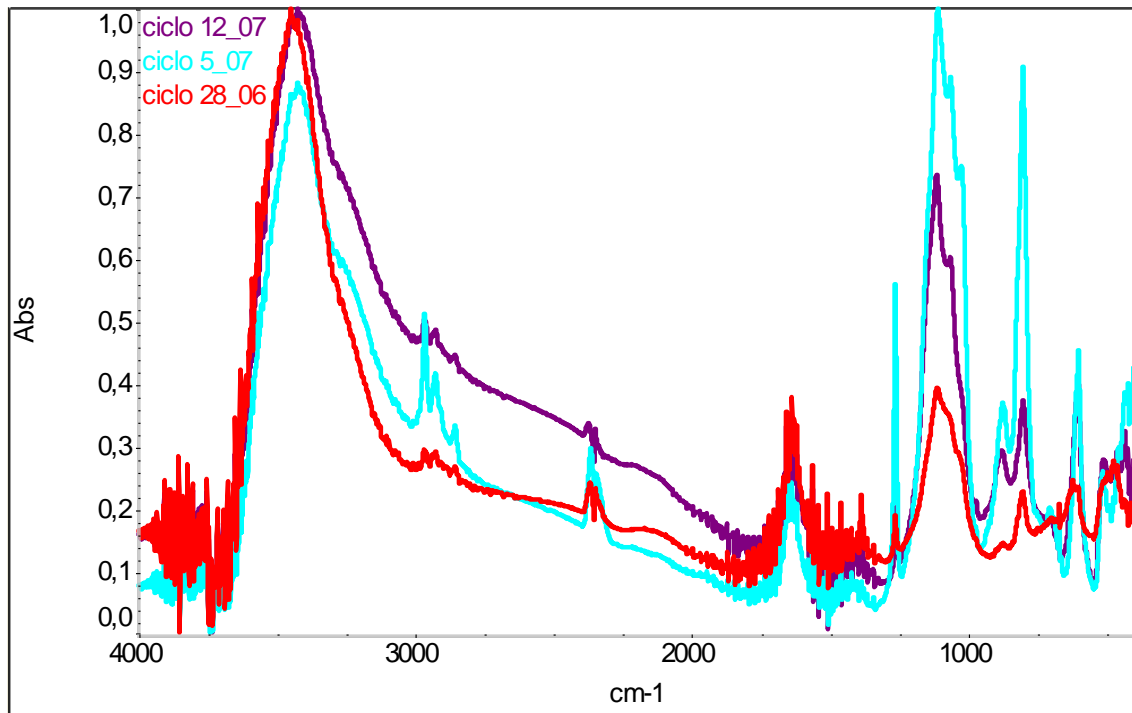


Figura 104: confronto spettri FTIR dei tre campioni sottoposti a cicli di immersione in pioggia artificiale

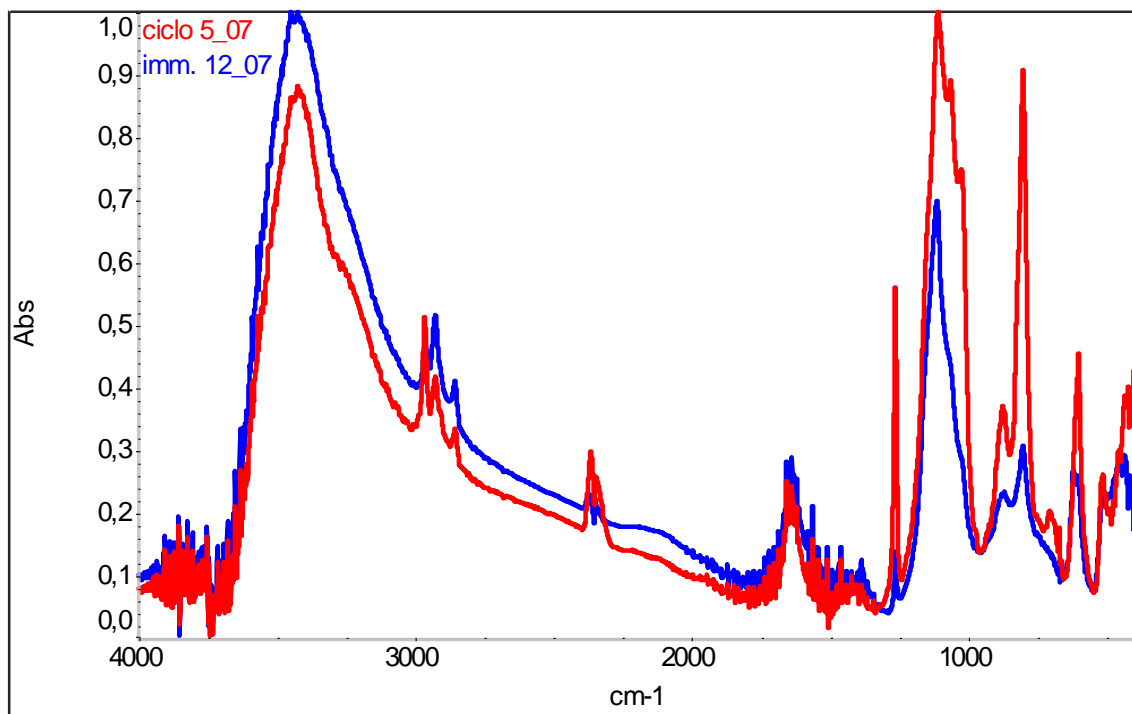


Figura 105: confronto degli spettri FTIR delle due tipologie di campioni (cicli di immersione contro immersione continua in pioggia artificiale)

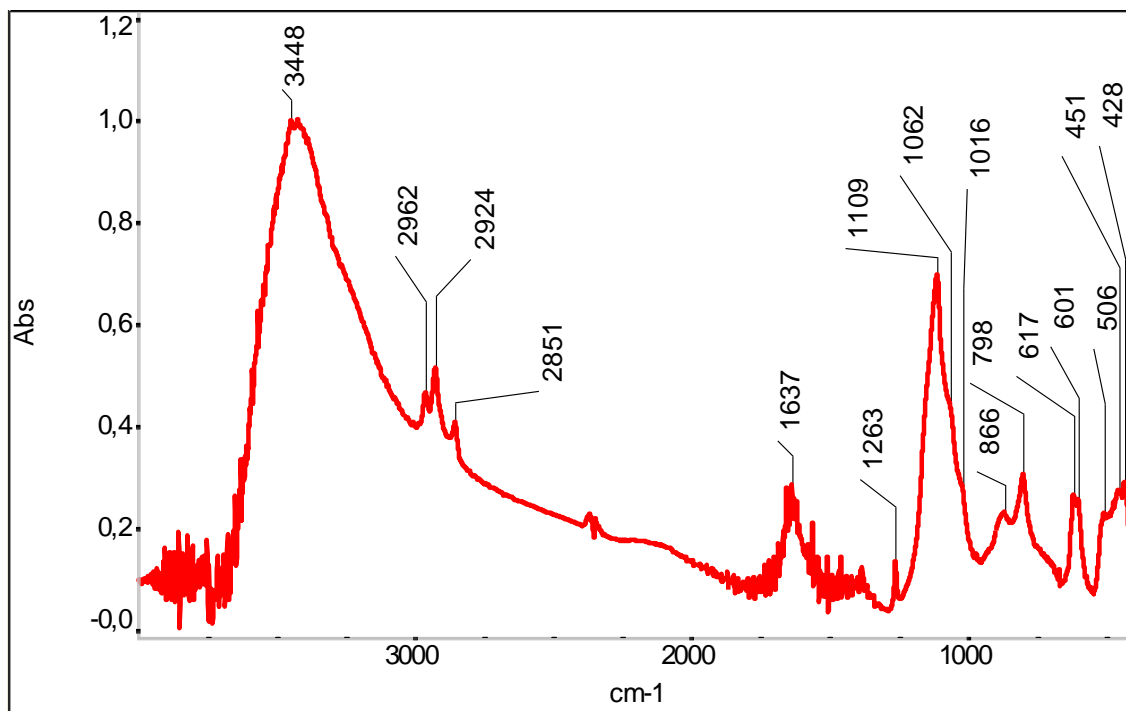


Figura 106:spettro FTIR di un campione immerso continuamente in pioggia artificiale

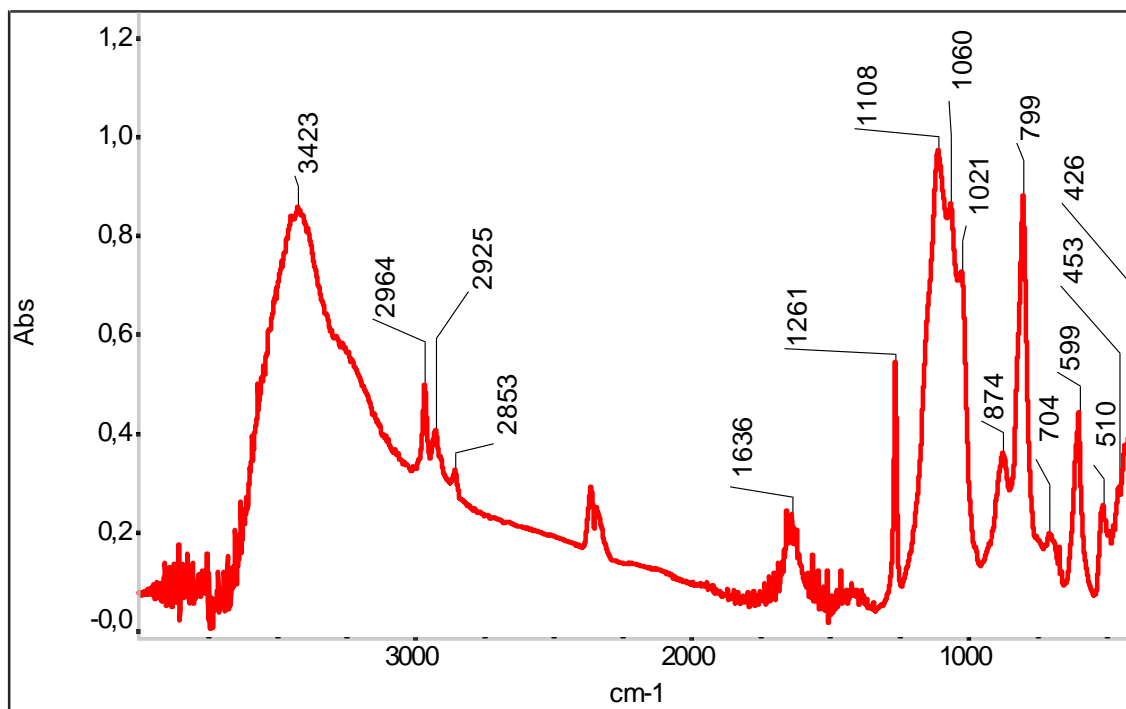


Figura 107: spettro FTIR di un campione sottoposto a cicli immersione in pioggia artificiale

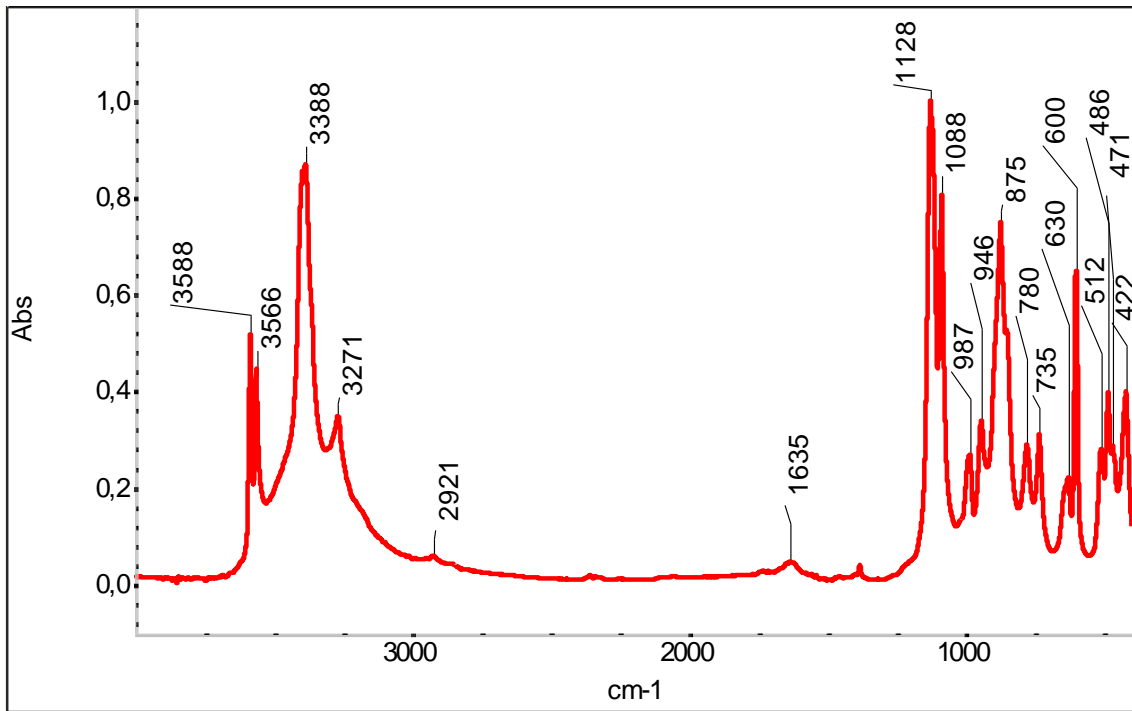


Figura 108:spettro FTIR della brochantite

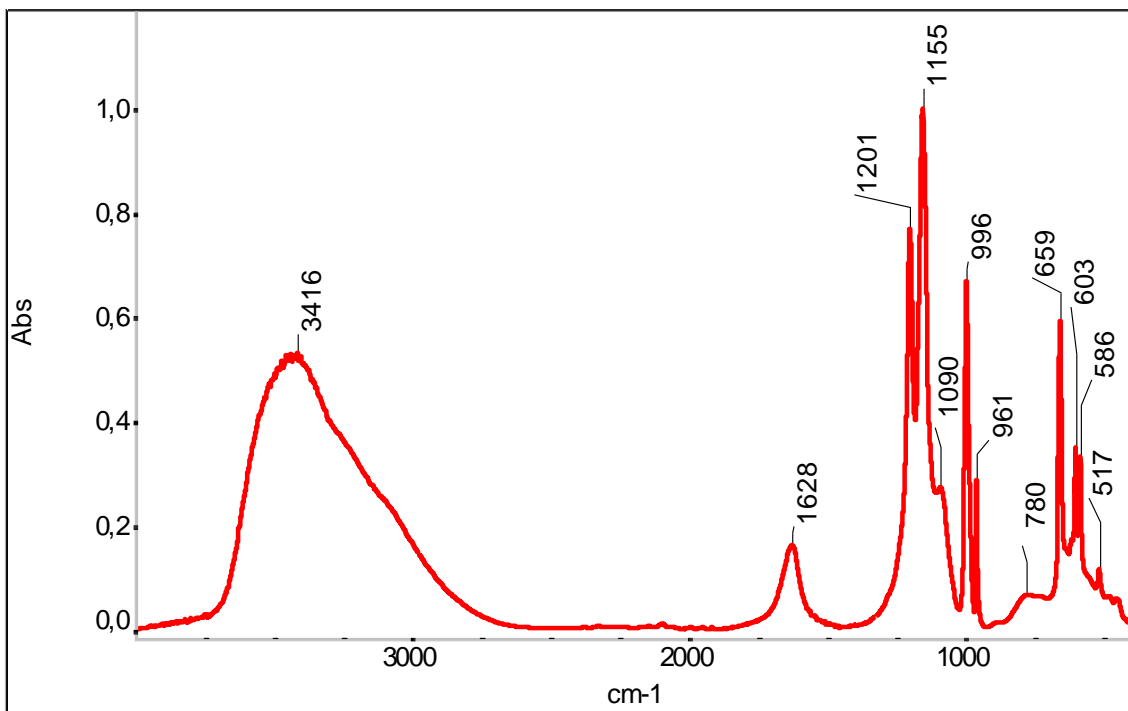


Figura 109:spettro FTIR del CuSO4

**Tabella 13**

Immersione continua	Cicli bagnamento	Brocantite	CuSO <sub>4</sub>	Atacamite
		3588		
		3566		
3448	3423		3416	3446
		3388		3360
		3271		3339
2962	2964			
2924	2921			
2851	2851			
1637	1636	1635	1628	1645
1263	1261		1201	
1109	1108	1128	1155	
1062	1060	1088	1090	
1016	1021			
		987	996	989
		946	961	952
				917
866	874	875		896
				849
798	799	735	780	
	704		659	
617		630		
601	599		603	598
			586	
506	510	511	517	519
		486		483
		471		
451	453			449
428	426	422		

Nemmeno in questo caso si è riusciti a ottenere i risultati sperati: la patina formata non ha le caratteristiche adatte per essere utilizzata per la produzione di sensori galvanici in quanto non copre tutta la superficie metallica e per di più non è costituita dai sali di rame e zolfo desiderati.

## **5. Invecchiamento elettrochimico di provini in bronzo dorato**

Come già premesso, nel campo degli studi sulla conservazione dei beni culturali è necessario procedere con la massima cautela visto il valore storico e artistico delle opere in questione nelle operazioni di restauro. Per questo motivo bisogna riuscire a creare dei campioni che permettano di testare tecniche d'intervento o di monitoraggio con la massima verosimiglianza possibile al posto del pezzo originale. Lo scopo delle sonde galvaniche spiegate nel capitolo precedente ad esempio è quello di permettere il monitoraggio della corrosione mediante la misura della corrente di macrocoppia; tuttavia gli accorgimenti necessari per realizzare questi sensori comportano inevitabilmente una semplificazione rispetto ad un caso reale, come può essere quello della Porta del Battistero, in quanto la necessità di avere una patina continua di prodotti di corrosione tra oro e bronzo non permette per esempio la doratura ad amalgama di mercurio come è invece il caso della Porta. Allo scopo di riprodurre il più fedelmente possibile il manufatto non solo così com'è stato realizzato dal suo artefice, ma anche nelle condizioni in cui il tempo lo ha mutato l'Opificio delle Pietre Dure ha studiato i materiali costituenti le porte del Battistero di Santa Maria del Fiore (tra cui la già citata Porta del Paradiso) e ha ricreato dei campioni di bronzo dorato con la stessa composizione e metodologia di produzione utilizzata ai tempi del Ghiberti. Tali campioni si trovano dunque nelle stesse condizioni in cui erano le porte immediatamente dopo la loro realizzazione. Affinché siano realmente rappresentativi, è quindi necessario invecchiarli così da ricreare tra oro e bronzo le sostanze di corrosione che si sono accumulate nei secoli ovvero ossidi, cloruri e solfati di rame.

Di seguito si riporta il processo seguito dall'OPD per realizzare i provini in bronzo dorato e le procedure tentate per invecchiarli. Siccome queste non hanno dato esito ai risultati sperati, è stato chiesto al Politecnico di Milano di risolvere questo problema. Il metodo alternativo messo a punto è stato uno degli oggetti di questo lavoro di tesi.

## 5.1. Replica della lega bronzea delle porte del Battistero

L'OPD ha condotto una campagna di indagine sulle porte mediante prelievi di carote (in diverse zone di ciascuna di esse) e ha condotto analisi mediante EDS e ICP-AES al fine di studiarne struttura metallografica e la composizione chimica[31]. Si è scoperto così che la quantità e la qualità degli alliganti varia non solo a seconda della porta considerata, ma anche della zona da cui sono stati fatti i prelievi: ad esempio il fondo e la decorazione dei pannelli contengono quantità di stagno diverse. La media dei valori misurati (Figura 110) è stata quindi utilizzata per riprodurre i campioni E, N, S la cui composizione rispecchia quella della porta est, nord e sud rispettivamente; le differenze principali si notano nel tenore di zinco e stagno, che variano uno inversamente all'altro.

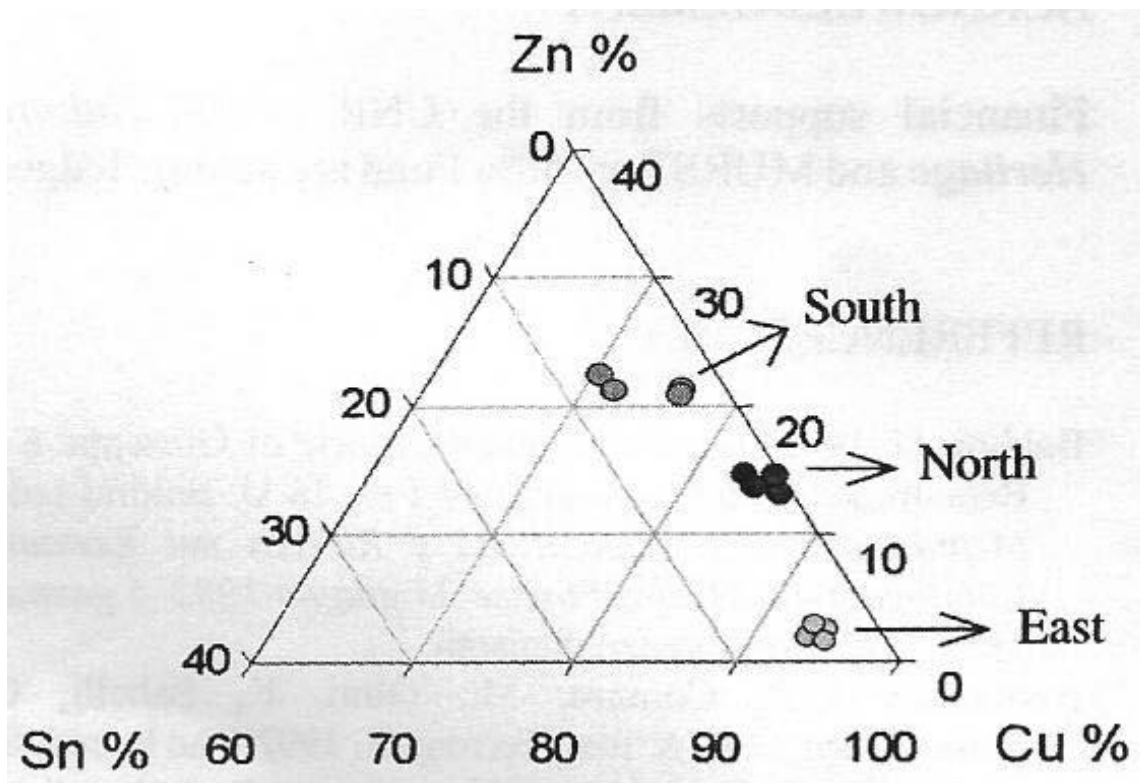


Figura 110:composizione elementare delle leghe metalliche costituenti le porte del Battistero

## 5.2. Replica della doratura

Grazie a trattati e documenti vari come il “De diversis artibus” di Theophilus [32] coevi del Ghiberti e soprattutto ad approfondite analisi microscopiche [33], l’OPD è riuscito a replicare con buona approssimazione la doratura con cui è stata dorata la Porta. La tecnica utilizzata dal Ghiberti infatti è quella dell’amalgama di mercurio, dove si sfrutta la capacità di questo elemento di formare una soluzione viscosa costituita da complessi  $Au_2Hg$  dispersi all’interno di una fase liquida di mercurio metallico. La dispersione pastosa risultante è deposta sul substrato da dorare, che poi subisce un riscaldamento fino a  $300^\circ$  al fine di fare evaporare il mercurio e lasciare solo l’oro in superficie.

Questo metodo di doratura garantisce la formazione di spessori finali notevoli ( $2-10\ \mu m$ ), soprattutto se paragonati ad altre tecniche come l’elettrodeposizione, lo sputtering o la foglia d’oro[34] che a stento raggiungono il micrometro di spessore.

Il risultato finale è tuttavia poco omogeneo in quanto il processo di evaporazione del mercurio rende la superficie molto porosa, come si nota in (Figura 111)[35].

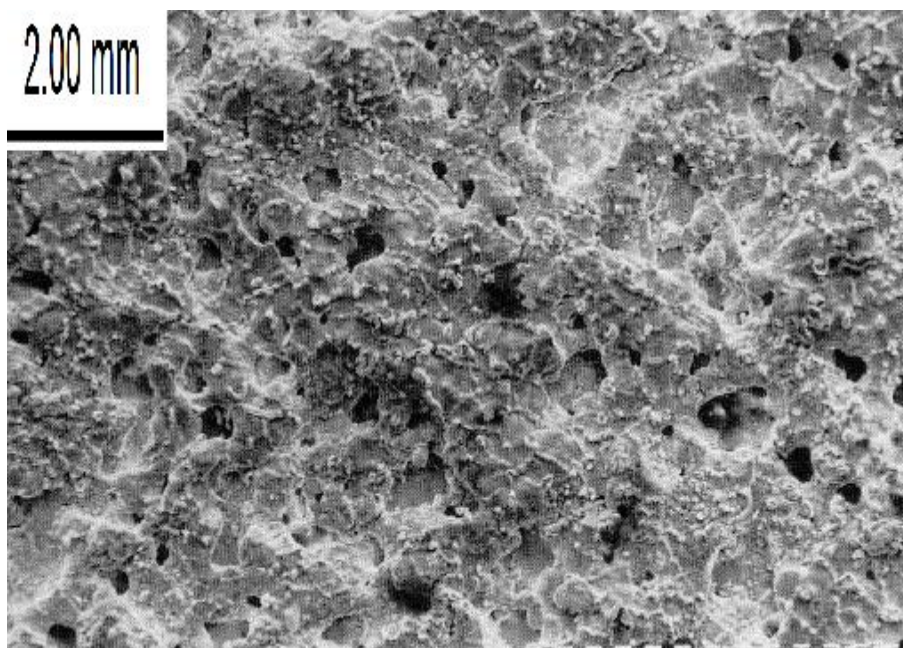


Figura 111:porosità della doratura ottenuta con la tecnica dell’amalgama di mercurio

Per cercare di chiudere le porosità e conferire all’oro un aspetto più lucente (Figura 112), si fa seguire un trattamento meccanico, detto brunitura, che compatta la superficie (Figura 113).



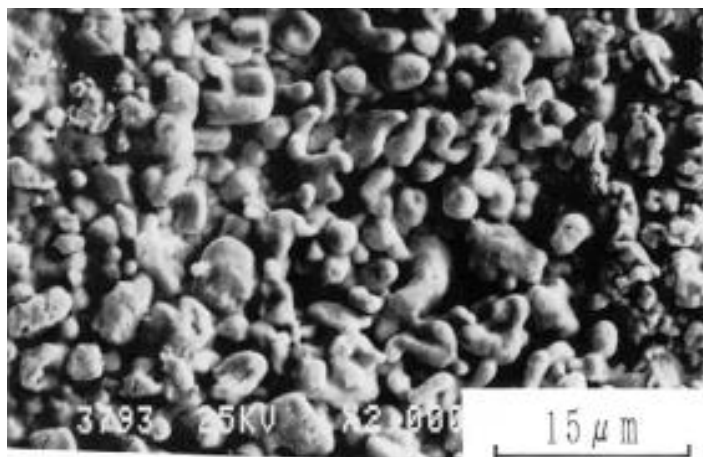


Figura 112: morfologia superficiale dell'oro dopo l'evaporazione del mercurio dall'amalgama

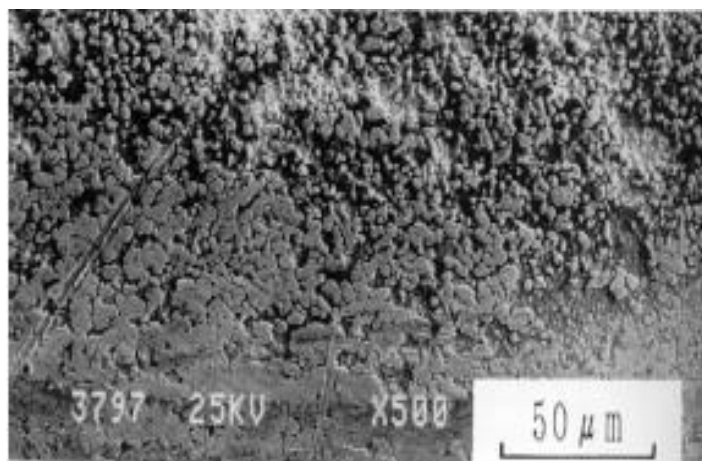


Figura 113: morfologia superficiale dell'oro dopo l'operazione di brunitura

### 5.3. Realizzazione della patina di invecchiamento

Riuscire a ricreare la lega e la doratura della porta non è però sufficiente in quanto, come già detto, durante lo scorrere dei secoli tra i due materiali è cresciuta una patina di prodotti di corrosione tra bronzo e oro. Per poter tentare nuove metodologie di conservazione è quindi necessario riuscire a riprodurla. Sono stati compiuti diversi tentativi prima di riuscire a trovare un metodo efficace per ottenerle. Le analisi chimiche svolte [36] sul film dei prodotti di corrosione hanno mostrato la presenza di cloruri e solfati di rame, nelle forme di atacamite  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , nantochite  $\text{CuCl}$  e brocantite  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_3$ . Riuscire a riprodurre queste sostanze si è rivelato essere complicato, visti i lunghissimi tempi che ha richiesto la loro formazione e l'impossibilità di poterle depositare sotto forma di pasta come fatto invece nel caso dei sensori.

I primi tentativi sono stati effettuati dall'OPD esponendo i campioni in camera climatica o in atmosfera marina così da forzare la crescita dello strato di solfati e cloruri. I risultati non sono stati quelli desiderati: lo strato di prodotti di corrosione talvolta era assente, talvolta non era costituito dalle sostanze desiderate e anche nei casi migliori non era sufficientemente spesso.

La risoluzione di questo problema è stata quindi demandata al Politecnico di Milano.

### 5.3.1. Il metodo elettrochimico

Il metodo che si è scelto per ricreare la patina è quello elettrochimico e consiste nell'immergere i campioni in soluzione acquosa contenente cloruri e solfati e connetterli ad un generatore elettrico imponendo una corrente che li attraversi così che acceleri la cinetica di crescita dei sali di rame, simulandone l'invecchiamento.

Per capire la composizione della soluzione, i tempi di trattamento e soprattutto l'intensità di corrente da utilizzare sono state svolte diverse serie prove, schematizzate in Tabella 14.

Le prime quattro serie sono state effettuate su dei campioni di dimensioni ridotte (2 cm<sup>2</sup>) ottenuti sezionando alcuni dei provini realizzati dall'OPD. Tali prove sono state necessarie per mettere a punto la procedura che è stata poi applicata sui campioni definitivi, di dimensioni decisamente maggiori, della quinta serie.

Tabella 14

SERIE	CORRENTE	TEMPO	OSSERVAZIONI
I	Variabile: da 0.005 a 0.5 A/m <sup>2</sup>	Da 7 a 10 giorni	Utile per verificare la correttezza della composizione della soluzione di invecchiamento e individuare l'ordine di grandezza della corrente da applicare.
II	Da 0.03 a 1 A/m <sup>2</sup>	Da 4 a 9 giorni	Non si riesce a stabilire una correlazione tra tempo di invecchiamento, densità di carica elettrica ed efficacia del trattamento. Si nota però una correlazione tra la buona riuscita del trattamento e alti valori di potenziale VS SCE. Al contrario trattamenti in cui il valore è maggiore solo di 50 mV sono fallimentari.
III	Da 0.5 a 1 A/m <sup>2</sup>	Da 4 a 8 giorni	Impiegare uguali tempi di trattamento e densità di corrente non garantisce la riproducibilità dei risultati.
IV	1 A/m <sup>2</sup>	3 giorni	La superficie dei campioni è stata incisa così da localizzare l'attacco nei punti voluti. La riproducibilità del trattamento è quella desiderata. Si è osservato che i potenziali dei campioni sono stati simili per andamento e valori durante tutto il trattamento.
V	1 A/m <sup>2</sup> e 0,1 A/m <sup>2</sup>	5+2 giorni	Serie definitiva. Anche in questo caso la superficie è stata incisa per localizzare l'attacco. Ottima riproducibilità del trattamento.

Come strumento di monitoraggio per avere delle indicazioni sull'andamento della prova, è stato misurato il potenziale dei campioni con un elettrodo di riferimento Ag/AgCl.

La soluzione di invecchiamento, impiegata fino dalla prima serie e mai più cambiata in composizione, consiste in 4 g/L di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 2g/L di NaCl disciolti in acqua demineralizzata.

### 5.3.1.1. Serie I

Tabella 15

NOME	CORRENTE	TEMPO	POTENZIALE	OSSERVAZIONI
N5a	0.0005 A/m <sup>2</sup>	10 giorni (240 ore)	Mai sopra i 240 mV	Tre lacerazioni della doratura.
E6b	0.05 A/m <sup>2</sup>	7 giorni (178 ore)	Oltre i 500 mV	L'oro ha ceduto in molteplici punti.
SM5a	0.05 A/m <sup>2</sup>	7 giorni (178 ore)	Oltre i 500 mV	Pretrattamento mediante attacco chimico: immersione per 20 minuti in una soluzione concentrata di CuSO <sub>4</sub> e 2 g/L di NaCl portata a ebollizione. La superficie a fine trattamento è rivestita di cristalli

Questa serie è servita a confermare la scelta della soluzione di invecchiamento e ad avere indicazioni sull'ordine di corrente da utilizzare. I tre tentativi svolti presentano sostanziali differenze di procedimento in quanto si è cercato di capire verso quale metodologia indirizzare le successive ricerche. Trattamenti effettuati con un passaggio di corrente piuttosto blando come nel caso di N5a producono formazioni di prodotti di corrosione dalle dimensioni piuttosto modeste (Figura 114, Figura 115) e localizzati solo in pochi punti. Al contrario aumentando la densità di corrente e quindi l'aggressività del trattamento lo strato di sali s'ispessisce; i risultati dell'invecchiamento di E6b e Sm5a tuttavia danno luogo a risultati diversi: nel primo caso E6b (Figura 116, Figura 117) i punti di contatto tra oro e bronzo sono molto pochi, nell'altro Sm5a invece si osserva come si siano sviluppate pustole di dimensioni maggiori che nel caso N5a (Figura 118, Figura 119). Inoltre per Sm5a è difficile valutare lo stato della superficie in quanto coperta da sali di rame. Si è scelto quindi di scartare il pretrattamento chimico in quanto non sembra apportare particolari miglioramenti al risultato finale.

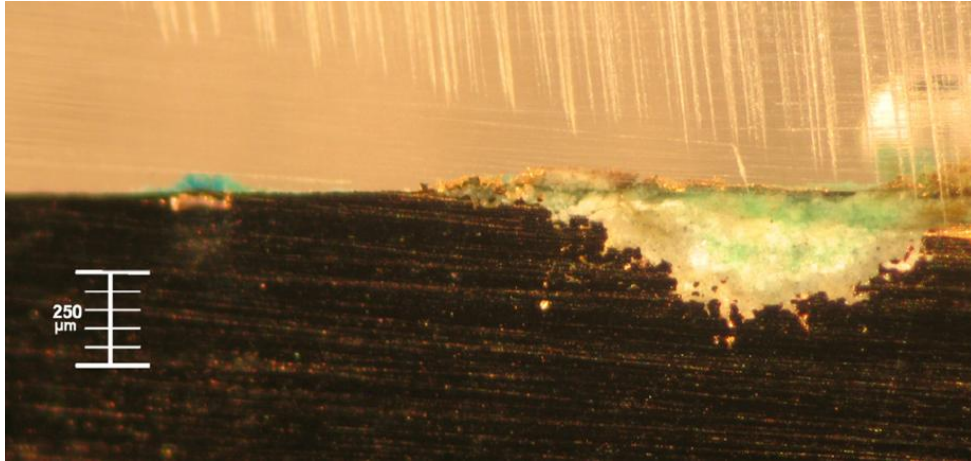


Figura 114: immagine allo stereomicroscopio del campione N5a

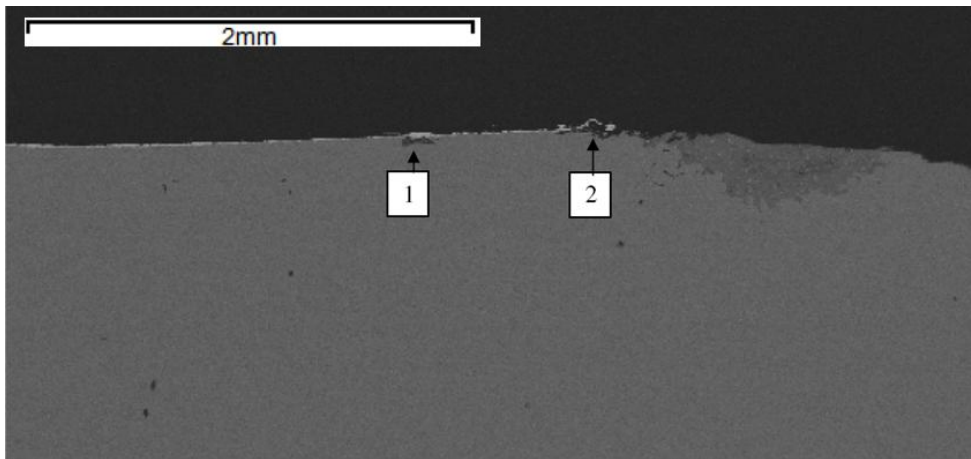


Figura 115: immagine SEM (elettroni retrodiffusi) del campione N5a. Sono evidenziate due pustole più piccole formatesi a lato di quella principale

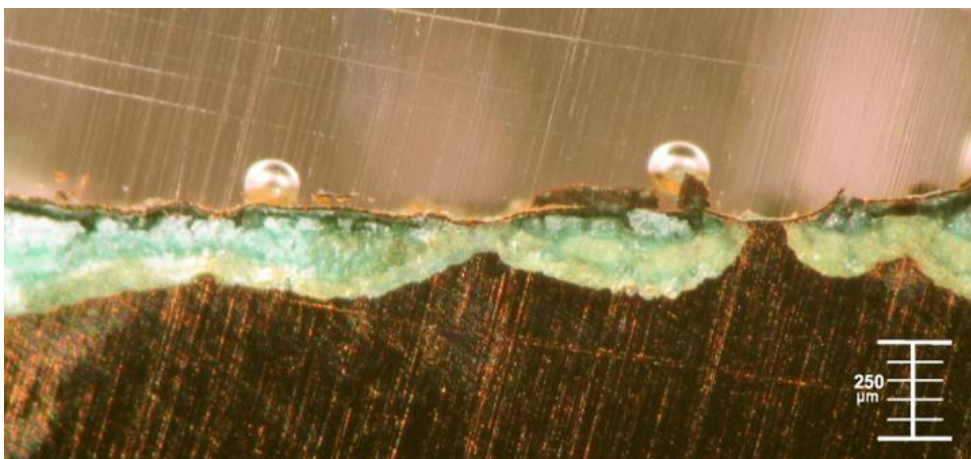


Figura 116: immagine allo stereomicroscopio del campione E6b

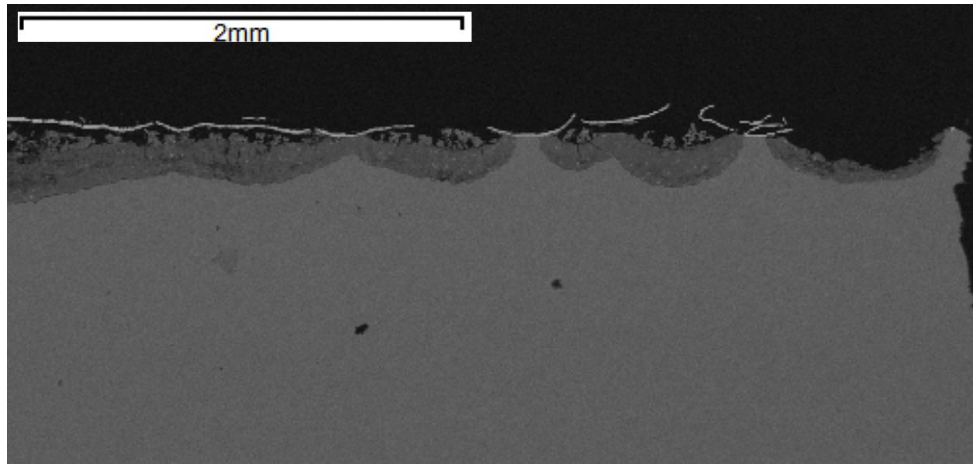


Figura 117: immagine SEM (elettroni retrodiffusi) del campione E6b

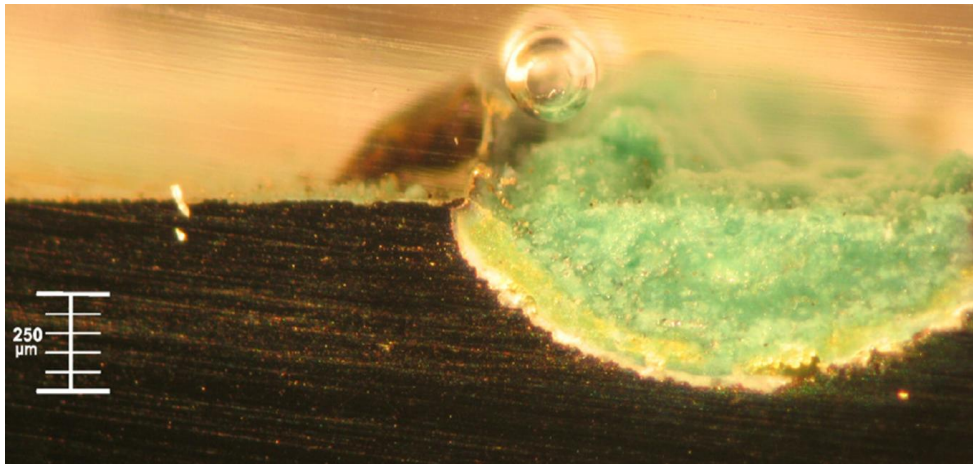


Figura 118: immagine allo stereomicroscopio del campione Sm5a

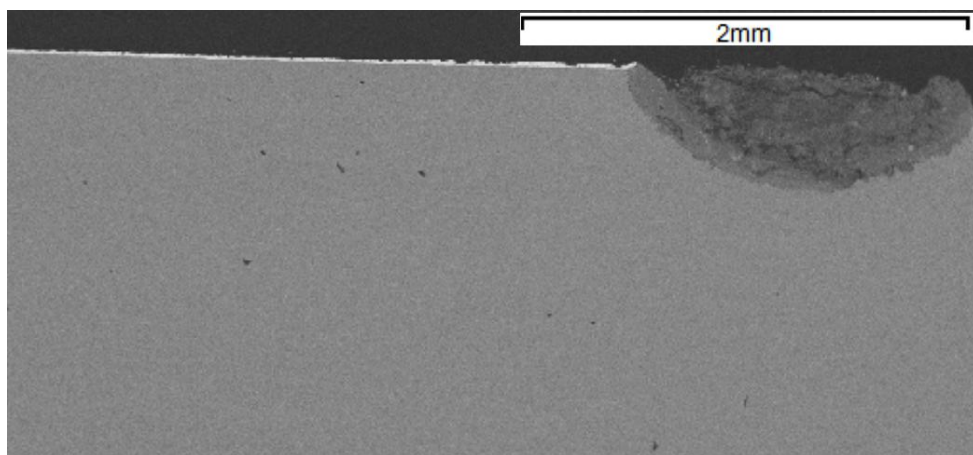


Figura 119: immagine SEM (elettroni retrodiffusi) del campione Sm5a

5.3.1.2. *Serie II*

Tabella 16

NOME	CORRENTE	TEMPO	POTENZIALE	OSSERVAZIONI
N6a	0.05 A/m <sup>2</sup> 0.03 A/m <sup>2</sup>	1 giorno (24 ore) 2 giorni (41 ore)	Elevato (oltre 1000mV VS SCE)	Il campione è stato trattato prima con un'intensità di corrente di 0.05 A/m <sup>2</sup> , poi estratto dalla soluzione, asciugato, reimmerso nella soluzione e sottoposto ad un trattamento meno intenso, solo 0.03 A/m <sup>2</sup> . Ha sviluppato prodotti di corrosione.
E8a	0.038 A/m <sup>2</sup>	2 giorni (41 ore)	Elevato (oltre 1000mV VS SCE)	Il risultato è simile a quello di N6a
N7b	1 A/m <sup>2</sup> 10 A/m <sup>2</sup> 0.058 A/m <sup>2</sup>	3 ore e mezza 1 minuto 3 giorni (68 ore)	Oscilla tra i +100 mV della prima parte del trattamento e i valori negativi della seconda parte	Il tentativo di forzare la crescita aumentando la corrente di dieci volte, seppur per un periodo limitato, si è rivelato fallimentare, visto che non sono cresciuti i sali di rame all'interfaccia col bronzo.
N8b	0.05 A/m <sup>2</sup>	8 giorni (202 ore)	Si mantiene sui 50 mV	Nessun prodotto di corrosione si è sviluppato sotto l'oro
S5b	0.063 A/m <sup>2</sup>	8 giorni (202 ore)	Si mantiene sui 50 mV	Nessun risultato, esattamente come il campione precedente

Gli unici campioni che hanno sviluppato dei depositi, di dimensioni consistenti, sono i primi due (Figura 120 e Figura 122). La doratura di entrambi a fine trattamento appare molto danneggiata (Figura 121, Figura 123); al contrario nei campioni N7b N8b e S5b (Figura 124, Figura 125) non si trova traccia né di solfati né di cloruri al di sotto della doratura. Dai dati riportati in Tabella 16 sembrerebbe che la riuscita o meno del trattamento non dipenda dall'imprimere correnti più o meno intense, ma dal potenziale che si instaura durante l'invecchiamento.

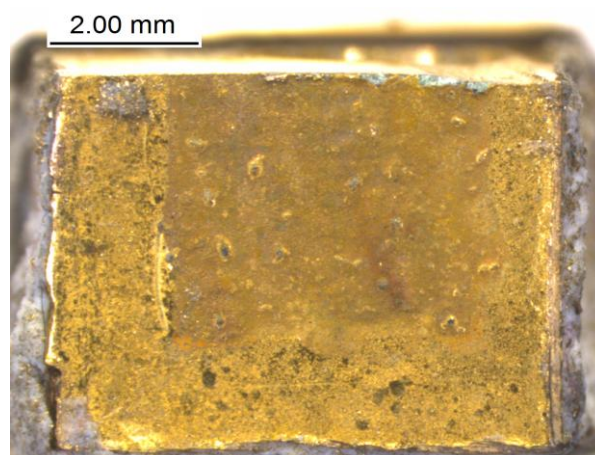


Figura 120: immagine allo stereomicroscopio della superficie dorata del campione N6a

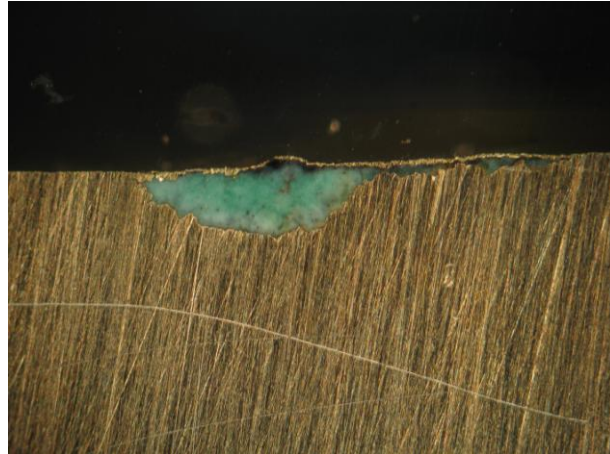


Figura 121: immagine allo stereomicroscopio della sezione del campione N6a in corrispondenza di una pustola di prodotti di corrosione

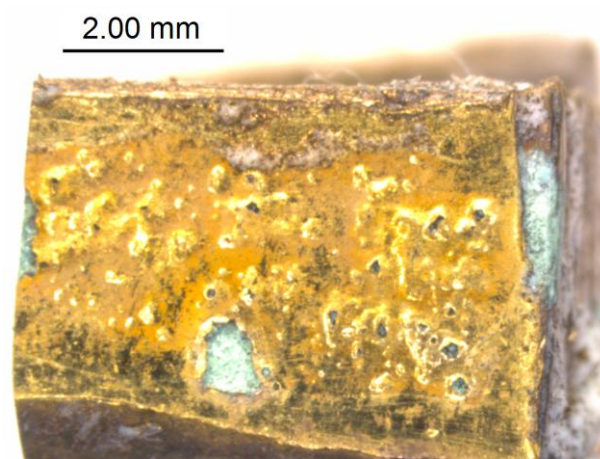


Figura 122: immagine allo stereomicroscopio della superficie dorata del campione E8a

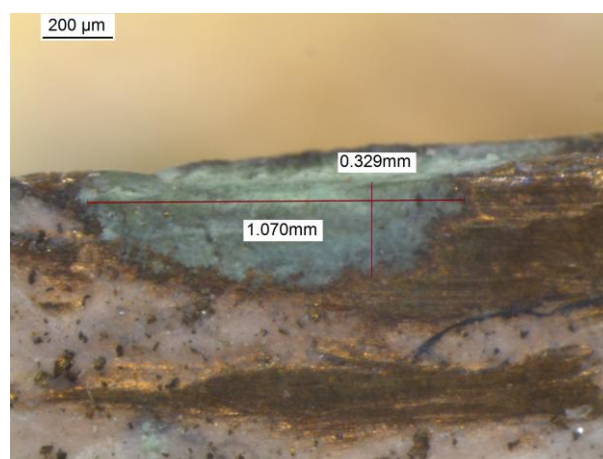


Figura 123: immagine allo stereomicroscopio della sezione del campione E8a in corrispondenza di una pustola di prodotti di corrosione

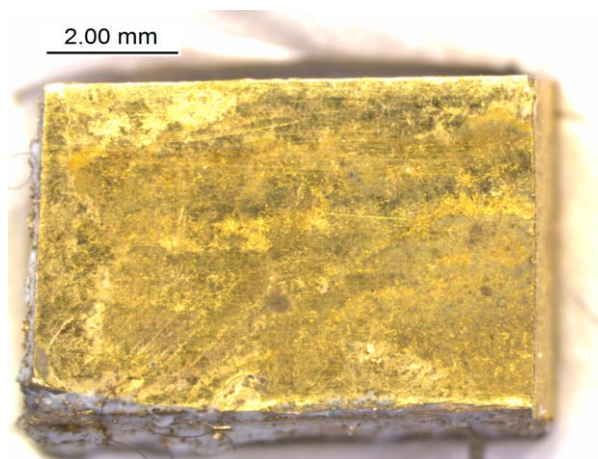


Figura 124: immagine allo stereomicroscopio della superficie dorata del campione N7b

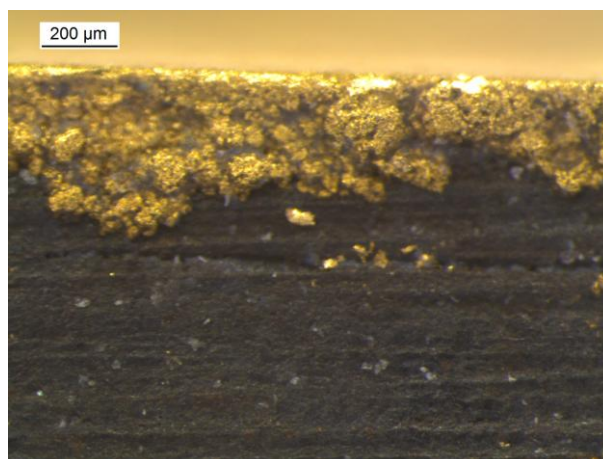


Figura 125: immagine allo stereomicroscopio della sezione del campione N7b. Non sono state rinvenuti depositi di prodotti di corrosione di alcun genere al di sotto della doratura

### 5.3.1.3. Serie III

Tabella 17

NOME	CORRENTE	TEMPO	POTENZIALI	OSSERVAZIONI
S1, N1, E1	0.04 A/m <sup>2</sup>	6 giorni (116 ore)	Oscilla tra valori di poco negativi e 250 mV nei primi giorni, poi resta scende fino a 150 mV	I sali si sviluppano in superficie ma non sotto la doratura.
E2	0.5 A/m <sup>2</sup> 0.005 A/m <sup>2</sup> 0.5 A/m <sup>2</sup>	2 giorni (49 ore) 3 giorni (69 ore) 3 giorni (72 ore)	Per la prima parte del trattamento il potenziale vale qualche centinaio di mV, nella terza parte diventa negativo.	Presenza di cuprite e di qualche pustola.
E3	0.995	4 giorni (100 ore)	Si mantiene tra i 100 e i 200 mV.	Trattamento soddisfacente, i sali si sono sviluppati in profondità

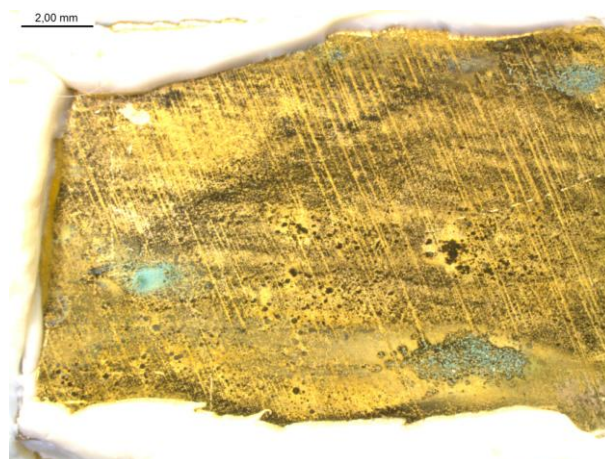
I primi tre campioni mostrano già differenze sostanziali tra loro nonostante siano stati sottoposti allo stesso trattamento: mentre N1 ed E1 a fine trattamento mostrano punti in cui sono avvenute delle nucleazioni anche piuttosto fitte di cristalli di rame (Figura 126, Figura



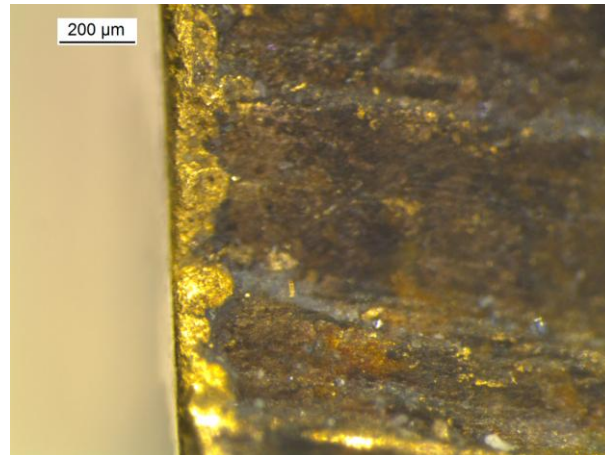
130), S1 mostra la propria superficie tale e quale era prima dell'invecchiamento elettrochimico (Figura 128). È interessante notare come le zone di attacco si trovino in corrispondenza di difetti della doratura. Ad ogni modo analizzando le sezioni non si è trovato traccia di prodotti di corrosione al di sotto della doratura in nessuno dei casi citati (Figura 127, Figura 129, Figura 131).

Il trattamento sul campione E2 ha dato esiti imprevisti: sebbene si sia sviluppata una pustola ricca di cloruri e solfati (Figura 132), da discontinuità superficiali della doratura è cresciuto uno strato di colore rossastro, probabilmente costituito da cuprite, che non era stato mai osservato in precedenza e che si estende anche piuttosto in profondità (Figura 133).

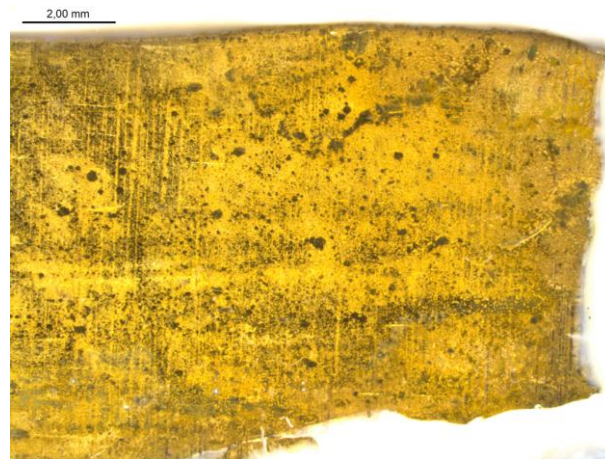
Tra tutti i campioni mai analizzati finora, sicuramente quello ad aver fornito i risultati più incoraggianti è stato il campione E3: esso, infatti, è riuscito a sviluppare pustole di ragguardevoli dimensioni in cui sono andati a concentrarsi i prodotti di corrosione del bronzo. Si noti come i cristalli superficiali siano concentrati in prossimità dei bordi (dove per effetto della geometria ci si aspetta che passi più corrente) e dei difetti dell'oro. La sezione mostra depositi di sali di dimensioni notevoli proprio all'interfaccia dei due metalli (Figura 134, Figura 135, Figura 136). In questo caso inoltre il potenziale si mantiene su valori compresi tra i 100 e i 300 mV, valori ben lontani dai 1000 mV delle prime serie; ciononostante i risultati sono anche migliori.



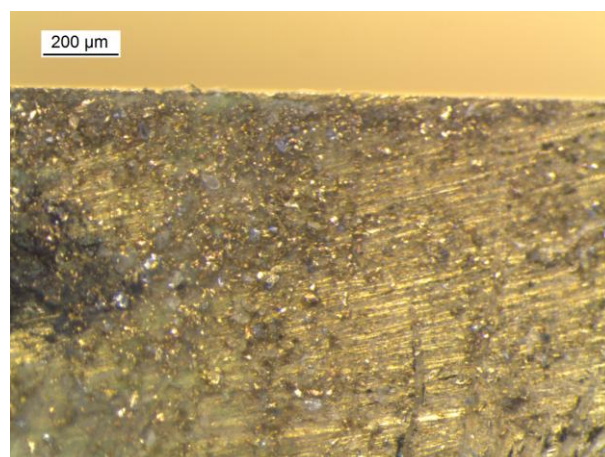
**Figura 126: immagine allo stereomicroscopio della superficie dorata del campione N1**



**Figura 127:** immagine allo stereomicroscopio della sezione del campione N1. Non sono state rinvenuti depositi di prodotti di corrosione di alcun genere al di sotto della doratura

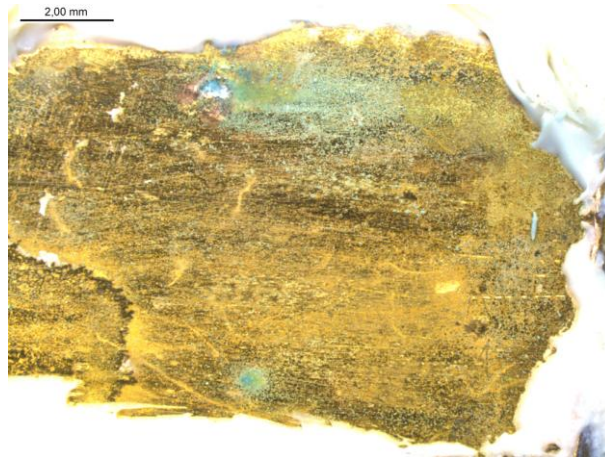


**Figura 128:** immagine allo stereomicroscopio della superficie dorata del campione S1

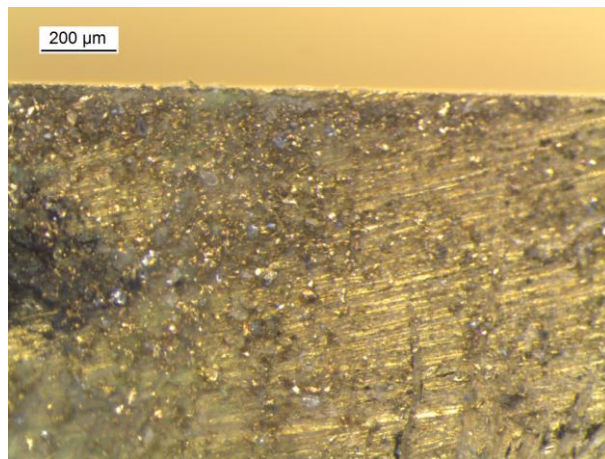


**Figura 129:** immagine allo stereomicroscopio della sezione del campione S1. Non sono state rinvenuti depositi di prodotti di corrosione di alcun genere al di sotto della doratura

## Invecchiamento elettrochimico di provini in bronzo dorato



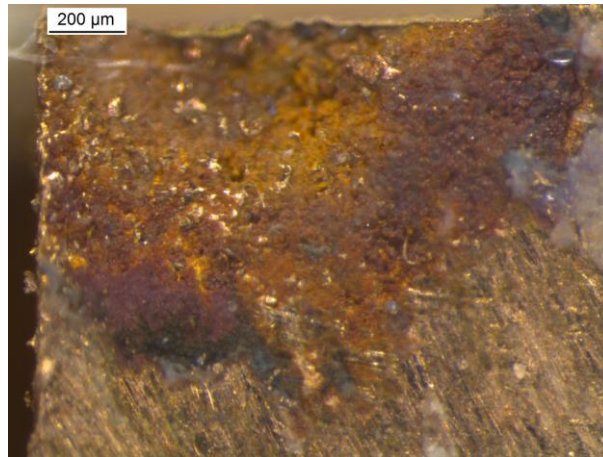
**Figura 130: immagine allo stereomicroscopio della superficie dorata del campione E1**



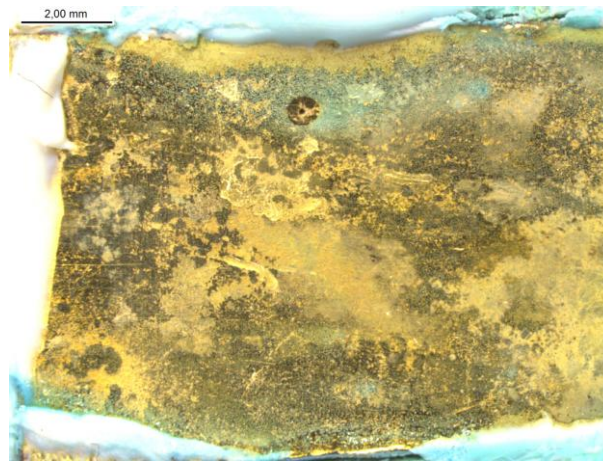
**Figura 131: immagine allo stereomicroscopio della sezione del campione E1. Non sono state rinvenute depositi di prodotti di corrosione di alcun genere al di sotto della doratura**



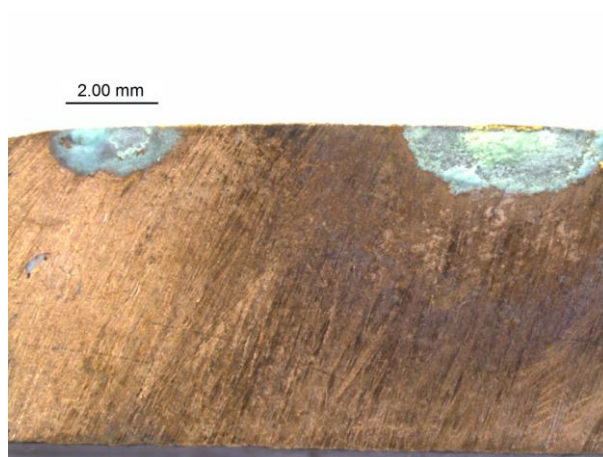
**Figura 132: immagine allo stereomicroscopio di un dettaglio della superficie dorata del campione E2**



**Figura 133:** immagine allo stereomicroscopio della sezione del campione E2. Notare lo spesso strato rossastro di cuprite che si è formato molto in profondità rispetto alla superficie



**Figura 134:** immagine allo stereomicroscopio della superficie dorata del campione E3



**Figura 135:** immagine allo stereomicroscopio della sezione del campione E3 in corrispondenza di due pustole di prodotti di corrosione

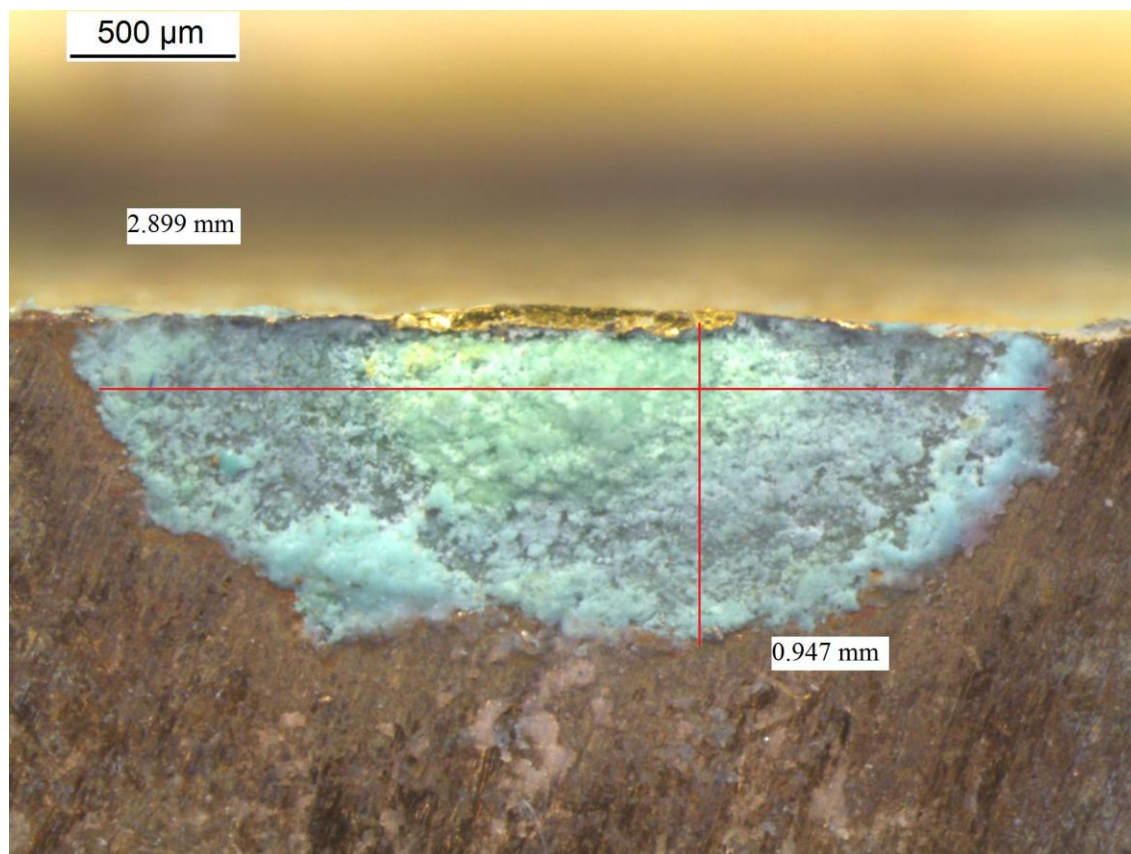


Figura 136: immagine allo stereomicroscopio della pustola di maggiori dimensioni del campione E3

#### 5.3.1.4. Serie IV

Tabella 18

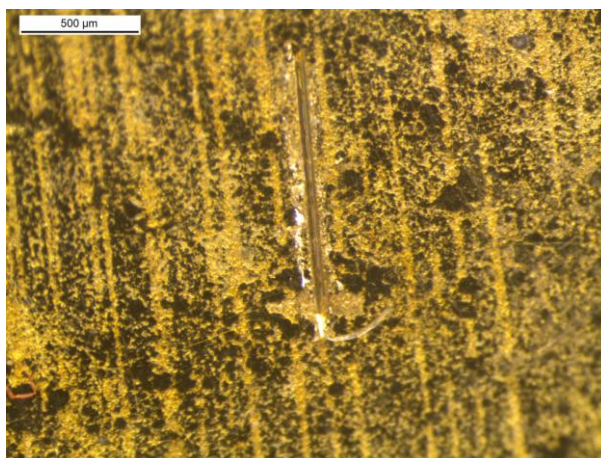
NOME	CORRENTE	TEMPO	POTENZIALE	OSSERVAZIONI
N2, S2	1 A/m <sup>2</sup>	3 giorni (76 ore)	Le misure di potenziale sono variate tra i 300 e i 200 mV VS SCE	Incisioni della doratura lievi. Sono stati raggiunti i risultati voluti.

La variabilità incontrollata riscontrata nei primi campioni è probabilmente da attribuire alle discontinuità dello strato d'oro causate dal metodo di doratura utilizzato: infatti la tecnica ad amalgama di mercurio si basa sulla capacità da parte del mercurio di formare complessi con l'oro e di evaporare quando sottoposto a riscaldamento. Il processo di evaporazione però causa la formazione di pori che possono risultare più o meno grandi e più o meno fitti a seconda della composizione locale dell'amalgama, ed è proprio attraverso di questi che i cloruri e i solfati penetrano nel rivestimento aureo e originano i sali di rame che si desidera ricreare. Poiché al processo di doratura si fa seguire anche un processo di brunitura allo scopo di ridurre la porosità della superficie, possono verificarsi casi in cui il film d'oro sia così spesso e compatto che gli agenti corrosivi non riescono a raggiungere il substrato di

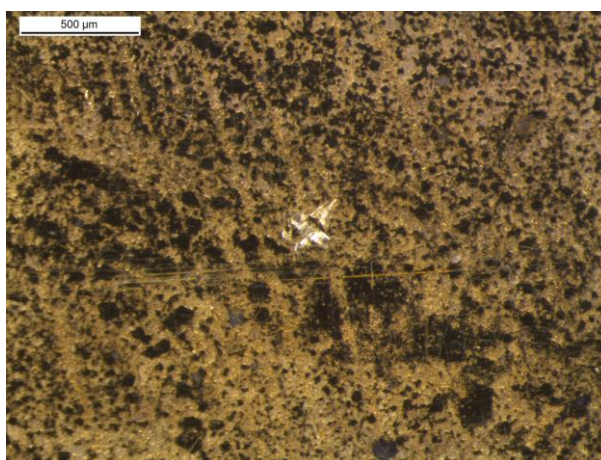
rame e quindi a corrodere la lega di bronzo sottostante. Poiché non si conosce un modo che permetta di controllare la riproducibilità della porosità, in quest'ultima serie di prove la doratura è stata incisa, così da localizzare e favorire la migrazione dei solfati e dei cloruri della soluzione verso il bronzo.

Nel caso dei campioni S2 e N2, le incisioni sono state eseguite delicatamente cercando di incidere solo la doratura superficiale e di limitare il più possibile i danni sulla lega di bronzo sottostante. Esse sono state realizzate o con un bisturi ("graffio" Figura 137) oppure con un puntale ("foro" Figura 138). I campioni non solo si sono ricoperti superficialmente di cristalli (Figura 139, Figura 141), ma come si vede dalle sezioni (Figura 140, Figura 142) i depositi di sali sono cresciuti in profondità nella lega.

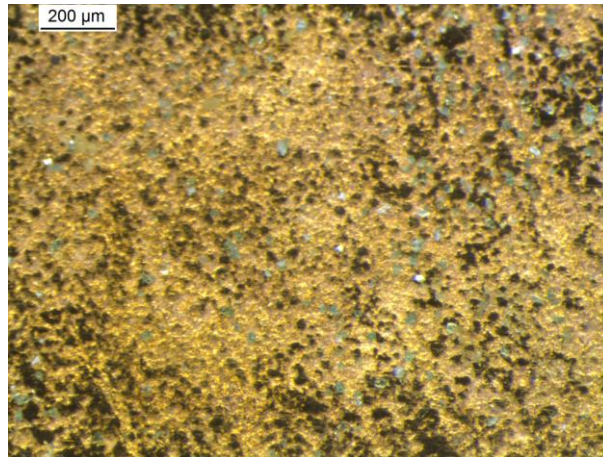
Visto il successo ottenuto nell'invecchiare questi campioni, sono state svolte delle analisi più precise al microscopio elettronico.



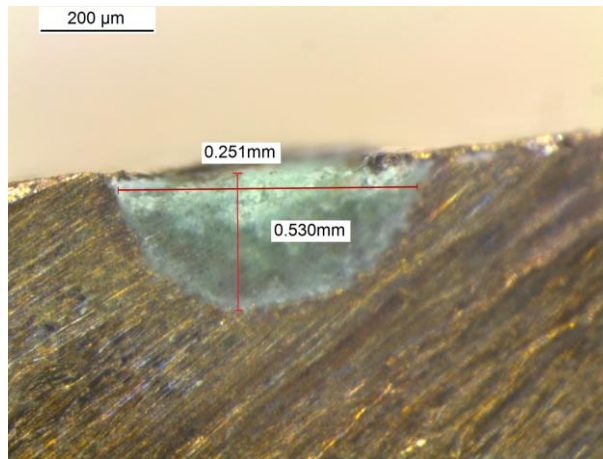
**Figura 137: immagine allo stereomicroscopio di un "graffio" sulla doratura del campione N2 prima di iniziare il trattamento elettrochimico**



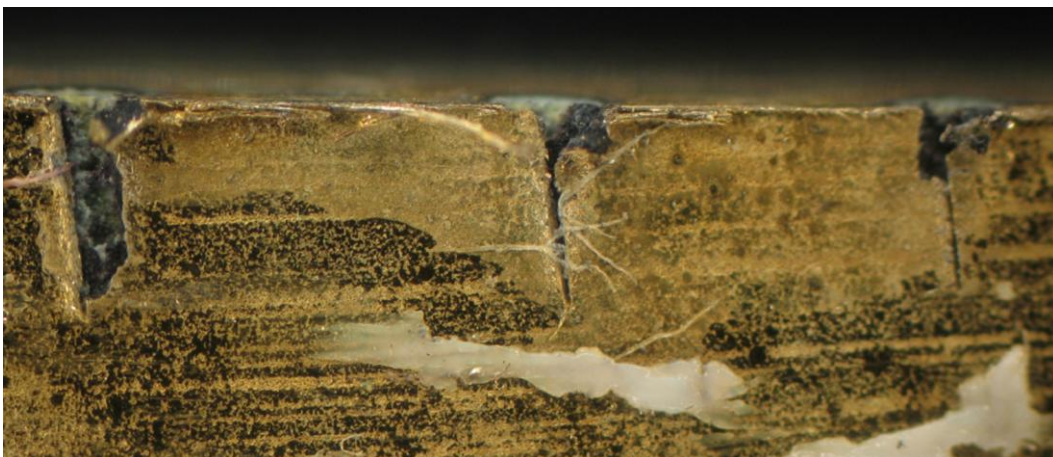
**Figura 138: immagine allo stereomicroscopio di un "foro" sulla doratura del campione N2 prima di iniziare il trattamento elettrochimico**



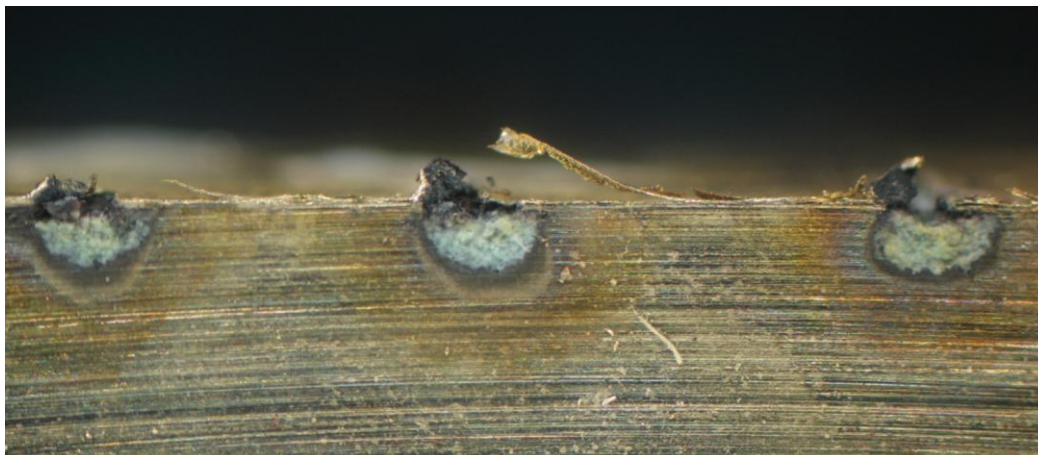
**Figura 139: immagine allo stereomicroscopio della superficie dorata del campione N2 alla fine del trattamento elettrochimico**



**Figura 140: immagine allo stereomicroscopio della sezione del campione N2 in corrispondenza di una pustola di prodotti di corrosione**



**Figura 141: immagine allo stereomicroscopio della superficie dorata del campione S2 alla fine del trattamento elettrochimico in corrispondenza di tre graffi ad ingrandimento 2,5X**



**Figura 142: immagine allo stereomicroscopio della sezione del campione S2 in corrispondenza dei graffi visti in Figura 141 ad ingrandimento 2,5X.**

Di seguito si riportano le immagini ottenute al microscopio elettronico a scansione delle sezioni dei campioni N2 ed S2. Le analisi sono state compiute in alto vuoto.

-campione S2

In Figura 150, Figura 151 e Tabella 19, si possono vedere i risultati delle scansioni realizzate nei punti indicati dalla Figura 147: esse confermano la presenza di solfati e cloruri all'interno della pustola e di conseguenza l'efficacia del trattamento.

La zona che si è andati ad analizzare è ovviamente quella che ha subito l'attacco corrosivo: ci si è concentrati sulla zona della sezione del campione che mostra ben 3 pustole nucleate in corrispondenza di altrettanti graffi (Figura 143).

Focalizzando l'analisi su una singola pustola (Figura 144) si possono distinguere 3 zone: una zona più esterna corrispondente alla lega base, ove si possono ancora distinguere i segni lasciati dalla lama che è servita a sezionare il provino, una zona in corrispondenza dell'incisione della doratura dove si sono accumulati i prodotti di corrosione e infine una zona di transizione intermedia tra le due (Figura 145) dove si può supporre che la lega sia alterata ma non completamente corrosa; foto a ingrandimenti maggiori di questa zona mostrano una struttura spugnosa che è probabilmente da associare ad un fenomeno di corrosione selettiva, tipo dezincificazione (Figura 146).

Per confermare le osservazioni fatte e per capire se il processo di invecchiamento elettrochimico ha portato davvero alla formazione dei prodotti di corrosione desiderati, sono state eseguite diverse analisi di tipo qualitativo e quantitativo tramite EDS: In (Figura 148, Figura 149) si muove da una zona all'altra sono state realizzate le mappe degli elementi (Figura 153) e un profilo di concentrazione lungo una linea (Figura 154).



Si possono subito notare le differenze tra le varie zone: il cloro è presente soprattutto nella zona immediatamente adiacente al cratere, mentre lo zolfo è meno concentrato in questa zona rispetto alla pustola vera e propria. Una significativa concentrazione di zolfo è inoltre presente in corrispondenza della doratura o immediatamente al di sotto di essa. L'ossigeno è situato principalmente nella pustola. Un elemento che sembra essere assente sia dalla pustola che dalla zona alterata confinante è lo zinco, e ciò conferma quanto osservato in (Figura 146). Poiché non si notano concentrazioni di zinco maggiori rispetto al bulk della lega attorno alla zona corrosa, si può presumere che gli atomi vengano selettivamente corrosi dalla lega e portati in soluzione dal passaggio di corrente. Al contrario il piombo, che già nella lega pristina si trova segregato in globuli (Figura 152), risulta concentrato nella zona dei prodotti di corrosione.

Lo zero del grafico di (Figura 155) corrisponde alla lega di bronzo mentre i 400  $\mu\text{m}$  corrispondono all'interno della pustola. Il cloro ha un picco di concentrazione in una zona di 100  $\mu\text{m}$  che corrispondono alla zona di alterazione ai bordi del cratere. Il confine tra quest'ultima e la lega è demarcato dalla linea nera.

L'analisi delle altre due pustole ha fornito risultati comparabili con questi qui elencati.

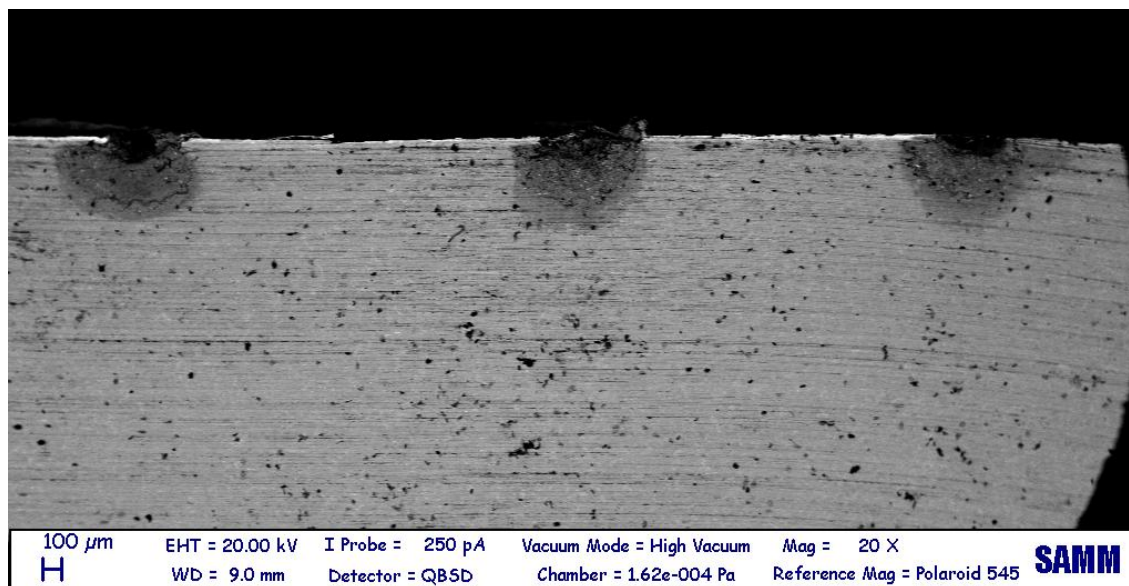


Figura 143:immagine SEM (elettroni retrodiffusi) del campione S2

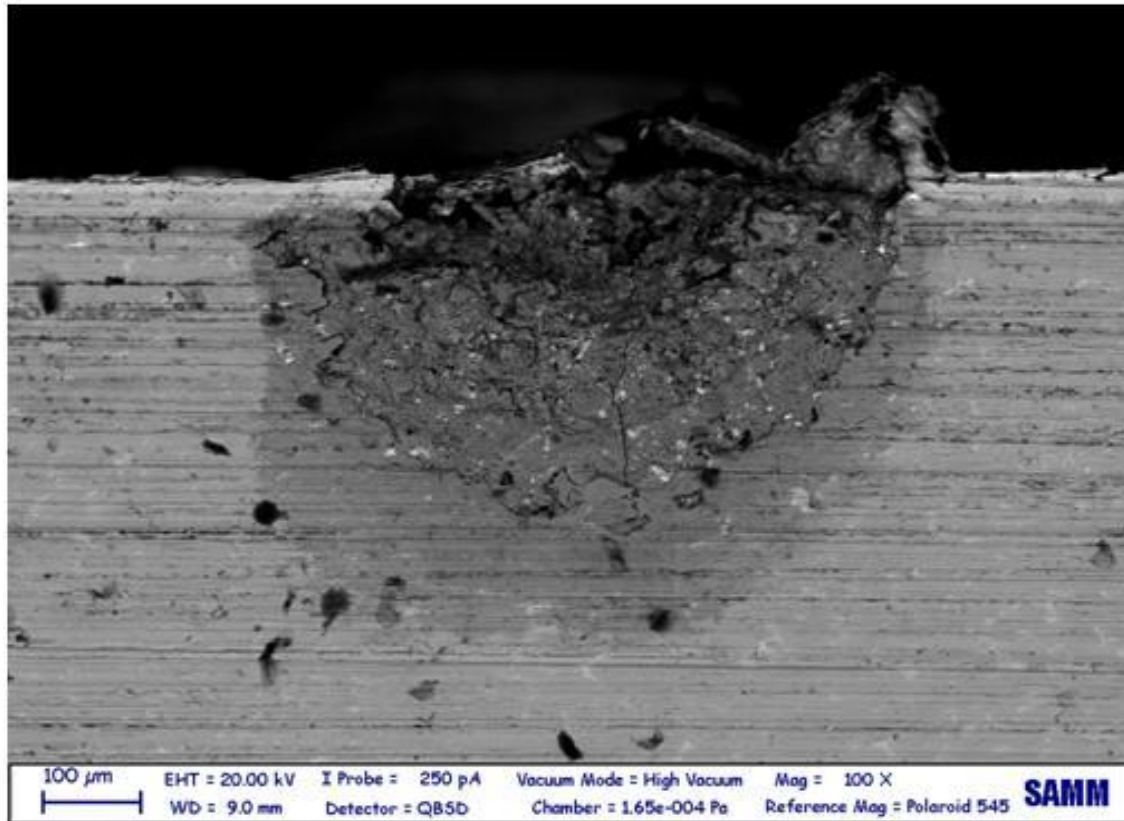


Figura 144: immagine SEM (elettroni retrodiffusi) della prima pustola a partire da sinistra di Figura 143

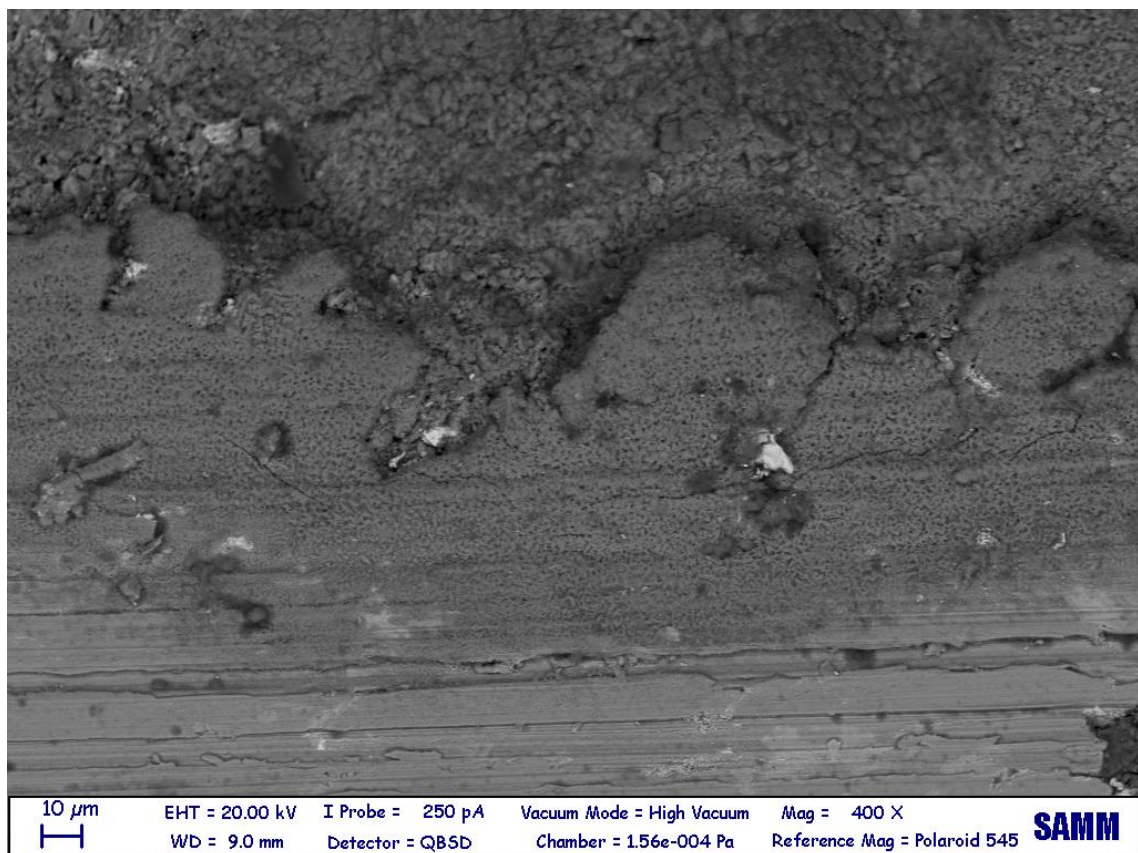


Figura 145: immagine SEM (elettroni retrodiffusi) della zona intermedia tra lega e pustola del campione S2

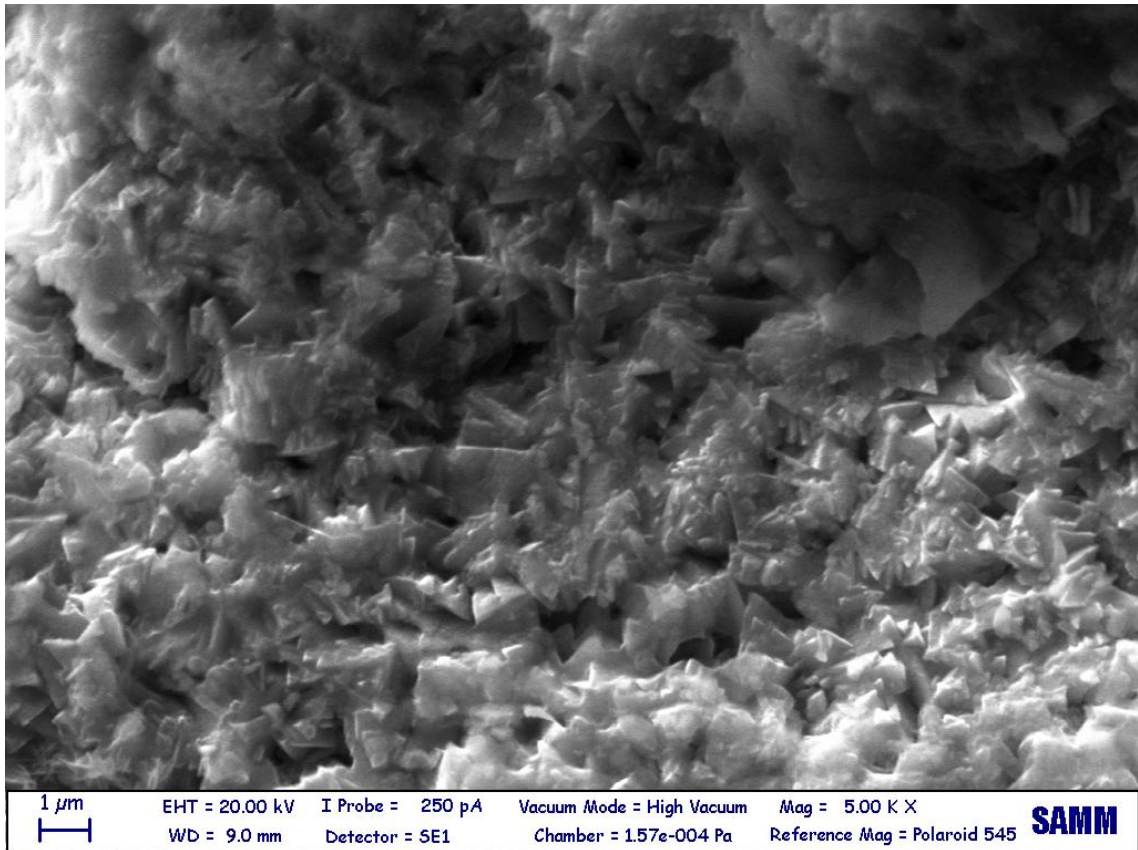


Figura 146: dettaglio della zona mostrata in figura Figura 145. Si noti la struttura spugnosa tipicamente associata ai fenomeni di dezincificazione

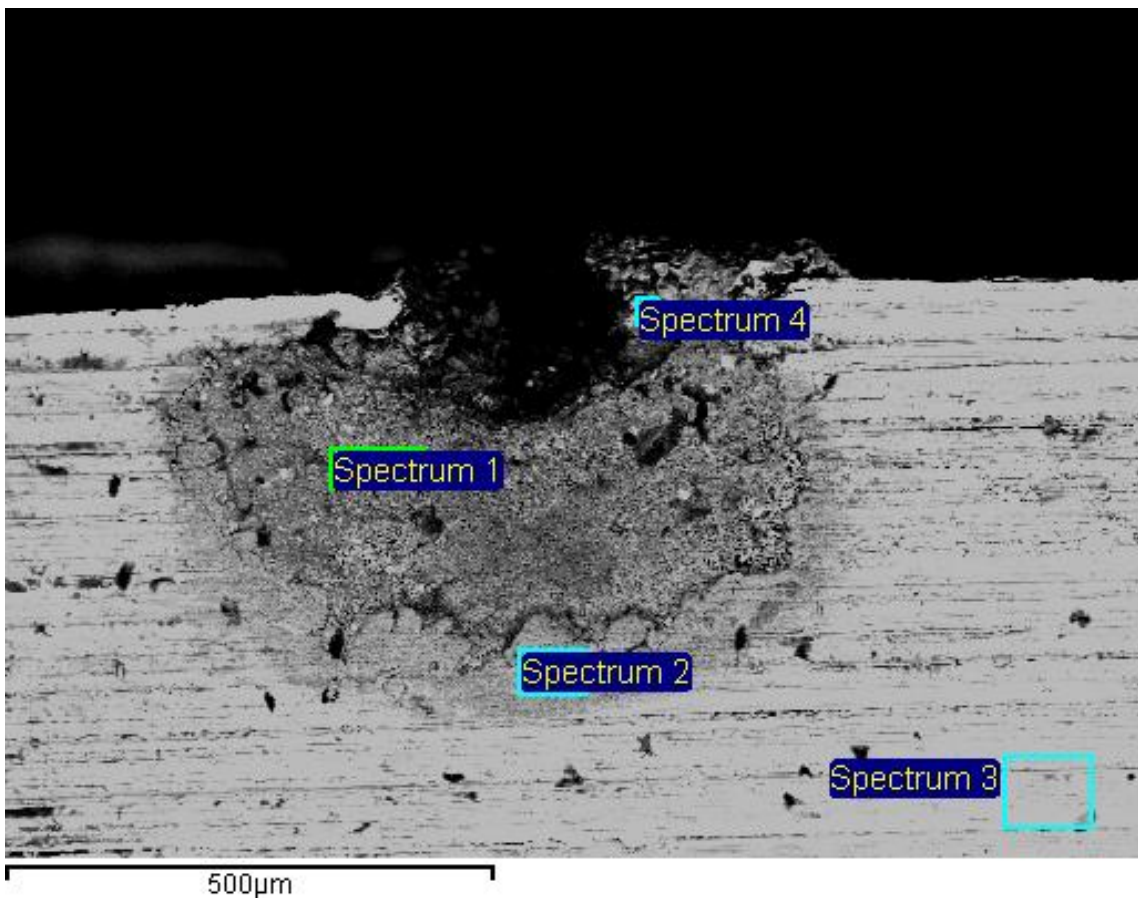


Figura 147: zone delle scansioni EDS su S2

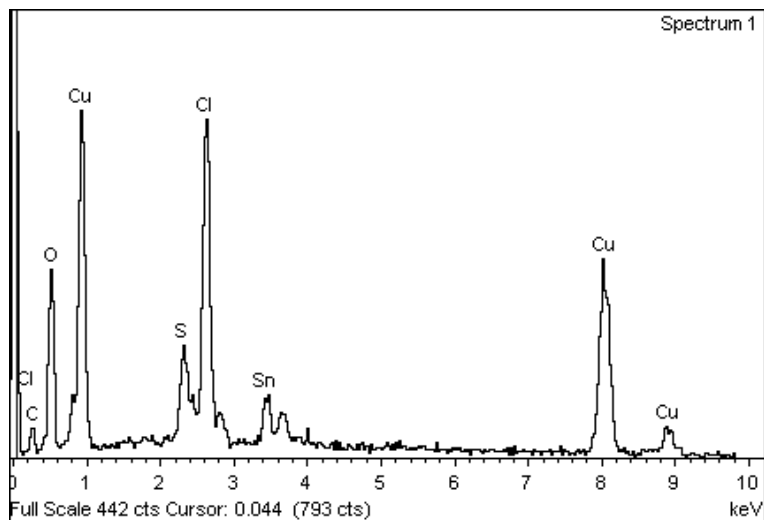


Figura 148: risultati della scansione EDS sulla zona 1

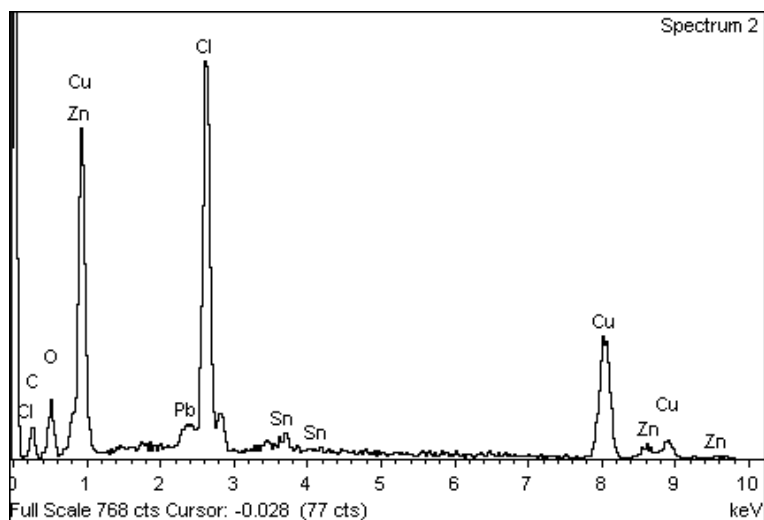


Figura 149: risultati della scansione EDS sulla zona 2

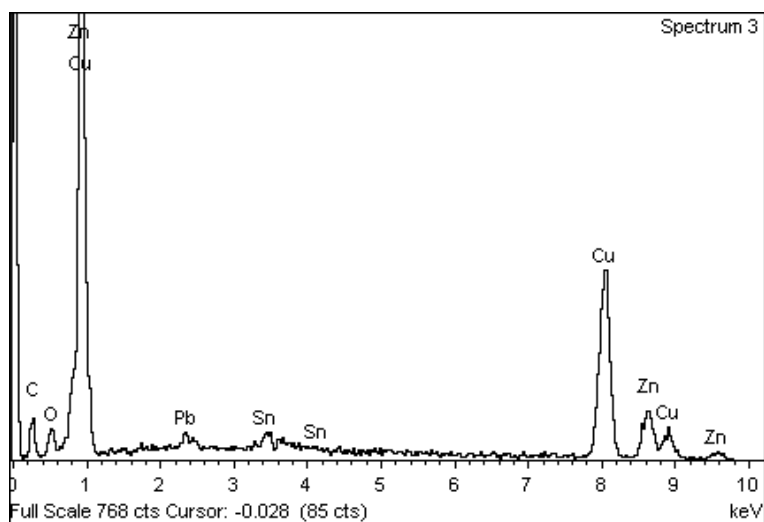


Figura 150: risultati della scansione EDS sulla zona 3

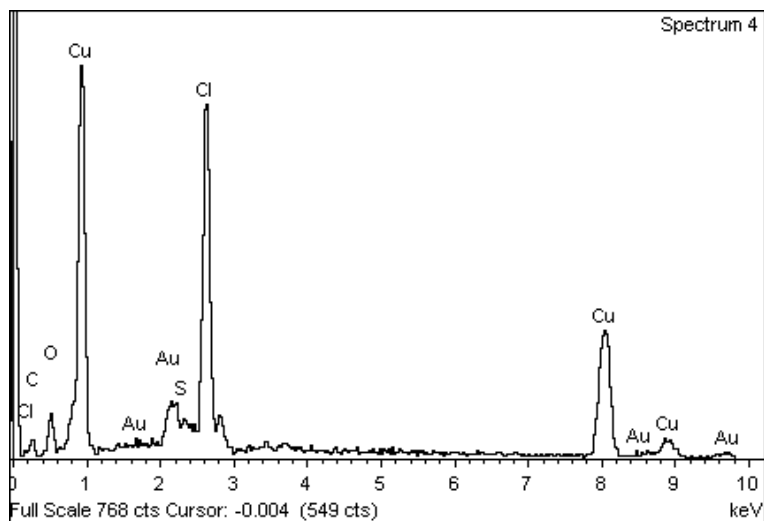


Figura 151: risultati della scansione EDS sulla zona 4

Tabella 19

Spettro	O	S	Cl	Cu	Zn	Sn	Pb
1	26,32	2,10	15,02	43,28	1,56	6,69	5,03
2	12,99	0,11	28,39	47,59	4,18	2,62	4,12
3	4,66	0,31	0	67,47	21,45	3,54	2,64
4	10,58	0,86	27,41	55,83	1,23	2,00	3,80

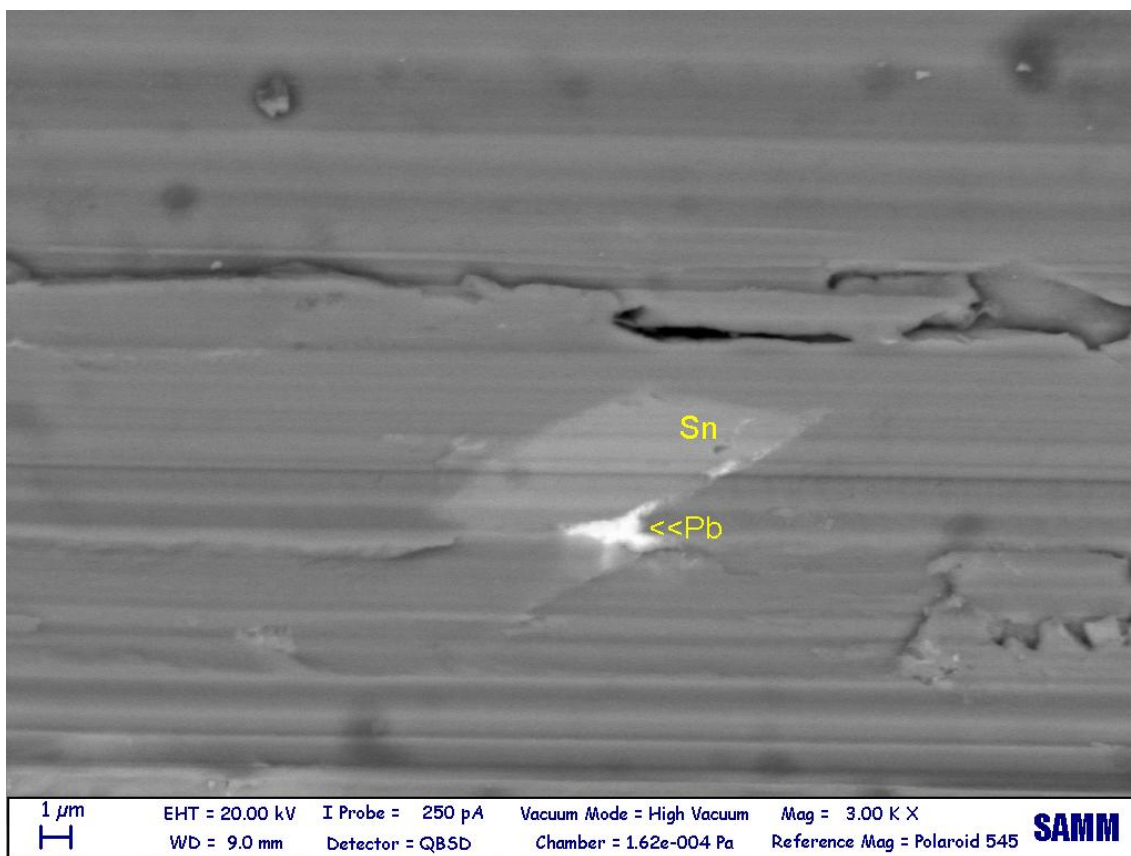


Figura 152: segregazione di un globulo di piombo in una zona ricca di zinco all'interno della lega bronzea

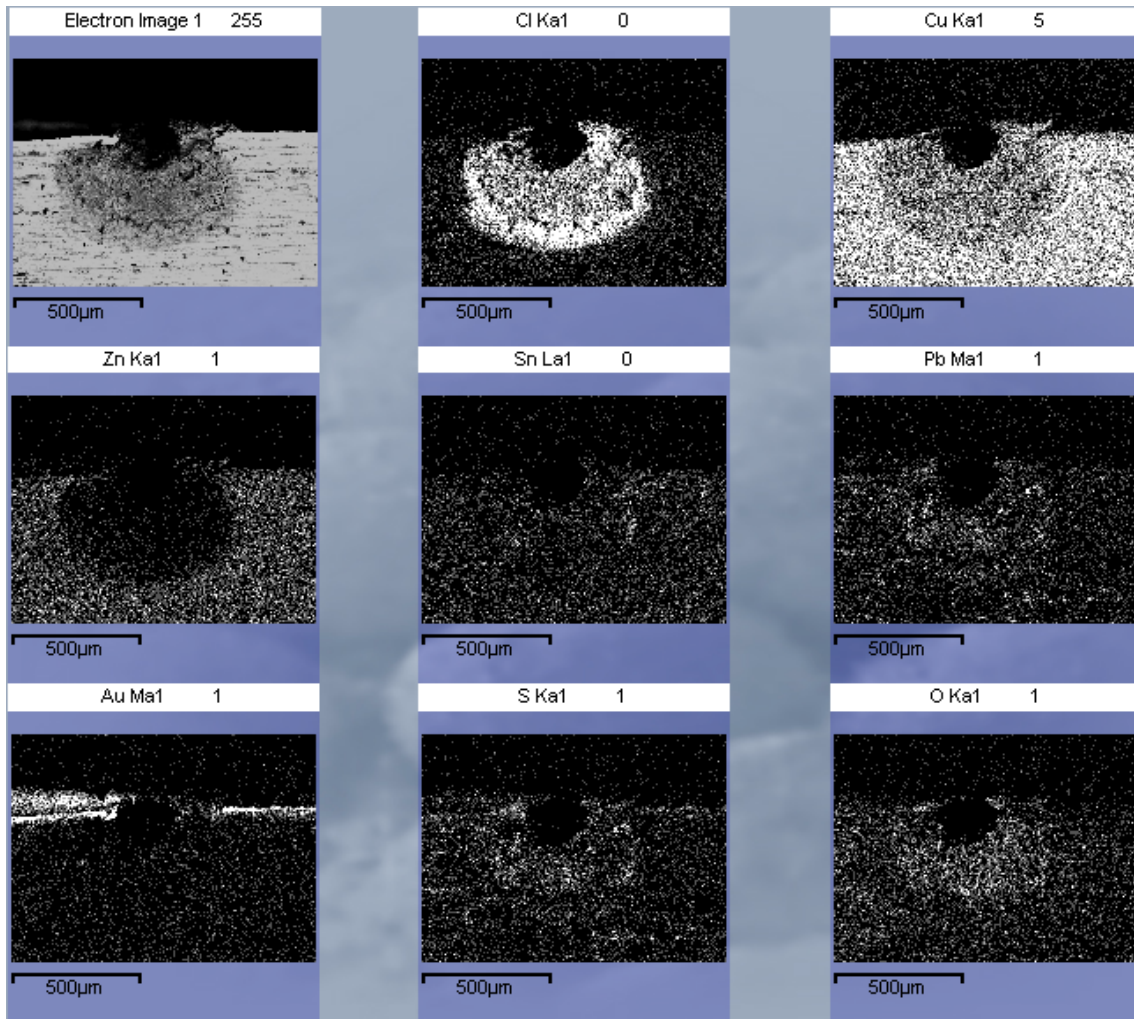


Figura 153:mappe degli elementi principali presenti nel campione S2

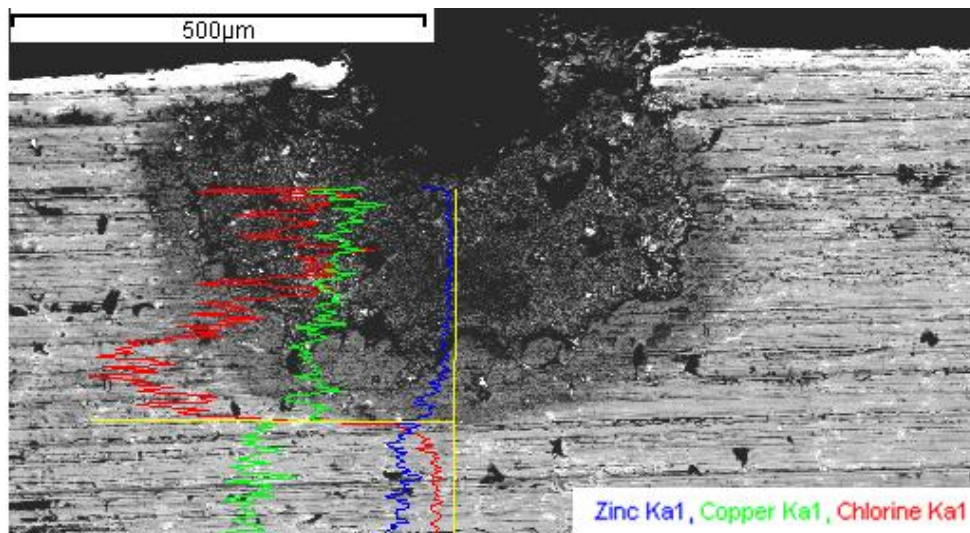


Figura 154: analisi lungo linea degli elementi

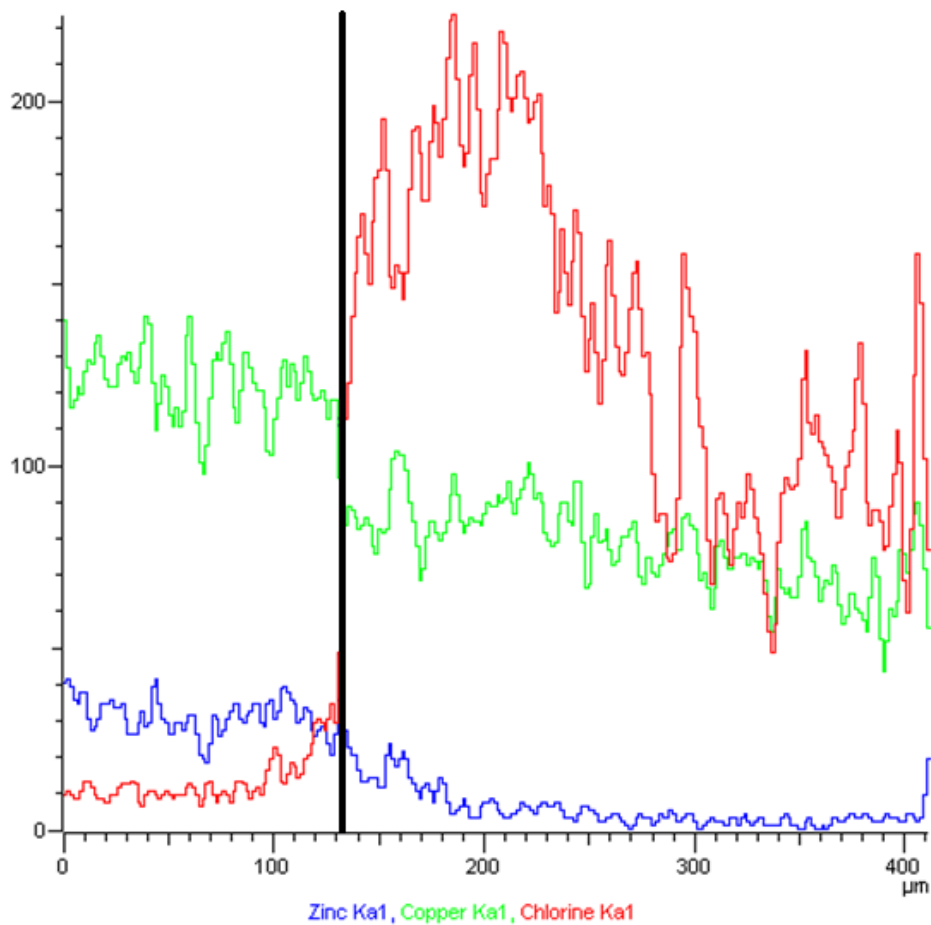


Figura 155:grafico andamento elementi lungo linea

-Campione N2

È difficile distinguere le tre zone che nel caso precedente apparivano invece ben definite, ma ciò probabilmente è dovuto al fatto che il taglio che ha sezionato il campione non è passato esattamente lungo il cratere, per cui la pustola vera e propria resta confinata nella zona in alto a sinistra dell'immagine (Figura 156). Ad ogni modo la morfologia appare un po' diversa, a causa del fatto che la lega usata per fare i due campioni è esattamente la stessa.

L'analisi EDS delle tre zone sostanzialmente coincide con quella effettuata per il campione S2, le uniche differenze sono- oltre alla presenza di alcuni picchi attribuibili al Ca dovuti a contaminazioni del campione durante il sezionamento- una maggiore presenza di zolfo e ossigeno nella zona di transizione rispetto al caso precedente. Ad ogni modo la differenza non è così importante e l'elemento di gran lunga più importante nella zona resta il cloro.

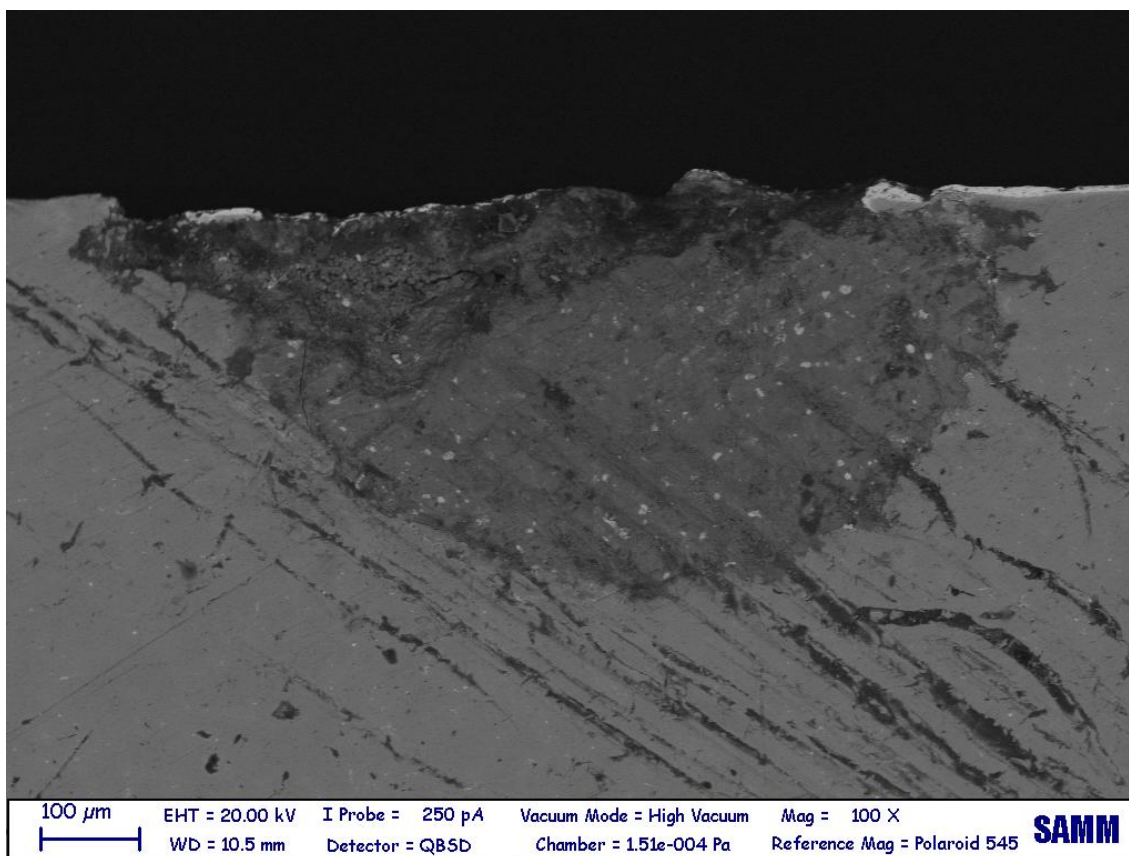


Figura 156: immagine SEM (elettroni retrodiffusi) del campione N2

### 5.3.1.5. Serie V

Tabella 20

Nome	Corrente	Tempo	Potenziale	Osservazioni
E3 E4 E5a E6a E6b E7a E7B EM4 EM1 EM5 E8a E8b	1 A/m <sup>2</sup>  0.1 A/m <sup>2</sup>	5 giorni (124 ore)  2 giorni (41 ore)	Le misure dei potenziali dei vari campioni hanno fornito valori omogenei e confrontabili con quelli di N2 e S2.	Questa è la serie di campioni definitiva poi usata dall'OPD per i propri esperimenti. Le incisioni sono state molto più marcate che nel caso precedente.

La procedura seguita per realizzare questi campioni è stata molto simile alla precedente, eccetto che per le incisioni della doratura, realizzate direttamente sui campioni dal personale dell'OPD, molto più profonde.

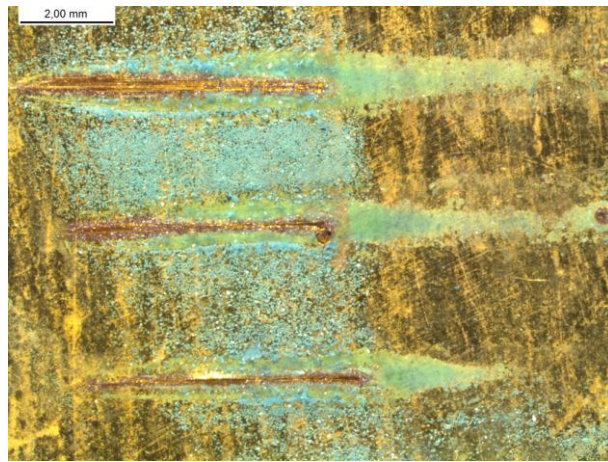
I campioni hanno reagito circa tutti allo stesso modo (Figura 157, Figura 158, Figura 159, Figura 160) e i loro potenziali hanno sempre mostrato valori simili, oscillando circa tra i 300 mV registrati all'inizio e i 100 mV di fine trattamento. Solo un campione, E6b, ha mostrato costantemente valori più bassi della media di 30-40 mV e in effetti il suo aspetto finale è lievemente diverso: oltre ai consueti sali di colore azzurro-verde ha sviluppato dei sali rossi, probabilmente cuprite (Figura 161). Altri campioni se osservati allo stereomicroscopio mostrano anch'essi la presenza della medesima sostanza, ma in modo molto meno evidente e soprattutto circoscritta alle zone delle incisioni (Figura 162).



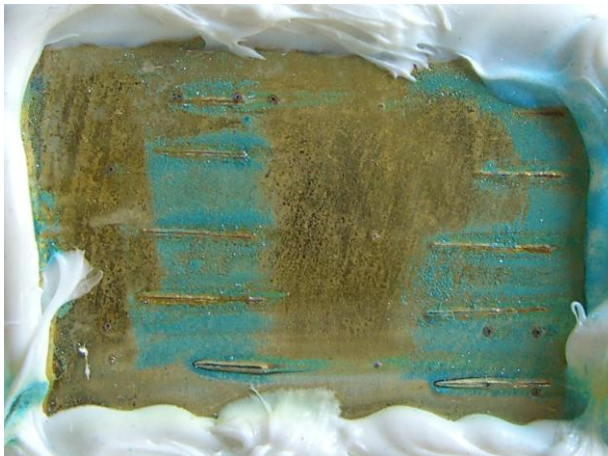
Invecchiamento elettrochimico di provini in bronzo dorato



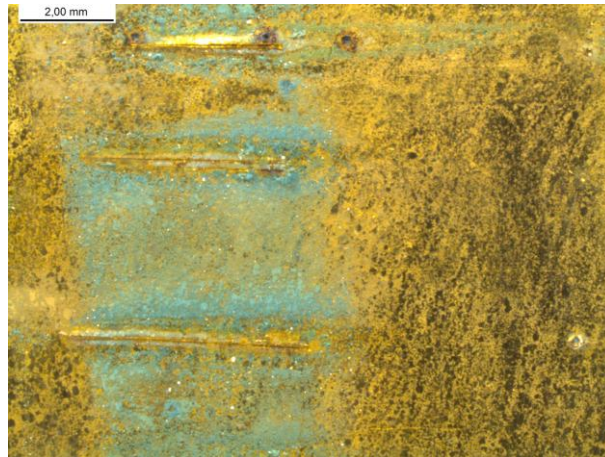
**Figura 157:**campione E8a a fine trattamento



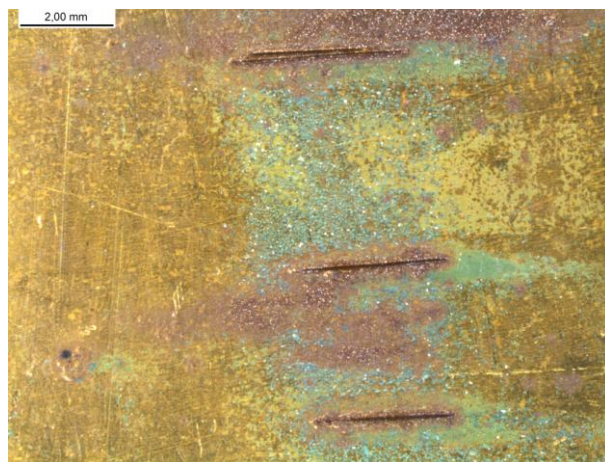
**Figura 158:** immagine allo stereomicroscopio del campione E8a a fine trattamento



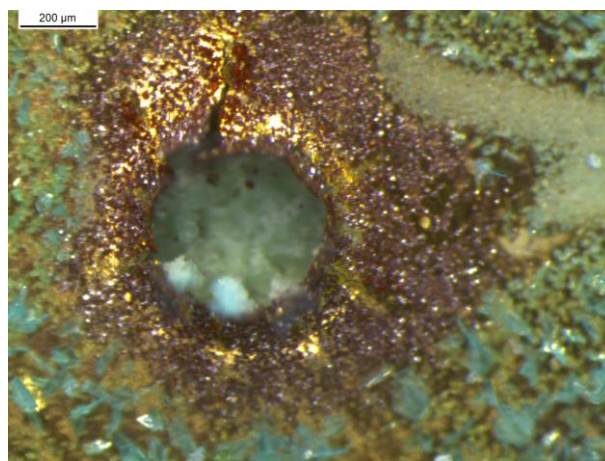
**Figura 159:**campione E4m a fine trattamento



**Figura 160:** immagine allo stereomicroscopio del campione E4m a fine trattamento



**Figura 161:** immagine allo stereomicroscopio del campione E6b. Si noti la presenza di cuprite anche in zone lontane dalle incisioni



**Figura 162:** immagine allo stereomicroscopio del campione E3. La cuprite è presente solo nelle zone adiacenti al foro praticato nella doratura

Purtroppo non è stato possibile analizzare le sezioni di questi campioni in quanto sono attualmente a Firenze nei laboratori dell'OPD, per testare dei nuovi inibitori di corrosione.

## 6. Conclusioni

Nel corso di questo lavoro di tesi si è cercato di realizzare:

-sensori galvanici con prestazioni migliori rispetto a quelli già sviluppati in occasione della fase finale del restauro della Porta del Paradiso.

-provini di bronzo dorato (costruiti con le stesse metodologie impiegate per fabbricare la Porta) con caratteristiche il più possibile simili alle condizioni attuali dell'opera, mediante invecchiamento elettrochimico.

Nel caso dei sensori galvanici, gli obiettivi principali da raggiungere hanno riguardato la soluzione di problemi di riproducibilità e di stabilità del segnale nel tempo.

Questi problemi sono stati prevalentemente risolti cambiando metodo di doratura, ovvero sostituendo al processo PVD di sputtering l'applicazione di una foglia d'oro. Questa modifica ha richiesto un'ulteriore messa a punto di una precisa metodologia di patinatura e di doratura. I campioni realizzati con questa metodica hanno mostrato una riproducibilità del segnale, a parità di condizioni, nettamente migliore rispetto ai precedenti sensori, pur mantenendone l'estrema sensibilità ai cambiamenti delle condizioni ambientali. Apparentemente si è anche migliorata la resistenza al degrado dovuto al passare del tempo. Sono tuttavia necessari altri esperimenti di lunga durata al fine di verificare la performance dei nuovi sensori.

Per quanto riguarda l'ottenimento di provini che simulassero il più fedelmente possibile le condizioni attuali della Porta del Paradiso, è stata messa a punto una procedura di invecchiamento elettrochimico che prevede l'incisione della doratura e l'applicazione di una corrente pari a  $1 \text{ A/m}^2$  per una settimana in una soluzione contenente cloruri e solfati di sodio. In questo modo si è riusciti ad ottenere la formazione dei prodotti di corrosione localizzati in corrispondenza delle incisioni, garantendo la massima riproducibilità in fatto di risultati.

Possibili sviluppi di questa ricerca possono riguardare il già citato degrado dei sensori che avviene col passare del tempo: sarebbe infatti utile capirne le cause così da poterlo contrastare efficacemente. Interessante sarebbe anche riuscire a sviluppare una metodologia efficace per costruire sensori costituiti da sola brocantite o sola atacamite. Le patine fin'ora ottenute presentano la composizione chimica desiderata, ma non sono sufficientemente resistenti e presentano problemi di adesione verso il substrato e nell'applicazione della foglia d'oro.

## 7. Ringraziamenti

Ringrazio la Professoressa Sara Goidanich per tutta la disponibilità e la pazienza mostrata nei miei confronti.

Ringrazio la dottoressa Laura Brambilla che mi ha seguito lungo tutto questo percorso per l'aiuto e i consigli forniti.

Ringrazio i colleghi Davide Matera ed Elisa Bressan per avere condiviso con me parte di questo percorso conclusivo della mia carriera universitaria.

Ringrazio tutti i componenti del gruppo di ricerca, dalla Professoressa Toniolo ai dottorandi Davide, Francesca, e Margherita per avermi fatto sentire sempre a mio agio e per il supporto che mi hanno fornito.

Ringrazio tutti i miei compagni di corso, in particolare i miei compagni di Ingegneria della superfici per tutto il tempo trascorso assieme, in particolare Daniele Brivio, senza l'amicizia e l'aiuto del quale sarebbe stato certamente più difficile raggiungere questo traguardo.

Ringrazio il Sig. Dario Piconi per la disponibilità mostrata e per la sua impareggiabile esperienza con il SEM

Infine ringrazio i miei genitori, mio fratello e tutti i miei altri parenti che mi hanno sempre sostenuto e supportato. Dedico a voi questo traguardo.

## 8. Bibliografia

---

- [1] C. Leygraf, T. Graedel, Atmospheric Corrosion, Electrochemical Society Series, John Wiley & Sons (2000)
- [2] ASTM G 59-97 (2003)
- [3] ASTM G 106-89 (1999)
- [4] A. Adriaens, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 23, No. 8, 2004.
- [5] B. Mazza, P. Pedferri, G. RE and D. Sinigaglia, Corros. Sci. 17 (1977) 535-541
- [6] S. Goidanich, B. Salvadori, S. Porcinai, A. Cagnini, A.M. Giusti, R. Boddi, S. Siano, D. Camuffo, L. Toniolo, D. Matera, R. Mazzeo, S. Prati, A. Addis, D. Prandstraller, M. Matteini, D. Pinna, Lo Stato dell'Arte 7, eds. Daniela Rullo, Nardini Editore (2009) 35-41
- [7] G. Alessandrini, G. Dassù, P. Pedferri, G. Re, Studies in Conservation, 24 (1979), 108-124
- [8] A. Adriaens, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 23, No. 8, 2004
- [9] Hughes, R., Rowe, M., "The colouring, bronzing and patination of metals", Thames and Hudson (1997)
- [10] S. Goidanich, M. Ormellese, E.R. Perez, G. Pintaudi, M. Setti, VIII Convegno Nazionale AIMAT, Palermo, 27 Giugno-1 Luglio 2006, Paper 73
- [11] Scott, David A., Copper and bronze in art, The Getty Conservation Institute (2002)
- [12] T.E. Graedel, Corrosion Science, 27, 7, 721 (1987)
- [13] C. Chiavari, K. Rahmouni, H. Takenouti, S. Joiret, P. Vermaut, L. Robbiola, Electrochimica Acta, 52 (2007), 7760-7769.
- [14] A. Lins and T. Power, in Ancient and Historic Metals: Conservation and Scientific Research. ed. D.A. Scott, J. Podany and B.B. Considine, Getty Conservation Institute (1994), 119-151.
- [15] P.L. Cavallotti, L. Nobili, Rame notizie, 23, Istituto Italiano del Rame, Consedit (1997)
- [16] R. Organ, Studies in Conservation, 8 (1963)
- [17] S. Goidanich, Lucia Toniolo, Davide Matera et al. "Corrosion evaluation of Ghiberti's "Porta del Paradiso" in three display environments", Metal 15 (2010)
- [18] S. Siano, P. Bertelli, M. Miccio, F. Marinelli, Studio sulla tecnica di fusione dei rilievi della Porta del Paradiso, 2005.
- [19] Salvadori Barbara (OPD), Relazione sulla ricerca bibliografica preliminare nell'ambito del progetto "bronzi dorati"
- [20] Walter Nicodemi, Acciai e leghe non ferrose, Zanichelli 2000
- [21] Anna Maria Giusti (OPD), "Settore restauro Bronzi e Armi Antiche – Porta del Paradiso, bronzo e bronzo dorato"
- [22] M. Matteini, A. Moles, "Baptistry Panels degradation and cleaning procedure", Proceedings of the International Conference of Digital Signal Processing – Part 3", Florence 2-5 September 1981, 52-61

- 
- [23] E. Mello, P. Parrini, “ Lorenzo Ghiberti: storie di Giuseppe e di Beniamino; bassorilievo in bronzo dorato della Porta del Paradiso. Stato di conservazione: esame di una microcarota”, *Metodo e Scienza Operatività e Ricerca nel Restauro*, 1982, 176-180.
- [24] A. Giusti, M. Matteini, “ The gilded bronze Paradise Doors by Ghiberti in the Florence Baptistery – Scientific investigation and problems of restoration”, *Proceedings of the International Conference on Metal Restoration*, German National Committee of ICOMOS, Munich, 1997, 47-51
- [25] P. Fiorentino, M. Marabelli, M. Matteini, A. Moles, “The condition of the “Door of Paradise” by L. Ghiberti. Tests and proposals for cleaning”, *Studies in Conservation* 27 (1982), 145-153
- [26] M. Matteini, A. Moles, “Lorenzo Ghiberti: storie di Giuseppe e di Beniamino; bassorilievo in bronzo dorato della Porta del Paradiso. Stato di conservazione”, in: *Metodo e Scienza Operatività e Ricerca nel Restauro*, 1982, 172-176
- [27] P. Fiorentino, M. Marabelli, M. Matteini, A. Moles, “The condition of the “Door of Paradise” by L. Ghiberti. Tests and proposals for cleaning”, *Studies in Conservation* 27 (1982), 145-153
- [28] G. Alessandrini, G. Dassù, P. Pedferri, G. Re “On the Conservation of the Baptistery Doors in Florence”, *Studies in Conservation*, Vol. 24, No.3 (Aug., 1979), pp. 108 -124
- [29] Pedferri Pietro, *Corrosione e protezione dei materiali metallici*, polipress 2010
- [30] [http://www.silsismi.unimi.it/arch\\_SILSISMI\\_05/indirizzi/Indirizzi\\_doc/Scienze%20Naturali/acque.pdf](http://www.silsismi.unimi.it/arch_SILSISMI_05/indirizzi/Indirizzi_doc/Scienze%20Naturali/acque.pdf)
- [31] Bernardini, G.P.; Squarcialupi, M.C.; Trosti-Ferroni, R.; Matteini, M.; Lalli, C.G.; Lanterna, G.; Rizzi, M.; Tosini, I. “ The bronze doors of the Baptistery in Florence: a comparative study of the bronze alloys and alteration products”, in: *Protection and Conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities*, Galàn and Zezza Eds., Swets & Zeitlinger, Lisse, **2002**, 43-47
- [32] J.G. Hawthorne, C.S. Smith, “On divers arts - The Treatise of Theophilus”, Dover Publications, New York, **1979**
- [33] relazione OPD giugno 2006
- [34] P. Northover, K. Anheuser, “Gilding in Britain: Celtic, Roman and Saxon”. In: *Gilded Metals. History, Technology and Conservation*. Terry-Drayman-Weisser (Ed.), London, Archetype Publ. (**2000**), 109.
- [35] R. Murakami, “Archeological gilded metals excavated in Japan”. In: *Gilded Metals. History, Technology and Conservation*. Terry-Drayman-Weisser (Ed.), London, Archetype Publ. (**2000**), 157
- [36] internal report (relazione OPD bronzi 2005 Barbara Salvadori pg 4)