



Università  
Ca' Foscari  
Venezia

Corso di Laurea  
Magistrale

in Scienze Chimiche per la  
Conservazione e il Restauro

ordinamento ex  
D.M. 270/2004

Tesi di Laurea

# **Sviluppo di trattamenti elettrochimici per la rimozione di foxing su supporti cartacei**

**Relatore**

Ch. Prof. Dario Battistel

**Correlatore**

Dott. Carlo Bragato

Ch. Prof. Salvatore Daniele

**Laureando**

Claudio Costantino

Matricola 832042

**Anno Accademico**  
2015/ 2016



*L'arte deve turbare, la scienza deve rassicurare.*  
(*Georges Braque*)

# INDICE

---

<b>1. Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Sistemi per la Rimozione del <i>Foxing</i></b>	<b>9</b>
<b>1.2 Scopo</b>	<b>14</b>
<b>2. Principi e Aspetti Teorici</b>	<b>16</b>
<b>2.1 Tecniche Elettrochimiche</b>	<b>16</b>
2.1.1 Diffusione	16
2.1.2 Diffusione ad un microelettrodo a disco	18
2.1.3 Metodi Voltammetrici	19
2.1.4 Elettrolisi di Massa	21
2.1.5 Microscopia elettrochimica a scansione (SECM)	24
2.1.6 Effetti di Feedback	31
<b>2.2 Reagenti</b>	<b>40</b>
<b>2.3 Materiali e Strumentazione</b>	<b>40</b>
<b>2.4 Preparazione Microelettrodi</b>	<b>41</b>
<b>2.5 Caratterizzazione Microelettrodi</b>	<b>42</b>
<b>2.6 Cella SECM</b>	<b>46</b>
<b>2.7 Analisi Microscopiche</b>	<b>47</b>
2.7.1 Microscopio Ottico	47
2.7.2 Microscopio Elettronico a Scansione con sonda spettroscopica EDS	49

<b>2.8 Campioni</b>	<b>52</b>
<b>3. Risultati e Discussione</b>	<b>56</b>
<b>3.1 Caratterizzazione SEM e SECM dei campioni</b>	<b>58</b>
<b>3.2 <i>Bleaching</i> elettrochimico mediante Microscopia Elettrochimica a Scansione</b>	<b>64</b>
<b>3.3 <i>Bleaching Microcapillare</i></b>	<b>76</b>
<b>3.4 <i>Bleaching</i> mediante <i>Reactive Chlorine Species (RCIS)</i></b>	<b>82</b>
<b>4. Conclusioni</b>	<b>89</b>
<b>5. Bibliografia</b>	<b>93</b>

# 1. Introduzione

---

Con il termine *foxing* si indica un fenomeno complesso di degrado ed invecchiamento che colpisce soprattutto i beni cartacei. Il *foxing* si manifesta con la comparsa di puntature o macchie più o meno estese, caratterizzate da una colorazione che va dal giallo al rosso-bruno. Il termine deriva da *fox*, volpe, in riferimento al manto rosso dell'animale. [1]

I fenomeni di *foxing* rappresentano un problema diffuso nel campo della conservazione dei beni cartacei. Tuttavia, nonostante questo fenomeno sia stato studiato già a partire dagli anni '30 del XX secolo [2], le cause del *foxing* non sono ancora state descritte e spiegate in modo univoco e coerente [3]. Il *foxing* costituisce uno dei principali problemi nella conservazione della carta in quanto le macchie possono migrare tra pagine adiacenti, danneggiando l'opera e limitandone la leggibilità, fino a compromettere la stabilità fisico-meccanica del materiale cartaceo nel tempo [4].

Gli studi effettuati finora si sono concentrati sulla descrizione del *foxing* e sullo stato di degrado del supporto cartaceo, mentre rimane limitata la conoscenza del meccanismo di sviluppo. I risultati ottenuti finora suggeriscono un'origine biologica, imputabile all'azione di alcune specie fungine [5], e/o chimico-fisica [6] del fenomeno

che viene generalmente definito *foxing* di origine biotica o abiotica, rispettivamente. Nella teoria del *foxing* **biotico** (o biochimica), la causa principale del fenomeno viene attribuita all'azione diretta o indiretta di microorganismi cresciuti sul substrato cartaceo, il quale potrebbe essere stato eventualmente contaminato, sia durante la fabbricazione della carta stessa, sia durante il suo utilizzo. Tale teoria del *foxing* biotico venne proposta e formulata da Sée nel 1917, poi confermata nel 1935 sulla base delle prime immagini ottenute al microscopio elettronico (SEM) che mostravano la presenza di ife fungine all'interno delle fibre cellulosiche di carte da stampa antiche [7] e, più recentemente, è stata supportata dal ritrovamento di ceppi microfungini in corrispondenza dei *fox spots* [4-8]. A decine sono i generi di Funghi che sono stati identificati i cui principali sono considerati abituali biodeteriogeni della carta, principalmente appartenenti al genere *Alternaria*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Penicillium* [9]. Tutte queste specie sono accomunate da caratteristiche di osmofilia, osmotolleranza e xerofilia, oltre a capacità di adattarsi a diverse condizioni termogrometriche e degradare substrati cellulosici di diversa composizione [10]. Meno frequente, invece, risulta la presenza di colonie batteriche in coesistenza con quelle fungine [11].

Le indagini per lo studio delle modalità d'attecchimento delle specie microbiche vengono svolte principalmente su supporti naturalmente invecchiati, in cui sono presenti zone degradate o di diverso colore [6]. Quindi la presenza contemporanea di interferenti di varia natura, uniti a fattori ambientali quali inquinamento atmosferico

e del substrato, composti volatili a basso peso molecolare presenti nei locali di archiviazione dei beni cartacei ed altri, aumentano l'eterogeneità del substrato, complicando ulteriormente questo genere di studi, rendendo di conseguenza ancor più difficile l'identificazione delle specie responsabili del *foxing*. La contaminazione, d'altronde, può avvenire in qualsiasi momento della fabbricazione e/o dell'utilizzo della carta (produzione, stampa, usura, conservazione, ecc.), e studi svolti in merito permettono di riconoscere in quale momento l'infezione sia potuta avvenire [9]. Malgrado il cospicuo numero di studi sulla questione, non è ancora noto il meccanismo di attacco da parte dei Funghi e la conseguente formazione di macchie di *foxing* [12].

Florian nel 1996 [13], espone un'ipotesi innovativa, secondo la quale la formazione dei *fox spots* da microorganismi preveda due *step* distinti, differenziati in base alle fasi di vita del fungo. Con la prima fase, in seguito alla diffusione del micelio, si osservano la presenza di macchie aventi il medesimo colore del tallo fungino, ovvero delle spore (quindi una colorazione che varia a seconda della specie microbiologica), mentre, se si osserva il supporto cartaceo ove non infettato, non si registra alcun tipo di alterazione cromatica. La seconda fase segue un periodo di invecchiamento della carta con la formazione dei *fox spots* veri e propri. La struttura del fungo cambia e parimenti la produzione di nuovi metaboliti, come enzimi, amminoacidi, pigmenti, proteine, ecc. Sono proprio i nuovi metaboliti a causare la comparsa dei tipici aloni giallognoli e bruno-rossastri tipici del *foxing*.



Le reazioni scatenanti i *fox spots*, previste dalla stessa Florian [13], riguardano l'auto-ossidazione dei lipidi costituenti il fungo, i quali formerebbero radicali liberi e perossidi che alterano in primo luogo le proteine della struttura fungina stessa, queste ultime, che sono in grado di macchiare la carta, sarebbero quindi la causa principale della formazione del *foxing*.

Secondo quest'ipotesi sarebbero due gli aspetti dello scolorimento della carta: un color rosso ruggine dato dalla frazione solubile in ambiente basico della struttura fungina e di altre secrezioni extracellulari, ed una pigmentazione viola-bruna data dallo sbiadimento delle pareti cellulari delle fibre della carta, visibile soltanto quando viene rimosso il materiale solubile in alcali.

Tuttavia la presenza di macchie di *foxing* non è sempre correlabile all'azione preventiva di un microorganismo: è possibile che a distanza di tempo questo non solo non sia più vitale, ma che addirittura non ve ne sia più traccia. Oppure, ancora, che la presenza del microfungo ci sia, ma dovuto ad un attecchimento successivo alla formazione del *foxing*, da qui le questioni legate alle "preferenze nutritive" dell'organismo (ovvero se il fungo preferisca degradare la cellulosa oppure "cibarsi" di quella già affetta da degrado). Questi sono sommariamente i motivi per cui l'analisi relativa ai fenomeni di *foxing* su carta possa essere fuorviante, e non permetta di identificare con sicurezza l'attacco fungino passato o in corso.

La teoria del **foxing abiotico**, invece presuppone un'alterazione della carta dovuta ad interazioni di tipo chimico-fisico che dipendono dalla presenza di metalli di transizione, quali ferro e rame. Questi metalli possono essere presenti sia come impurità nella carta stessa, che nell'aerosol atmosferico, che contiene fino al 15% di composti inorganici [14], e possono dar luogo a reazioni di ossidazione favorite da alcuni composti presenti nella carta [4], o che catalizzano le reazioni di ossidazione che coinvolgono l'ossigeno atmosferico [5]. Nello specifico, l'alterazione cromatica indotta per via chimica sarebbe legata alla presenza di cationi metallici che agiscono da catalizzatori per l'ossidazione radicalica della cellulosa. Analisi SEM, SEM-EDS e XRF hanno evidenziato nei *fox spots* la presenza di ferro, rame, stagno, leghe rame-zinco, rame-mercurio e ottone; che catalizzano l'ossidazione radicalica della cellulosa, nonché l'ossidazione dei metalli stessi. La velocità di reazione aumenta in ambienti maggiormente umidi. Le impurità metalliche, specialmente di ferro o rame, oltre che dal particolato atmosferico e dagli inchiostri provengono con molta probabilità dall'acqua e dalla strumentazione utilizzate per fabbricare la carta [15].

Bisogna inoltre ricordare che la polpa di legno contiene piccole quantità di ferro, sostanza naturalmente presente all'interno degli alberi. È quindi più frequente riscontrare il fenomeno del *foxing* nella carta realizzata dopo la metà del XVIII secolo, periodo che coincide col passaggio dalla carta fabbricata a mano da fibre di stracci di cotone, ricca in cellulosa, a quella prodotta industrialmente. La carta di nuova produzione si dimostra più deteriorabile perché dalla macinazione meccanica si

ottengono fibre di cellulosa molto più corte rispetto alla tradizionale macerazione in cenere o calce degli stracci. Inoltre, con il nuovo processo produttivo la velocità di fabbricazione aumenta enormemente e gli stracci, che fino ad allora erano stati la principale materia prima da cui ricavare il materiale, non sono più sufficienti per soddisfare le necessità di mercato. I “cenci” vengono via via sostituiti dalla polpa di legno, materiale meno pregiato, più povero di cellulosa e ricco di lignina, che si ricava dal legno scortecciato attraverso la sfibratura e macerazione in calce, soda e potassa. L’uso di queste sostanze, insieme al cloro usato come sbiancante e all’allume usato nelle collature, tende ad aumentare l’acidità della carta portando ad una progressiva depolimerizzazione della cellulosa [8]. L’abbassamento del pH, di fatto la principale causa di degrado di materiali cartacei, si collega anche al fenomeno del *foxing*. Un ambiente acido favorisce, infatti, l’ossidazione dei metalli. Queste macchie di “ruggine” hanno normalmente un centro più scuro ben distinto che va a sbiadire verso l’esterno, per migrazione della frazione solubile dei prodotti di degrado. Analisi condotte su *fox spots* reali o indotti artificialmente hanno evidenziato come il fenomeno sia sempre accompagnato da un’ossidazione molto spinta della catena di cellulosa, caratterizzata da un elevato contenuto di gruppi carbonilici [16].

Numerosi studi [2-7, 9] hanno riscontrato la presenza nei *fox spots* di una concentrazione di ioni di ferro molto maggiore rispetto alle aree non pigmentate circostanti, in particolare con quantità di ferro che risultano spesso maggiori al centro della macchia. Principalmente gli *spots* sono formati da Fe(III). In molti casi a macchie più scure corrispondono maggiori quantità di ferro [15].

Il ferro non dà vita a fenomeni corrosivi sotto livelli di umidità relativa pari al 70%, ma in presenza di alcuni anioni, come ad esempio ioni cloruro, la quantità di umidità necessaria all'innescarsi del processo diminuisce considerevolmente. C'è quindi la possibilità che metalli pesanti presenti nella carta possano venir attivati, per esempio, con un lavaggio della carta con acqua acida che non venga seguito da de-acidificazione [12].

Altre analisi su campioni di *foxing* causato dalla presenza di ferro hanno evidenziato delle interessanti relazioni tra il contenuto in calcio delle macchie, quello in ferro e la valenza dello ione ferro: il contenuto in calcio nei *fox spots* è, infatti, nettamente inferiore a quello della carta indenne, fatto che indica che sussiste la possibilità di migrazione degli ioni calcio dovuta ad uno spiazzamento e/o sostituzione chimica da parte di quelli di ferro, con formazione di legami stabili ferro-cellulosa [10].

Le macchie contenenti rame, molto più rare rispetto a quelle contenenti il ferro, hanno aspetto uniformemente bruno, di diametro fino a 5 mm, con segni neri di forma dendritica o con prodotti di corrosione di colore verde. Si tratta però di un metallo più

aggressivo del ferro stesso, poiché ha un effetto catalitico maggiore, quindi la potenziale degradazione della carta avviene in tempi più brevi.

Su questo tipo di *foxing* è stata spesso osservata la presenza di cloro. È stato ipotizzato che gli ioni cloruro, già presenti nel substrato o residui di lavaggio, accelerino la corrosione di inclusi di rame e di leghe che contengono questo metallo. In presenza di acido solfidrico, contenuto come impurità nell'allume [11], si assiste alla formazione di solfuro di rame, di colore nero [4]. Le macchie sono il risultato di una combinazione tra solfuro di rame e cellulosa degradata cataliticamente dal rame stesso (marrone) [9].

In entrambi i casi, alcune variabili termodinamiche e/o ambientali quali la temperatura, l'umidità relativa (RH), la quantità di nutrienti presenti (*foxing* biotico), il pH della carta e la presenza o meno di sorgenti luminose, possono influire significativamente sull'insorgere ed il propagarsi dei fenomeni di *foxing* [17]. Negli ultimi anni, comunque, si sta sempre più rafforzando, un'ipotesi che riunirebbe le teorie abiotica e biotica, mettendo in relazione i metalli di transizione presenti come impurità nella carta con l'avvenuto attecchimento da parte di Funghi. La visione più accreditata prevede che gli acidi organici prodotti dai Funghi reagiscano con i sali di ferro formando sali organici ferrosi, i quali col tempo si ossidano e decompongono, producendo ossidi e idrossidi di ferro, macchiando la carta [18].

## 1.1 Sistemi per la rimozione del *foxing*

Vista la varietà e la complessità del problema, non esiste una metodologia univoca atta ad eliminare le macchie di *foxing*, ma nel corso degli anni si sono accumulate diverse strategie d'azione, così che, oggi, l'operatore è in grado di scegliere, tra un ampio spettro di metodologie, il trattamento più consono e idoneo all'opera da conservare e/o restaurare.

Tra i metodi di più semplice applicazione si annovera la **rimozione meccanica**, in cui le particelle metalliche possono essere asportate meccanicamente con l'ausilio di un microscopio. Questa operazione deve essere seguita da un trattamento chimico che elimini eventuali particelle residue. Il **lavaggio con acqua**, altro semplice processo applicabile in caso di trattamento del *foxing*, è in grado di solubilizzare parzialmente i cationi metallici, ridurre la quantità di Funghi presenti sul supporto, i loro metaboliti e altre impurità della carta. Questo trattamento, tuttavia, si dimostra troppo blando nella maggior parte dei casi. Una variante di quest'ultima procedura si può riscontrare nel cosiddetto **lavaggio alcalino**, nel quale l'azione di Funghi e ioni metallici catalizzata da un pH acido può essere notevolmente ridotta con lavaggi che neutralizzano l'acidità del supporto cartaceo. Spesso la de-acidificazione porta anche ad un'attenuazione del colore del *foxing* e, in alcuni casi, alla sua scomparsa.

Osservando l'azione positiva esercitata da calcio e magnesio è possibile utilizzare carbonato o bicarbonato di calcio o magnesio per rallentare l'azione ossidativa degli

ioni metallici e fornire una **riserva di alcalinità** al supporto cartaceo. Altre sostanze utilizzate a tale scopo sono l'idrossido di calcio o magnesio. È consigliabile non utilizzare soluzioni molto concentrate per non arrecare danno al materiale cartaceo. In molti casi si utilizza un lavaggio alcalino come pretrattamento per la successiva applicazione di sostanze sbiancanti.

**I chelanti** come l'EDTA possono invece essere sfruttati per le loro proprietà di complessare ioni metallici, rendendoli facilmente asportabili dal supporto con un semplice lavaggio. Per rendere più efficace l'azione dei chelanti questi vengono spesso associati a sostanze riducenti che convertono gli ioni insolubili di  $Fe^{3+}$  nei più solubili ioni  $Fe^{2+}$ . Questa tecnica ad ogni modo, non sembra portare a risultati molti soddisfacenti a causa della scarsa solubilità degli ossidi e idrossidi di ferro.

Un altro metodo per la rimozione dei *fox spots* è quello di eliminare i microorganismi infestanti tramite **trattamenti con fungicidi**, i quali spesso però si sono dimostrati spesso troppo aggressivi per il supporto cartaceo.

Negli ultimi anni è stata anche sviluppata una nuova metodologia per l'eliminazione delle colonie fungine tramite **laser ultravioletto**, dimostratasi un ottimo strumento per la rimozione dei miceli fungini. Tuttavia le macchie, a causa del loro colore bruno rossastro, richiedono frequenze piuttosto basse; da qui la necessità di utilizzare intensità del fascio laser tali da poter causare effetti collaterali come l'ingiallimento della carta, dovuto a processi ossidativi. Una possibile soluzione è costituita dall'applicazione di fasci laser nello spettro UV, ad una lunghezza d'onda di 157 nm.

L'utilizzo dell'ultravioletto (tipico metodo di sterilizzazione fisica) ha mostrato una radicale distruzione di spore e miceli, accompagnata dal grande vantaggio di un'azione molto precisa e controllabile.

Sfruttando sempre la luce UV possiamo quindi citare l'*Aqueous light Bleaching*, tecnica che consiste nell'irraggiamento del materiale cartaceo con luce artificiale, preferibilmente luce ultravioletta, mentre questo si trova immerso in un bagno d'acqua distillata. Questa procedura ha il vantaggio di ottenere il colore naturale della carta senza sbiancamenti eccessivi e senza introdurre nelle fibre sostanze chimiche potenzialmente dannose. Lo sbiancamento con luce comporta l'ossidazione delle sostanze cromofore presenti sulla carta (creazione di perossidi e radicali ad opera delle radiazioni) rendendo le sostanze prive di pigmentazione. Nuovi metodi vedono impiegati bagni con soluzioni molto diluite di sostanze alcaline come l'idrossido di calcio.

Una metodologia tra le più diffuse e utilizzate, ma totalmente differente da quelle illustrate in precedenza è certamente quella dei **trattamenti sbiancanti**. Trattamenti in cui le sostanze sbiancanti convertono i doppi legami coniugati carbonio-carbonio in legami singoli privi di colorazione, ma non rimuovono le impurità metalliche. Il problema che si presenta nell'uso di formulazioni sbiancanti è dovuto alle ripercussioni sull'integrità della carta. Bisogna quindi fare attenzione ad applicare sostanze sbiancanti lì dove la cellulosa è più degradata. Gli agenti sbiancanti più in uso sono: l'**acqua ossigenata** ( $H_2O_2$ ) che rompe i legami  $C=C$  legando un atomo di



idrogeno ed un gruppo ossidrilico al carbonio. Viene consigliata una soluzione tamponata al 3% applicata a stoppino. Bisogna, infatti, evitare il contatto dell'acqua ossigenata con gli inchiostri che potrebbero anch'essi venire sbiancati. Il **sodio boroidruro** ( $\text{NaBH}_4$ ) in soluzione circa al 0.5%. La sostanza funge da riducente rompendo i doppi legami e attaccando al carbonio degli atomi di idrogeno. Il trattamento con boroidruro di sodio si dimostra doppiamente utile: il deposito sulla carta di un piccolo residuo alcalino, in forma di borace risulta benefico per la successiva conservazione, grazie all'innalzamento indotto nel pH acido della carta dalla componente alcalina residua.

L'**ipoclorito di sodio** ( $\text{NaClO}$ ) usato in soluzione circa 0.1% risulta essere un procedimento estremamente efficace, presentando un unico difetto: dopo il trattamento si rende necessaria una successiva asportazione dell'agente chimico, con un'operazione di lavaggio che può rivelarsi problematica nei casi in cui il supporto sia estremamente degradato, in presenza di inchiostri o pigmenti solubili in acqua. Poiché generalmente tale metodologia prevede l'immersione del manufatto, ne consegue che l'ipoclorito di sodio agisce indistintamente con tutta la superficie con la quale viene a contatto. Il meccanismo d'azione è di tipo ossidativo, in cui specie reattive (quali ad esempio  $\text{ClO}^-$ ) [19] possono interagire con la componente biologica o inorganica del *foxing*. Quindi una metodologia da usare con estrema cautela in casi nei quali si è in presenza di carte molto ingiallite [19], e quindi molto ossidate, perché si potrebbe andare incontro al rischio di indebolire ulteriormente il supporto cartaceo

in esame. Inoltre, non è un metodo che si presta ad essere applicato a beni librari, ma solo a fogli singoli, come ad esempio: stampe, banconote, ecc.

Come si può facilmente intuire, ogni metodologia ha i suoi pro e i suoi contro. Con questo studio si è voluto esplorare la possibilità di migliorare la metodologia che prevede l'utilizzo dell'ipoclorito di sodio tramite tecniche elettrochimiche quali la *scanning electrochemical microscopy (SECM)* e le *Microcapillary techniques*. Queste tecniche elettrochimiche permettono di agire su superfici micrometriche, portando così ad agire non più sulla totalità del manufatto, ma solo localmente a dove siano presenti i *fox spots*, in modo da agire solo dove la carta sia degradata e in misura sufficiente da combatterli ed evitare effetti collaterali indesiderati.

## 1.2 Scopo

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di valutare il possibile sviluppo di metodologie innovative di intervento per la rimozione di *foxing* su supporti cartacei. La maggior parte delle metodologie attualmente utilizzate per la rimozione di tale forma di degrado, infatti, si riferiscono a procedure empiriche e basate sull'esperienza del singolo restauratore e, nonostante l'innovazione tecnologia dell'ultimo secolo, non vi è stato un altrettanto efficace trasferimento di conoscenze nell'ambito della conservazione ed il restauro in questo campo. L'idea essenziale di questo progetto di studio è quindi quella di implementare i trattamenti tradizionali sfruttando metodi di intervento basati su tecniche di tipo elettrochimico.

In particolare verranno considerate e valutate tre diverse strategie di intervento, con particolare riferimento alla microscopia elettrochimica a scansione (SECM) e a tecniche di microscopia capillare. Tali strategie di intervento saranno inizialmente valutate su campioni di carta da lettere ed applicate eventualmente su delle banconote per testare l'efficacia del metodo su dei campioni reali di carta invecchiata naturalmente.

Questo lavoro si prefigge di proporre e valutare tre strategie diverse di intervento, sottolineandone i vantaggi e gli svantaggi, gettando le basi per il possibile sviluppo di future metodologie nel settore del restauro di beni di natura cartacea.

## 2. Principi ed Aspetti Teorici

---

### 2.1 Tecniche Elettrochimiche

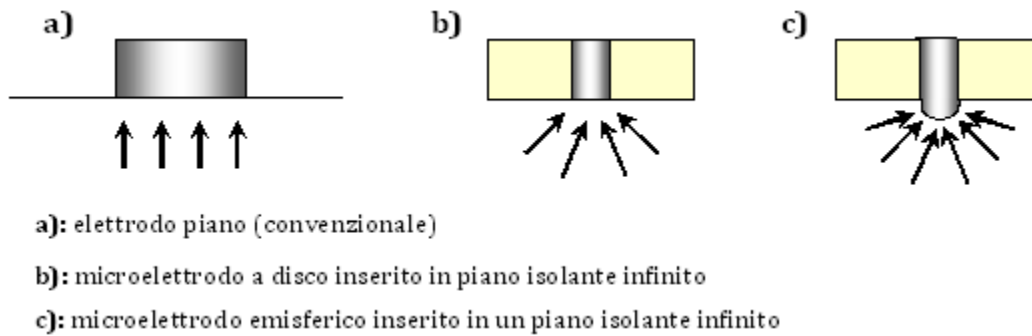
Per comprendere meglio gli argomenti trattati in questa tesi, è opportuno descrivere brevemente alcuni aspetti teorici che riguardano sia i modelli di trasporto di massa alla base dei processi elettrochimici [20, 21], sia la natura e i tipi di responsi risultanti dall'impiego di alcune particolari tecniche elettroanalitiche associate ad elettrodi lavoranti di dimensione micrometriche [21, 22, 23].

#### 2.1.1 Diffusione

Le condizioni sperimentali che consentono di realizzare un trasporto di massa diffusivo di una specie elettroattiva, prevedono l'uso di elettrodi stazionari, in soluzione ferma e contenente una quantità relativamente elevata di elettrolita di supporto [24].

In condizioni di trasporto di massa governato dalla sola diffusione, i profili di concentrazione (e quindi di corrente) in funzione del tempo, dipendono dalla geometria elettrodica [25].

In Figura 2.1 sono riportate le linee di flusso associate ad alcune delle geometrie elettrodiche più frequentemente utilizzate.



*Figura 2.1 Geometrie elettrodiche*

Come è noto, per gli elettrodi di dimensioni convenzionali [22] si assume valida la condizione di diffusione planare semi-infinita, che si riferisce al modello di un elettrodo piano di dimensioni infinite, dove vengono trascurati i cosiddetti "effetti di bordo".

In questo caso, il flusso dipende solo dalla direzione perpendicolare alla superficie elettrodica (vedi Figura 2.1a). Al diminuire delle dimensioni dell'elettrodo, gli effetti di bordo non possono più essere trascurati (vedi Figura 2.1b e Figura 2.1c) e le equazioni che descrivono il flusso diventano più complesse e polidimensionali [20-25].

## 2.1.2 Diffusione ad un microelettrodo a disco

L'espressione rigorosa del profilo di concentrazione in funzione del tempo per un microelettrodo a disco (Figura 2.1b) e ottenuta dalla risoluzione della legge di Fick in coordinate cilindriche [20-26]:

$$\frac{\partial C_{ox}}{\partial t} = D_{ox} \left[ \frac{\partial^2 C_{ox}}{\partial r^2} + \frac{1}{a} \frac{\partial C_{ox}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{ox}}{\partial z^2} \right] \quad (2.1)$$

dove,  $a$  è la direzione radiale dal centro del disco, mentre  $z$  è la direzione presa perpendicolarmente alla superficie elettrodica (vedi Figura 2.2).

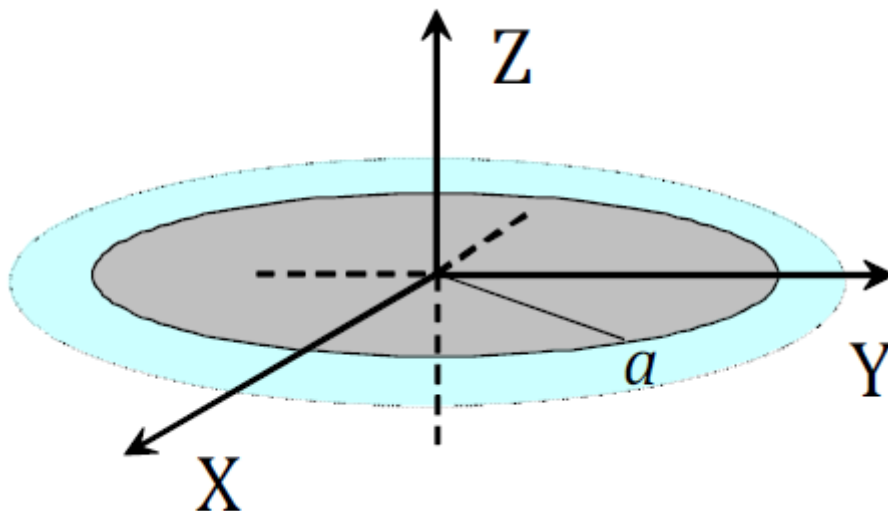


Figura 2. 2 Il disco rappresenta la superficie elettroattiva con il sistema di riferimento adottato.

dalla risoluzione dell'equazione differenziale (2.1) per un microelettrodo a disco è possibile ottenere l'equazione (2.2), in cui la corrente di stato stazionario registrata al microelettrodo è funzione del raggio elettrodico e della concentrazione e coefficiente di diffusione della specie redox considerata.

$$i_{L\infty} = 4nFD_{ox}C_{ox}^b a \quad (2.2)$$

Da questo breve trattamento teorico, si evidenzia che elettrodi di dimensioni comprese tra 10nm e 50 $\mu$ m, consentono di raggiungere condizioni di stato stazionario in tempi brevi. Gli elettrodi con queste caratteristiche sono definiti secondo la IUPAC microelettrodi [23,28,29].

### 2.1.3 Metodi Voltammetrici

In campo elettroanalitico, le tecniche maggiormente impiegate sono quelle che comportano la variazione del potenziale in funzione del tempo e sono dette tecniche voltammetriche. Tra queste, la più utilizzata è la voltammetria ciclica (CV) [20].

I responsi che si ottengono con questa tecnica sono diagrammi in cui la corrente è registrata in funzione del potenziale applicato ad un elettrodo lavorante.

Per i microelettrodi il profilo corrente-potenziale risulta come quello mostrato in Figura 2.3 consente di ottenere informazioni sulla reversibilità dei processi elettrochimici che avvengono alla superficie del microelettrodo durante la scansione anodica e catodica del potenziale.

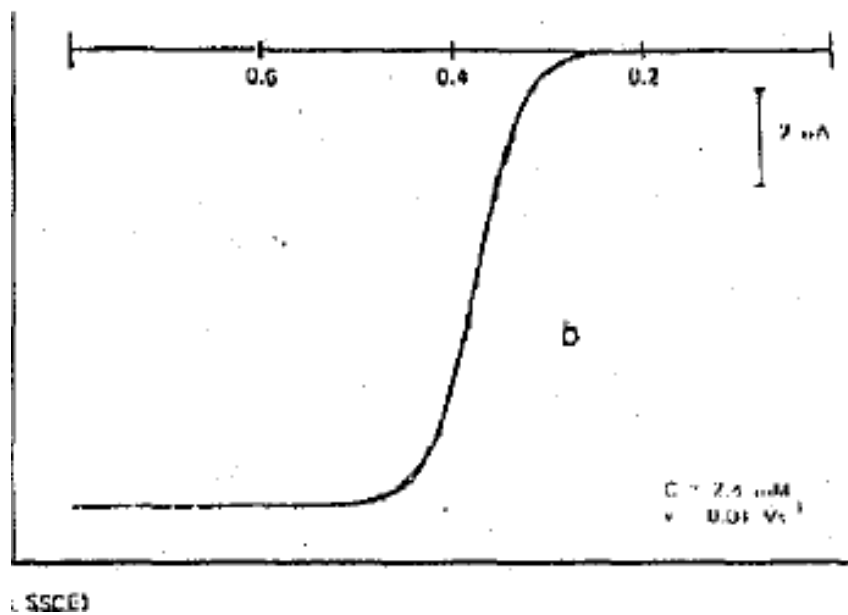


Figura 2.3 Voltammogrammi ciclici relativi all'ossidazione del ferrocene in soluzione 0.6 MTEAP/acetonitrile, registrati su microelettrodo a disco d'oro ( $r=5\mu\text{m}$ ) velocità di scansione=0.01 V/s.



## 2.1.4 Elettrolisi di massa

Quando si sviluppa una corrente in una cella elettrochimica, il potenziale misurato fra i due elettrodi non è più semplicemente la differenza tra i due potenziali elettrodi come calcolati dall'equazione di Nernst [30,31]:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]^n}{[Ox]^m} \quad (2.3)$$

Dove  $E$  esprime il potenziale di riduzione,  $E^0$  è il potenziale standard di riduzione della specie,  $R$  è la costante universale dei gas,  $T$  la temperatura assoluta,  $[Red]^n$  è l'attività della specie ridotta elevata per il suo coefficiente stechiometrico, e  $[Ox]^m$  è l'attività della specie ossidata elevata per il suo coefficiente stechiometrico.

In tale situazione, devono essere considerati due fenomeni aggiuntivi, la caduta ohmica  $IR$  e la polarizzazione. A causa della presenza di questi fenomeni, per far funzionare una cella elettrolitica c'è bisogno di potenziali maggiori di quello termodinamico [31]. In una cella galvanica, la caduta  $IR$  e la polarizzazione determinano lo sviluppo di potenziali minori di quelli previsti.

Le celle elettrochimiche, come i conduttori metallici, oppongono resistenza al flusso di cariche [30]. La legge di Ohm descrive l'effetto di questa resistenza sull'intensità di corrente nella cella [30-32]. Il prodotto tra la resistenza  $R$  di una cella, espressa in ohm ( $\Omega$ ), e l'intensità di corrente  $I$ , in ampere (A), è chiamato potenziale ohmico o caduta ohmica  $IR$  della cella. Per produrre una corrente di  $I$  ampere in questa cella,

dobiamo applicare un potenziale che è  $IR$  volt più negativo del potenziale termodinamico di cella [32], cioè:

$$E_{applicato} = E_{cella} - IR \quad (2.4)$$

Di solito si cerca di minimizzare la caduta ohmica  $IR$  nella cella avendo una resistenza di cella molto piccola (elevata forza ionica) o usando una cella a tre elettrodi, nella quale la corrente fluisce tra l'elettrodo di lavoro e un contro elettrodo [31, 32]. Con questa disposizione, tra l'elettrodo lavorante e l'elettrodo di riferimento passa soltanto una piccolissima corrente, che minimizza la caduta ohmica  $IR$  [30-32].

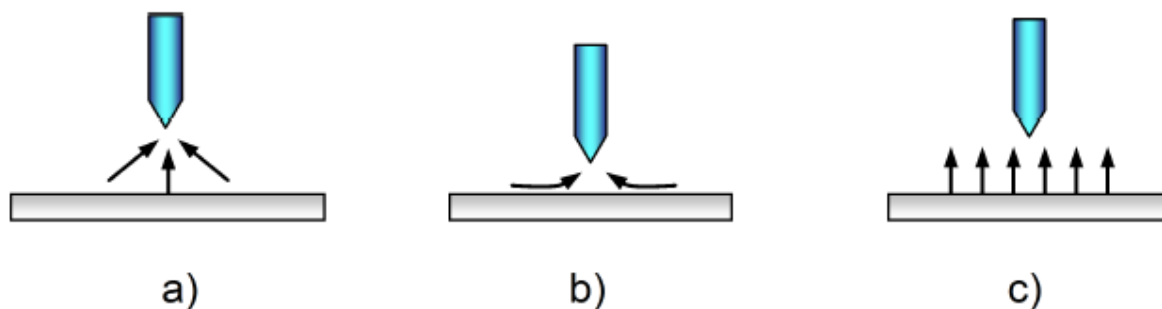
Con il termine polarizzazione vi si riferisce allo scostamento del potenziale dell'elettrodo dal valore previsto dall'equazione di Nernst dovuto al passaggio di corrente [33]. La polarizzazione richiede l'applicazione di un potenziale maggiore, o sovratensione, del valore teorico per dare una corrente pari al valore atteso [31, 33]. La polarizzazione è un fenomeno elettrodoico che può influenzare uno o entrambi gli elettrodi di una cella [33].

Una tipologia di polarizzazione d'interesse in questo studio è la polarizzazione cinetica. Dove il valore della corrente è limitato dalla velocità di una o entrambe le reazioni elettrodoiche, cioè, la velocità di trasferimento degli elettroni tra reagenti e gli elettrodi [30]. Per controbilanciare la polarizzazione cinetica, è richiesto una sovratensione, che serve a superare la barriera energetica di attivazione della semi-reazione [31, 33]. La polarizzazione cinetica è più pronunciata nei processi elettrodoici che portano alla formazione di prodotti gassosi a causa delle basse cinetiche dei

processi di sviluppo dei gas [33]. Gli effetti cinetici di solito diminuiscono all'aumentare della temperatura e al diminuire della densità di corrente. L'intensità degli effetti della sovratensione non può essere valutata dalla teoria attuale e può solo essere stimata da informazioni empiriche di letteratura [31]. Esattamente come per la caduta ohmica  $IR$ , gli effetti della sovratensione richiedono l'applicazione di potenziali maggiori di quelli calcolati per far fluire nella cella elettrolitica la corrente necessaria affinché possano aver luogo le reazioni redox desiderate [33].

## 2.1.5 Microscopia elettrochimica a scansione (SECM)

La microscopia elettrochimica a scansione, o brevemente *SECM*, è una tecnica che consente di svolgere indagini di tipo chimico e chimico-fisico su superfici di varia natura, e all'interfase di sistemi solido/liquido, liquido/liquido e liquido/gas. Questa tecnica si basa sul movimento controllato di un microelettrodo voltammetrico posto in prossimità della superficie oggetto di studio, come mostrato in Figura 2.4 a [34]. Il segnale misurato corrisponde alla corrente faradica associata all'ossidazione/riduzione di un mediatore redox, ossia di una specie elettroattiva presente in soluzione che può interagire con la superficie del campione in vari modi [35]. L'aspetto fondamentale della *SECM* è che il segnale di corrente viene perturbato in modalità riproducibile sulla base della distanza tra la superficie campione e il microelettrodo. Tale perturbazione è in relazione al fatto che la superficie del campione può costituire sia un impedimento al trasporto di materia verso l'elettrodo (Figura 2.4 b), sia una fonte locale di specie elettroattiva (Figura 2.4 c) [21].



*Figura 2. 4 Effetto dell'avvicinamento del microelettrodo alla superficie sulla diffusione della specie elettroattiva*

Un tipico strumento SECM è mostrato in Figura 2.5, ed è costituito da un microelettrodo, da un elettrodo di riferimento, ed eventualmente un contro elettrodo (non sempre necessario), oltre che da un potenziostato (o un bipotenziostato) che permette il controllo del potenziale applicato all'elettrodo lavorante o al substrato in esame, se esso è conduttore. [24, 35] Gli elettrodi sono immersi nella soluzione contenuta in una cella elettrochimica in cui viene posto il campione studiato. Normalmente, il potenziostato è interfacciato ad un computer per l'acquisizione dei segnali di corrente e di potenziale e li elabora per una rappresentazione a due o tre dimensioni.

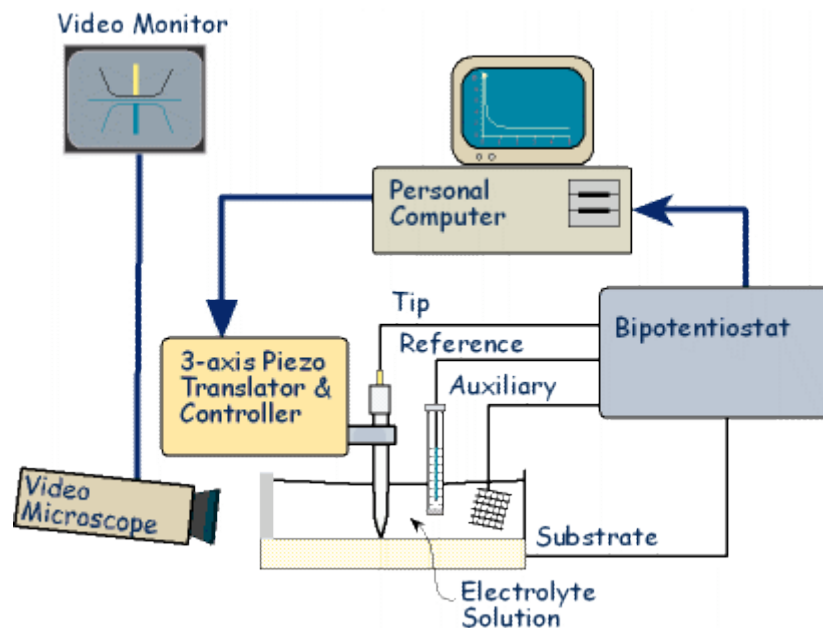


Figura 2. 5 Schema di un tipico strumento SECM

L'aspetto caratteristico di uno strumento SECM, che lo distingue dagli altri circuiti elettrochimici convenzionali, è la presenza di microposizionatori che consentono di collocare l'elettrodo sonda nello spazio con estrema precisione [34, 36].

Il microelettrodo è l'elemento più importante del microscopio elettrochimico in quanto costituisce la sonda (*probe*) di misura. Nella maggioranza delle applicazioni SECM, i microelettrodi impiegati possiedono una geometria a disco. Pertanto, molte delle considerazioni che verranno riportate in seguito si riferiscono a questa geometria elettrodica.

La risoluzione della SECM dipende, oltre che dalla dimensione stessa dell'elettrodo, dal parametro RG definito dalla seguente relazione:

$$RG = \frac{R}{a} \quad (2.5)$$

dove  $R$  è il raggio del puntale elettrodo, che è costituito sia dalla parte isolante che dalla parte attiva del disco (Figura 2.6);  $a$  è il raggio del microdisco.

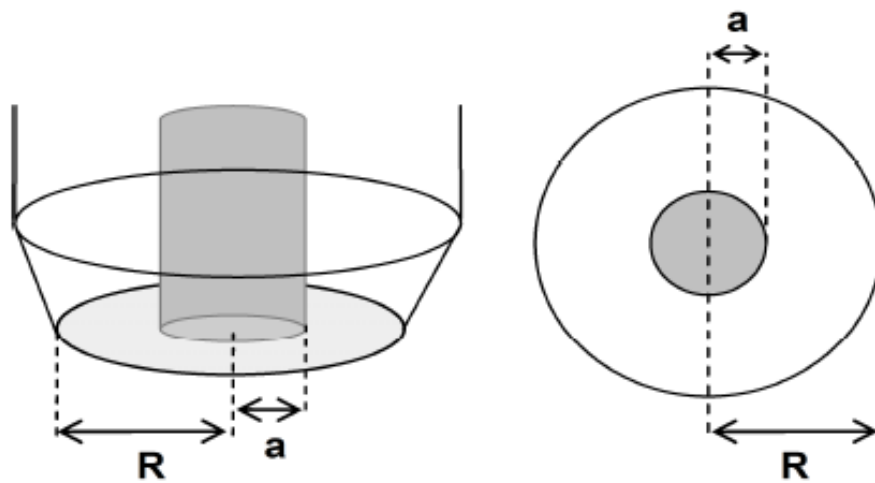


Figura 2. 6 Schema di un microelettrodo dove vengono individuati i valori di  $R$  ed  $a$  per determinare il parametro

$RG$

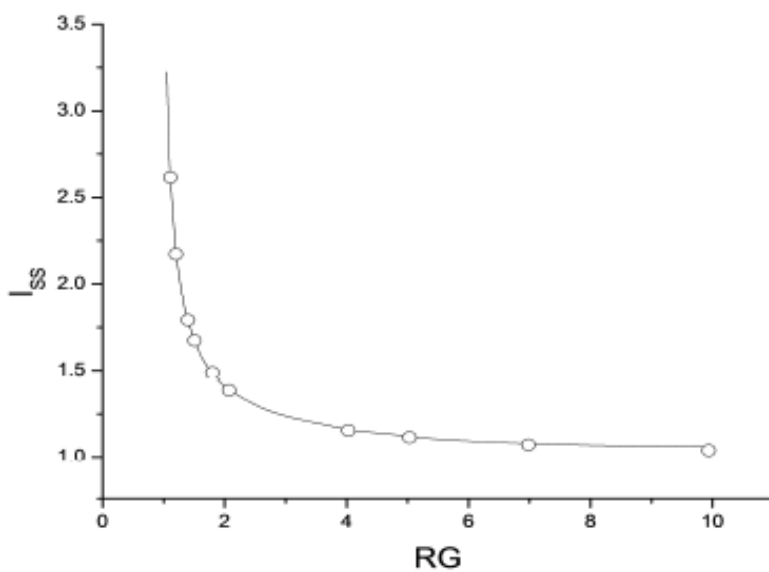


Figura 2. 7 Effetto del parametro  $RG$  sulla corrente di stato stazionario per un microelettrodo a disco. Dati simulati (o) e calcolati (34).

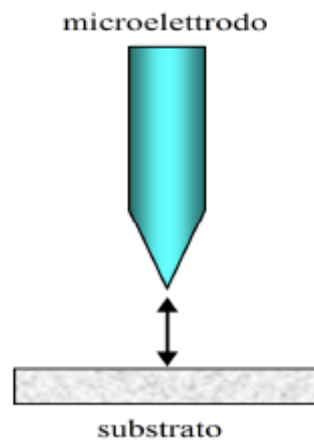
In ambito *SECM* ci sono più modalità operative classificabili sulla base del tipo di spostamento che subisce il microelettrodo nello spazio [21].

Le modalità sfruttate per questo studio sono:



## Feedback Mode

Il microelettrodo viene allontanato o avvicinato perpendicolarmente alla superficie (asse  $z$ ). In questo modo è possibile indagare le caratteristiche della superficie campione registrando quelle che comunemente vengono chiamate curve d'approccio [35].



*Figura 2. 8 Rappresentazione schematica della modalità feedback*

## Scanning Mode

Il microelettrodo, posto sull'asse  $z$  ad una opportuna distanza dalla superficie, viene traslato parallelamente ad essa lungo gli assi  $x$  e  $y$ . In questo modo è possibile diagrammare le correnti registrate in funzione delle coordinate spaziali, ottenendo un'immagine della superficie indagata sia in termini topografici che di attività chimica [24].

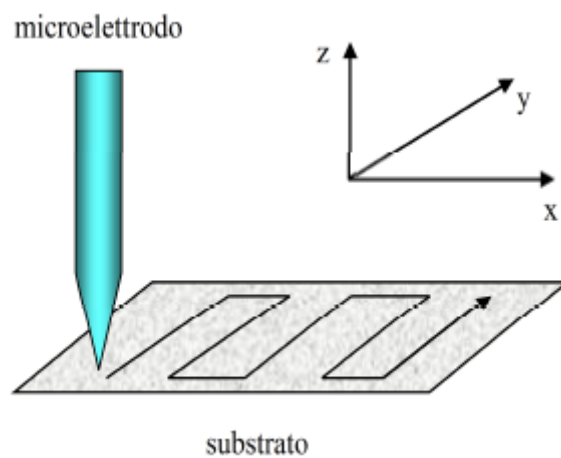


Figura 2. 9 Rappresentazione schematica della modalità scanning

## 2.1.6 Effetti di feedback

La corrente di stato stazionario ad un microelettrodo risulta affetta dalla presenza del substrato studiato quando la distanza tra microelettrodo e substrato è inferiore allo spessore dello strato di diffusione che si origina al microelettrodo. Se il microelettrodo si trova ad una distanza minore di circa dieci volte il raggio elettrodo dal substrato, si ottengono due diversi effetti a seconda della natura del substrato. Se quest'ultimo è un isolante, la corrente di stato stazionario del microelettrodo diminuisce al diminuire della distanza *tip*/substrato. Questo fenomeno, associato ad un impedimento della diffusione, viene chiamato feedback negativo (Figura 2.10) [36].

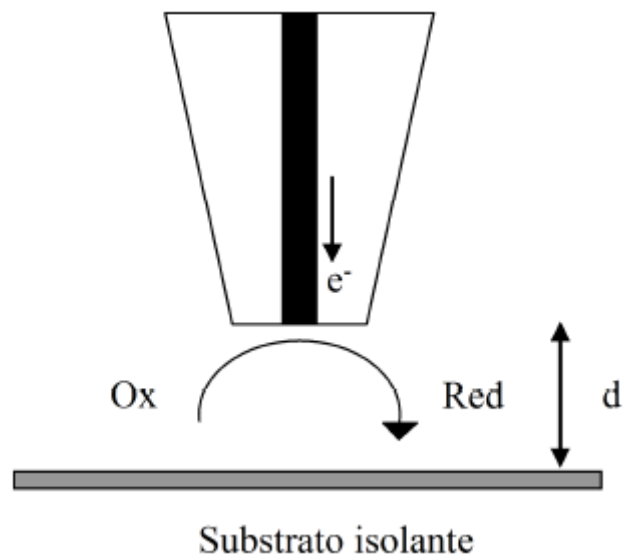


Figura 2. 10 Rappresentazione schematica del feedback negativo

Se la superficie studiata è costituita da un materiale conduttore di dimensioni relativamente più elevate del tip elettrodico, o ad essa viene applicato un potenziale tale da dar luogo a processi elettrodici con il mediatore redox, la corrente di stato stazionario crescerà al diminuire della distanza che separa il microelettrodo dal substrato a causa dell'instaurarsi di un ciclo elettrocatalitico, come mostrato in Figura 2.11. In questo caso il fenomeno è detto feedback positivo [35].

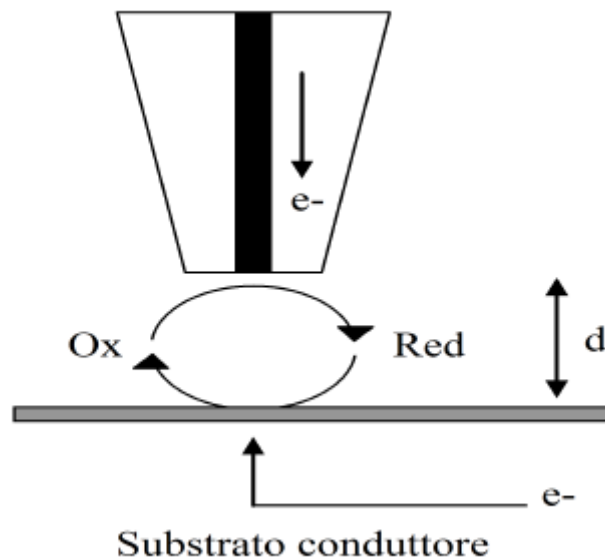


Figura 2. 11Rappresentazione schematica del feedback positivo

## Curve d'approccio

Per conoscere la posizione del microelettrodo relativamente alla superficie campione, vengono generalmente costruite delle curve corrente-distanza dette curve d'approccio. Queste si ottengono riportando i valori della corrente di stato stazionario ( $i_{SS}$  o  $i_b$ ) ottenuta per differenti posizioni assunte dal microelettrodo sull'asse perpendicolare alla superficie, in funzione della distanza stessa. Al fine di avere curve d'approccio indipendenti dal raggio elettrodo e dalla concentrazione del mediatore redox, i valori di corrente  $i_{SS}$  e distanza elettrodo-substrato  $d$ , vengono normalizzati rispettivamente per la corrente  $i_L$  registrata nel bulk della soluzione, ovvero quando il microelettrodo si trova ad una distanza sufficientemente elevata da non avvertire la presenza della superficie, e per il raggio elettrodo. In altri termini, le curve d'approccio non sono altro che dei diagrammi  $i_{SS}/i_L$ , vs  $d/a$  in cui si pone [25]:

$$L = \frac{d}{a} \quad (2.6)$$

Le curve d'approccio teoriche si possono ricavare dalle equazioni differenziali già presentate nei paragrafi precedenti per ciascuna geometria elettrodo, imponendo le opportune condizioni iniziali e al contorno che caratterizzano i fenomeni di feedback. Le soluzioni delle equazioni differenziali che descrivono il flusso per i fenomeni di feedback sono estremamente complesse e in genere non vengono risolte per via

analitica. Al momento, la descrizione quantitativa, in termini di corrente, dei due fenomeni di feedback è ottenuta mediante procedure di simulazione digitale [34-38]. Basandosi su queste procedure, sono state ricavate le equazioni analitiche approssimate (2.7) e (2.8), per un processo elettrodico, reversibile e controllato solo dalla diffusione. In condizioni di feedback negativo si ha:

$$\frac{i_m}{i_{L,\infty}} = \frac{1}{k_1 + \frac{k_2}{L} + k_3 \exp\left[\frac{k_4}{L}\right]} \quad (2.7)$$

dove  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  sono costanti che dipendono dal parametro RG come riportato in Tabella 2.1 [39]. Le curve d'approccio risultanti hanno la forma mostrata in Figura 2.15.

*Tab. 2. 1 Parametri  $k$  corrispondenti a diversi valori di RG per curve d'approccio di feedback negativo.*

<b>RG</b>	<b><math>k_1</math></b>	<b><math>k_2</math></b>	<b><math>k_3</math></b>	<b><math>k_4</math></b>
1002	0.132	3.371	0.821	-2.347
100	0.279	3.054	0.686	-2.759
50.9	0.305	2.621	0.667	-2.669
20.1	0.355	2.025	0.628	-2.556
15.2	0.373	1.851	0.613	-2.495
10.2	0.404	1.601	0.588	-2.372
8.13	0.426	1.461	0.568	-2.285
5.09	0.486	1.177	0.512	-2.078
3.04	0.604	0.861	0.395	-1.894
2.03	0.761	0.609	0.238	-2.032

---

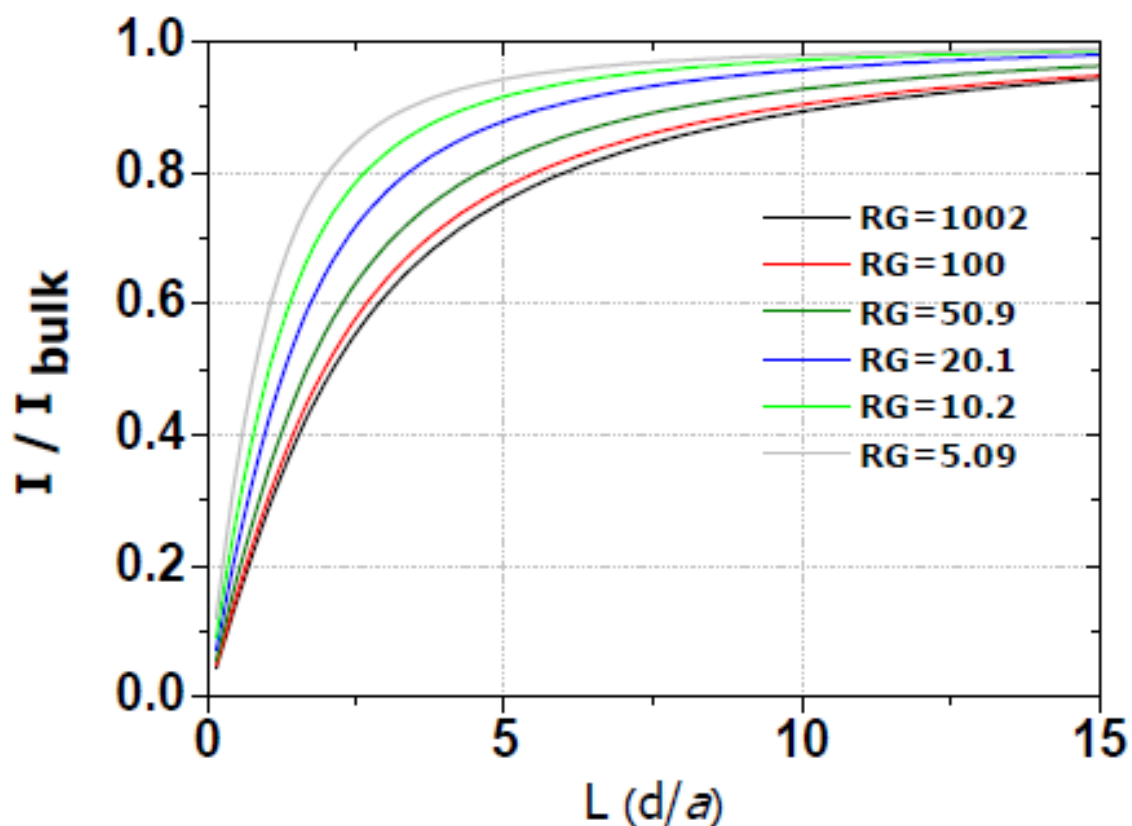


Figura 2. 12 Curve d'approccio teoriche in condizioni di feedback negativo ottenute per diversi valori del parametro

RG

Dalla Figura 2.12 si osserva che per elevate distanze elettrodo-superficie studiata (L), il parametro RG ha relativamente poca influenza; ciò è evidente dalla relativamente bassa pendenza delle curve in corrispondenza di un dato valore di L. Per valori di L piccoli, il parametro RG influisce sensibilmente sulla pendenza della curva d'approccio. In particolare, al diminuire di RG per un dato valore di L, la variazione



di corrente è più elevata e questo indica una maggiore sensibilità nella direzione  $z$  della sonda voltammetrica.

Per condizioni di feedback positivo la curva d'approccio possono essere ottenute mediante seguente relazione:

$$\frac{i_M}{i_{L,\infty}} = k_1 + \frac{k_2}{L} + k_3 \exp\left[\frac{k_4}{L}\right] \quad (2.8)$$

dove  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ , sono costanti che dipendono dal parametro RG come mostrato in Tabella 2.2 [21].

*Tab. 2. 2Parametri k corrispondenti a diversi valori di RG per curve d'approccio di feedback positivo.*

<b>RG</b>	<b><math>k_1</math></b>	<b><math>k_2</math></b>	<b><math>k_3</math></b>	<b><math>k_4</math></b>
1002	0.73141	0.77957	0.26298	-1.29071
10.2	0.72627	0.76651	0.26015	-1.41332
5.1	0.72035	0.75128	0.26651	-1.62091
1.51	0.63349	0.67476	0.36509	-1.42897

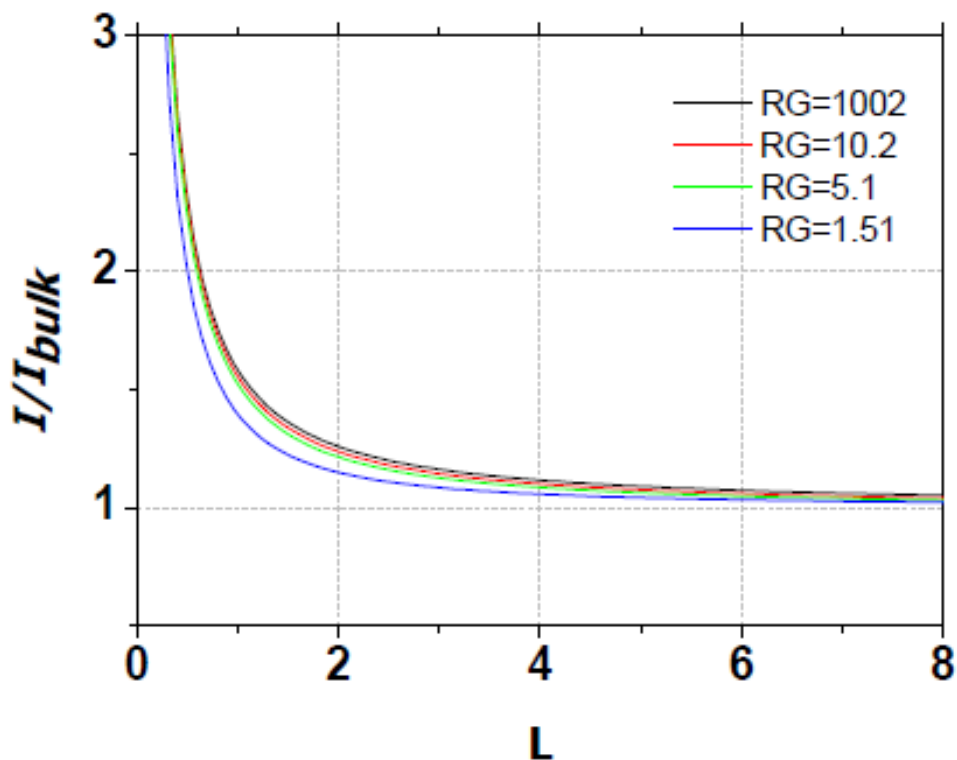


Figura 2.13 Curve d'approccio teoriche in condizioni di feedback positivo ottenute per diversi valori del parametro

*RG*

Le curve d'approccio risultanti hanno la forma mostrata in Figura 2.13 sopra riportata. Come si evidenzia, per fenomeni di feedback positivo, il parametro  $RG$  è relativamente poco importante. Infatti, sia per valori elevati di  $L$  che per valori piccoli, il responso dell'elettrodo lavorante risulta, rispettivamente, poco o molto influenzato dalla presenza del substrato, indipendentemente dal valore di  $RG$ . Le curve d'approccio, sono estremamente utili dal punto di vista pratico in quanto a ciascun valore di corrente normalizzata è associabile una distanza elettrodo-superficie [39-41].

Pertanto, conoscendo la corrente sperimentale e il raggio dell'elettrodo si può risalire alla distanza elettrodo-superficie mediante interpolazione grafica, utilizzando le relazioni (2.7) e (2.8).

La *SECM* in sintesi, unisce la risoluzione spaziale offerta dal sistema di posizionamento e la sensibilità analitica tipica dei microelettrodi [42, 43]. Grazie a queste proprietà è stata impiegata per eseguire studi in svariati settori scientifici. Solo per citare alcuni esempi, con la *SECM* è stato possibile studiare ad esempio una specie elettroattiva coinvolta in una reazione catalizzata da uno dei componenti della superficie indagata, individuando la distribuzione superficiale dei siti catalitici, seguendo le variazioni di concentrazione della specie elettroattiva in prossimità della superficie stessa [44, 45].

Interessanti applicazioni sono state anche riportate in sistemi biologici sia per individuare i meccanismi di trasporto e la permeabilità di membrane dei tessuti biologici stessi [46], sia per studiare processi redox su superfici biologiche come ad esempio: processi di fotosintesi e l'attività di enzimi immobilizzati su superfici solide [47]. La *SECM*, infine, è stata utilizzata per lo studio di un numero elevato di processi elettrodici sia omogeneo che di tipo eterogeneo all'interfase liquido-liquido e aria-liquido [45].

## 2.2 Reagenti

Tutte le soluzioni sono state preparate con acqua ultrapura Milli-Q (Millipore) utilizzando reagenti ed elettroliti di supporto di grado analitico. Cloruro di potassio, sodio solfato, cloruro di esamminorutenio (RuHex), acido cloridrico e ipoclorito di sodio. Le sostanze sopraelencate sono state fornite tutte dalla Sigma-Aldrich.

## 2.3 Materiali e Strumentazione

Capillari in borosilicato, macroelettrodo di grafite (CGE), riferimento Ag/AgCl saturato KCl, contro elettrodo spirale di Pt, caricabatterie per auto Rapid 160 della Helvi. La cella elettrochimica è stata interamente realizzata in vetro borosilicato, avente un setto poroso G2 (range dei pori da 40  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ ). Tutte le analisi di tipo elettrochimico sono state utilizzate con il potenziostato NI PXle-1078 e come stepper NI MID-7604 Entrambi della National Instruments. Le analisi microscopiche sono state effettuate con un microscopio AM411ZT Dino-Lite Premier, con ingrandimenti da 20x a 50x e si può aumentare l'ingrandimento fino a 200x per oggetti in analisi a contatto con lo strumento. Le analisi al SEM-EDS sono state eseguite con un microscopio TM3000 table top, accoppiato con SwiftED 3000 X-Ray Microanalysis System, entrambi della Hitachi.

## 2.4 Preparazione microelettrodi

Al fine di poter effettuare misure confrontabili sono stati impiegati microelettrodi a disco di platino da 12.5  $\mu\text{m}$  di raggio, preparati con una procedura già collaudata nel laboratorio dove è stata condotta la tesi [24], che di seguito è brevemente descritta.

In un capillare di vetro borosilicato lungo all'incirca 15 cm viene inserita, in maniera tale che sporga da un'estremità, una microfibra di Pt dal diametro nominale di 25  $\mu\text{m}$ .

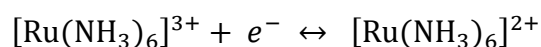
In seguito l'estremità del capillare contenente la microfibra di platino viene fusa grazie ad una spirale metallica incandescente in maniera tale da inglobare il filo e sigillare il capillare; l'inclusione del platino avviene sottovuoto, collegando una pompa rotativa da vuoto ad olio, così facendo si evita che durante l'inclusione della microfibra vengano a crearsi bolle d'aria. In seguito la microfibra di Pt viene collegata ad un filamento di rame tramite scaglie di indio metallico.

La parte attiva del microelettrodo viene quindi levigata, pulita e lucidata con carte abrasive di diversa granulometria (600, 800, 1200 e 2400), e successivamente con polveri di allumina da 1  $\mu\text{m}$  a 0.3  $\mu\text{m}$ , spesa in acqua Milli-Q su tessuto Buhler; la levigatura della superficie è necessaria per poter ottenere una superficie di vetro perfettamente piana, nella quale giace il micro disco di platino. I microelettrodi inoltre vengono di volta in volta controllati mediante uno stereomicroscopio per verificare la corretta realizzazione dell'elettrodo.

## 2.5 Caratterizzazione microelettrodi

La determinazione della superficie geometrica degli elettrodi è stata eseguita per via elettrochimica. In particolare sono state eseguite misure di voltammetria ciclica a bassa velocità di scansione e curve di approccio.

La voltammetria ciclica a bassa scansione (10 mV/s) viene usata per la verifica del corretto funzionamento dello stesso, e per stabilirne il raggio elettrodico. La determinazione del raggio elettrodico dei microelettrodi a disco di platino è stata effettuata misurando la corrente di stato stazionario, in una soluzione acquosa contenente 1 mM RuHex+ 0.1 M KCl, la quale dà luogo al seguente processo elettrodico:



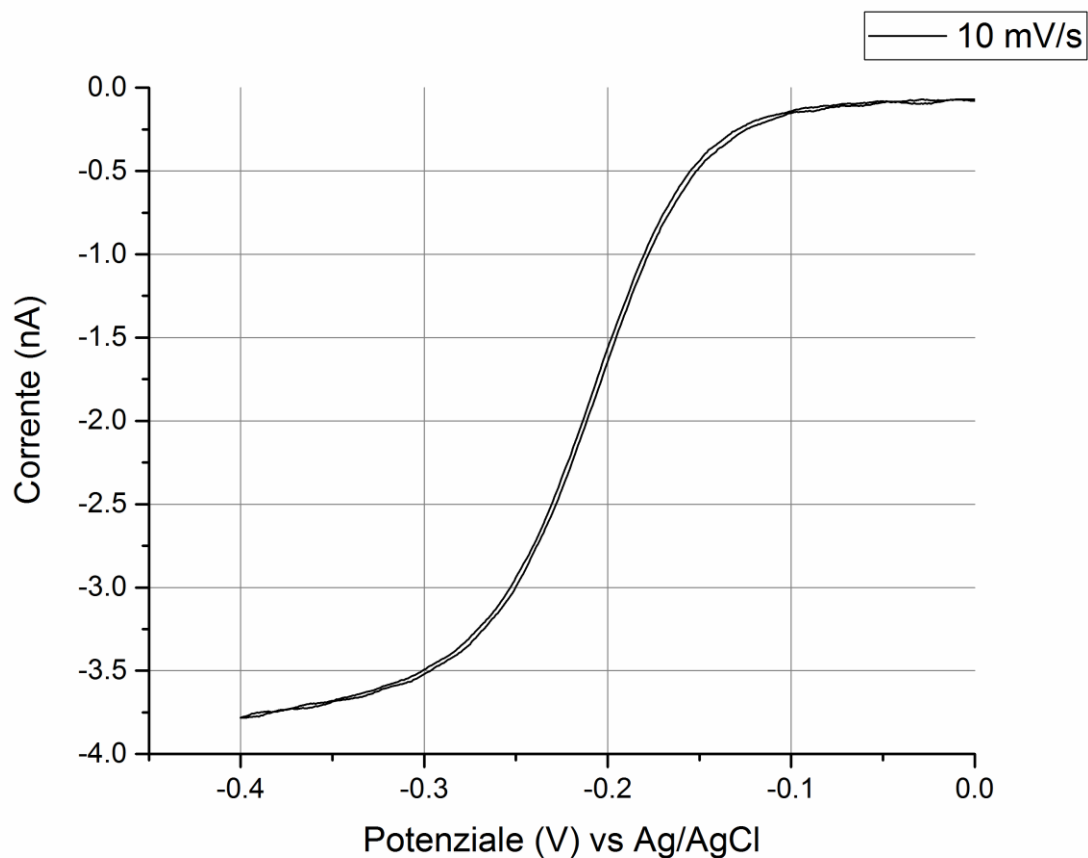


Figura 2. 14 Voltammogramma registrato in soluzione 1mM di rutenio esamminocloruro alla velocità di 10 mV/s

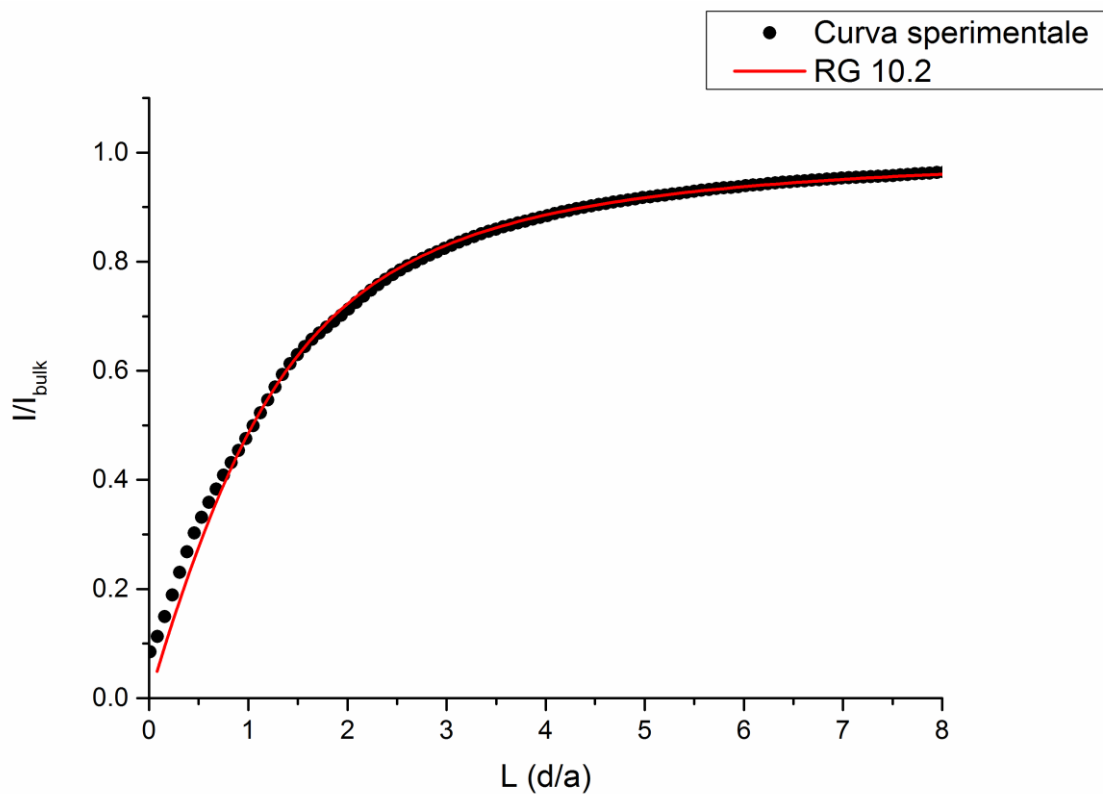
Essendo nota la concentrazione della specie elettroattiva (1 mM) ed il suo coefficiente di diffusione, è stato possibile determinare il raggio elettrodico, mediante l'equazione (2.2) e la corrente limite determinata dal voltammogramma ottenuto a 10 mV/s. Il raggio elettrodico calcolato è pari a  $12.6 \mu\text{m} \pm 0.6 \mu\text{m}$ .

La determinazione del parametro  $RG$ , per gli elettrodi utilizzati per le misure SECM, è stata seguita utilizzando come mediatore redox RuHex in soluzione acquosa 1 mM con KCl 0.1 M come elettrolita di supporto.

Per tale caratterizzazione sono state eseguite curve d'approccio rispetto ad una superficie isolante e chimicamente inerte (vetro), in quanto come visto in precedenza sono più significative e utili a determinare l' $RG$  del microelettrodo le curve di feedback negativo.



Le curve sperimentali sono state quindi sovrapposte con quelle teoriche, che forniscono il parametro  $RG$ . In Figura 2.18 sono mostrate tipiche curve d'approccio ottenute con un microelettrodo di platino e il relativo fitting con le curve teoriche.



*Figura 2. 15 Curva d'approccio sperimentale, confrontata con la curva teorica corrispondente ad un microelettrodo a disco avente  $RG=10.2$*

Dal confronto mostrato in figura 2.15 si può banalmente evincere come gli elettrodi utilizzati in questo lavoro di tesi sono caratterizzati da valore del parametro  $RG$  pari a 10.2.

## 2.6 Cella SECM:

Per poter utilizzare la SECM si è dovuto inserire il campione all'interno di una cella, tale cella è formata da due cilindri in teflon fig. 2.16c, in mezzo ai quali andava inserito il campione di carta fig. 2.16a, una volta inserito il campione, i due cilindri venivano quindi bloccati l'uno sull'altro attraverso quattro viti. Come possiamo vedere in figura 2.16 il cilindro superiore fig. 2.16b è forato tale per cui è possibile aggiungere una soluzione elettrolitica grazie alla quale si possano eseguire misure elettrochimiche.

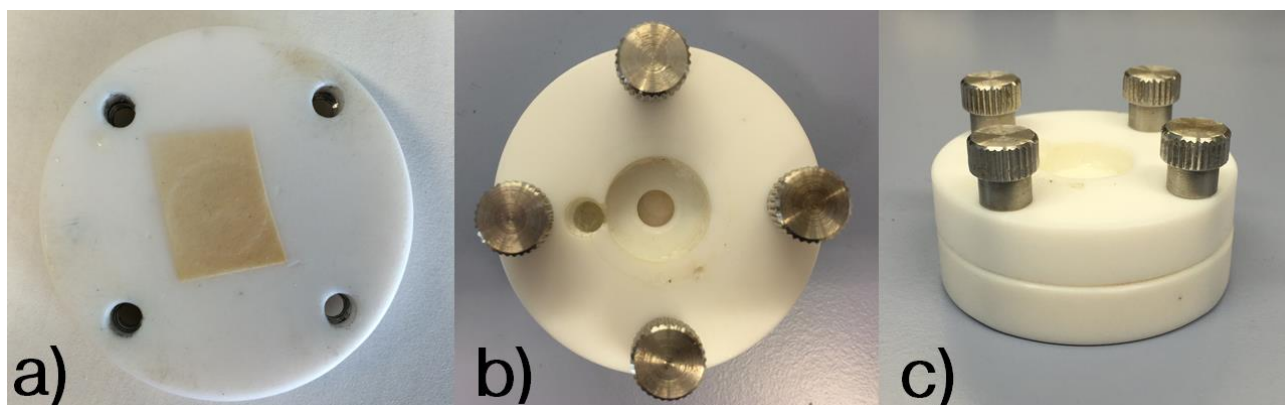


Figura 2. 16 Foto della cella elettrochimica usata per le misure SECM.

## **2.7 Analisi Microscopiche**

### **2.7.1 Microscopio Ottico**

Il microscopio ottico è costituito da un corpo di sostegno con relativa parte meccanica (stativo) e dalla sezione ottica.

In questa tesi, i campioni di materiale cartaceo sono stati studiati utilizzando un microscopio ottico digitale che consentiva di raccogliere le immagini direttamente su computer. I campioni sono stati posti sopra un pezzo di cartoncino nero per migliorare l'acquisizione delle immagini. Con tale microscopio è stato possibile utilizzare degli ingrandimenti da 20x a 200x.

### **2.7.2 Microscopia Elettronica a Scansione con sonda spettroscopica EDS**

La caratterizzazione chimica qualitativa dei campioni è stata eseguita attraverso il sistema SEM-EDS del laboratorio di ricerca di microscopia elettrochimica dell'Università Ca' Foscari di Venezia. Questo strumento è costituito da un microscopio elettronico a scansione (SEM, *Scanning Electron Microscope*)

equipaggiato con un dispositivo per la microanalisi in dispersione di energia (EDS, *Energy Dispersive System*).

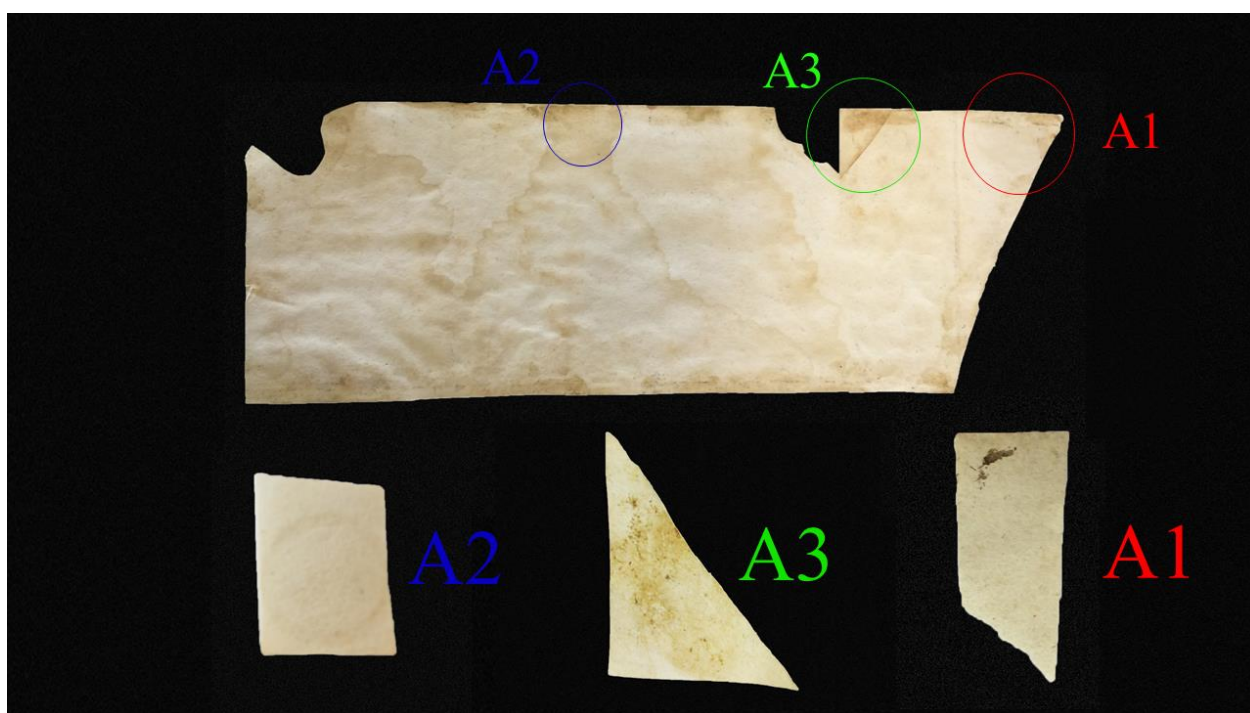
Il campione, se isolante, viene preventivamente reso conduttivo mediante doratura o grafitizzazione. L'analisi SEM viene eseguita bombardando il campione con un fascio di elettroni accelerato mediante una differenza di potenziale dell'ordine dei KV [49]. L'interazione elettroni incidenti – campione è all'origine di vari fenomeni che possono essere utilizzati per ottenere informazioni sulla chimica del campione e per raccogliere immagini dettagliate della morfologia superficiale dell'oggetto.

Un primo tipo di segnale è costituito dagli elettroni secondari (SE, Secondary Electrons); si tratta di elettroni con energia inferiore ai 50 eV, emessi dalla porzione superficiale del campione [50] che vengono utilizzati per lo studio della morfologia del campione. Un altro tipo di segnale è rappresentato dagli elettroni retrodiffusi (BSE, Back-Scattered Electrons), ossia quella porzione del fascio incidente che viene riflessa dal campione. Hanno energie comprese fra 50 eV sino a quella di incidenza [51].

La quantità di BSE emessi dipende, oltre che dalla morfologia della superficie del campione, anche dal numero atomico medio degli atomi costituenti il campione stesso. Questo fatto consente di individuare eventuali disomogeneità composizionali all'interno del campione studiato [52]. L'acquisizione in modalità EDS consente di ottenere informazioni sulla composizione della superficie del campione indagato sfruttando l'emissione caratteristica di fotoni X di ogni elemento.

## 2.8 Campioni

Si è deciso di prendere in esame dei campioni di carta invecchiata naturalmente, in evidente stato di degrado, questo sia perché il *foxing* è di difficile riproduzione in un campione artificiale, sia per andare a valutare l'efficacia delle metodologie scelte su dei campioni reali, dove le fonti di degrado sono molteplici e in sinergia tra loro.



*Figura 2. 20 In alto il foglio di carta da lettere (A0) da cui sono stati prelevati i campioni (in basso) per gli studi delle varie metodologie di bleaching.*

La scelta è quindi ricaduta su 2 tipologie di carte diverse: un foglio di carta da lettere della seconda metà del XIX sec., risalente ad un periodo nel quale l'industrializzazione aveva portato ad un peggioramento della qualità dei manufatti. Come si può vedere in Figura 2.20 il campione ha un diffuso ed evidente degrado causato dal cattivo stato di conservazione in un ambiente con un'umidità relativa molto alta, e lungo i bordi si può notare facilmente come sia completamente ricoperta da *fox spots*. Questo tipo di carta è stato usato come test per le varie metodologie usate, visto che sono state pensate *ex novo* c'era il bisogno di poter fare i test su di un materiale non di pregio, in maniera tale di una grave compromissione dello stesso non si andasse ad arrecare danno ad un bene culturale.



Figura 2. 2117 Recto e verso di una banconota da 10000 lire (B1) utilizzata durante gli studi sulla rimozione del foxing.

La seconda tipologia di campione è costituita invece da cartamoneta. Nel caso specifico si tratta di una banconota da 10000 lire emessa dal 1962 al 1977 (Figura 2.21) con evidenti danni causati dal *foxing*, e una banconota da 100 franchi belgi (Figura 2.22) emessi a partire dal 1970, anch'essa affetta da *foxing*. La scelta è ricaduta sulla cartamoneta perché è una tipologia di carta molto molto comune e facilmente reperibile, che per motivi di praticità veniva prodotta senza delignificarla portando così ad un prodotto finale di scarsa qualità e facilmente deperibile. Nonostante questo i campioni in cartamoneta, in quanto beni culturali, sono stati trattati e valutati con la massima attenzione e cura, cercando di utilizzare solo le

tecniche che potessero essere più adatte al caso e che non ne arrecassero danno estetico o strutturale.



*Figura 2. 2218 Recto e verso di una banconota da 100 franchi belgi utilizzata durante la sperimentazione per la rimozione dei fox spots.*

Infine la scelta di campioni di mediocre qualità è stata fatta per valutare le metodologie di sbiancamento nella peggiore delle casistiche possibili, su campioni fortemente degradati e quindi suscettibili ad operazioni di pulitura, in maniera tale che in caso di esito positivo, tali metodi possano essere riproposti su altri campioni di carta.



### 3. Risultati e Discussione

---

La possibilità di sviluppare delle metodologie innovative ed efficaci per rimuovere la presenza dei cosiddetti *fox spots* dai supporti cartacei mediante sbiancamento (*bleaching*) verrà presa in esame in questo capitolo considerando tre diversi approcci.

- a) Il primo approccio consiste nel valutare l'impiego della microscopia elettrochimica a scansione (SECM) in modalità *proximity*. Infatti, come è noto dalla letteratura [21, 35, 54], questa tecnica elettrochimica avanzata, oltre allo studio della reattività dei substrati in esame, può essere impiegata con successo per modificare localmente superfici reattive mediante *etching* localizzato [35].
- b) La seconda metodologia proposta, invece, utilizza un approccio basato sulla possibilità di intervenire in modo localizzato sulla superficie cartacea sfruttando l'utilizzo di microcapillari opportunamente riempiti con una soluzione ossidante. Tali microcapillari possono essere movimentati con elevata precisione spaziale qualora vengano interfacciati con un dispositivo piezoelettrico, sfruttando i precedenti studi che hanno portato allo sviluppo della *Micropipette Contact Technique* [55, 56].
- c) Poiché, come verrà discusso in dettaglio nei paragrafi successivi, entrambi questi interventi prevedono l'utilizzo di soluzioni acquose che interagiscono direttamente sui substrati cartacei e possono alterare significativamente lo stato originale del materiale,

è stata considerata la possibilità di intervenire sui *fox spots* generando elettroliticamente dei gas reattivi, minimizzando in questo modo l'utilizzo della componente acquosa. La possibilità di convogliare e controllare il flusso di questi gas sulla superficie da trattare è stata valutata progettando e realizzando un dispositivo opportuno.

In questo capitolo alcuni supporti cartacei interessati da *fox spots* verranno preliminarmente studiati mediante SEM e SECM, al fine di caratterizzare le proprietà chimiche e fisiche dei supporti ed ottenere informazioni sulla natura biologica o chimica del *foxing*. Successivamente tali campioni verranno utilizzati per sviluppare ed ottimizzare le diverse metodologie di *bleaching* sopraindicate, e verranno singolarmente discusse nei paragrafi successivi. Infine, le metodologie che sono risultate più efficaci ed adatte, saranno testate su dei campioni di banconote, per verificarne l'applicabilità su dei materiali di potenziale interesse nel settore del restauro dei beni culturali.

### 3.1 Caratterizzazione SEM e SECM dei campioni

Al fine di ottenere maggiori informazioni sulla natura biologica o chimica del *foxing*, i campioni di carta da lettere (vedi paragrafo 2.8 in Parte Sperimentale per ulteriori dettagli) aventi una superficie di circa 25 mm<sup>2</sup>, sono stati studiati mediante SEM-EDS.

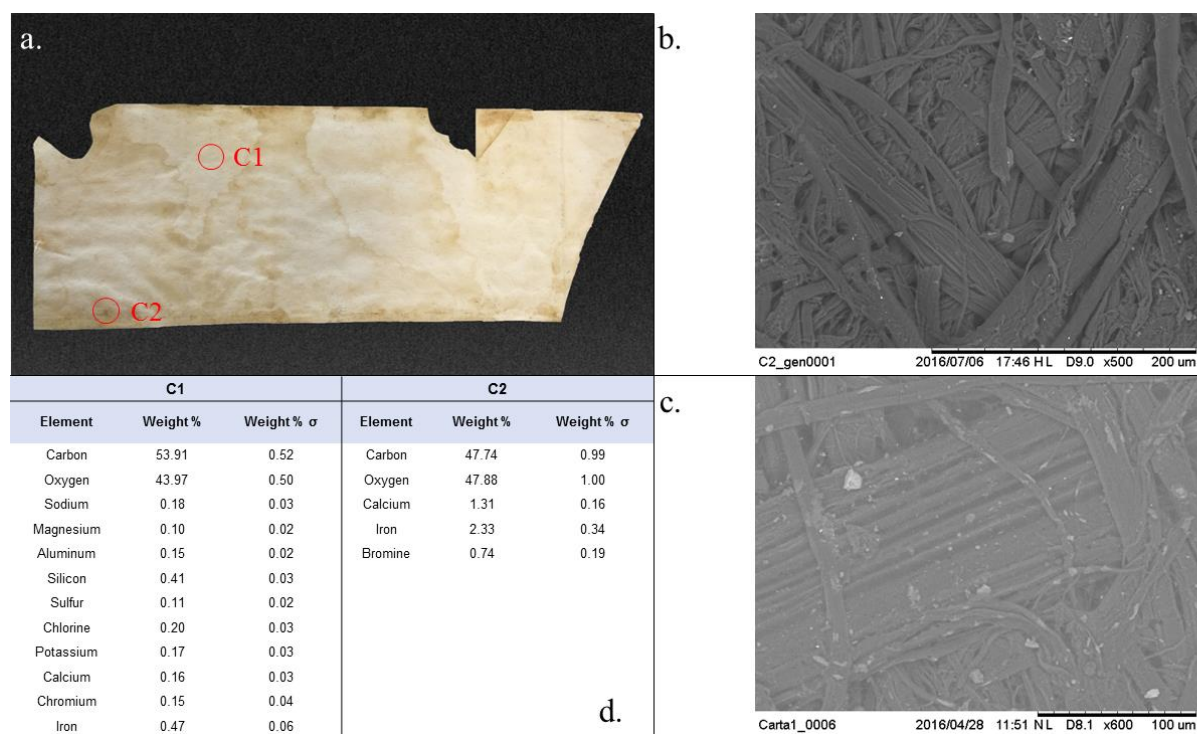


Figura 3.1 Schema dell'analisi SEM-EDS. In a. è riportata la scelta dei campioni, in b. e in c. rispettivamente: la foto di C1 (600x) e C2 (500x). e In d. è riportata la tabella dell'analisi elementare EDS.

Nella Figura 3.1(a) sono indicate le porzioni di superficie indagate mediante SEM-EDS. In particolare, le regioni indicate dai cerchi rossi si riferiscono ad un'area non

interessata ed interessata da un *foxing* evidente (C1 e C2, rispettivamente). Le corrispondenti immagini SEM sono riportate in figura 3.1.(b-c). Come si osserva dalle immagini SEM, in entrambi i casi si può individuare la tipica tessitura a fibre della carta. Sono inoltre evidenti dei corpuscoli più chiari di dimensione compresa tra i 5 e i 20  $\mu\text{m}$ , diffusamente distribuiti sulla superficie cartacea, probabilmente dovuti alla presenza di additivi inorganici, quali carbonati o silicati che vengono largamente impiegati nella produzione della carta [57]. Dalle immagini non vengono evidenziate significative differenze morfologiche che possano suggerire un'evidente attacco di tipo microbiologico, associato alla presenza di *foxing*, come ad esempio la presenza di ife o spore fungine.

Nella tabella mostrata in figura 3.1 sono inoltre riportati i risultati dell'analisi elementare EDS. Come aspettato, i maggiori elementi presenti risultano essere carbonio e ossigeno, dovuti alla matrice di cellulosa. La presenza di calcio e silicio, invece, è compatibile con la presenza di cariche inorganiche impiegate come additivi durante i processi di produzione ed individuabili dai corpuscoli più chiari precedentemente osservati. La presenza di metalli tipici della formazione dei *fox spots*, quali ferro, rame e stagno [3, 6, 14] non risulta particolarmente evidente, ad eccezione del ferro. Tuttavia, piccole quantità di Fe sono state osservate in entrambi i campioni, dove il contenuto di ferro in C1 è pari allo  $0.48\% \pm 0.06\%$ , mentre in C2, il contenuto di Fe è pari al  $2.33\% \pm 0.34\%$ . La maggiore presenza di Fe nel campione degradato da *foxing* (C2) potrebbe essere dovuta alla una componente chimica dei *fox*

*spots*, in questo campione. Tuttavia, non è da escludere che una precedente infezione microbiologica abbia contribuito alla formazione del *foxing* presente sul manufatto, eventualmente lasciando dei residui organici non osservabili con il SEM.

La figura 3.2 (b. e c.) mostra delle tipiche immagini SECM ottenute impiegando un microelettrodo a disco di platino (RG~10) in una soluzione contenente 1 mM di rutenio esamminocloruro (RuHex) quel mediatore redox + 0.1 M KCl come elettrolita di supporto. Tali immagini sono state ottenute applicando un potenziale di -0.4 V vs Ag/AgCl al microelettrodo che veniva posto ad una distanza di 10 $\mu$ m dalla superficie. Tale distanza è stata determinata sulla base delle curve d'approccio sperimentali di feedback negativo, sfruttandola relazione univoca che sussiste tra corrente normalizzata ( $I/I_{\text{bulk}}$ ) distanza elettrodo/substrato definita dalle curve d'approccio teoriche (vedi paragrafo 2.2.4 in Materiali e Metodi).

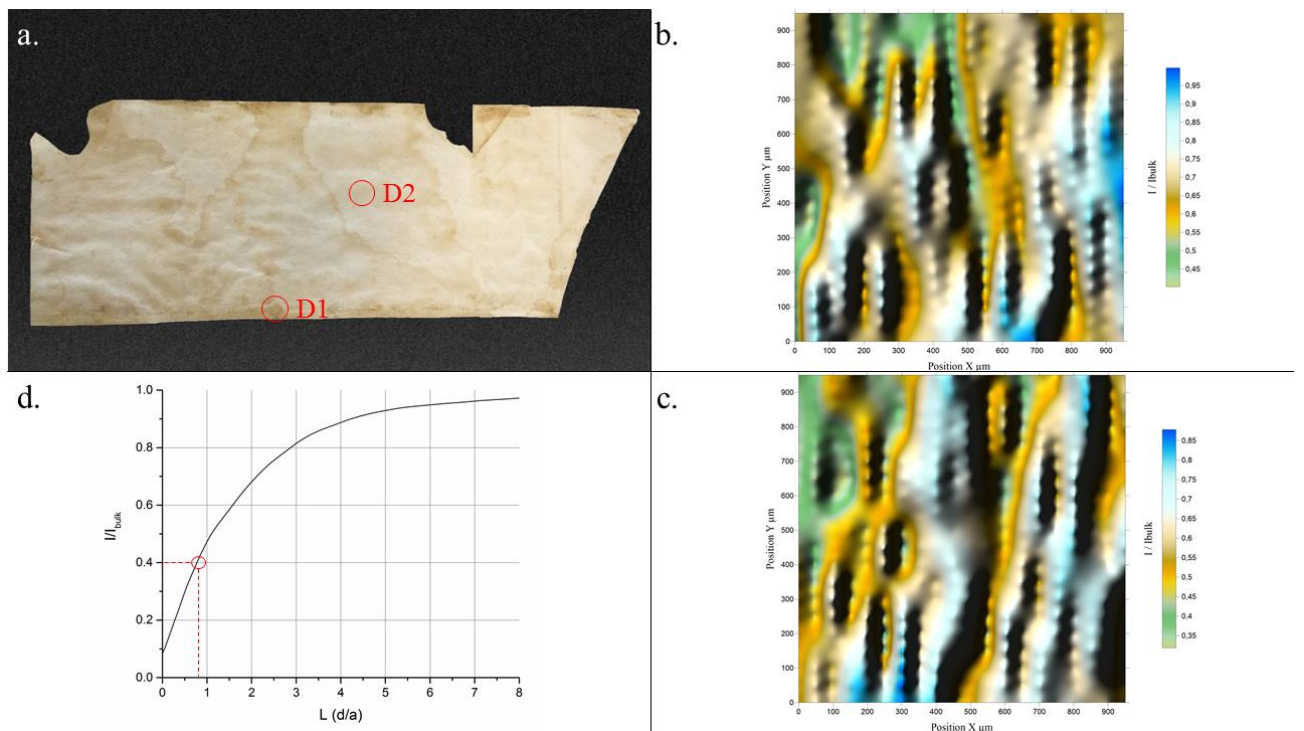


Figura 3.2 Schema della scansione SECM. In a. è riportata la scelta dei campioni, in b. e in c. rispettivamente: la scansione di D1 D2. In d. è riportata la curva d'approccio utilizzata per la modalità proximity.

In figura 3.2.(a) sono indicate (cerchio rosso) le regioni indagate mediante SECM su una superficie di  $1 \text{ mm}^2$ , dove D1 e D2 corrispondono a delle aree interessate e non interessate da *foxing*, rispettivamente. Nelle immagini SECM mostrate in Figura 3.2.b. e 3.2.c. le regioni più scure corrispondono a zone più vicine al *tip* elettrodico, mentre più elevati valori di  $I/I_{\text{bulk}}$  (vedi scala cromatica in Figura) corrispondono a regioni più distanti dal *tip* elettrodico. Le due immagini mostrano dei tratti simili e, verosimilmente, individuano la disposizione e la morfologia delle fibre di cellulosa. Da un punto di vista della reattività, le due superfici indagate non mostrano differenze

significative, essendo entrambe caratterizzate da correnti di feedback negativo. Inoltre, gli elementi metallici eventualmente presenti nel materiale cartaceo interessato da foxing, non sembrano perturbare le correnti di feedback, partecipando o catalizzando possibili reazioni chimiche all'interfase *tip*/substrato in cui il mediatore redox potrebbe eventualmente essere coinvolto.

Ulteriori informazioni sulla topografia dei campioni possono essere ottenute trasformando la corrente normalizzata in distanza, utilizzando l'equazione (eq.2.15, vedi Parte Sperimentale). Le immagini così ottenute sono riportate in figura 3.3, dove lo zero corrisponde al valore di massima distanza *tip*/substrato.

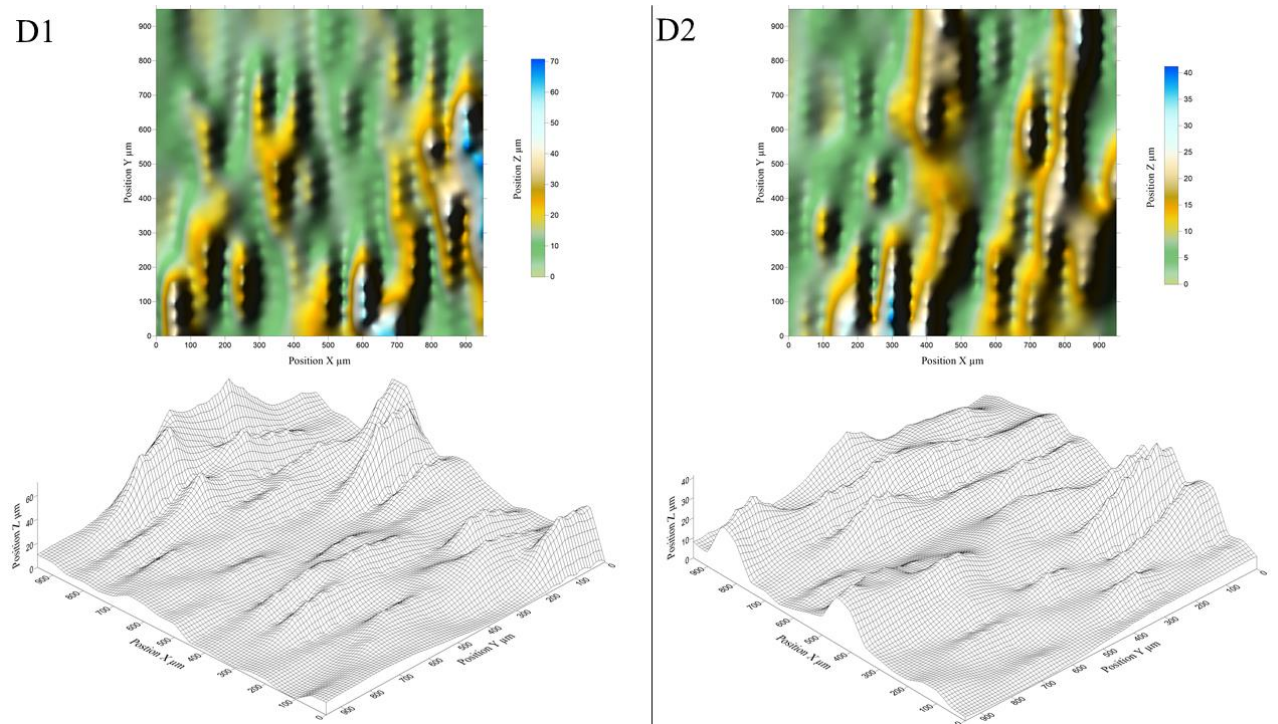


Figura 3. 3 Immagini topografiche dei campioni D1 e D2.

Dalla figura 3.3 si possono osservare delle bande irregolari di larghezza pari a 80-100  $\mu\text{m}$ . Tali bande sono compatibili con le fibre di cellulosa precedentemente osservate nelle immagini SEM. Ulteriori informazioni sulla rugosità del materiale possono essere ottenute mediante un'opportuna elaborazione delle immagini SECM. In particolare, adattando un approccio diffusamente utilizzato nell'elaborazione di immagini ottenute mediante *Atomic Force Microscopy* (AFM) [58], la rugosità può essere espressa come deviazione standard di tutte le distanze riportate nella superficie indagata. In tabella 3.1 sono riportati i valori relativi a un'escursione tra valore massimo e valore minimo ( $\Delta$ ) di ogni campione, la media delle distanze, la deviazione standard (SD) e deviazione standard relativa (RSD). La rugosità dei campioni D1 e D2, rispettivamente pari a 41.2% e 25.4%, è in accordo con quelli riportati in letteratura [57] su altri tipi di supporti cartacei e non differiscono significativamente tra loro, suggerendo che il *foxing* non altera la rugosità del materiale cartaceo.



Tab.3.1 Valori della rugosità registrati o calcolati dalle scansioni SECM dei campioni D1 e D2.

	<b>D1</b>	<b>D2</b>
<b><math>\Delta</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	71.0	42.9
<b>MEDIA (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	15.4	10.4
<b>SD (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	6.4	2.6
<b>RSD (%)</b>	41	25

## 3.2 *Bleaching* elettrochimico mediante Microscopia Elettrochimica a Scansione

In Fig.3.4 è riportata una rappresentazione schematica dell'idea metodologica proposta in questa tesi, basata sull'impiego della SECM.

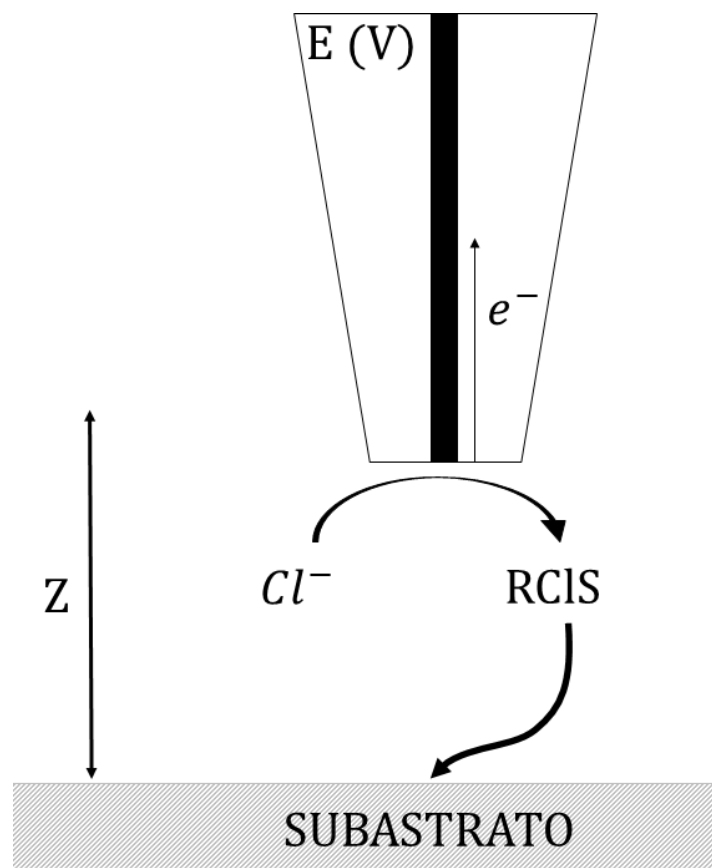


Figura 3. 4. Produzione di RCIS in situ tramite modalità proximity della SECM.

Tale metodo sfrutta la modalità *proximity* della microscopia elettrochimica a scansione, in cui un microelettrodo viene avvicinato e mantenuto ad una distanza costante dal substrato. A tale microelettrodo viene quindi applicando un opportuno potenziale, tale da elettrogenerare *in situ* delle specie ossidanti. Tali specie reattive possono quindi diffondere sulla superficie del substrato cartaceo ed interagire localmente con esso, dando luogo a delle reazioni di ossidazione, sia sulla componente organica che inorganica del *foxing*. L'eventuale ossidazione dei gruppi cromofori della componente organica o la formazione di composti inorganici più solubili e più facilmente rimovibili dal substrato, potrebbe portare ad un effettivo sbancamento della regione interessata. Per questo studio, è stata utilizzata una soluzione contenente KCl (3 M) al fine di elettrogenerare delle specie reattive del cloro. Infatti, su superfici di platino l'ossidazione di ione  $\text{Cl}^-$  può portare alla formazione di  $\text{Cl}_2$  gassoso [59] che in ambiente acquoso può portare a sua volta alla formazione di ioni ipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) attraverso un meccanismo più complesso. Poiché queste specie hanno carattere ossidante e la loro formazione in ambiente acquose dipende da diverse condizioni (ad es. pH), per gli scopi di questa tesi tali specie verranno semplicemente indicate come specie reattive del cloro (RCIS).

La figura 3.5 mostra dei voltammogrammi ciclici ottenuti ad una velocità di scansione di  $50 \text{ mV s}^{-1}$  in una soluzione contenente KCl a concentrazione variabile (0.1, 0.5 e 1 M). La cella a 3 elettrodi utilizzata era costituita da un microelettrodo lavorante a disco di Pt, un controelettrodo costituito da una spirale in Pt ed un riferimento

Ag/AgCl saturato in KCl. Per confronto sono state inoltre registrate delle voltammetrie cicliche in una soluzione contenente  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 M.

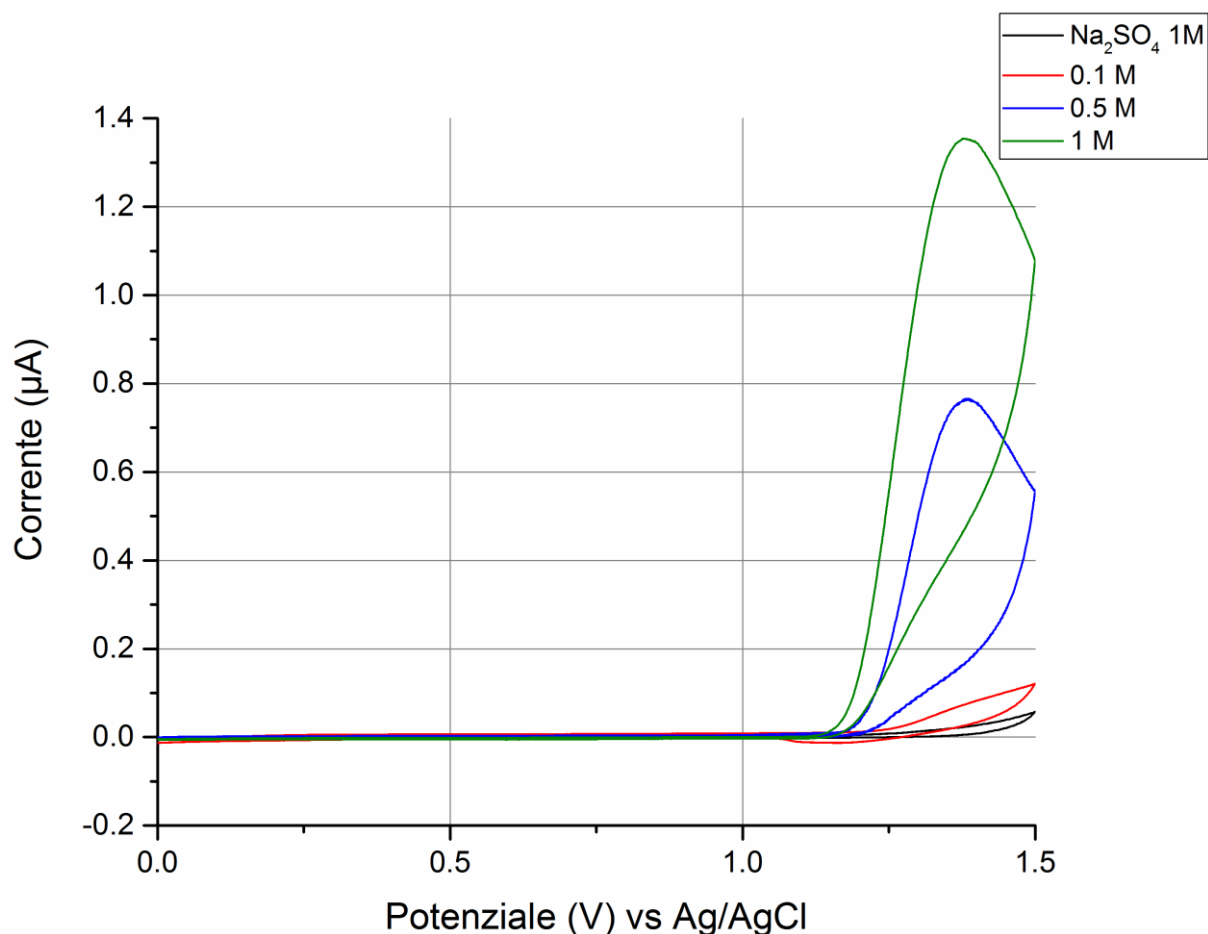


Figura 3.5 CV elettrodo Pt in soluzione KCl e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a varie concentrazioni.

I voltammogrammi riportati in Fig. 3.5 mostrano un incremento della corrente anodica ad un potenziale di circa 1.38 V vs Ag/AgCl che risulta compatibile con i potenziali di riferimento riportati in letteratura (1.36 V vs SHE, [58]). Tale corrente cresce pressoché linearmente al crescere della concentrazione di KCl, suggerendo che tale

segnale è ascrivibile all'ossidazione dei cloruri. Questa ipotesi è inoltre confermata dal voltammogramma ottenuto in una soluzione contenente solo Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (linea nera), in cui tale processo elettrodico non viene osservato.

Sulla base dei potenziali a cui si registra un incremento della corrente anodica nei voltammogrammi è stato eseguito un primo studio preliminare di *etching* elettrochimico utilizzando la SECM in modalità *proximity*, variando il potenziale applicato (da 0 a 3 V) e il tempo di elettrolisi (da 5 a 30 minuti). Benché anche la distanza microelettrodo-substrato può influire sulle procedure di *etching*, da studi di letteratura è stato evidenziato come la dimensione della regione della superficie capace di interagire con le specie elettrogenerate ad un elettrodo SECM, non eccede mai la dimensione del raggio del *tip*, per ogni distanza [60]. Inoltre, poiché un substrato è capace di interagire con le specie generate ad un elettrodo SECM posto ad una distanza compresa tra i 5 e i 50 μm, ma una distanza pari a 10 μm risulta adeguata per ottenere un *etching* localizzato in tempi più brevi, minimizzando nel contempo possibili effetti di *fouling* dovuti al rilascio di materiale indesiderato dalla superficie in seguito all'*etching*. Infatti, i fenomeni di *fouling* possono portare alla parziale passivazione dell'elettrodo, limitando le correnti elettrodiche e di conseguenza riducendo la concentrazione delle specie reattive elettrogenerate. Inoltre, sulla base degli studi voltammetrici precedentemente svolti (vedi Fig.3.5) è stato scelto di utilizzare una soluzione contenente 1 M KCl.

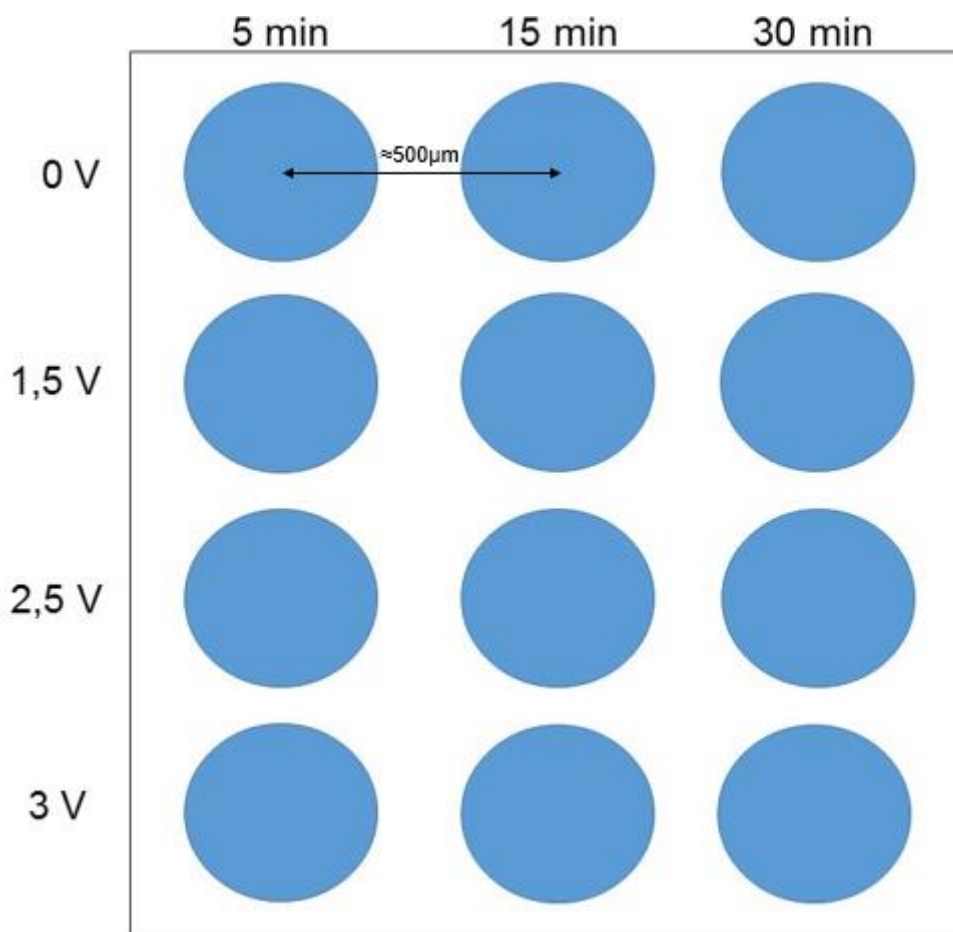


Figura 3. 4 Schema della valutazione dei parametri per lo sbiancamento in SECM.

Su un campione di carta da lettere, in una regione interessata da *foxing*, è stato eseguito un *etching* localizzato, variando il tempo di elettrolisi e la distanza in diversi punti, secondo le modalità operative riportate nello schema di *Figura 3.6*. Come si osserva dalla figura, ogni punto, è distanziato rispetto agli altri di 500 µm, mentre la posizione del microelettrodo rispetto all'asse z è stata determinata utilizzando le curve di approccio di feedback negative registrate utilizzando RuHex quale elettrolita di supporto. Al fine di controllare con maggiore precisione la distanza

elettrodo/substrato (10  $\mu\text{m}$ ), sono state eseguiti degli avvicinamenti mediante curve d'approccio in ogni punto indicato nello schema.

Gli effetti delle procedure di *etching* sono stati valutati mediante microscopia ottica del campione di carta trattato.



*Figura 3. 5 Campione di carta da lettere sul quale sono stati eseguiti gli spot test; immagine registrata con il microscopio digitale a contatto a 54.3x con schema riassuntivo dell'etching localizzato.*

Dalla figura 3.7 si osserva come solo in corrispondenza di un potenziale applicato maggiore di 2.5 V è possibile osservare un effetto di sbiancamento sul campione, mentre per un tempo di 5 minuti è possibile osservare un effetto debole solo in corrispondenza di 3 V. Nello specifico, i parametri che hanno prodotto visivamente



uno sbiancamento moderato della superficie sono stati: 2.5 V per un tempo di applicazione di 15 min, 2.5 V per 30 min, 3 V per 15 min e 3 V per 30 min. Infine, è interessante osservare come in questi quattro casi le dimensioni degli *spot* sono di circa 250  $\mu\text{m}$ , ossia pari alla dimensione del *tip* ( $2r \cdot RG = 2 \cdot 12.5 \cdot 10 = 250 \mu\text{m}$ ), come aspettato. Sulla base dei risultati ottenuti sembra ragionevole utilizzare un potenziale pari a 3 V per un tempo di 15 minuti.

Tuttavia, al fine di applicare questo metodo su una superficie più estesa, la modalità *proximity* non risulta particolarmente efficace. Infatti, benché l'eventuale incremento del parametro RG possa assicurare un intervento su una superficie di dimensione maggiore, per ragioni sperimentali, la possibilità di avvicinamento del microelettrodo è fortemente influenzata da tale parametro, in quanto valori maggiori del parametro RG risultano maggiormente sensibili ad un non perfetto allineamento orizzontale microelettrodo-substrato. Per queste ragioni è stata valutata la possibilità di utilizzare la modalità *scan*, adattando i parametri ottimizzati precedentemente scelti. Infatti, considerando di intervenire su un'ipotetica superficie di area di 1000  $\mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$ , si è cercato di stimare il tempo necessario per intervenire sulla superficie rispettando le condizioni precedentemente individuate.

Considerando l'estensione della superficie effettivamente modificata in condizioni *proximity* ( $R=250 \mu\text{m}$  di diametro), la lunghezza del lato  $l$  del quadrato (1x1 mm) su cui intervenire, un tempo di residenza ( $t_R=2 \text{ s}$ ), considerando inoltre che ogni punto

dovrà essere complessivamente interessato dall'intervento per un tempo di almeno 15 minuti ( $\tau$ ), il passo richiesto per soddisfare queste condizioni sarà dato da:

$$p = \sqrt{\frac{R^2 t_R}{\tau}} = 11.78 \mu m \approx 12 \mu m \quad (3.1)$$

mentre il tempo ( $t$ ) richiesto per trattare la superficie considerata sarà dato da:

$$t = t_R \left( \frac{l}{p} \right)^2 = 13888s \approx 3h45' \quad (3.2)$$

Al fine di verificare che la modalità *scan* non modificasse il campione in seguito ad un'azione meccanica *tip/substrato*, sono state preliminarmente eseguite delle scansioni senza applicare un potenziale all'elettrodo. Tutte le repliche (n=3) hanno mostrato che l'elettrodo non agisce meccanicamente sulla superficie, in quanto non si osservano modificazioni evidenti. L'intervento in modalità *scan* è stato quindi testato su un campione di carta da lettere interessato da *foxing*, seguendo le indicazioni precedentemente discusse.

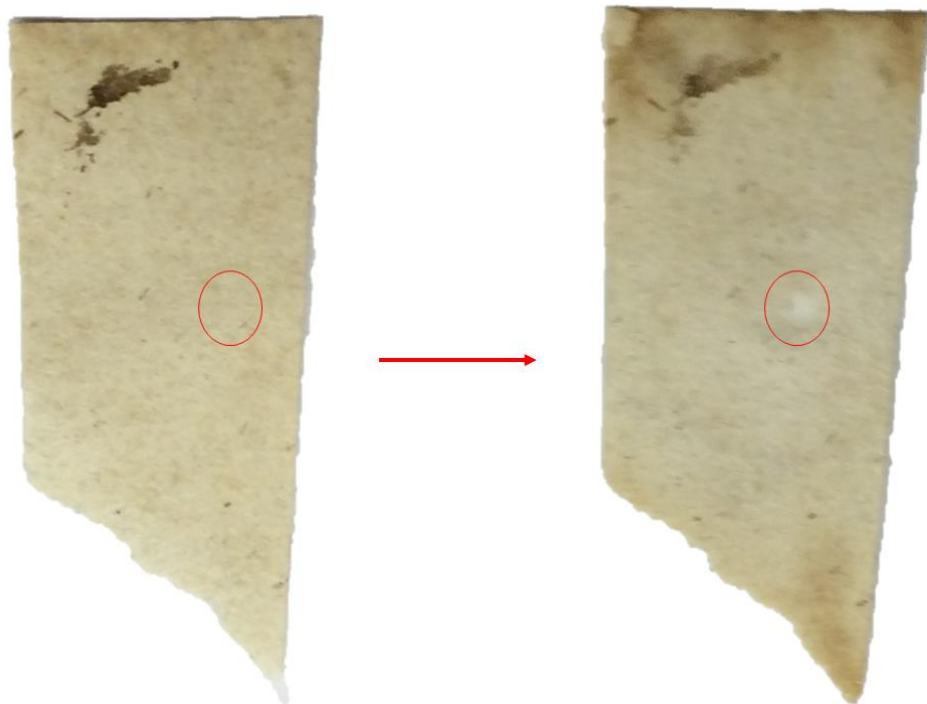


Figura 3. 6 Campione A1 prima (sx) e dopo (dx) il trattamento di *blaching* mediante SECM.

La Figura 3.8 mostra il campione di carta prima del trattamento (a sinistra) confrontato con il campione dopo il trattamento (a destra). Come si osserva dalla figura, nella regione trattata in modalità *scan* (individuata dal cerchio rosso) è evidente una regione di una colorazione più chiara (dx) della dimensione corrispondente alla superficie tratta. Nella regione interessata dalla procedura di *bleaching*, si osserva la presenza di una regione in cui il *foxing* è stato rimosso completamente, dimostrando come la SECM possa essere potenzialmente utilizzata con successo per interventi di *bleaching* localizzato.

Tuttavia, nonostante il metodo possa essere applicato con successo per la rimozione localizzata del *foxing*, tale metodologia ha messo in luce anche dei limiti che la

rendono difficilmente applicabile ad un campione reale. Infatti, ragioni strettamente legate alla preparazione del campione richiedono l'utilizzo di campioni aventi una dimensione massima di 5x5 cm, scarsamente compatibile con beni cartacei quali stampe, banconote o documenti antichi. In secondo luogo, tale metodologia prevede l'utilizzo di una soluzione acquosa, limitandone l'utilizzo per il trattamento di opere molto degradate o decorate con colori solubili in solventi acquosi. Infine, l'efficacia del trattamento non può essere monitorata costantemente durante l'applicazione e una verificata può essere effettuata solo al termine dell'intervento.

### 3.3 Bleaching Microcapillare

L'idea del *Bleaching Microcapillare* è schematicamente rappresentata in Figura 3.9.

Il metodo si basa sull'utilizzo di microcapillari che, opportunamente riempiti di una soluzione di NaClO, permettono di agire localmente su di un campione cartaceo affetto da *foxing*.

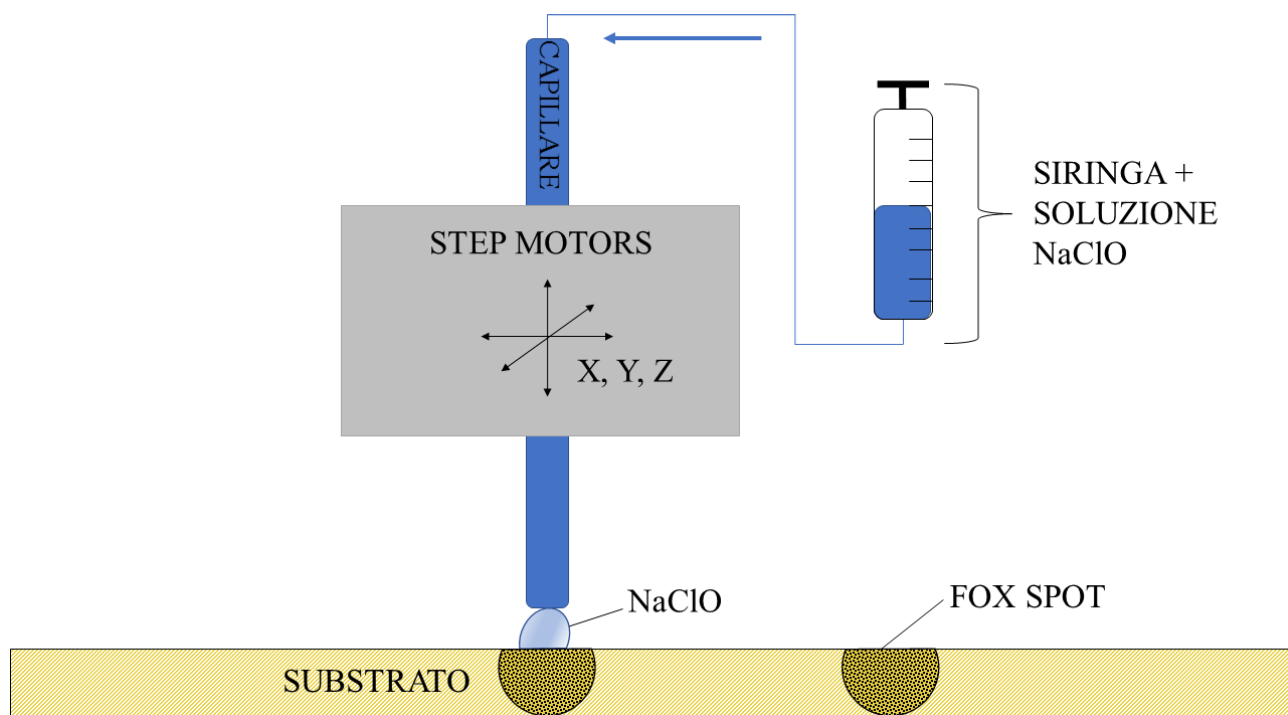


Figura 3. 7 Schema del trattamento tramite bleaching microcapillare.

L'elemento principale di questa metodica consiste in un capillare in borosilicato avente un diametro interno di 0.58 mm e un diametro esterno di 1 mm. Va sottolineato, comunque che tale metodo potrebbe impiegare capillari di dimensioni diverse, a

seconda delle necessità operative. Tale capillare veniva riempito con soluzione contenente NaClO 0.5 M, mentre l'apporto della soluzione veniva assicurato da una siringa esterna opportunamente collegata con un tubo in silicone. Il capillare, sfruttando il sistema di movimentazione piezoelettrico combinato ad una movimentazione *step-motors*, viene quindi posizionato con elevata precisione spaziale sul supporto cartaceo e posto in contatto sulla micro-area di interesse. La soluzione di ipoclorito di sodio viene adsorbita dalla superficie cartacea, dando luogo a delle reazioni di ossidazione che portano al *bleaching* dell'area trattata.

Il dispositivo così assemblato è stato testato su di un campione di carta da lettere interessato da *foxing* (Figura 3.10), in è mostrato il campione di carta prima e dopo il trattamento (immagine a sinistra e a destra, rispettivamente). Nell'immagine a destra, dopo un tempo di applicazione di 15 minuti, si osserva un significativo sbiancamento della regione interessata dal trattamento (cerchio rosso). Tale tempo di intervento può essere modulato e monitorato costantemente. Questo accorgimento risulta cruciale, in quanto un eccessivo tempo di applicazione può causare un indebolimento del materiale a causa di fenomeni di degrado alcalino della carta.

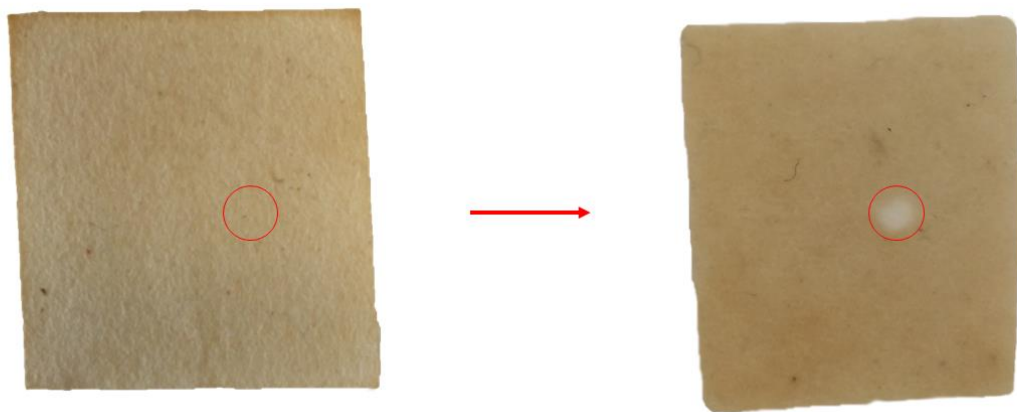


Figura 3. 8 Campione A2 pre (sx) e post (dx) trattamento sbiancante tramite tecnica microcapillare.

Ulteriori studi, utilizzando una soluzione di acqua MilliQ al posto della soluzione contenente NaClO non hanno mostrato significative modificazioni del campione, suggerendo che l'azione sbiancante è effettivamente dovuta alle reazioni di ossidazione del NaClO.

Visti gli incoraggianti risultati preliminari sul campione di carta da lettere é stato ritenuto opportuno proseguire la sperimentazione su cartamoneta.



Figura 3. 9 Campione B1, 10000 lire, pre (sx) e post (dx) trattamento sbiancante tramite microcapillare per 5 min.

In figura 3.11 (a sinistra) è riportata una banconota da 10000 lire (1965) che presenta un evidente *foxing*, individuato dalla regione più scura (circolo rosso). I risultati del trattamento eseguito su tale superficie mediante *bleaching microcapillare* sono mostrati nella foto riportata a destra, dopo aver applicato la soluzione di NaClO per un tempo di 5 minuti. Come si osserva dall'immagine, il trattamento ha consentito di rimuovere buona parte del fox spot, mentre la superficie sbiancata non presenta significative differenze cromatiche rispetto alla regione non interessata da *foxing*. Tuttavia, il *fox spot* in questo caso risulta particolarmente persistente e un più prolungato tempo di azione ne viene sconsigliato al fine di preservare l'integrità del materiale.





Figura 3. 10Campione B1, 10000 lire, pre (sx) e post (dx) trattamento sbiancante tramite microcapillare per 2 min.

Lo stesso metodo è stato applicato in una regione differente della stessa banconota che presentava delle regioni interessate da un *foxing* meno invasivo. Da figura 3.12 possiamo notare come il trattamento di *bleaching* abbia rimosso completamente la presenza di *fox spots* (cerchio rosso, dell'immagine a destra). Inoltre, data la natura più blanda del *foxing* in esame per questo campione, è bastato un tempo di trattamento di 2 min. Anche in questo caso, è possibile osservare come il colore della zona in cui è stato eseguito il *bleaching* risulti molto simile a quello della cartamoneta non degradata da *fox spots*.

Nei casi in cui le reazioni di *bleaching* siano troppo veloci, è possibile modulare il tempo di reazione diminuendo la concentrazione della soluzione di NaClO. In questo

modo, il processo di *bleaching* potrebbe risultare eventualmente più controllabile dall'operatore.

Pertanto, questa metodologia, a differenza del metodo basato sulla SECM, ha mostrato diversi vantaggi. In primo luogo l'utilizzo del *bleaching microcapillare* non richiede la necessità di immergere completamente il campione in una soluzione acquosa. In secondo luogo, il processo può essere facilmente monitorato dall'operatore, interrompendo il trattamento qualora lo ritenesse opportuno, rendendo versatile questa metodologia. Questo aspetto è particolarmente importante ed apprezzato dagli operatori che intervengono sui beni culturali. Infine, le tempistiche richieste per questo genere di interventi sono piuttosto brevi (alcuni minuti).

Tuttavia, il *bleaching microcapillare* presenta delle limitazioni e criticità. Infatti, le modalità di intervento si basano ancora sull'utilizzo di una soluzione acquosa, per quanto l'azione rimanga localizzata all'area di intervento. Come discusso in precedenza per l'utilizzo della SECM, questo potrebbe compromettere quelle opere sensibili alla componente acquosa, come carta fortemente degradata o in presenza di inchiostri e colori solubili in solventi acquosi. Inoltre, il controllo della superficie da trattare risulta solo parzialmente controllabile in quanto, il supporto cartaceo tende ad assorbire la soluzione acquosa che diffonde oltre il diametro esterno del capillare, richiedendo una certa esperienza e manualità da parte dell'operatore.

### 3.4 Bleaching mediante *Reactive Chlorine Species (RClS)*



Figura 3. 11 Cella elettrolitica realizzata per i test di bleaching.

Questa tipologia di intervento si basa sull'idea di trattare supporti cartacei degradati da *foxing* mediante l'azione localizzata di gas reattivi, superando il limite dell'utilizzo di soluzioni acquose che potrebbero compromettere lo stato dell'opera. Anche in questo caso, come visto in precedenza, l'utilizzo di gas reattivi a base di cloro (RClS) può dar luogo a reazioni di ossidazione localizzata capaci di rimuovere il *foxing*.

A tale scopo, è stato opportunamente progettato un dispositivo (figura 3.13) capace di generare un flusso di gas reattivi che possono essere convogliati e direzionati su un capillare che può essere utilizzato come una penna. Tale dispositivo è costituito da due semi-celle elettrochimiche collegate tra loro tramite un setto poroso. Entrambe le semi-celle sono riempite di una soluzione contenente KCl (3 M). Nelle semi-celle, l'anodo e il catodo (figura 3.14) sono costituiti da degli elettrodi di grafite. Nello scompartimento anodico vi sono oltre all'elettrodo, un innesto per poter flussare azoto (pressione = 3 bar) nella soluzione che consente di *striappare* i gas reattivi prodotti per elettrolisi attraverso un'uscita costituita da collegato un tubo in silicone collegato ad un capillare (penna). Nella semicella catodica oltre all'elettrodo in grafite è presente uno scarico (*vent*) che serve per poter permettere lo scarico dell'idrogeno prodotto nello scomparto catodico. La differenza di potenziale posta pari a 24 V è stata applicata agli elettrodi mediante un caricabatterie per auto. I gas prodotti dall'elettrolisi vengono quindi convogliati sopra al campione da trattare. Va osservato che tale procedura porta al trasporto di aria umida che non altera la superficie del campione, ma favorisce eventuali reazioni tra il Cl<sub>2</sub> e l'acqua con conseguente formazione di ioni ipoclorito.

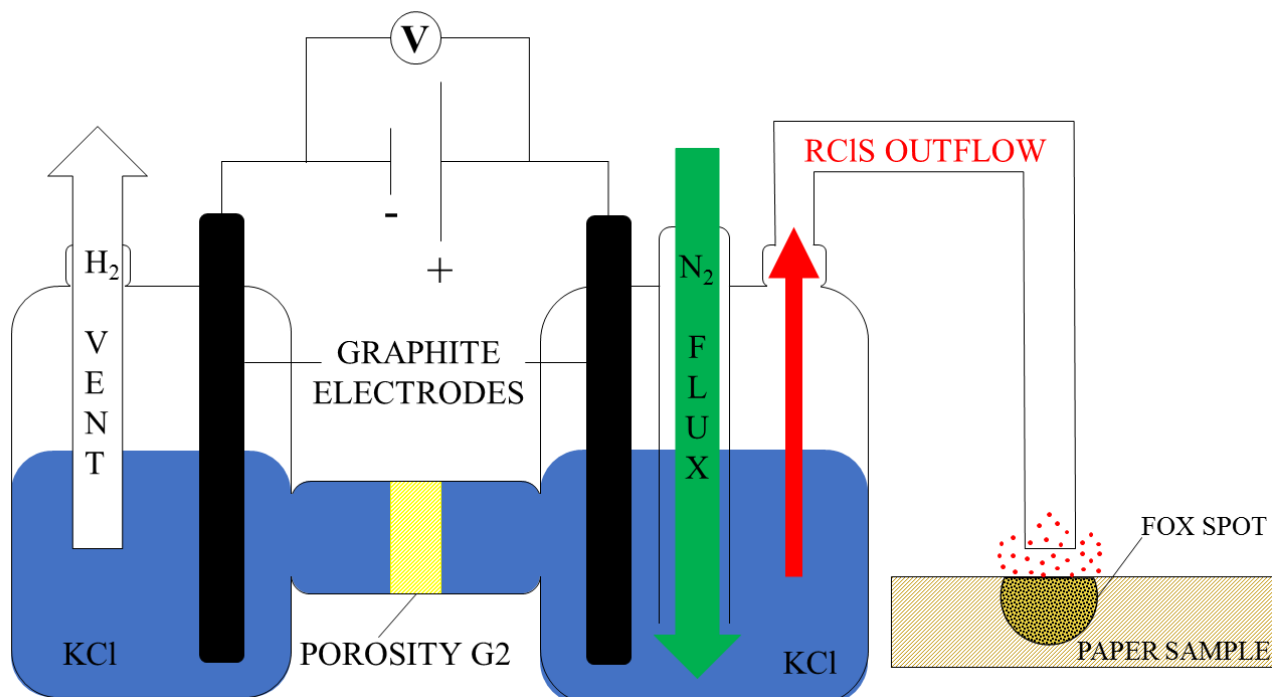


Figura 3. 12 Schema di funzionamento del trattamento di bleaching tramite cella elettrochimica.

Il sistema è stato inizialmente testato su campione di carta da lettere (A3), similmente a quanto fatto in precedenza con la SECM e il *bleaching capillare*.

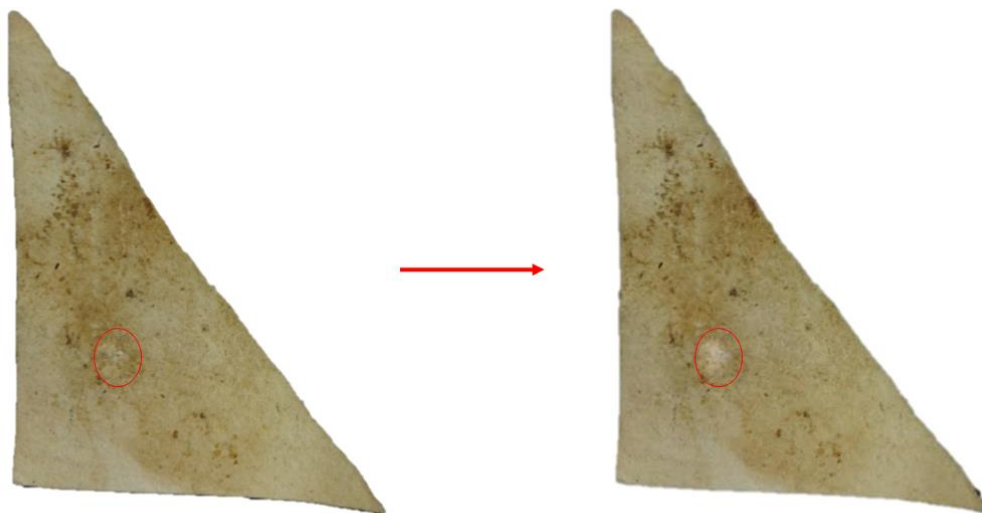


Figura 3. 13 Test su carta da lettere, pre (sx) e post (dx) trattamento sbiancante elettrolitico.

Come si può osservare dalla figura 3.15, l'azione dei gas reattivi sull'area trattata portano ad una locale rimozione del *foxing*. Il processo viene facilmente monitorato e può essere interrotto in qualsiasi momento. L'intervento di *bleaching* mostrato in figura 3.15 ha richiesto un tempo di 10 minuti, ma come osservato in precedenza, quest'ultimo è fortemente influenzato dalla natura del *foxing*. Alla luce di questi primi test, questa metodologia è stata applicata su campioni di cartamoneta.



Figura 3. 146 Campione B1, 10000 lire, pre (sx) e post (dx) trattamento sbiancante tramite Cl<sub>2</sub>.

Tale metodologia è stata applicata su una banconota da 10000 lire italiane. In figura 3.16 si mostrano gli effetti del trattamento di *bleaching*. In questo caso, come osservato nel paragrafo precedente, il *foxing* si presentava particolarmente intenso e persistente. Come evidenziato dai cerchi rossi in figura 3.17, nell'area trattata è stato comunque possibile rimuovere il *foxing* quasi completamente (immagine a destra), applicando il flusso di gas reattivi per un tempo pari a 15 min.

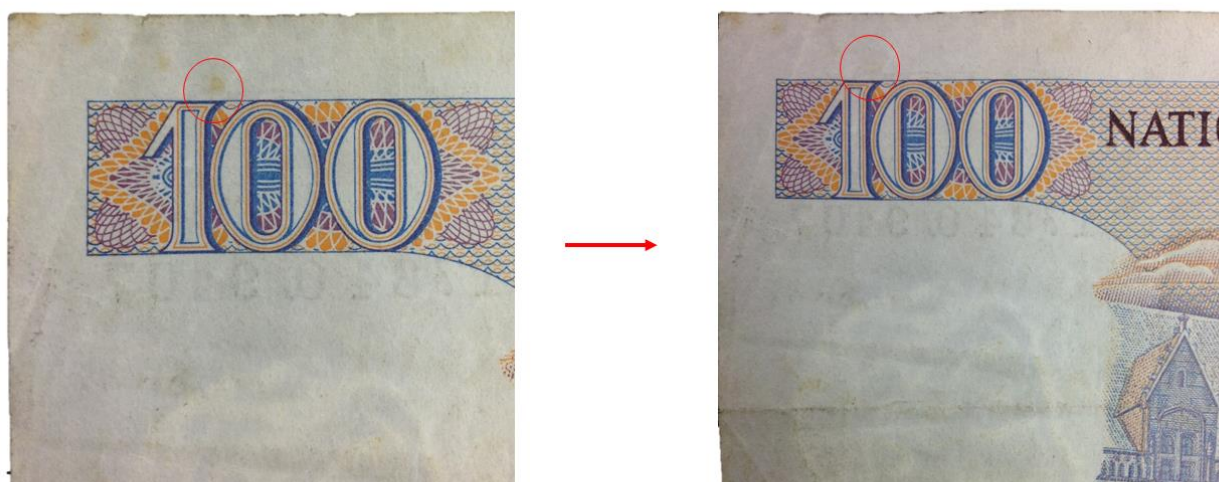


Figura 3. 157 Campione B2, 100 franchi belgi, pre (sx) e post (dx) trattamento sbiancante tramite Cl<sub>2</sub>.

Lo stesso metodo, inoltre, è stato applicato ad una banconota da 100 franchi belgi (1970), si può evincere (figura 3.17) come abbia consentito di eliminare il *fox spot* presente nell'area trattata (evidenziata dal cerchio rosso). Il *foxing* in esame in questo campione non è risultava particolarmente intenso ed è stato rimosso con successo dopo un tempo di applicazione di 10 min. Tale intervento non ha alterato significativamente il materiale cartaceo e non ha mostrato particolari differenze cromatiche tra la regione trattata e la regione non affetta da foxing nella banconota.



Questo approccio metodologico mostra diversi punti di forza rispetto alle altre metodologie proposte. In primo luogo l'utilizzo dei gas reattivi in presenza di aria umida limita notevolmente l'impatto del trattamento sulla matrice cartacea del campione. In secondo luogo, il monitoraggio del processo è più facilmente gestibile dall'operatore. Infine, a differenza dei metodi proposti in precedenza, l'utilizzo di gas reattivi prodotti elettroliticamente risulta facilmente accessibile ed economico. Nonostante i progressi evidenziati, tuttavia, tale metodologia presenta ancora delle limitazioni. Infatti, come è emerso dalle applicazioni sulle diverse banconote, se l'intervento su *fox spot* poco intensi risulta veramente risolutivo e minimamente invasivo sul supporto cartaceo originale, l'azione sui *fox spot* più persistenti non risulta altrettanto completo.

## 4. Conclusioni

---

Grazie agli studi descritti nei paragrafi precedenti è stato possibile valutare le tre metodologie proposte in questa tesi per la rimozione di macchie di *foxing*. Tramite il *bleaching elettrochimico* mediante SECM si è visto come tale metodologia permetta, ossidando elettroliticamente ioni  $\text{Cl}^-$  in RCIS, di eliminare con successo *fox spots* localmente a discapito di questo risultato però, sono state osservate alcune caratteristiche che ne vanno a limitare l'applicazione su casi reali. Principalmente è stato evidenziato come i tempi d'applicazione della metodologia siano decisamente lunghi, 3 h 45', per un'area trattata di  $1 \text{ mm}^2$ , inoltre la grandezza massima del campione è di  $5 \times 5 \text{ cm}$ , area massima consentita dalla cella in esame, tale tecnica inoltre consente di osservare i risultati del *bleaching* solo alla fine del trattamento, e una volta asciugato il campione. Infine, è stato osservato come il *bleaching elettrochimico* preveda l'utilizzo di una soluzione acquosa, cosa che rende tale metodo inapplicabile su opere particolarmente sensibili a tale solvente, come ad esempio opere molto ossidate o nelle quali siano stati utilizzati inchiostri o colori solubili in solventi acquosi.

Il *bleaching microcapillare*, che sfrutta come agente sbiancante una soluzione di  $\text{NaClO}$ , ha permesso di poter monitorare costantemente il trattamento, ciò rende il metodo versatile e facilita l'operatore nell'ottenere il risultato più consono per ogni

bene cartaceo trattato tramite questa metodologia. Le criticità riscontrate durante lo studio del *bleaching microcapillare* sono legate all'utilizzo, seppur localizzato, di una soluzione acquosa cosa che come analizzato precedentemente porta ad utilizzare tale metodologia solo su alcune tipologie di opere cartacee. È stato possibile riscontrare inoltre, come il controllo della superficie trattata sia parziale in quanto il supporto cartaceo tende ad assorbire la soluzione di NaClO diffondendola oltre l'area prefissata.

Con il *bleaching* mediante *reactive chlorine species* si è ottenuto, a differenza dei metodi descritti precedentemente, un sistema in grado di agire per via gassosa, aumentando il controllo e la modulazione del trattamento da parte dell'operatore. A differenza delle metodologie descritte in precedenza, il *bleaching* mediante *RCIS* risulta estremamente economico ed accessibile. Nel corso dello studio della metodologia sono emerse però una limitazione, il trattamento effettuato su *fox spots* più persistenti non è stato in grado di rimuoverli completamente.

Per meglio comprendere, e riassumere, quanto detto fin ora, di seguito viene riportata una tabella che sintetizza i vantaggi e gli svantaggi delle tre metodologie prese in esame.

Tab. 3. 2 Vantaggi e svantaggi delle metodologie di bleaching discusse in questo capitolo

SECM		Microcapillare		Elettrolisi	
Pro	Contro	Pro	Contro	Pro	Contro
Trattamento localizzato	sfruttabile su campioni piccoli (5x5 cm)	Trattamento localizzato controllato e modulabile	Si bagna una porzione di campione	Sistema gassoso	Non si riescono ad eliminare alcuni <i>fox spot</i> più persistenti
	Necessità di bagnare il campione	Tempi d'esecuzione brevi (da 2 ai 5 min)	Controllo parziale del processo	Trattamento localizzato controllato e modulabile	
	Verifica sbiancamento solo a fine trattamento e a campione asciutto			Facile accessibilità al metodo	
				Costi ridotti	

In conclusione di questo studio vengono inoltre riportati alcuni spunti per proseguire lo studio cominciato con questa tesi. Per il *bleaching* mediante SECM sarebbe

opportuno approfondire lo studio su alcuni parametri del metodo, quali distanza *tip*/substrato e concentrazione della soluzione utilizzata, come questi possano influire sul risultato del trattamento, inoltre sviluppare una nuova tipologia di cella, che permetta l'applicazione di tale tecnica ad opere più grandi di quelle attualmente analizzabili.

Nel caso del *bleaching microcapillare*, si crede d'interesse studiare come variando la concentrazione di NaClO in soluzione variano i tempi di *bleaching*.

Nel *bleaching* mediante *RClS* invece, non è stato preso in considerazione se e come il flusso di N<sub>2</sub> possa influire sul trattamento, e inoltre sarebbe interessante capire se aumentando la tensione di cella o altri parametri si riesca ad eliminare anche quei *fox spots* più persistenti che in questo studio non è stato possibile eliminare completamente.

## 5. Bibliografia

---

- [1] Gurian, E. Analisi e Caratterizzazione di carte non collate ossidate e sottoposte ad attacco fungino. (Università Ca' Foscari di Venezia, 2009).
- [2] Bicchieri, M. *et al.* Study of foxing stains on paper by chemical methods, infrared spectroscopy, micro-X-ray fluorescence spectrometry and laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **57**, 1235–1249 (2002).
- [3] Rebrikova, N. L. & Manturovskaya, N. V. Foxing: A New Approach to an Old Problem. *Restaurator* **21**, 85–100 (2000).
- [4] Rakotonirainy, M. S., Heude, E. & Lavédrine, B. Isolation and attempts of biomolecular characterization of fungal strains associated to foxing on a 19th century book. *J. Cult. Herit.* **8**, 126–133 (2007).
- [5] Modica, A. . *et al.* Characterization of foxing stains in early twentieth century photographic and paper materials. *Nat. Prod. Res.* **6419**, 1–10 (2016).
- [6] Choi, S. Foxing on paper: a literature review. *Jaic* **46**, 137–152 (2007).
- [7] Liam, T. M. & Theodore Daniel Beckwith. Notes on the Causes and Prevention of Foxing in Books. *Libr. Q.* **5**, 407–418 (1935).
- [8] Costantino, C. Indagine su attacco microbiologico interessante materiale librario storico prima e dopo trattamento di disinfezione. (Università Ca' Foscari di venezia, 2013).
- [9] Arai, H. Foxing caused by fungi: Twenty-five years of study. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **46**, 181–188 (2000).

- [10] Carter, H. a. The Chemistry of Paper Preservation: Part 1. The Aging of Paper and Conservation Techniques. *J. Chem. Educ.* **73**, 417–420 (1996).
- [11] Zotti, M., Ferroni, A. & Calvini, P. Microfungal biodeterioration of historic paper: Preliminary FTIR and microbiological analyses. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **62**, 186–194 (2008).
- [12] Reissland, B. Ink corrosion aqueous and non-aqueous treatment of paper objects - State of the art. *Restaurator* **20**, 167–180 (1999).
- [13] Florian E., M.-L. The role of the conidia of fungi in fox spots. *Stud. Conserv.* **41**, 65–75 (1996).
- [14] Lugauskas, A. & Krikstaponis, A. Microscopic fungi found in the libraries of vilnius and factors affecting their development. *Indoor Built Environ.* **13**, 169–182 (2004).
- [15] Cain, E. & Miller, B. A. Photographic, spectral and chromatographic searches into the nature of foxing. in *American Institute for Conservation, 10th Annual Meeting* 54–62 (1982).
- [16] Calvini, P. *Chimica dei supporti cartacei: Dispense di lezione.* (2012).
- [17] Zyska, B. Fungi isolated from library materials: A review of the literature. *Int. Biodeterior. Biodegradation* **40**, 43–51 (1997).
- [18] Zotti, M., Ferroni, A. & Calvini, P. Mycological and FTIR analysis of biotic foxing on paper substrates. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **65**, 569–578 (2011).
- [19] Santucci, L. & Grosso, V. Aspetti chimici dello sbiancamento della carta effetti secondari di ipoclorito e clorito di sodio, e ossidanti coesistenti o derivati.pdf. *Boll. dell'Istituto Cent. per la Patol. del Libr.* **39**, 165–186 (1985).

- [20] Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. (2000).
- [21] Liu, B., Bard, A. J., Mirkin, M. V. & Creager, S. E. Electron Transfer at Self-Assembled Monolayers Measured by Scanning Electrochemical Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1485–1492 (2004).
- [22] Mirkin, M. V. & Bard, A. J. Multidimensional integral equations: a new approach to solving microelectrode diffusion problems. Part 2. Applications to microband electrodes and the scanning electrochemical microscope. *J. Electroanal. Chem.* **323**, 29–51 (1992).
- [23] M.I. Montenegro, M. A. Q. and J. . D. Theory and applications of microelectrodes. *TrAC Trends Anal. Chem.* **11**, 1992 (1992).
- [24] Battistel, D. Sviluppo di Dispositivi Micro e Nanometrici e loro Impiego in Microscopia Elettrochimica a Scansione ( SECM ). (2010).
- [25] Amemiya, S. *Scanning Electrochemical Microscopy. Characterization of Materials* (2002).
- [26] Aoki, K., Akimoto, K., Tokuda, K., Matsuda, H. & Osteryoung, J. Linear sweep voltammetry at very small stationary disk electrodes. *Electroanalytical Chem.* **171**, 219–230 (1984).
- [27] Shoup, D. & Szabo, A. Chronoamperometric current at finite disk electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **140**, 237–245 (1982).
- [28] Kutner, W. L. O., Amatore, C., Holub, K. & V. Marecek, W. K. Microelectrodes. Definitions, characterization, and applications. **72**, 1483–1492 (2000).
- [29] Baur, J. E. & Wightman, R. M. Diffusion coefficients determined with microelectrodes. *J. Electroanal. Chem.* **305**, 73–81 (1991).



- [30] Wang, J. *Analytical Electrochemistry, Third Edition. Analytical Electrochemistry, Third Edition* (2006). doi:10.1002/0471790303
- [31] Keyes, T. E. & Forster, R. J. *Handbook of Electrochemistry. Elsevier* (2007).
- [32] Vaýsek, P. Principles of Electrochemistry, 2nd edition J. Koryta, J. Dvořák and L. Kavan, Wiley, Chichester, 1993, ISBN 471937134 (hardback), ISBN 471938386.
- [33] Perez, N. Electrochemistry and Corrosion Science. *Igarss 2014* 1–5 (2014).
- [34] Horrocks, B. R. *et al.* Scanning Electrochemical Microscopy .19. Ion-Selective Potentiometric Microscopy. *Anal. Chem.* **65**, 1213–1224 (1993).
- [35] Bard, A. J. & Mirkin, M. V. *Scanning Electrochemical Microscopy. Second Edition.* (2001).
- [36] Bento, M. F., Medeiros, M. J., Montenegro, M. I., Beriot, C. & Pletcher, D. Studies of electrode reactions in low ionic strength media using microelectrodes *J. Electroanal. Chem.* **345**, 273–286 (1993).
- [37] Fang, Y. & Leddy, J. Cyclic voltammetric responses for inlaid microdisk with shields of thickness comparable to the electrode radius: a simulation of reversible electrode kinetics. *Anal. Chem.* **67**, 1259–1270 (1995).
- [38] Daniele, S., Ciani, I. & Battistel, D. Effect of the insulating shield thickness on the steady-state diffusion-limiting current of sphere cap microelectrodes. *Anal. Chem.* **80**, 253–259 (2008).
- [39] Ciani, I. & Daniele, S. Voltammetric determination of the geometrical parameters of inlaid microdisks with shields of thickness comparable to the electrode radius. *Anal. Chem.* **76**, 6575–6581 (2004).
- [40] Correa-Llantén, D. N., Muñoz-Ibacache, S. A., Castro, M. E., Muñoz, P. A. & Blamey, J. M. Gold nanoparticles synthesized by *Geobacillus* sp. strain

- ID17 a thermophilic bacterium isolated from Deception Island, Antarctica. *Microb. Cell Fact.* **12**, 75 (2013).
- [41] Kwak, J. & Bard, A. J. Scanning electrochemical microscopy. Theory of the feedback mode. *Anal. Chem.* **61**, 1221–1227 (1989).
- [42] Sun, P., Laforge, F. O. & Mirkin, M. V. Scanning electrochemical microscopy in the 21st century. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 802–823 (2007).
- [43] Daniele, S. & Denuault, G. *Development in electrochemistry: science inspired by Martin Fleischmann, First Edition.* **12**, (2014).
- [44] Unwin, P. & Bard, A. Ultramicroelectrode voltammetry in a drop of solution: a new approach to the measurement of adsorption isotherms at the solid-liquid interface. *Anal. Chem.* **64**, 113–119 (1992).
- [45] Barker, A. L., Gonsalves, M., MacPherson, J. V., Slevin, C. J. & Unwin, P. R. Scanning electrochemical microscopy: Beyond the solid/liquid interface. *Anal. Chim. Acta* **385**, 223–240 (1999).
- [46] Tsionsky, M., Cardon, Z. G., Bard, A. J. & Jackson, R. B. Photosynthetic Electron Transport in Single Guard Cells as Measured by Scanning Electrochemical Microscopy. *Plant Physiol* **113**, 895–901 (1997).
- [47] Burshtain, D. & Mandler, D. Studying the binding of Cd<sup>2+</sup> by ω-mercaptoalkanoic acid self assembled monolayers by cyclic voltammetry and scanning electrochemical microscopy (SECM). *J. Electroanal. Chem.* **581**, 310–319 (2005).
- [48] Polizzi, S. *Elementi di Microscopia Ottica ed Elettronica: Dispense di lezione.* (2014).
- [49] Micheluz, A., Ravagnan, G., Manente, S. & Varese, G. C. Microbiological assessment of a contaminated library. (Università Ca' Foscari di Venezia,

2016).

- [50] Kutchko, B. G. & Kim, A. G. Fly ash characterization by SEM-EDS. *Fuel* **85**, 2537–2544 (2006).
- [51] Lee, K. M. *et al.* SEM/EDS Evaluation of Porcelain Adherence to Gold-Coated Cast Titanium. *J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater* **68**, 165–173 (2004).
- [52] Lee, K. M., Cai, Z., Griggs, J. A. & Guiatas, L. The Use of SEM/EDS Analysis to Distinguish Dental and Osseous Tissue from Other Materials. **47**, (2002).
- [53] Battistel, D., Daniele, S. & Fratter, D. A scanning electrochemical microscopy procedure for micropatterning Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-thin films deposited on a platinum substrate. *Electrochim. Acta* **78**, 557–562 (2012).
- [54] Battistel, D., Pecchiolan, G. & Daniele, S. Micropipette contact technique as a tool to reveal, characterize, and modify nanopore electrodes. *ChemElectroChem* **1**, 140–146 (2014).
- [55] Miller, T. S., Macpherson, J. V. & Unwin, P. R. Dual-electrode measurements in a meniscus microcapillary electrochemical cell using a high aspect ratio carbon fibre ultramicroelectrode. *J. Electroanal. Chem.* **729**, 80–86 (2014).
- [56] Samyn, P., Van Erps, J. & Thienpont, H. Relation between optical non-contact profilometry and AFM roughness parameters on coated papers with oil-filled nanoparticles. *Meas. J. Int. Meas. Confed.* **82**, 75–93 (2016).
- [57] Bajpai, P. *Pulp and Paper Chemicals. Pulp and Paper Industry* **3**, (2015).
- [58] Moreira, F. C., Boaventura, R. A. R., Brillas, E. & Vilar, V. J. P.

Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Appl. Catal. B Environ.* **202**, 217–261 (2017).

[59] Budnikova, H., Krasnov, S. A., Magdeev, I. M. & Sinyashin, O. G. Laws Of Chloride - Ions Oxidation On Various Electrodes and Green Electrochemical Method of Higher  $\alpha$ -Olefins Processing. *ECS - Electrochem. Soc.* **25**, 7–15 (2010).

[60] Battistel, D., Baldi, F., Gallo, M., Faleri, C. & Daniele, S. Characterisation of biosynthesised silver nanoparticles by scanning electrochemical microscopy (SECM) and voltammetry. *Talanta* **132**, 294–300 (2015).

# Ringraziamenti

---

Il mio relatore, il Prof. Battistel per avermi dato questa bellissima ed enorme possibilità di crescita e studio, senza il suo costante supporto non avrei mai potuto sviluppare questo mio lavoro. Anche i correlatori: il Prof. Daniele e il Dott. Bragato che mi hanno aiutato nei momenti di difficoltà in laboratorio, e per la loro infinita disponibilità.

Un sincero va alla Soffieria d'Ateneo, in particolare ad Italo e Miriam, che materialmente mi hanno aiutato e sopportato per la realizzazione di una parte essenziale di questo lavoro.

Inoltre un grazie ai compagni di laboratorio Gregorio, Marco, Elisa, Sara e Scompa, che hanno reso più leggere le giornate grazie alla loro compagnia. Un ringraziamento particolare va ai miei amici e compagni di università: Martina, Laura, Anna, Betta, Ludo per tutti i momenti indimenticabili e non che abbiamo passato insieme, i corsi, gli aperitivi, le feste, senza di voi questi 2 anni non sarebbero mai potuti essere così belli, gioiosi e solari.

Fra gli amici voglio ringraziare di cuore per essermi stati vicini nel bene e nel male durante tutti questi anni: Enrico, Federico, Giulia, Ilaria, Alice, Francesca, Andrea, Brenda, Roberto, Giada, Riccardo, le poche

persone mi sono realmente amiche e che più passa il tempo più continuano a dimostrarmelo.

*The last but not the least*, i ringraziamenti più importanti, e colgo questa occasione per farli, il ringraziamento più grande va alla mia famiglia, a mio fratello Alessio, che nonostante tutti gli impegni che ha so che posso sempre contare su di lui e mi darà sempre una mano, e a mamma Rossella e papà Giorgio per avermi insegnato ad amare l'arte e la cultura, per avermi trasmesso la curiosità, la voglia di conoscere e scoprire, e l'abilità e la manualità per poterlo fare, per non avermi mai ostacolato nelle mie scelte di vita, ma anzi dandomi sempre man forte e se oggi sono arrivato fin qui lo devo soprattutto a voi.