

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

TESI DI LAUREA

STUDIO, SINTESI E DEPOSIZIONE DI POLISILAZANI
COME PRECURSORI PER FILM DI SILICE VETROSA

RELATORE: Prof. Renzo Bertoncetto

CONTRORELATORE: Dott. Alfonso Zoleo

LAUREANDO: Dario Quinzato

ANNO ACCADEMICO 2013-2014

*“Se le idee devono interpretare la Natura,
è necessario che siano altrettanto sconfinite”
S.H.*

Indice

1. Introduzione	1
1.1 Il Bronzo	3
1.1.1 Cenni storici	3
1.1.2 Composizione	4
1.1.3 Comportamento chimico	7
1.1.4 Protezione del bronzo	8
1.2 I silazani	11
1.2.1 Introduzione	11
1.2.2 Sintesi	12
1.3 Il Peridropolisilazano	15
1.3.1 Sintesi dettagliata con piridina	16
1.3.2 Conversione PHPS in silice	17
1.4 Tecniche d'indagine	19
1.4.1 XPS	19
1.4.2 Microscopio ottico	25
2. Scopo	29
3. Parte sperimentale	31
3.1 Sintesi dei silazani	31
3.1.1 Miscela catalitica	31
3.1.2 Il gas reagente	35
3.1.3 I reattori	37
3.1.4 Analisi del prodotto ottenuto	45
3.2 Rivestimenti	51
3.2.1 Tecnica di deposizione	51
3.2.2 Lavaggio dei substrati	52
3.2.3 Substrati utilizzati	53
3.2.4 Precursori utilizzati	55
3.2.5 Corrosione del bronzo	59
4. Conclusioni	73

1. Introduzione

I fenomeni corrosivi costituiscono un grave problema nel mondo, arrecando danni di ingente valore economico.

Secondo uno studio della Technologies Laboratories, Inc., i costi per gli Stati Uniti raggiungono un'importo di 510 miliardi di dollari pari a circa il 6 per cento del prodotto interno lordo.⁽¹⁾

Questa enorme perdita può essere ridotta dall'applicazione in molti ambiti di un film protettivo.

Nel caso del nostro lavoro di ricerca il film protettivo designato è la silice vetrosa. Un film sottile in vetro ha ottime caratteristiche, per esempio da un punto di vista chimico: è particolarmente inerte e resiste alla corrosione acida (ad eccezione dell'acido fluoridrico).

Il film di vetro, generato da sol gel a base di Teos (tetraetossisilano), ha però un problema: se depositato su un substrato metallico esso deve essere di uno spessore estremamente ridotto (in maniera da mantenere una buona elasticità). In caso contrario tende a formare cricche, fessure e rotture se sottoposto anche a lievi escursioni termiche, a causa del differente coefficiente di dilatazione⁽²⁾.

Per questo si rende necessario cercare alternative al classico sol-gel: una delle soluzioni possibili è l'utilizzo di polisilazani, la classe di composti oggetto di questo lavoro di ricerca.

Dopo uno studio preliminare, l'obiettivo è sintetizzarne una quantità opportuna ed effettuare delle deposizioni su vari substrati.

Successivamente si procederà al confronto con due prodotti commerciali, effettuando studi di deposizione su campioni di bronzi storici e sviluppando la loro resistenza alla corrosione basica.

1.1 Il bronzo

1.1.1 Cenni storici

Il bronzo è una lega metallica composta principalmente da rame ed altri metalli (per esempio stagno, alluminio, piombo, fosforo) in vari tenori, a seconda degli utilizzi richiesti.

Sono stati trovati manufatti costituiti da questo materiale risalenti al 4500 a.C. in Serbia⁽⁴⁾ ed in Cina, ma l'età del bronzo è definita tra il 3300 ed il 1200 a.C. In questo periodo furono sviluppate varie composizioni e perfezionate le tecniche di fonderia e di lavorazione di questa lega, al fine di produrre oggetti per uso civile e militare.

La fine di questa epoca storica è associata nell'immaginario collettivo all'avvento della produzione di armi ed utensili in ferro, ed alla superiorità delle caratteristiche meccaniche di manufatti ottenuti con questo elemento rispetto agli analoghi di bronzo. In realtà, sebbene il bronzo sia effettivamente meno duro del ferro, nel 1200 a.C. la lavorazione del ferro ancora non permetteva di avere prodotti più resistenti di quelli di bronzo.

Il collasso dell'età del bronzo è in realtà associato a due principali cause:

-disastri naturali e terremoti: sono state eseguite delle mappe sismiche, confrontate poi con le civiltà e le città scomparse nel periodo attorno al 1200 a.C. , e si è notata una certa corrispondenza ⁽³⁾.

-siccità: è stato evidenziato come ci sia stato un lungo periodo di siccità mondiale (verificato a livello dendrocronologico nel Nord America e tramite annali cinesi) nel periodo del 1200 a.C. Questo avrebbe provocato un aumento del prezzo del grano e conseguentemente disordini sociali, razzie e distruzioni, con conseguenti emigrazioni.⁽⁴⁾

Le cause sopracitate diedero luogo a due importanti conseguenze. La prima è un rallentamento nel commercio marittimo in quanto durante le rivolte per il prezzo del grano, molti porti erano stati oggetto di saccheggi e/o erano stati abbandonati e distrutti. Ciò fece diminuire la disponibilità di minerali utili alla produzione di bronzo (in particolare dello stagno).

La seconda conseguenza fu il successivo orientamento e sviluppo di materiali diversi e possibilmente migliori del bronzo sia per uso civile (ad esempio, aratri che riuscissero a rivoltare la terra secca) sia per attività militari.

1.1.2 Composizione

Anticamente il bronzo era di due tipi:

- - bronzo classico, contenente 90% in massa di rame e 10% di stagno ed utilizzato nelle fusioni;
- - bronzo “dolce”, con un contenuto di stagno pari al 6% (e 94% in massa di rame), che permetteva la lavorazione in fogli.

Ai nostri giorni i materiali definiti come “bronzo” sono tutte le leghe contenenti rame.

⁽⁵⁾

Una osservazione importante nasce dalle analisi superficiali di oggetti realizzati con le attuali leghe: oltre alla patina di ossido di rame, vi è spesso uno strato sottile di ossido di un altro elemento. Esso è il risultato della migrazione di questo elemento dagli strati più interni della lega fino alla superficie, dove reagisce con l'ossigeno dell'aria per dare l'ossido. Questo processo risulta favorito e proporzionale al potenziale di ossidazione dell'elemento stesso : in particolare è possibile osservarlo nel caso dei bronzi contenenti piombo (vedi capitolo Bronzo utilizzato) e stagno.

1.1.2.1 Bronzo allo stagno e bronzo fosforoso

I bronzi allo stagno sono leghe di rame contenenti stagno in percentuale tra il 4 e l'8% in massa, dure, resistenti e più rigide di un corrispondente ottone contenente zinco. Lavorate in lamine o a filo, garantiscono una buona resistenza meccanica e chimica che le rende particolarmente adatte per la produzione di molle.

L'aggiunta di fosforo genera i bronzi fosforosi.⁽⁶⁾ Essi sono leghe di rame contenenti tra lo 0,5 e l'11% in massa di stagno ed una minima percentuale di fosforo (generalmente compresa tra il 0,01-0,35%). L'aggiunta di stagno aumenta la resistenza alla corrosione e la resistenza meccanica della lega. La presenza del fosforo aumenta invece la resistenza all'usura e la rigidità della lega. I bronzi fosforosi hanno ottime qualità elastiche, alta resistenza alla fatica, eccellente lavorabilità ed alta resistenza alla corrosione.

I principali usi di questa lega sono nella realizzazione di prodotti elettrici, centrifughe, e utensili che devono lavorare in ambienti umidi.

Aggiungendo piombo, il bronzo fosforoso aggiunge una buona lavorabilità ed abbassa il coefficiente di attrito, rendendo il bronzo adatto a realizzare camme,

boccole e cuscinetti.

La microstruttura del bronzo fosforoso battuto contiene i grani tipici delle leghe di rame. Lo stagno rimane dunque nella soluzione solida di rame.

Il fosforo invece forma con il rame una fase di fosfuro del metallo. La struttura di questa seconda lega varia durante il raffreddamento: per primi si raffreddano i dendriti del rame in fase α : essi sono costituiti da un interno denso e pieno, e caratterizzati da una composizione variabile spostandosi verso la superficie. In un secondo tempo si forma la fase di rame ricca in stagno, inizialmente come struttura β , poi come un mix di α e δ , in mezzo ai dendriti di rame. Per ultima solidifica la fase di fosfuro.

Al momento della lavorazione, i dendriti vengono rotti, e la struttura risultante consiste in grani di rame α , fasi δ ricche in stagno e rame fosfuro.

1.1.2.2 Bronzi di alluminio ⁽⁷⁾

I bronzi di alluminio sono usati per la loro combinazione di alta resistenza meccanica, eccellente difesa alla corrosione e resistenza all'usura.

Queste leghe contengono tipicamente 9-12% di alluminio e fino al 6% di ferro e nickel. La durezza delle leghe aventi questa composizione è data da una combinazione della lavorazione a freddo e della precipitazione di una fase ricca di ferro all'interno della lega stessa. Con una maggiore quantità di alluminio si rende necessaria una tempra termica.

La microstruttura dei bronzi di alluminio con meno dell'11% di alluminio consiste in una soluzione solida in fase α , avente ferro e nickel presenti in una fase κ . Questa assorbe alluminio dalla fase solida α , prevenendo la formazione di una fase β , fintanto che il tenore di alluminio è superiore all'11%. La fase κ inoltre aumenta la resistenza meccanica nella lega, senza penalizzare la duttilità. Una diminuzione della lavorabilità è invece riscontrata quando si forma la fase β , che risulta essere più dura e fragile rispetto alla α . Essa si forma quando si effettua un raffreddamento del fuso troppo veloce.

Un raffreddamento lento invece favorisce la formazione della fase κ , la quale, assieme all'addizione di ferro e nickel, favorisce una buona lavorabilità del materiale.

I bronzi di alluminio si rivelano essere meccanicamente più resistenti di ottone e bronzi allo stagno. Inoltre presentano una maggior resistenza alla corrosione, dovuta a un duro film protettivo di allumina (Al_2O_3). Questa caratteristica li rende particolarmente utili negli ambienti marini, dove diventano i materiali per costruire viti, valvole e componentistica per pompe, collettori, scambiatori di calore e boccole ed altri suppellettili che lavorino a contatto con l'acqua salata.

1.1.2.3 Bronzi di silicio

Vi sono leghe di rame che contengono anche silicio (3%) e manganese (1%). Questi bronzi combinano una buona resistenza meccanica e duttilità, una buona resistenza alla corrosione e facile saldabilità. Sono molto usati in campo edile, per stipiti ed infissi di porte e finestre, rotaie per porte e tende, cerniere, tiranti per i muri e viti.

Queste leghe vengono utilizzate anche in campo artistico, da scultori e fabbri, per via del colore dorato, della lavorabilità e della longevità. Esempi classici sono i pannelli decorativi delle porte delle chiese, realizzati in questi materiali.

1.1.2.4 Bronzi al manganese e bronzi “architettonici”

Spesso c'è confusione e gli ottoni (leghe di rame contenenti zinco) vengono definiti erroneamente “bronzi”.

Questo accade per esempio nel caso del Bronzo al manganese. La sua composizione tipica prevede 58% in massa di rame, 40% di zinco, 1% di manganese ed 1% di piombo. Il suo utilizzo trova un riscontro nel caso di architettura, scultura e design, a causa del colore brunastro che lo caratterizza. Il bronzo “architettonico” identifica invece una lega contenente rame e zinco (in percentuali di massa su massa variabili), 41% di piombo e 1% di alluminio. Grazie all'alluminio, questo materiale può resistere alla corrosione in maniera efficiente, mantenendo a lungo il colore giallo dorato brillante. È anche una lega molto versatile, che si presta sia ad essere modellata sia a venire fusa in stampi, ed alla fine di tutte le lavorazioni viene lucidata. Viene molto utilizzata in ambiti edilizi di alto livello, per via del carattere di maggior opulenza che dona a porte, cornici di finestre ed altri elementi architettonici.

1.1.3 Comportamento chimico

Il bronzo è una lega caratterizzata generalmente da una buona resistenza ad acidi deboli e all'ambiente marino. Questo fatto tuttavia non lo rende immune ad altri fenomeni corrosivi, come quelli qui sotto elencati⁽⁸⁾:

- Ossidazione: l'ossidazione è una forma di corrosione, nella quale aree non protette del bronzo reagiscono con l'ossigeno presente nell'aria per dare ossido di rame(II). Esso forma una patina scura, ben visibile sugli oggetti in bronzo, che ha il vantaggio di essere un film protettivo stabile, in quanto rallenta l'ossidazione degli strati di bronzo sottostanti
- Solforazione: il bronzo reagisce con lo zolfo, presente nell'atmosfera sotto forma di acido solfidrico e anidride solforosa. Entrambi questi composti sono generati dall'inquinamento umano e generano, come risultato della loro azione, uno strato di colore verde brillante sulle statue e sugli oggetti di bronzo esposti. Sebbene questo fatto sia accettato dal pubblico come una cosa normale, è d'obbligo osservare che questa patina non ferma l'avanzamento della corrosione.
- “Malattia del bronzo” (bronze disease): la reazione del rame contenuto nel bronzo con composti clorurati può dar luogo alla formazione di cloruro rameico. (fig.1)

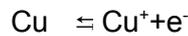


Fig.1 Moneta di bronzo con *pitting* di cloruro rameico

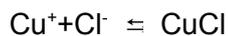
Sul materiale si evidenzia inizialmente un *pitting* (zone circoscritte in cui è avvenuta

la reazione), ma la corrosione continua ad avanzare al di sotto di esso ed anche al di sotto della patina di ossido.

Il tutto è generato da fenomeni di tipo elettrochimico⁽⁹⁾: il rame viene inizialmente ossidato:



reagisce con i cloruri forniti dagli inquinanti per dare il cloruro rameoso (insolubile in acqua)



ed infine una successiva ossidazione ad opera di ossigeno ed acqua che comporta la formazione di cloruro rameico



L'acido cloridrico presente come prodotto si dissocerà, rigenerando lo ione cloruro consumato.

1.1.4 Protezione del bronzo ⁽¹⁰⁾

Come scritto sopra, i bronzi presentano una notevole resistenza alla corrosione, in molti frangenti. Per limitare però il rischio delle corrosioni e la formazione della patina scura di ossido di rame, possono venire applicati dei *coating* organici od inorganici a scopo protettivo.

I film organici sono polimeri (sciolti in opportuno solvente) che induriscono a temperatura ambiente o previo trattamento termico (o UV).

La durata in termini di resistenza del film applicato dipende molto dalle condizioni atmosferiche e di utilizzo nelle quali si trova abitualmente il pezzo rivestito: questo è uno dei motivi che economicamente giustificano l'assenza di trattamenti per le statue delle grandi città.

1.1.4.1 Esempi di *coating* inorganici

Nitrocellulose: i *coating* di questo tipo sono i più economici e facili da applicare,

grazie alla loro veloce deposizione. Spesso contengono anche resine acriliche, ma questo non è sufficiente a garantire buone durate al film, che deve essere periodicamente sostituito.

Acrilati: resine con alta resistenza al calore e alle abrasioni, che possono essere lasciate asciugare all'aria o tramite trattamento termico. Il loro costo elevato però ne limita l'uso a piccoli oggetti o strutture.

Epossidi: simili agli acrilati, costosi e difficili da usare (necessitano attivazione catalitica). Sono sconsigliati per gli esterni.

Coating silicnici: costosi, necessitano di un successivo film a protezioni dei raggi UV, pena l'oscuramento del film.

Coating alchidici: film a basso prezzo, con buona resistenza chimica, che richiedono una asciugatura lenta.

Coating uretanici/ cellulosa acetato butirrato: film con una buona resistenza chimica e meccanica, ma dalla repentina degradazione cromatica.

Coating vinilici: richiedono una stabilizzazione dai raggi UV e sono applicabili anche a materiali flessibili ed elastici.

Film polivinilfluoruro: sono *coating* applicati come adesivi, garantiscono una protezione a lastre di rame per 20 anni.

Ai *coating* vengono spesso aggiunti additivi, a seconda delle necessità:
Assorbenti UV: composti organici che assorbendo i raggi ultravioletti prevengono l'oscuramento e il degrado del film protettivo. Possono anche prevenire lo strato di patina.

Agenti livellanti: migliorano le caratteristiche fluide del coating, e garantiscono un migliore aspetto del film finale.

Agenti chelanti: sono composti, come il benzotriazolo, che interagiscono con il rame impedendone l'ossidazione ed altre reazioni parassite. La loro azione continua anche in caso di leggero degrado del film. Possono essere inclusi nella formulazione unica del coating o stesi in un pretrattamento del substrato.

Antiossidanti: riducono il degrado del *coating* negli attacchi più violenti e prolungati. Esempi sono l'idrochinone e derivati di fenoli e cresoli.

1.1.4.2 *Coating* ibridi

Sono stati eseguiti studi su possibili applicazioni di sol gel per creare film ibridi organici e inorganici sulla superficie di lamine di bronzo, per proteggerle dalla corrosione ed all'invecchiamento.

I film ibridi sono film contenenti uno scheletro polisilossanico, come quello della silice vetrosa. Sugli atomi di silicio vi sono però sostituenti organici che possono includersi o legarsi tra loro, formando così un network polimerico che dà una maggior solidità alla struttura.

Un primo studio⁽¹¹⁾ ha esaminato un sol gel composto da un formatore di network organico inorganico polimerico, il 3-glycidoxy-propil-trimetossi-silano (GPTMS) con un Dyfenilidrossilano (come network modificatore riempitivo, cioè non collegato ai due network principali). La soluzione è stata quindi spruzzata sul campione in bronzo ed il film formatosi ha subito trattamento termico blando (50°C) o UV. I risultati risultano essere molto positivi sia nei test base del coating (durezza, spessore, composizione) sia in quelli di invecchiamento e corrosione.

Sfruttando sempre i materiali ibridi organici-inorganici un'altra equipe di ricercatori⁽¹²⁾ ha cercato di risolvere il problema che caratterizza una buona parte dei film inorganici sui metalli: le fessurazioni e le cricche, dovute ad un differente coefficiente di espansione termica tra substrato e film. Questi *coatings* innovativi sono stati realizzati partendo da soluzioni di GPTMS e metil-trimetossi-silano (MTMS) (Aldrich) in iso-propanolo ed acqua acidificata (pH 2) in rapporti molarli 1:1:4:3, ed aggiungendo come riempitivo silice colloidale (tenuta in sospensione da isopropanolo). Come metodo di deposizione si è usato un semplice pennello, ed il film creatosi è stato trattato termicamente per 2 ore a 90°C. Anche in questo caso i risultati sembrano ottimi, soprattutto stendendo come ulteriore copertura (in un secondo passaggio) un fluoropolimero. Esso è chimicamente molto stabile e quindi costituisce un secondo rivestimento protettivo per il bronzo.

1.2 I silazani

1.2.1 Introduzione

I polisilazani sono polimeri la cui caratteristica principale è lo scheletro costituito interamente da atomi di silicio legati a ponte da atomi di azoto. La lunghezza del legame Si-N è compresa tra i 1,70 e 1,75 Å, e l'angolo ha una distribuzione variabile, dipendente dall'ingombro dei sostituenti legati al silicio (in corrispondenza di un sostituito più ingombrante, avremo una riduzione dell'angolo di legame R-Si-N, e viceversa).

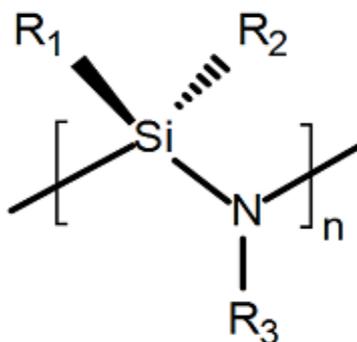


Fig.2 Unità monomerica dei polisilazani

La struttura è simile a quella dei polisilossani (al posto dell'ossigeno possiamo notare il gruppo -NR), eppure i silazani non hanno incontrato grande favore nel mondo commerciale.

Questo parziale insuccesso è imputabile alla presenza dell'azoto al posto dell'ossigeno.

Il legame Si-N è meno polare del Si-O ma il carattere maggiormente basico dell'azoto rende i silazani particolarmente reattivi nei confronti dell'idrolisi in presenza di acqua o solventi protici, quali acidi od alcoli. Queste reazioni provocano la rottura del legame tra silicio e azoto e la successiva formazione di un legame tra silicio ed ossigeno.

Per questo motivo la loro sintesi e il loro successivo trattamento devono avvenire in atmosfera anidra ed inerte.

Da un punto di vista storico, i polisilazani sono stati sintetizzati al fine di caratterizzarli da Stock e Somieski, nel 1921⁽¹³⁾. Il successo dei polisilossani li oscurerà per un lungo periodo, fino agli anni '70, quando il dottor Verbeek (Bayer

AG) inizia a studiarli come possibili precursori per composti ceramici (primo tra tutti il nitruro di silicio).

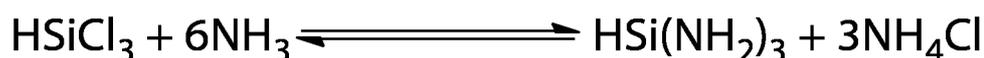
Negli anni '90 i suoi studi vengono integrati con le scoperte della possibile trasformazione dei polisilazani in film di silice.⁽¹⁴⁾

Oggi vengono venduti numerosi prodotti a base di polisilazani, per generare sia film di silice amorfa a scopo protettivo, sia composti ceramici quali nitrucci e carburi di silicio (previ appositi trattamenti).⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾

1.2.2 Sintesi

Si conoscono vari metodi di sintesi di silazani, che vengono di volta in volta scelti a seconda del tipo di prodotto che si vuole ottenere.

Il più semplice dei metodi è l'ammonolisi dei clorosilani.

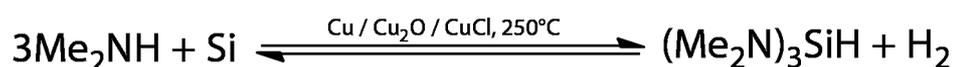


L'amminosilano prodotto in presenza di acidi o ulteriore ammoniaca può polimerizzare dando luogo ai polisilazani non sostituiti, secondo un processo di transamminazione.

Il problema di questa tipologia di reazioni in fase liquida è la produzione di sottoprodotti, quali acido cloridrico (in fase gas) e ammonio cloruro. Quest'ultimo precipita, assieme ad altre impurezze, e rende necessaria una filtrazione del prodotto ottenuto prima di utilizzarlo.

Per questo motivo industrialmente si prediligono le sintesi a più passaggi.

Il primo di questi prevede la reazione diretta tra silicio e dimetilammina:



Il prodotto di questa reazione è un olio di colore marrone, denso, contenente silani aventi dimetilammine come sostituenti, in numero variabile. Una composizione caratteristica di questo olio esprime la presenza di tris(dimetilammino)silano in

percentuali di massa superiori all'85%⁽¹⁷⁾.

Gli altri prodotti sono bis(dimetilammino) silano (3-5%) e tetrakis(dimetilammino)silano (10--14-12%)⁽¹⁷⁾, che non devono essere necessariamente rimossi dall'ambiente di reazione in quanto comunque utili alla successiva preparazione del polisilazano.

La reazione sopra descritta prevede però che il silicio sia attivato da un catalizzatore di rame. Su questo fronte sono stati fatti numerosi studi fin dagli anni '40.

La reazione prevede un'iniziale trattamento del silicio tramite macinazione a polvere in presenza di rame: questo porta alla formazione di cluster di "copper activated silicon", particolarmente attivi nei confronti delle ammine⁽¹⁸⁾. Altri metodi per l'ottenimento di tali cluster sono la fusione a temperature >1200°C e successiva macinazione o la reazione diretta tra silicio e CuCl₂ a temperature >300°C, per favorire la decomposizione del cloruro. All'interno del silicio macinato con i catalizzatori è utile incorporare dei promotori come ZnCO₃ in percentuali <1%.

Nel caso della nostra sintesi, la procedura è descritta nella parte "miscela catalitica".

Il secondo passaggio prevede la transamminazione dei silazani ottenuti. Tramite la reazione



si ottengono oligopolimeri silazanici. Al posto dell'ammoniaca è possibile utilizzare anche delle ammine sostituite a basso peso molecolare, per esempio mono o dimetilammina, ottenendo così polisilazani con sostituenti sugli azoti diversi dall'idrogeno. Inoltre, come si nota nella reazione, i rapporti stechiometrici degli elementi presenti sono variabili, permettendo di ottenere polisilazani differientemente sostituiti al silicio in base alla pressione parziale di ammoniaca (o ammina) ed alla sua concentrazione nell'ambiente di reazione.

Queste due opzioni permettono di ottenere prodotti più specifici: si potranno ottenere film di rivestimento con particolari proprietà, ad esempio idrofobici o idrofilici⁽¹⁹⁾, secondo la necessità.

1.3.1 Sintesi dettagliata con piridina

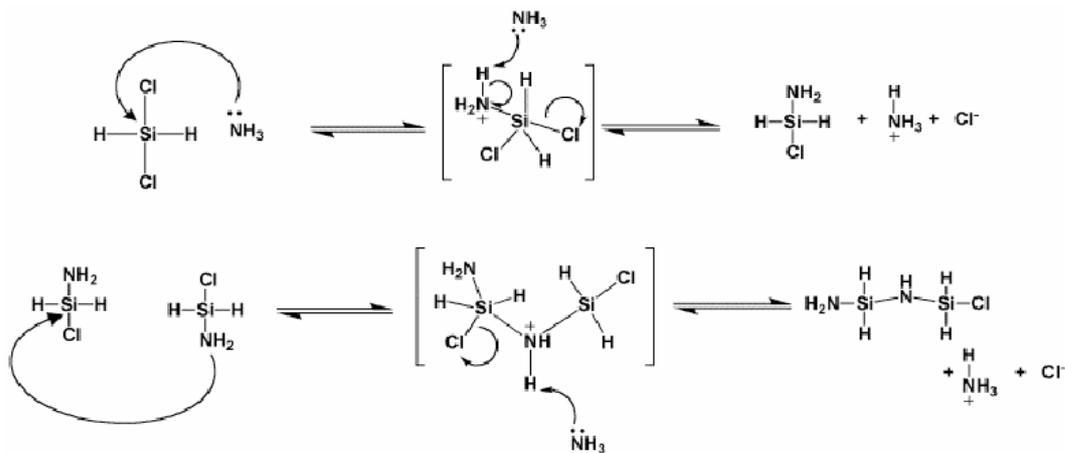
La piridina sfrutta il doppietto elettronico libero del suo azoto e, tramite esso, forma un addotto con il diclorosilano, mantenendolo in sospensione.

L'ammoniaca, in stato gassoso, viene fatta gorgogliare nella soluzione. Sfruttando la sua nucleofilicità, attacca l'atomo di silicio del diclorosilano. Conseguenza di questo attacco nucleofilo è l'espulsione di uno ione cloruro.

Una seconda molecola di ammoniaca sottrae uno ione idrogeno all'ammoniaca già legata al silicio, per dare lo ione ammonio. Lo ione ammonio si coordina al cloruro uscito nel passaggio precedente per dare il cloruro di ammonio, che precipita.

Il risultato di questi primi passaggi è un clorosilazano: uno dei due atomi di cloro legati al silicio centrale del diclorosilano reagente è stato sostituito da un gruppo amminico.

La reazione non si ferma, ma procede a catena, fino a quando non si ottiene il peridropolisilazano, un polimero di atomi di silicio legati a ponte (o a più ponti) da atomi di azoto.



Il prodotto finale viene filtrato per rimuovere l'ammonio cloruro precipitato e successivamente distillato per togliere il solvente.

1.3.2 Conversione del PHS in silice

Essendo un polisilazano, anche il peridropolisilazano può essere convertito in silice. Un primo studio⁽²¹⁾ si basa sulla possibilità di trattare dei substrati depositando su di essi un sottile film di PHS. In un secondo tempo si procede ad un trattamento termico a 450°C ottenendo così un prodotto simile alla silice vetrosa, risultato simile a quello sol gel di alcossidi. Questa procedura è abbastanza conosciuta e consueta: alcuni produttori la consigliano, unitamente a un trattamento UV del substrato stesso⁽²²⁾.

Essa risulta però molto spesso non praticabile in quanto, se il film viene steso su un materiale con differente coefficiente di dilatazione termica, al momento della solidificazione si ha la formazione di cricche e fessure.

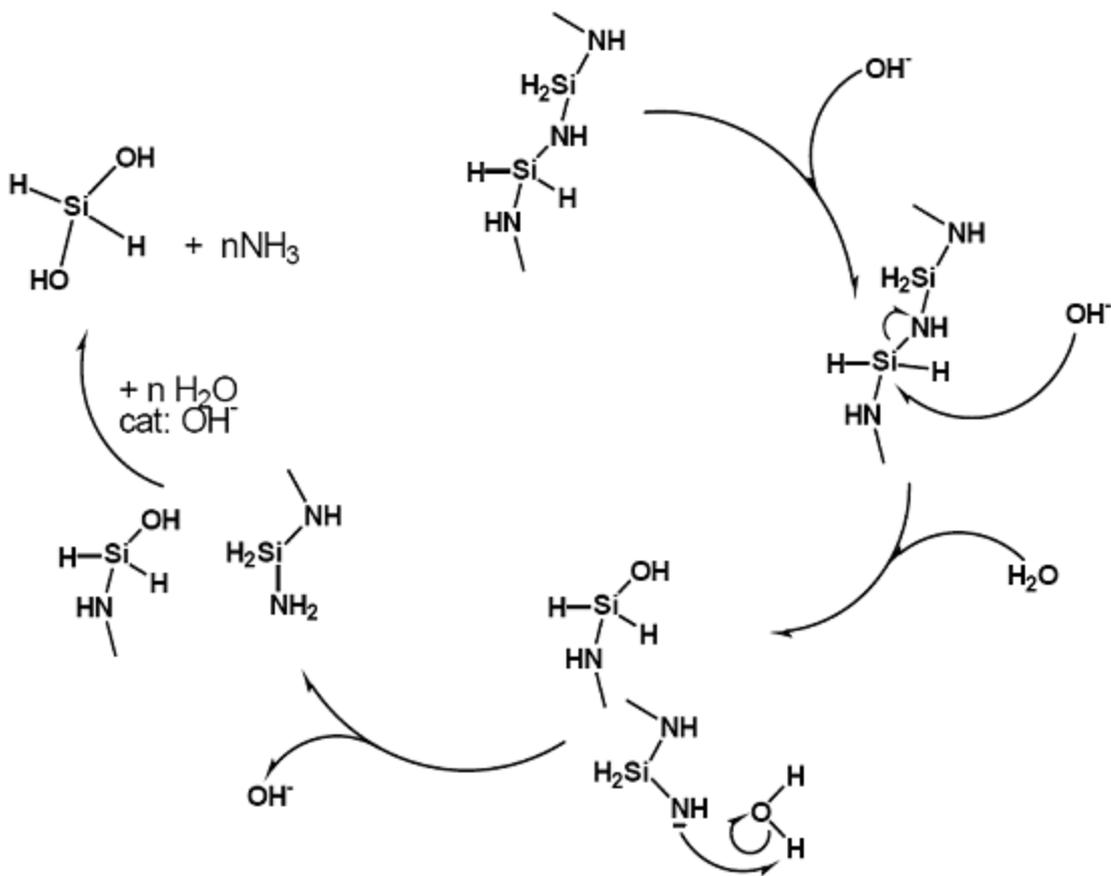
Per evitare questo problema, è stata sviluppata un'alternativa al trattamento termico, consistente in un condizionamento con vapori acidi o basici⁽²³⁾⁽²⁴⁾.

Lo studio preso in esame⁽²³⁾ ha riscontrato una maggior facilità della formazione del film di silice in presenza di vapori basici: l'attacco nucleofilo agli atomi di silicio da parte degli OH⁻, presenti nei vapori delle soluzioni, è il responsabile della rottura dei legami silicio-azoto.

Un aspetto importante è la differenza tra i pH delle soluzioni e quello dei vapori: questi due valori non sono direttamente proporzionali, infatti la soluzione di NaOH a pH più elevato tra le soluzioni impiegate risulta produrre vapori a temperatura ambiente aventi pH circa uguale a 7.

Questo è dovuto alla bassa tensione di vapore della soluzione di idrossido di sodio. La soluzione di ammoniaca utilizzata nello studio, risultava invece avere vapori altamente basici, di pH circa 10, proprio a causa della sua elevata tensione di vapore.

Il meccanismo della conversione è qui sotto mostrato:



Un centro di silicio del polisilazano viene attaccato da uno ione ossidrile presente nei vapori. Ciò fa sì che si rompa un legame silicio-azoto, e che l'azoto vada a prendere uno ione idrogeno da una molecola d'acqua, stabilizzandosi come gruppo NH_2 e generando così un altro ione ossidrile. Come si può notare, lo ione ossidrile può essere considerato come catalizzatore, in quanto pur prendendo parte alla reazione, alla fine di essa viene rigenerato. Il reagente consumato è dunque in realtà l'acqua.

La reazione procede a catena, finché tutti i legami non sono stati idrolizzati. I silanoli prodotti sono molto reattivi e tendono a condensare velocemente per dare silice vetrosa.

1.4 Tecniche d'indagine

1.4.1 XPS ⁽²⁵⁾

1.4.1.1 Principi Fisici

La Photoelectron Spectroscopy è una tecnica di indagine di superficie, qualitativa e quantitativa, tramite la quale si possono identificare gli elementi che compongono la superficie del campione e la loro abbondanza percentuale.

L'analisi si compie irradiando il campione con un fascio di raggi X (XPS) o UV (UPS).

Essi interagiscono con gli atomi superficiali (compresi tra 1 e 10 nanometri), causando, per effetto fotoelettrico, l'emissione di elettroni aventi energia cinetica (E_K) espressa tramite la formula:

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi$$

dove $h\nu$ è l'energia del fotone incidente, E_B è l'energia di legame dell'orbitale atomico dal quale viene emesso l'elettrone uscente (*binding energy*), e Φ , una funzione di lavoro dello spettrometro.

Osservando la formula si può notare che perchè si abbia espulsione di elettroni, è necessario che si forniscano fotoni con energia superiore alla somma dell'energia di legame atomo elettrone, E_B , e della funzione lavoro dello strumento, Φ .

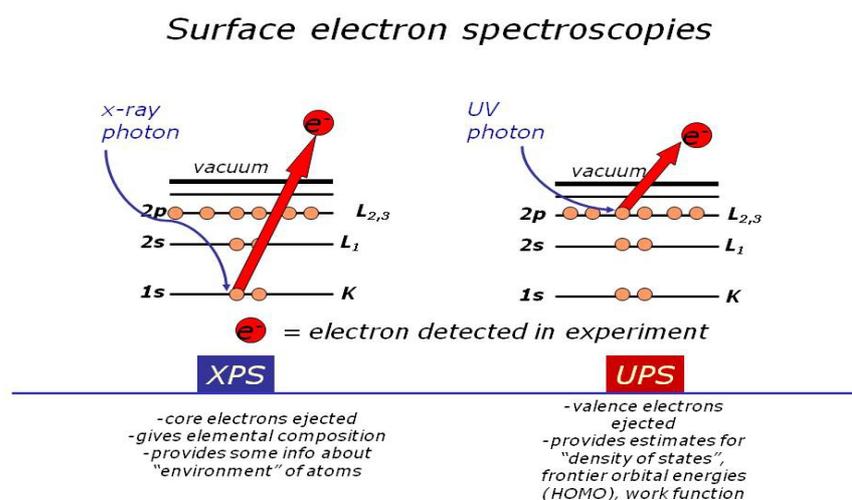


Fig.4 Confronto tra X-ray e Ultraviolet photoelectron spectroscopy.

L'energia di legame può essere correlata alla differenza di energia tra gli stati iniziali e finali dopo che l'elettrone è stato espulso dall'atomo.

Data la varietà di livelli elettronici a seconda del tipo di atomo, c'è una corrispondente varietà di energie cinetiche degli elettroni emessi da uno stesso atomo.

Oltre agli elettroni rilasciati per effetto fotoelettrico, possono essere emessi dal campione anche elettroni Auger (fig.5). Il processo che porta alla loro emissione è costituito da 3 fasi:

- (1) Espulsione di un elettrone primario per effetto fotoelettrico
- (2) Riempimento della vacanza dell'elettrone primario da parte di un elettrone dai livelli più alti e conseguente emissione di un fotone.
- (3) Il fotone trasferisce la propria energia ad un altro elettrone e ne provoca l'espulsione.

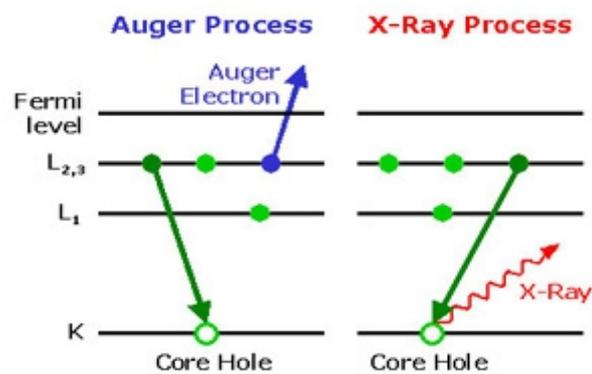


Fig.5 Confronto tra effetto Auger e fluorescenza di raggi X.

Durante la fase 2) sarebbe possibile l'emissione di un fotone X verso l'esterno (fluorescenza), ma risulta essere un processo poco probabile per gli elementi con numero atomico inferiore a 25 (fig.6).

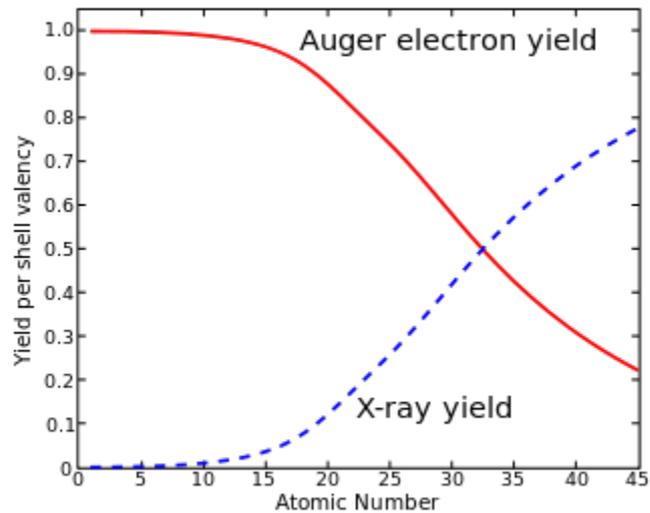


Fig.6 Confronto tra probabilità fluorescenza ed effetto Auger in funzione del numero atomico

L'elettrone Auger possiede un'energia cinetica pari alla differenza tra l'energia dello stato iniziale (in cui era già stato emesso il fotoelettrone) e quello finale (quando anche l'elettrone Auger è uscito): la sua energia di legame risulta perciò essere indipendente dalla lunghezza d'onda impiegata per la prima ionizzazione.

Dato che ogni elemento ha un set unico di energie di legame, XPS può essere utilizzato per identificare e calcolare la concentrazione degli elementi sulla superficie del campione.

Lo spettro si presenta come un grafico avente in ascissa l'energia di legame degli elettroni e in ordinata il numero di elettroni contati. Gli elettroni di differenti elementi si presentano come picchi aventi diverse energie: le intensità e le aree sono correlate alla probabilità di emissione elettronica dagli elementi presenti, e quindi relazionate alle quantità relative di ogni elemento rispetto agli altri.

Altro importante aspetto da considerare riguardo ai picchi è la loro posizione energetica. Essa dipende dall'intorno chimico dell'elemento considerato: in particolare le energie di legame di un elemento chimico aumentano in maniera proporzionale al numero di ossidazione. Se vi è la presenza di un legame chimico, gli elettroni del nucleo non implicati risentiranno di una carica effettiva maggiore, alzando conseguentemente le energie di legame.

Gli elettroni generati per effetto fotoelettronico o Auger possono essere rilevati solo se provengono da strati ad una profondità massima di 2-3 nanometri. Al di sotto di questa quota si formano comunque fotoelettroni (in quanto i raggi X penetrano nel campione fino a 10 micrometri). Il loro cammino verso il rivelatore è però ostacolato dagli atomi degli strati superiori e gli urti anelastici sottraggono gran parte della loro energia cinetica. Per ovviare a questo problema e creare un profilo di profondità degli strati che costituiscono il campione, è necessario praticare un'erosione controllata del campione, tramite cannone ionico (ion gun).

1.1.4.2 Strumentazione

Lo strumento è costituito da una sorgente a raggi X che invia il fascio di fotoni sul portacampioni. Gli elettroni emessi vengono raccolti da un rivelatore emiciclico, contati ed inviati al computer che li elabora con l'apposito software. (fig.7)

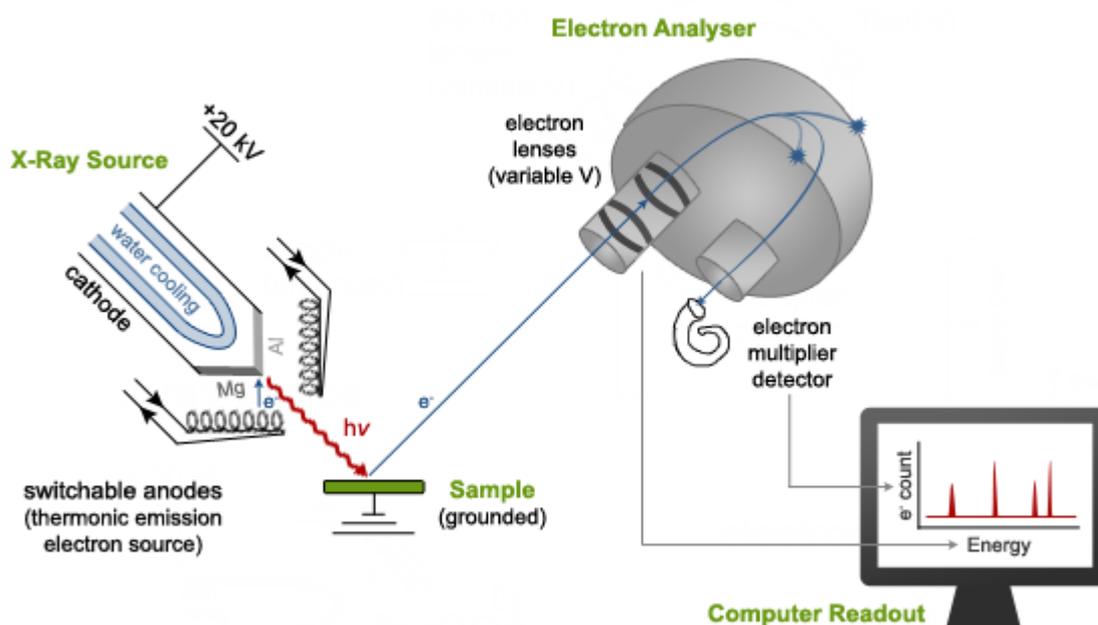


Fig.7 Schema generale di uno spettrometro XPS.

La sorgente dei raggi X è una lampada costituita da un filamento di tungsteno (catodo) e da un blocco di rame (anodo). Sulla sommità di questo anodo è

depositato uno strato metallico, che funge da "bersaglio": nel caso dello strumento utilizzato abbiamo 2 filamenti e 2 anodi, uno in alluminio e uno in magnesio (fig. 8) Al passaggio della corrente elettrica, il filamento di tungsteno emette elettroni, che vengono accelerati verso il bersaglio metallico dell'anodo, causando ionizzazione ed emissione radiativa: l'intensità è regolata dal circuito al catodo, mentre l'energia è data dal potenziale di accelerazione presente tra anodo e catodo).

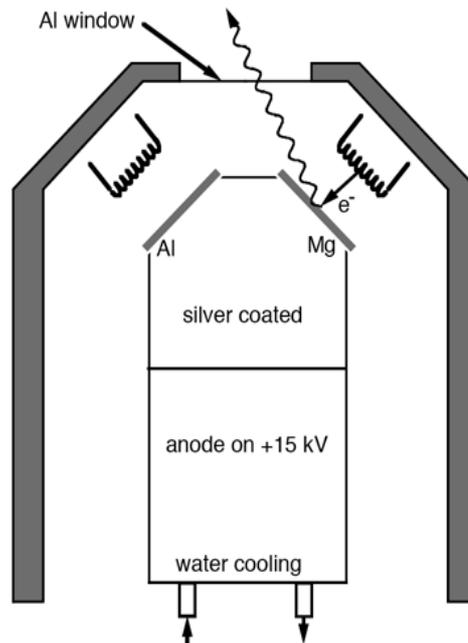


Fig.8 Sorgente di raggi X per XPS.

La produzione di raggi X per bombardamento elettronico non è un processo conveniente da un punto di vista energetico: infatti solo l'1% dell'energia elettrica fornita viene trasformata in fotoni. La rimanente parte viene smaltita sotto forma di calore, e per questo la sorgente ha un impianto autonomo di raffreddamento ad acqua.

Per misure più precise è possibile utilizzare sorgenti monocromatiche, nel nostro caso di alluminio. Esse selezionano l'energia dei fotoni x con i quali bombardare il campione, tramite un monocromatore (prisma in quarzo, inserito in un particolare schema ottico). In questa maniera avremo uno spettro più preciso, con linee più strette ed un alto rapporto segnale rumore.

Il cannone ionico è costituito da una bombola di Argon compresso a 12 atm. Essa è

collegata ad un generatore di ioni, per bombardamento elettronico, in maniera che ,quando il flusso di atomi di Argon ci passi attraverso, si ionizzi. Successivamente il fascio ionico viene accelerato da un campo elettrico (variabile, tra 3 e 5kV) e può essere deviato e condensato tramite delle "lenti" (piastre cariche, simili a quelle dei condensatori).

L'analizzatore degli elettroni espulsi dal campione è un sistema formato da un gruppo di condensatori che fungono da lenti e selezionano un fascio monoenergetico di elettroni. Questo viene inviato al CHA, Concentric Hemispheric Analyzer. Il fascio elettronico viene deviato da un campo elettrostatico: elettroni con differente energia cinetica verranno quindi deflessi in maniera differente. Eseguendo una scansione sulla scala delle energie, si riusciranno a raccogliere tutti.

Condizione importante per l'analisi (ed eventualmente per il corretto funzionamento dell'ion gun) è la condizione di vuoto spinto ($5 \cdot 10^{-8}$ millibar). In questo modo gli elettroni emessi dal campione hanno una maggior libertà di cammino, ovvero minore probabilità di urtare in maniera anelastica molecole presenti nell'ambiente circostante.

1.4.2 Microscopio ottico

Il microscopio ottico è uno strumento che permette una dettagliata osservazione delle superfici prese in esame. Tramite le varie modalità di funzionamento, si può prediligere un rilevamento morfologico o cromatico dei film depositati.

1.4.2.1 Lo strumento

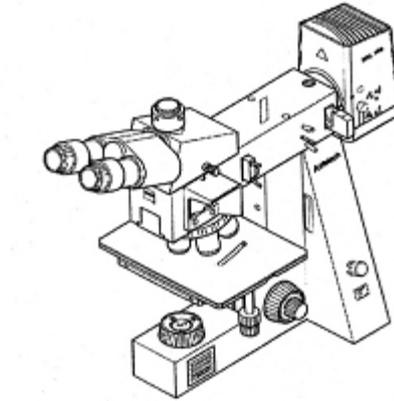


Fig.9 Microscopio Zeiss AxioTech 100

Lo strumento utilizzato è uno Zeiss AXIOTECH 100 (fig.9) operante in luce riflessa, con la possibilità di scegliere tra 4 ingrandimenti (5x, 10x, 20x, 50x) ed associato ad una fotocamera reflex digitale (Nikon D90) per l'acquisizione delle immagini.

Esso prevede 3 modalità di funzionamento ⁽²⁶⁾, selezionabili tramite una slitta:

Campo chiaro (H): il campione è colpito perpendicolarmente dalla luce della lampada alogena. La luce d'illuminazione incide sulla superficie del campione e viene riflessa o diffusa. L'obiettivo raccoglie questi raggi e la lente del tubo proietta l'immagine intermedia. Si rileva così una condizione generale del campione, come lo si osservasse con una lente di ingrandimento normale.

Campo scuro (D): la luce viene mandata rasente alla superficie del campione, con un sistema di specchi. In questo modo si possono osservare solo le strutture microscopiche che si stagliano dalla superficie, evidenziandone posizione ed, in misura approssimativa, grandezza. Esse infatti sono le uniche che possono deviare i raggi luminosi verso l'obiettivo che li raccoglie e li manda alla fotocamera (o ai nostri occhi).

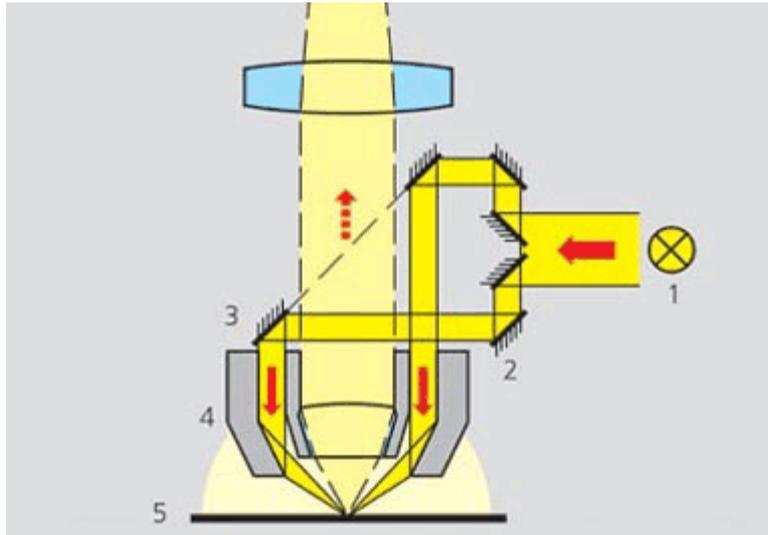


Fig.10 Microscopia campo scuro: 1)sorgente ; 2-3) specchi piani; 4)specchio ricurvo; 5) campione

Luce polarizzata (P): questa tecnica prevede la polarizzazione della luce inviata al campione, in maniera che vengano evidenziate eventuali strutture cristalline sulla superficie osservata

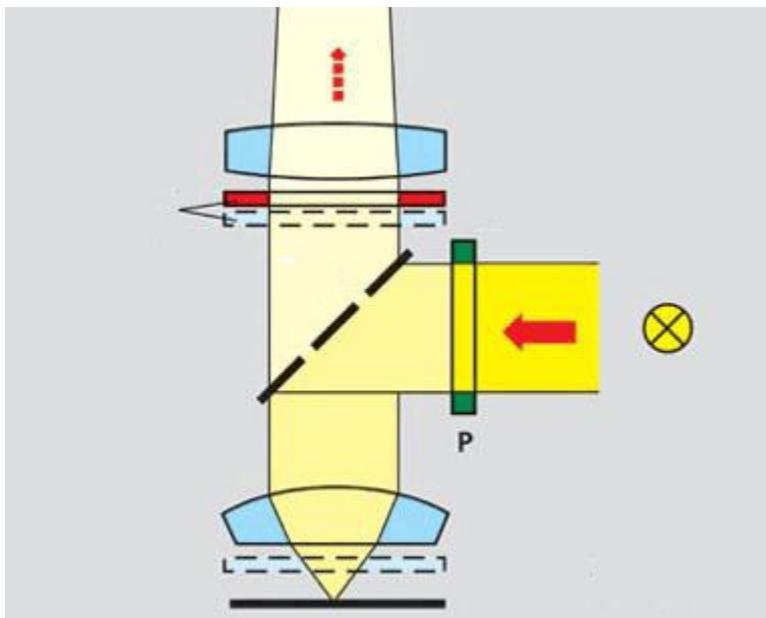


Fig.11 Microscopia in luce polarizzata da filtro (P)

Contrasto Differenziale di Interferenza (DIC): le irregolarità presenti nel campione vengono esaltate dalla presenza di un prisma birfrangente (1), che divide in due raggi parziali la luce polarizzata diretta verso il campione.

Questi incidono sul campione con uno spostamento laterale uno rispetto all'altro. Se la superficie è completamente piana, non succede nulla. Ma se tra i due raggi parziali viene a trovarsi un piccolo gradino, uno dei due raggi deve fare un percorso più lungo e riceve una differenza di fase. Quest'ultima risulta visibile come una scala di grigi, che quindi in presenza di irregolarità simulano un rilievo.

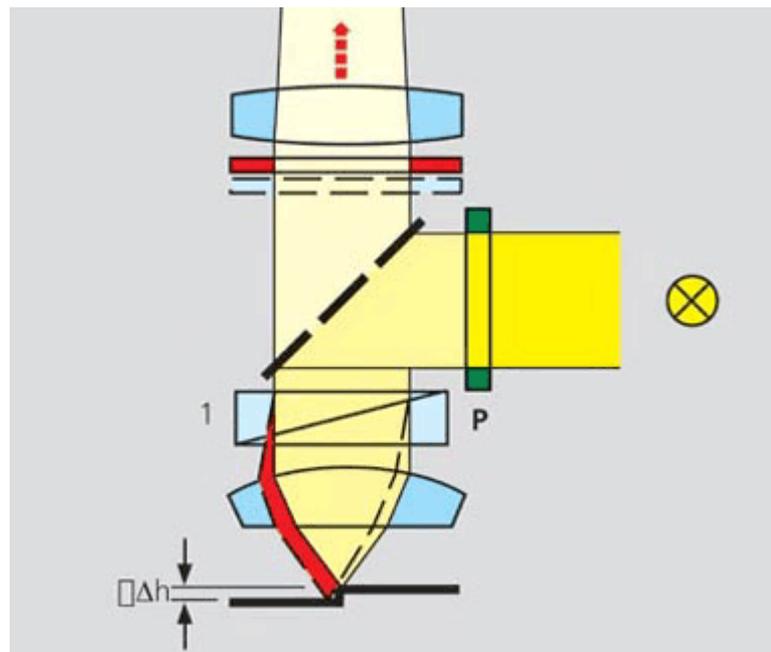


Fig.12 Microscopia a contrasto differenziale di interferenza: 1) Prisma birfrangente

2. Scopo

Lo scopo di questo lavoro di ricerca è trovare un metodo per la sintesi e produzione dei silazani alternativo a quello utilizzante la piridina e i diclorosilani. In particolare si è sviluppata una sintesi che prevedesse l'uso di reagenti atossici e aventi minor impatto ambientale rispetto a quelli sopra citati.

Successivamente i silazani prodotti dovranno essere condensati in polisilazani, tramite la reazione di transamminazione. Si procederà quindi ad una deposizione ed ad un'analisi dello strato sottile ottenuto.

La seconda parte prevede un confronto su film di silice formati su piastrine di bronzo storico, provenienti da campioni di bronzi per il restauro della Basilica di S.Marco a Venezia. Le soluzioni sol-gel di un prodotto commerciale (sol-gel CPS a base silazanica) e di un prototipo Siltea s.r.l. (contenente Teos e Mtes) sono state utilizzate per formare dei film sui bronzi, tramite tecnica *dip coating*. I film dopo l'analisi XPS, sono stati sottoposti a test di corrosione con soluzioni di ammoniaca e di acido cloridrico, in modo da poter osservare l'asportazione del rame dal substrato.

3. Parte sperimentale

3.1 Sintesi dei silazani

Come visto nel capitolo silazani, la sintesi necessita della preparazione di una miscela catalitica e del suo caricamento in un reattore: verrà poi fatta fluire attraverso di essa la DMA, ed il prodotto evaporato verrà raccolto ed utilizzato nella produzione dei polisilazani.

3.1.1 Miscela catalitica

La miscela catalitica da noi utilizzata è una miscela eterogenea in polvere fine, costituita da silicio elementare in polvere e un catalizzatore macinati assieme in un mortaio di agata.

Il silicio avrà uno strato di ossido sulla superficie, che lo renderà debolmente inerte alla reazione di amminazione: si è dunque proceduto alla rimozione dell'ossido prima di far partire la reazione utilizzando idrogeno o acido fluoridrico diluiti.

Circa 10g di silicio sono stati trattati con acido fluoridrico diluito al 5%, e dopo un accurato lavaggio con isopropanolo, sono stati utilizzati per produrre la miscela catalitica la quale non ha prodotto alcun risultato.

Il problema dell'acido fluoridrico è la soluzione acquosa nella quale è disciolto: rimarrebbe così dell'umidità nel pallone (ed ossigeno disciolto in essa) e questa porterebbe all'idrolisi di un eventuale prodotto silazanico ottenuto. Inoltre sarebbe necessario lavorare in atmosfera inerte (anche durante la macinazione, per evitare che il silicio ridotto si ossidi nuovamente) ed in contenitori in teflon per via dell'aggressività dei fluoruri nei confronti dei silicati. Nel caso dell'idrogeno sono invece le condizioni del reattore, sotto pressione (circa 1,5 Bar) e in temperatura (270-330°C), a far sorgere qualche problema sulla sicurezza, alla luce anche degli occasionali problemi di tenuta della linea. Inoltre dalla reazione con l'ossido si svilupperebbe vapore acqueo che, se non rimosso, andrebbe a reagire con l'eventuale silazano prodotto.

Si è ipotizzato di ridurre ulteriormente le dimensioni delle polveri utilizzate, tramite mulino a palle. Così facendo si avrebbe un maggior rapporto superficie/volume, e quindi una maggiore reattività. Questa però risulta essere un'arma a doppio taglio: da una parte renderebbe più facile la reazione da noi desiderata, ma dall'altra aumenterebbe quelle collaterali, come ossidazione del silicio ed eventuali idrolisi di

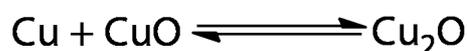
prodotto. Inoltre le dimensioni ridotte possono creare più facilmente tappi e agglomerati di silicio e DMA condensati.

È stato previsto, ma non si è riusciti a provarlo in tesi, che l'utilizzo del mulino a palle possa essere utile per miscelare silicio e catalizzatori in maniera più uniforme e soprattutto standardizzata, rendendo la produzione della miscela di polveri maggiormente riproducibile.

Il catalizzatore utilizzato è un composto che deve agire come acido di Lewis: esso deve sottrarre densità elettronica al centro di silicio, permettendo così un più agevole ingresso alle dimetilammine entranti.

Nel nostro caso la miscela catalitica viene definita come "copper-activated silicon", in quanto l'acido di Lewis è un atomo di rame (I), contenuto in un opportuno composto.

La letteratura ⁽¹⁸⁾ prevede che il composto aggiunto alla miscela sia ossido rameoso, assieme ad una piccola percentuale di rame. Osservando la reazione di comproporzionamento che genera l'ossido rameoso si può infatti notare il prodotto del rame metallico più l'ossido rameico (che si forma spontaneamente dall'ossidazione del rame metallico) è l'ossido rameoso desiderato.



Aggiungere rame metallico in effetti sposta eventuali equilibri verso l'ossido rameoso (per esempio nel caso di un'eventuale ossidazione da ossido rameoso a rameico).

Risulta invece improbabile che il rame metallico sottragga ossigeni all'ossido di silicio presente sulla superficie delle polveri. Infatti i potenziali di riduzione confermano che il silicio ha una maggior tendenza ad ossidarsi rispetto al rame.

L'ossido rameoso può essere prodotto tramite varie reazioni: da combustione del rame metallico, sopra gli 800°C; tramite riduzione del solfato di rame per mezzo di acido ascorbico; il saggio di Fehling e di Benedict ⁽²⁷⁾.

Nel corso del nostro lavoro di tesi abbiamo provato due vie semplici.

La prima è quella sopra citata che prevede l'aggiunta di un blando riducente (acido

ascorbico o idrazina in soluzione) a una soluzione satura di rame solfato, precedentemente portata ad ebollizione.

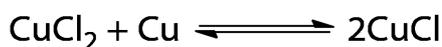
Precipita una polvere finissima di color rosso mattone, identificata come ossido rameoso. Filtrata e posta nell'essiccatore, dopo qualche ora è disponibile per preparare miscela catalitica.

La seconda metodologia utilizzata è il saggio di Benedict⁽²⁷⁾: esso prevede la preparazione di una soluzione di rame solfato con tartrato di sodio e carbonato acido di sodio. A questa viene aggiunta una soluzione di saccarosio acidificata con acido cloridrico concentrato. In questa maniera il saccarosio viene scisso in glucosio e quest'ultimo agisce da blando riducente per il rame (II), trasformandolo in ossido di rame (I).



In entrambi i casi si forma l'ossido rameoso pulviscolare di colore rosso mattone, che dev'essere filtrato e lavato con etanolo ed etere etilico.

Il rame (I) è stato introdotto nella miscela catalitica anche sotto forma di cloruro. Il cloruro rameoso è un solido bianco, insolubile in acqua e solventi organici, ottenuto tramite una reazione di comproporzionamento tra rame (II), proveniente da cloruro rameico, e rame elementare in polvere, in presenza di acido cloridrico 37%.



L'equilibrio viene spostato facilmente da una parte all'altra. Nel nostro caso l'eccesso di acido cloridrico concentrato fa prevalere la formazione del cloruro rameoso e quest'ultimo, essendo insolubile, precipita, spostando ulteriormente l'equilibrio.

Il cloruro rameoso può esser facilmente prodotto anche utilizzando blandi riducenti quali acido ascorbico ed idrazina.

Una metodologia utilizzata prevede la dissoluzione di 10 g di cloruro rameico in acqua. Portato ad ebollizione, la soluzione è stata poi lasciata raffreddare ed è stato aggiunto acido ascorbico, in quantità a discrezione.

Il cloruro rameoso bianco precipitante è stato filtrato su carta, lavato con etanolo puro e etere etilico e messo nell'essiccatore.

Sono state purificate 2 piccole quantità di cloruro rameoso provenienti da una vecchia sintesi e da un laboratorio didattico, che col tempo avevano perso il colore bianco caratteristico, e non erano dunque utilizzabili a fini catalitici. È stato sciolto il cloruro rameoso in acido cloridrico concentrato, e poi versato il tutto in acqua fredda. La formazione del cloruro purificato è immediata: esso viene poi sottoposto a filtrazione e riutilizzato in successive sintesi.

I catalizzatori sintetizzati sono stati macinati in un mortaio di agata assieme al silicio in polvere, in maniera da creare un intimo contatto, delle inclusioni e della polvere sinterizzata.

Sono state provate sintesi con le seguenti miscele, tutte con la medesima concentrazione di catalizzatore (8%) ed eventualmente carbonato di zinco come co-catalizzatore (1%):

- silicio più ossido rameoso
- silicio, ossido rameoso, co-catalizzatore
- silicio, ossido e rame in polvere
- silicio, cloruro rameoso
- silicio, cloruro rameoso con co-catalizzatore, carbonato di zinco
- silicio, co-catalizzatore, cloruro e rame in polvere.

Ad eccezione della miscela con l'ossido rameoso, le altre non hanno avuto successo. Le cause possono essere molteplici, considerando il discreto numero di variabili che insiste sulla reazione.

3.1.2 Il gas reagente

La Dimetilammina (DMA) è una molecola costituita da un atomo di azoto sostituito da un idrogeno e due metili. A temperatura e pressione ambiente essa si trova in forma gassosa, in quanto la sua T_{ev} è 8°C , ed è facilmente riconoscibile per via del caratteristico odore (comune alle altre metilammine).

La dimetilammina inizialmente utilizzata nella sintesi proveniva da una bombola della Sigma Aldrich™, pura al 99%.

All'esaurimento della bombola (non più in commercio) si è utilizzato un metodo alternativo che prevede la disidratazione di una soluzione acquosa di dimetilammina (40% m/m).(fig.13)

La soluzione è posta in un imbuto gocciolatore (2), messa in pressione dai percorsi (1), collegato ad un pallone a tre colli, contenente *pellets* di idrossido di potassio (3).

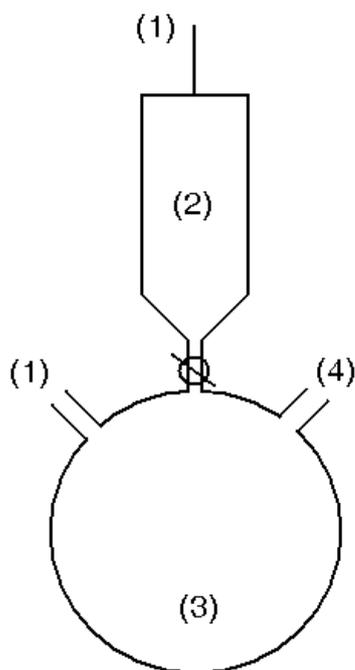


Fig.13 Apparecchiatura per lo sviluppo della DMA gassosa.

Quando la soluzione viene fatta gocciolare sulle pastiglie, la potassa la disidrata, rilasciando così dimetilammina gassosa.

L'azoto, immesso nel sistema nei punti (1), funge da *gas carrier* per rimuovere la

DMA dal pallone, uscendo al punto (4).

Un problema è dato dal fatto che la reazione di dissoluzione della potassa è esotermica. È dunque probabile l'evaporazione di acqua dalla soluzione di dimetilammina, al momento del contatto con le pastiglie.

Il vapore acqueo nella linea va ad impaccare la miscela catalitica presente nel reattore (generando i problemi di flusso e di reazione descritti nel capitolo del reattore) ed anche ad idrolizzare il silazano eventualmente formatosi.

Per ridurre questo rischio è stato introdotto un essiccatore: esso è costituito da una colonna in vetro simile al reattore, contenente pastiglie di potassa appoggiate su un setto poroso posto al suo interno.

Il suo compito è quello di disidratare il gas entrante (DMA o miscela DMA/azoto) nel reattore. Dubbi sul suo funzionamento nascono dal fatto che il gas è spinto da un flusso abbastanza veloce (30-50 l/h): il tempo di transito del gas reagente potrebbe dunque non essere sufficiente affinché le pastiglie di idrossido di potassio assorbano tutto il vapore acqueo che contiene.

Inoltre è necessario cambiare periodicamente l'idrossido in esso contenuta, che per l'assorbimento del vapore acqueo tende ad impaccarsi.

3.1.3 Reattore

Nella reazione di sintesi dei silazani da noi sperimentata sono state utilizzate due diverse tipologie di reattore.

La prima è un reattore a letto fluidizzato: dentro di esso la miscela catalitica viene tenuta (idealmente) in sospensione da un flusso di gas reagente, all'interno di una colonna.

La seconda tipologia di reattore sperimentato è un reattore CSTR ("continuous stirred tank reactor", reattore a mescolamento continuo): in un pallone la miscela catalitica viene mantenuta in agitazione tramite ancoretta magnetica, mentre il gas reagente viene insufflato sopra di essa, generando un moto turbolento ed una corretta miscelazione di dimetilammina (DMA) e polvere di silicio.

3.1.3.1 Reattore a letto fluidizzato

Il reattore a letto fluidizzato da noi impiegato è costituito da una colonna in vetro, analoga a quelle utilizzate per le cromatografie con gel di silice, del diametro di 35 mm e alta 270mm. Al fondo è collegato un rubinetto per regolare l'arrivo della DMA e, poco sopra di esso, è presente un setto poroso inerte sul quale viene posta la miscela catalitica reagente.

L'altra estremità della colonna è chiusa da una testa con attacco a menisco che è collegata al pallone di raccolta tramite un'oliva, un raccordo in vetro contenente un altro setto poroso per filtrare le polveri in uscita.

Il sistema viene caricato con la miscela catalitica e riscaldato per 4h a 270-300°C per mezzo di fasce riscaldanti, regolate tramite un resistore. Dopo il preriscaldamento viene aperto il flusso di DMA, e questi inizia a fluire attraverso il reattore, a 30L/h.

La polvere viene sospesa e mossa da moto turbolento dal gas reagente entrante (Fig. 14). La miscela catalitica e la DMA reagiscono tra di loro, e il prodotto ottenuto vaporizza e si allontana velocemente dal reattore (spostando così un eventuale equilibrio di Le Chatelier, vedi capitolo silazani), per andare verso l'oliva e successivamente al pallone di raccolta.

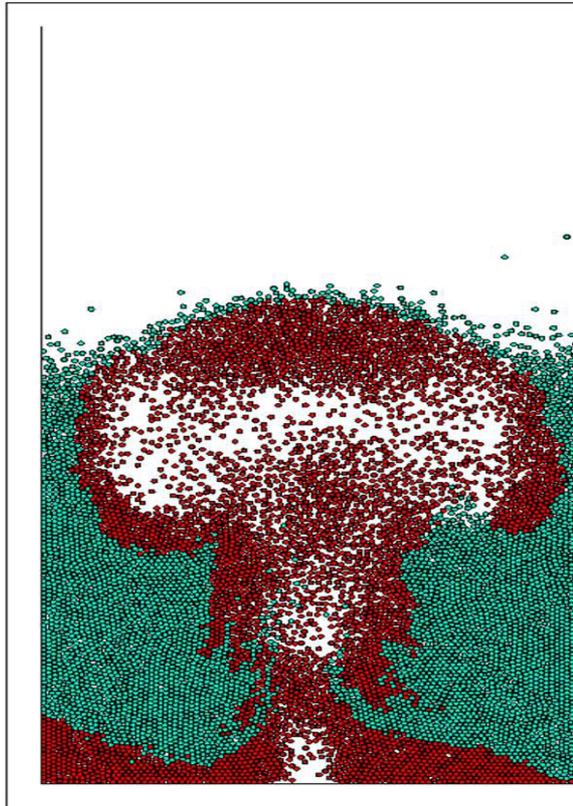


Fig.14 Simulazione del movimento di un reagente attraverso il letto fluido ⁽²⁸⁾

Il reattore è afflitto da un problema rilevante: il gas reagente, quando va a contatto con le polveri della miscela catalitica, le “bagna”. La causa è imputabile al gas reagente stesso, che sulla polvere condensa (in minima parte, considerata la temperatura d'esercizio del reattore), ed al vapore acqueo, proveniente da fughe nella linea o dalla disidratazione della DMA.

Viene a generarsi così un impaccamento della miscela catalitica, composto da un blocco unico (simile ai fondi di caffè in un filtro di caffettiera) o da più “grani”: il flusso di gas reagente viene rallentato, ed in certe zone addirittura bloccato.

Questo impedisce sia l'uscita di eventuale prodotto, sia il perfetto mescolamento tra i due reagenti e dunque il proseguimento della reazione stessa.

Inoltre assorbe calore, provocando così abbassamenti di temperatura e generando un circolo vizioso (si formano i blocchi, il prodotto non esce dal reattore, i reagenti non si mescolano, la temperatura si abbassa, la DMA condensa e avanti così, finché la reazione si ferma).

Inizialmente si è cercato di rompere il blocco di polveri reagenti colpendo

leggermente e ritmicamente il reattore (avvolto nelle fasce riscaldanti), all'altezza del setto poroso. Questa via è stata successivamente abbandonata sia per i risultati scarsi sia per la pericolosità (considerando che la DMA reagente è infiammabile, ed il reattore era circondato da componenti elettrici come le fasce riscaldanti).

Una parziale soluzione è stata ottenuta mediante l'utilizzo di un'ancoretta magnetica rivestita in vetro (per resistere alle temperature di lavoro) inserita nel reattore (fig.15) il cui movimento è controllato da un agitatore magnetico posto all'esterno della colonna. Tuttavia spesso l'impaccamento risulta talmente rapido ed esteso nella formazione da bloccare il moto dell'ancoretta stessa all'interno della miscela.



Fig.15 Reattore a letto fluido con agitazione magnetica.

Si è notata inoltre un'elevata deposizione di polveri brune e rossastre sulle pareti interne del reattore, che con il susseguirsi delle reazioni hanno formato una specie di film. Esse possono essere identificate come ossido di rame (I) e rame metallico: infatti le alte temperature, assieme alla presenza di silicio (blando riducente, data la sua naturale tendenza a raggiungere lo stato di ossidazione +4), provocano la formazione dei suddetti composti, in corrispondenza dei punti più caldi e più graffiati

(cricche ed irregolarità superficiali del vetro possono aiutare cristallizzazioni e deposizioni).

Eccezion fatta per una sintesi abbastanza produttiva (circa 0,5 g di prodotto), le successive 10 non hanno prodotto risultati, spingendoci così a modificare l'architettura del reattore.

È stata introdotta dunque una variante, che prevede la presenza del becco in entrata in blocco con la base del reattore (senza che debba essere collegato ogni volta, utilizzando grasso siliconico che poi va a contaminare il prodotto). Il rubinetto viene così rimosso, eliminando altre possibili infiltrazioni di umidità, e il gas entra ora in asse rispetto al reattore: si spera così avere un maggiore flusso incidente sul setto poroso ed alla miscela catalitica su di esso appoggiata.

Nella variante inoltre viene utilizzato il raccordo monoblocco tra reattore e pallone di raccolta, al posto dell'oliva ed i suoi due tubi in gomma. Esso è stato progettato per il reattore CSTR, ma poi si è deciso di tentare l'utilizzo anche nella prima tipologia. Esso viene collegato mediante attacco a cono maschio-femmina, più efficace rispetto al "menisco" nel prevenire le fughe di materiale in caso di pressioni elevate.

Modifica con silicio adesivo alle pareti

Per aumentare la superficie di reazione della polvere, si è ipotizzata una deposizione di miscela catalitica sulle pareti del reattore, tenuta ferma da un film ottenuto da un flow coating di sol-gel alcossidico. L'ipotesi iniziale presume che vi sia un'adesione di tipo fisico tra il film formato (od in formazione) e la miscela catalitica versata nel reattore.

È stata preparata una soluzione sol gel utilizzando teos (ml), acqua, etanolo e, come catalizzatore, acido cloridrico concentrato (32microl). Con essa è stato eseguito un flow coating sulla superficie interna del reattore. Durante la fase di gelificazione, senza aspettare che il solvente evaporasse completamente, è stata inserita nel reattore una piccola quantità di miscela catalitica, per far sì che si leghi al film in formazione (tramite una vigorosa agitazione). In questo modo i granuli della miscela catalitica si trovano più vicino alle fasce riscaldanti: la trasmissione di calore alle particelle aderite al film è dunque maggiore rispetto a quelle centrali in moto turbolento presenti nel solito reattore a letto fluido.

Purtroppo si presenta un problema: le polveri di miscela catalitica, se aderiscono in maniera ottimale alle pareti, offrono poca superficie al gas reagente. Quest'ultimo,

se da una parte non può più condensare ed impaccare il silicio col catalizzatore, d'altra parte non si scontra con la miscela catalitica per un tempo sufficiente al decorso della reazione.

Un altro problema evidenziato è la difficoltà nel trovare il compromesso tra asciugatura del film depositato sulle pareti e l'adesione della miscela catalitica. Sono state effettuate diverse prove, depositando la polvere senza attendere che il film asciugasse (e che quindi condensasse completamente) oppure aspettando che fosse asciutto.

Nel primo caso si ha un'insorgenza di circostanze contrastanti: se da una parte la polvere viene incastonata nella silice vetrosa che si forma, essa viene contemporaneamente bagnata dalla miscela dei solventi del sol gel (acqua ed etanolo): ciò creerà quindi un apporto di umidità indesiderata nella linea di reazione, comportando successive reazioni di idrolisi dei silazani eventualmente prodotti.

Nel secondo caso la completa asciugatura del film coincide con una sua condensazione formante una superficie completamente liscia, praticamente identica a quella che aveva prima della deposizione. Questo comporta una mancata possibilità delle polveri di aderire alle pareti.

Purtroppo i risultati hanno evidenziato i problemi sopradescritti, e non si è riusciti ad avere una produzione considerabile di prodotto.

Reattore contenente rottami di vetro

All'interno del reattore, assieme alla miscela catalitica, sono state posti rottami di vetro, provenienti da vetreria pulita, ma accidentalmente rotta. L'obiettivo è aumentare la superficie di reazione e ridurre il rischio di formazione di impaccamenti, od almeno fare in modo che i grani di miscela che si addensano non si arricchiscano di ulteriore polvere catalitica, privandola alla reazione.

Si viene però a creare un problema di natura termica: il calore delle fasce riscaldanti non riesce a raggiungere le polveri al centro del reattore, o circondate da frammenti di vetro, e quindi parte della miscela catalitica non viene portata alla temperatura utile al procedere della reazione.

Un problema di carattere secondario è, al termine della reazione, l'opportuna separazione tra miscela catalitica riutilizzabile (previa macinazione) e i frammenti in vetro (essi dovrebbero essere di grandi dimensioni, ma in questo modo sarebbero

più isolanti da un punto di vista termico, con le conseguenze scritte sopra).

In questo ambito è stata introdotta successivamente un'altra modifica. È stato posto al centro del reattore un pezzo cilindrico di vetro, in maniera che la miscela catalitica si distribuisse il più vicino alle pareti del reattore: considerando che la trasmissione del calore si riduce in maniera quadratica all'aumentare della distanza dalla fonte, si può assumere che la temperatura sia effettivamente più uniforme e mediamente più elevata rispetto al normale reattore. Tuttavia il problema dell'impaccamento rimane, confinato sulle pareti del reattore.

3.1.3.2 Reattore CSTR

La seconda tipologia di reattore utilizzata in questa sintesi è un reattore appartenente idealmente alla categoria dei "*continuous stirred tank reactor*", cioè reattori a mescolamento continuo.

Il reattore in questo caso è costituito da un pallone a 3 colli nel quale è stata posta la miscela catalitica di polveri e l'ancoretta magnetica in vetro. Esso è posto in un bagno d'olio, scaldato da una piastra sia magnetica che riscaldante. In uno dei due colli laterali viene inserita, tramite tappo in gomma forato, una pipetta Pasteur, all'estremità del tubo di mandata della DMA. Essa dirige il flusso di gas reagente in prossimità dell'ancoretta magnetica che agita le polveri.

Infine sul collo centrale si posiziona il raccordo sopra descritto (variante del reattore letto fluidizzato).

Inizialmente il raccordo era stato costruito in maniera da avere un setto poroso del tipo G1 posizionato circa a metà della lunghezza. In questa particolare conformazione si riscontrava l'accumulo di miscela catalitica reagente all'interno del raccordo stesso, lontana dalla fonte di calore, quindi impossibilitata sia a reagire col gas sia a tornare all'interno del pallone, a causa del flusso di gas stesso e della geometria del raccordo.

Inoltre, a causa del calore sviluppato per innescare i vari tentativi di reazione, il setto poroso aveva perso parzialmente l'adesione alle pareti del raccordo, permettendo "fughe" di miscela catalitica non reagita verso il pallone di raccolta del prodotto: bisognava assolutamente impedire questo, poiché rimuovere la polvere di silicio e catalizzatori dal prodotto è impossibile (e la contaminazione impedisce i successivi passaggi per la produzione di polisilazani).

E' stato dunque realizzato un raccordo uguale nella forma, ma con un setto poroso

G2 (pori di dimensione minore rispetto al G1) posto poco sopra il cono di collegamento col reattore, e perpendicolare al cono stesso.

In questo modo si permette alle polveri di muoversi, spinte dal flusso di DMA, ma allo stesso tempo di non venir disperse. Inoltre si spera in una minor ostruzione del setto, migliorando dunque il passaggio dei vapori di eventuale silazano prodotto.

La seconda tipologia di reattore evita il problema della prima. Non vi sono fenomeni di impaccamento e le polveri si miscelano sempre omogeneamente col gas in entrata.

Il flusso di gas uscente dalla pipetta Pasteur fa alzare le polveri già messe in agitazione dall'ancoretta magnetica, generando così il moto turbolento che volevamo ottenere.

Ma non siamo riusciti ad avere risultati rilevanti nemmeno in questo caso. Il fattore maggiormente imputabile è la scarsa omogeneità di temperatura sul pallone di reazione.

Pur se il bagno d'olio raggiunge una temperatura di circa 300-330°C, essa non viene mantenuta costante su tutta la superficie, e soprattutto sulle polveri della miscela catalitica.

Si ipotizza quindi che quando le polveri siano in moto turbolento subiscano un raffreddamento in prossimità della parte superiore del reattore, perdendo così la possibilità di reagire o di far vaporizzare il prodotto, nel caso la reazione con la DMA abbia luogo. Inoltre all'attacco del raccordo col pallone di raccolta sono stati rilevati soli 120°C, che costituiscono una sorta di barriera termica, impedendo agli eventuali vapori di silazano prodotto di spostarsi al pallone di raccolta.

3.1.3.3 Possibili varianti future

Come notato durante le numerose prove di architetture di reattori sviluppate in questo lavoro di tesi, i problemi da risolvere sono essenzialmente due: uno è l'omogeneità della temperatura, l'altro è il tempo di permanenza del gas reagente nel reattore.

Il primo problema potrà essere risolto tentando di fare un reattore con la miscela catalitica molto vicina alle pareti, e quindi di diametro ridotto rispetto a quello da noi

utilizzato. Sarà però essenziale l'attenzione ad eventuali blocchi che si formino nella miscela: la quantità dovrà essere dosata in maniera opportuna (in quanto la ridotta superficie di base del reattore comporterà una maggior pressione sul setto e quindi un più probabile impaccamento) e dovrà per questo essere cercato un modo o una particolare geometria che favorisca questa visione delle cose.

Il secondo problema è il tempo di permanenza della DMA nel reattore: al momento risulta essere poco sufficiente ad una produzione consistente di silazano. Per aumentare il tempo di transito, sarebbe necessario aumentare il percorso, mantenendo però il moto turbolento: a mio avviso una possibile soluzione potrebbe essere un reattore simile a quelli che vengono usati nelle distillazioni frazionate, privato però delle uscite laterali, con solo una unica in testa al reattore stesso. In questo modo ad ogni settore ci sarebbe moto turbolento (con un'opportuna pressione, da determinare) ed inoltre si avrebbe garantito un tempo di permanenza utile all'avvenimento della reazione.

3.1.4 Analisi del prodotto ottenuto

La sintesi effettuata con il reattore descritto nel precedente capitolo, ha portato nel primo tentativo di sintesi, alla produzione di circa 0,4089 grammi di prodotto. Esso è stato raccolto sciogliendolo in 1,8418 grammi di toluene, ottenendo così una miscela al 22% circa massa su massa.

Sono state fatte 4 analisi preliminari sul silazano prodotto. La prima è stata un'analisi FT-IR: dopo aver diluito la soluzione di prodotto e toluene con tetraclorometano, ne è stato registrato lo spettro IR. Lo spettro risulta essere identico a quello del toluene, a causa dell'elevato assorbimento che ha questo solvente organico. Esso dunque copre eventuali vibrazioni attribuibili al nostro prodotto.

Sono state eseguite delle analisi gas massa (GC-MS) che però non hanno rilevato nulla di interessante a causa del basso rapporto massa carica dei frammenti che si liberavano alla disgregazione del prodotto.

La stessa conclusione è giunta in un'analisi di massa tramite ESI (Electron Spray Ionisation) accoppiato con un selettore a tempo di volo (Time Of Fly, TOF).

Successivamente sono stati eseguiti 3 spettri NMR: uno protonico, uno al ^{13}C ed uno al ^{29}Si , previa diluizione della soluzione di toluene e prodotto con cloroformio deuterato.

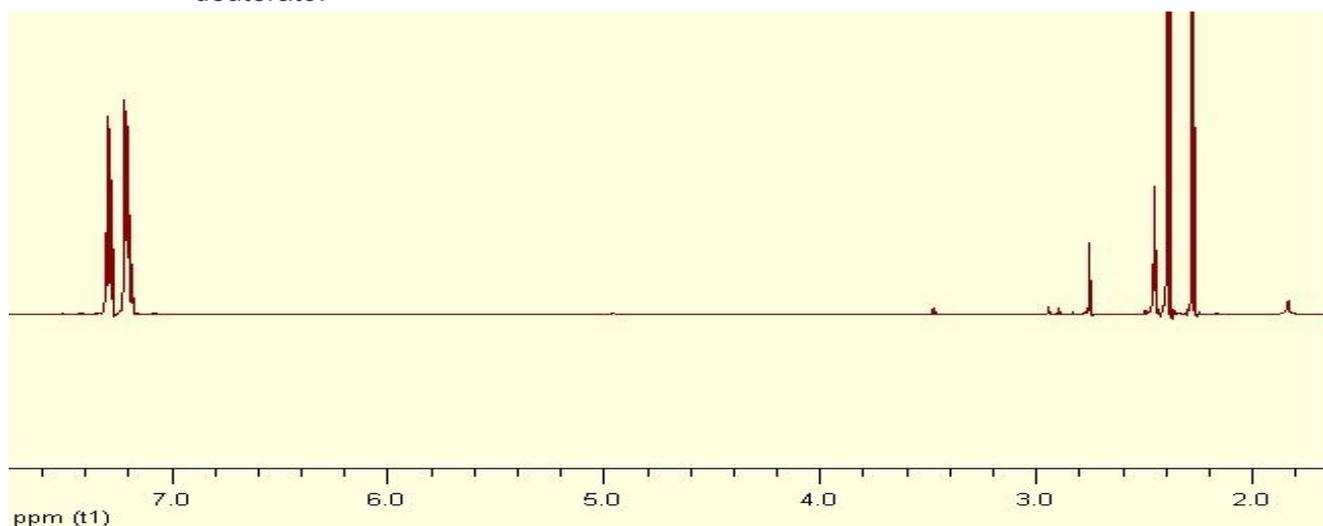


Fig.16 Spettro NMR protonico della soluzione di prodotto e toluene (in CDCl_3)

Dallo spettro del NMR protonico possiamo notare la presenza del multipletto dell'anello aromatico del toluene a circa 7.2 ppm e un assortimento vario di picchi

sotto i 3 ppm. Osservando quest'ultima area più in particolare, osserviamo che è presente un picco caratteristico a 2.4 ppm, generato probabilmente dal protone legato al carbonio presente sulle ammine sostituite al silicio.

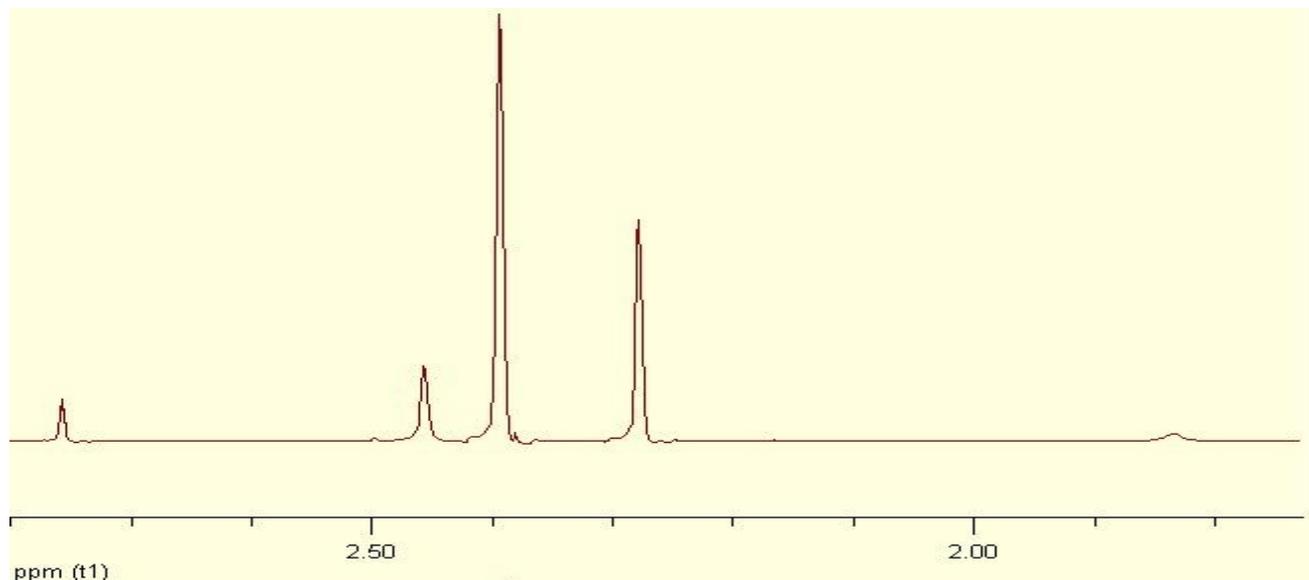


Fig.17 Ingrandimento zona 1H-NMR (fig. 16)

Lo spettro ^{13}C -NMR ha nuovamente evidenziato la presenza dei metili appartenenti alle ammine sostituite al silicio, gli unici visibili, a 44 ppm.

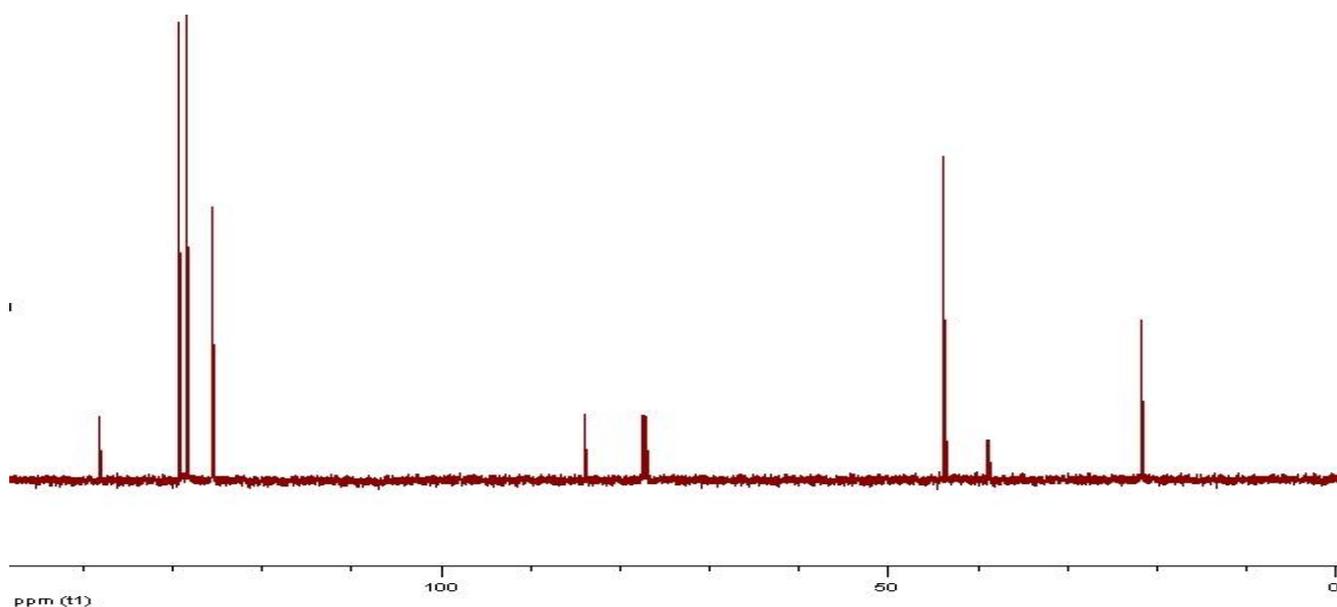


Fig.18 Spettro ^{13}C -NMR della soluzione di prodotto e toluene (in CDCl_3)

È stato quindi eseguito uno spettro NMR al ^{29}Si , della durata di circa 72 ore. Lo

spettro è caratterizzato dall'assenza di picchi del silicio. Questa particolare condizione può verificarsi se il silicio è tetrasostituito: è stato supposto che in quel caso le 4 ammine provochino una schermatura che impedisce di osservare la risonanza del nucleo di silicio.

Alla luce dell'ultimo spettro NMR, è stato deciso di verificare l'effettiva presenza di silicio all'interno del nostro prodotto. Per farlo, è stato eseguito un *flow coating* della nostra soluzione di silazano in toluene. Questa procedura prevede il gocciolamento della soluzione sol gel sulla superficie del substrato leggermente inclinato, in maniera che si formi un sottile film di liquido. Evaporando il solvente, dovrebbe formarsi il film.

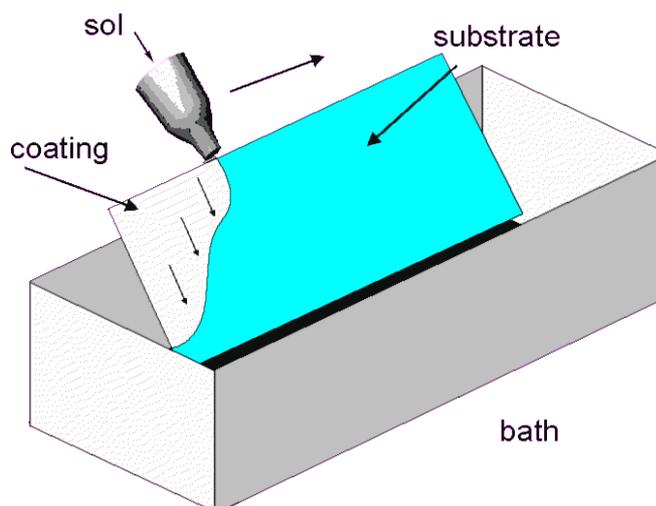


Fig.19 Processo di deposizione tramite flow coating

Nel nostro caso eravamo a conoscenza dell'impossibilità della formazione di un film compatto, ma si è riusciti ad ottenere degli accumuli di silice cristallina (caratterizzata dal colore bianco opaco) in alcune zone della piastrina di titanio (di dimensioni 15x10x1mm) usata come substrato.



Fig.20 Campione di titanio (di dimensioni 15x10x1mm) rivestita con silazano

Osservando le zone di accumulo al microscopio ottico si può notare una circostanza interessante.

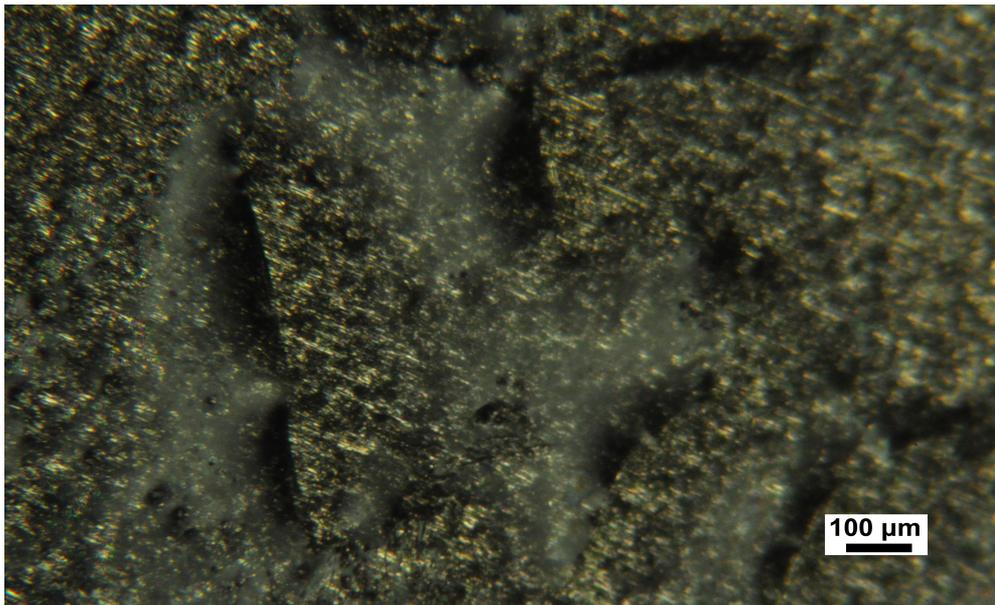


Fig.21 Fotografia eseguita al microscopio ottico delle zone di accumulo di silice

Le zone dove erano visibili gli accumuli non sono totalmente opache, come sembrava ad occhio nudo: questo significa che una parte di silazani è riuscita comunque a polimerizzare, diventando polisilazani, e successivamente a trasformarsi in silice vetrosa trasparente. I rimanenti silazani invece hanno reagito per dare silice cristallina, che causa l'opacità visibile.

Sebbene la sommaria analisi visiva e l'osservazione al microscopio suggerissero la presenza di silice, per conferma è stata eseguita un'analisi di controllo XPS sugli accumuli di materiale visibili nella foto.

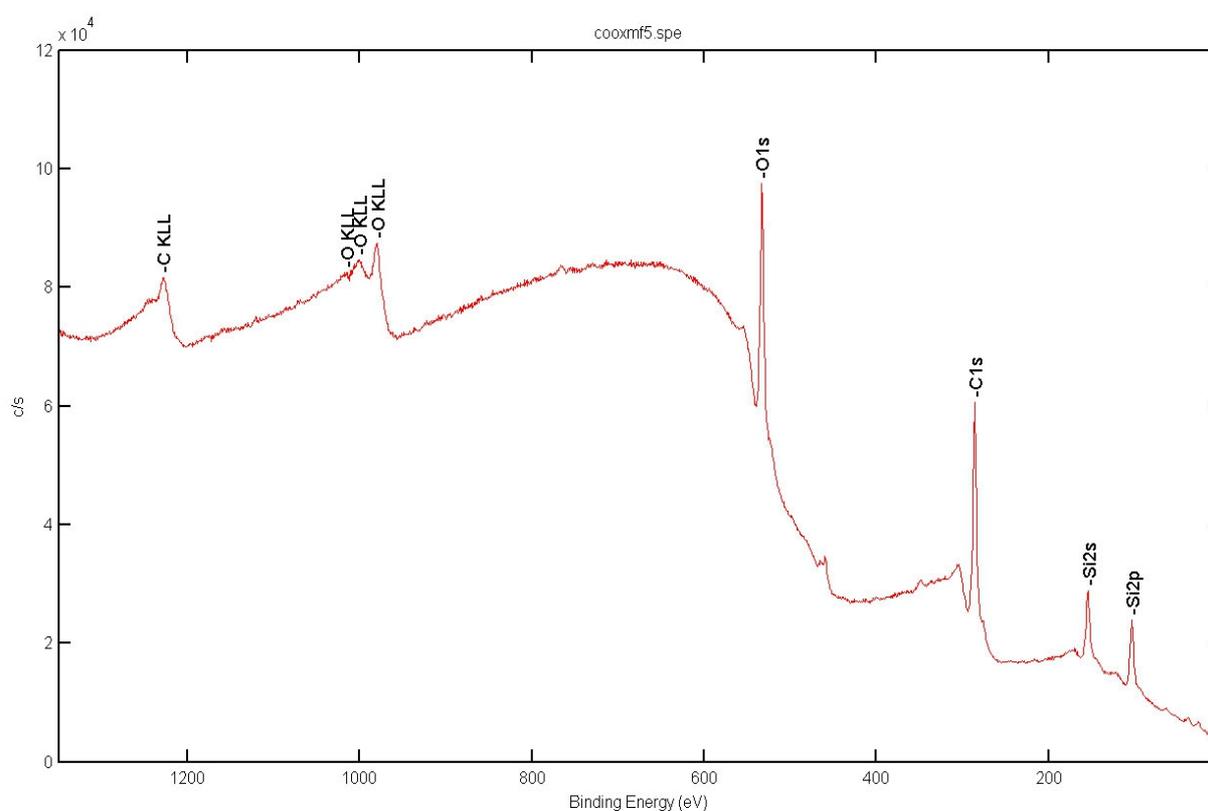


Fig.22 Spettro XPS degli accumuli di silice sulla piastrina della fig.20

Come si può notare, nello spettro XPS della superficie delle zone di accumulo sono presenti i picchi del silicio e dell'ossigeno, che confermano la presenza dei 2 elementi (molto probabilmente legati tra loro, considerando lo *shift* del Silicio verso *Binding energy* più elevate, rispetto al picco del silicio elementare). Risulta assente invece il picco dell'azoto, confermando la completa idrolisi del silazano (descritta nei capitoli silazani e reattore).

3.2 Rivestimenti

Come spiegato nel capitolo introduttivo sul bronzo, è di fondamentale importanza fare in modo che la superficie delle leghe abbia un rivestimento costituito da un materiale inerte. Solo in questa maniera gli oggetti da esse costituiti potranno continuare a svolgere le funzioni che ne richiedono una stabilità strutturale (per esempio le porte in bronzo, o i vari suppellettili in lega di rame utilizzati in ambito marino-navale).

La deposizione di film sottili può avvenire in vari metodi, scelti in base all'oggetto da rivestire e dal tipo di *coating* designato ⁽²⁹⁾. Alcune delle tecniche possibili sono lo *spray coating* (deposizione a spruzzo), lo *spin coating* (deposizione per rotazione del campione), il *flow coating* (deposizione tramite "lavaggio") ed il *dip coating* (deposizione per immersione). Altre tecniche di deposizione possono essere la CVD (*Chemical Vapour Deposition*), la PVD (*Physical Vapour Deposition*), ed infine la costosa MBE (*Molecular Beam Epitaxy*, crescita di strati uguali atomo per atomo).

3.2.1 Tecnica di deposizione

La tecnica di deposizione da noi utilizzata è il *dip coating*: essa prevede che il campione da rivestire venga immerso e successivamente estratto dalla soluzione contenente i precursori del film protettivo.

Nella figura sotto (fig.23) si possono notare le varie fasi del processo:

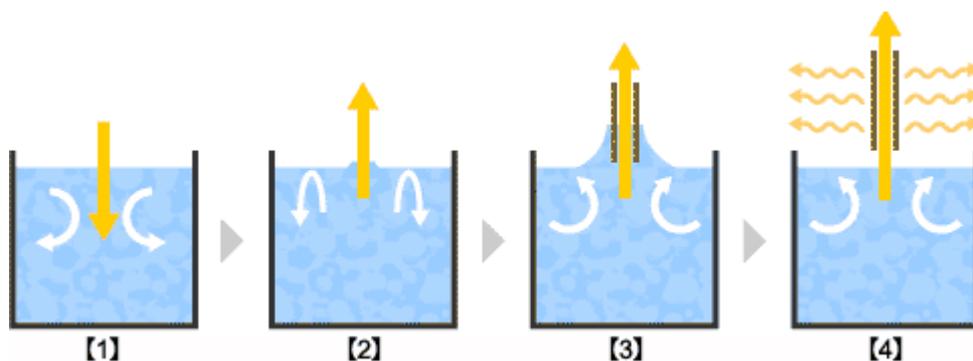


Fig.23 Processo di deposizione tramite dip-coating

Il processo inizia con l'immersione del substrato (1) nella soluzione contenente i precursori. Dopo un periodo stabilito, il campione viene estratto, con una velocità uniforme (2). Durante questo processo, parte della soluzione ritorna nel recipiente, mentre un'altra parte rimane adesa alla superficie del substrato (3), per un tempo

sufficiente affinché il solvente evapori (4), lasciando i precursori liberi di creare il film protettivo.

Lo spessore del film ottenuto è determinabile matematicamente, tramite l'equazione di *Landau-Levich*:

$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \cdot (\rho \cdot g)^{1/2}}$$

dove ***h*** è lo spessore del film, ***η*** è la viscosità del liquido di partenza, ***v*** la velocità di estrazione, ***γ*** la tensione superficiale del liquido e ***ρ*** la sua densità.

Lo spessore risulta dunque essere proporzionale alla velocità di estrazione.

3.2.2 Lavaggio dei substrati

Una condizione importante affinché i film depositati si aggrappino alla superficie, è che essa sia pulita. Le sostanze contaminanti presenti sui substrati (quali grasso delle mani, polvere, etc.) costituiscono uno strato sul quale il film o non si forma, o si forma ma viene facilmente rimosso (in quanto risulta legato al substrato sottostante solo in maniera parziale). Per questo motivo i substrati sono stati lavati prima delle deposizioni, con una procedura standard.

Sono stati eseguiti tre passaggi:

- lavaggio in acqua e detersivo, 22 minuti di sonicazione
- lavaggio con etanolo, 22 minuti di sonicazione
- risciacquo con isopropanolo ed asciugatura con flusso di azoto

La procedura è stata ripetuta finché l'isopropanolo di risciacquo risulta limpido.

3.2.3 Substrati utilizzati

A seconda della ricerca che si voleva sviluppare, sono stati impiegati diversi materiali come substrato per le soluzioni *sol-gel*.

Per verificare la composizione del prodotto commerciale e del prodotto Siltea, è stata usata una lamina di titanio dello spessore di 1 millimetri, tagliata in piastrine di grandezza circa 20*10 millimetri, precedentemente analizzata in maniera da avere un "bianco" di riferimento.

Il nostro lavoro era però centrato sulla protezione di substrati: per questa ragione è stato scelto un substrato che necessita di evitare il contatto con possibili agenti corrosivi, il bronzo.

I campioni di bronzo utilizzati sono piccoli lingotti di grandezze variabili, pressappoco 25x10x3mm. Essi sono stati ricavati tramite taglio a freddo da vari pezzi di bronzo storico, prodotto in occasione del restauro della basilica di S.Marco a Venezia (in particolare dei cavalli ornamentali presenti sulla facciata), in composizioni tali da risultare molto simili a quella dei bronzi già presenti.



Fig.24 Quadriga di cavalli in bronzo della Basilica di S.Marco a Venezia

3.2.4 Precursori utilizzati

Sui substrati da noi prescelti sono stati depositati 2 prodotti commerciali, contenenti sol-gel precursori di film di silice.

Con il termine sol-gel si identifica un processo di formazione di un materiale: partendo da una sospensione di precursori solidi colloidali o polimeri in fase liquida ("sol"), tramite vari trattamenti si allontana parte del solvente, generando reticoli tridimensionali solidi con ancora liquido all'interno ("gel"). Quando tutto il solvente evapora, rimangono i network, costituenti il materiale designato (es. silice vetrosa). Il primo dei due prodotti commerciali presi in considerazione è una soluzione di silazani della CPS system.

È stato eseguito un dip coating su una lamina di titanio, nelle modalità espresse nel paragrafo precedente.

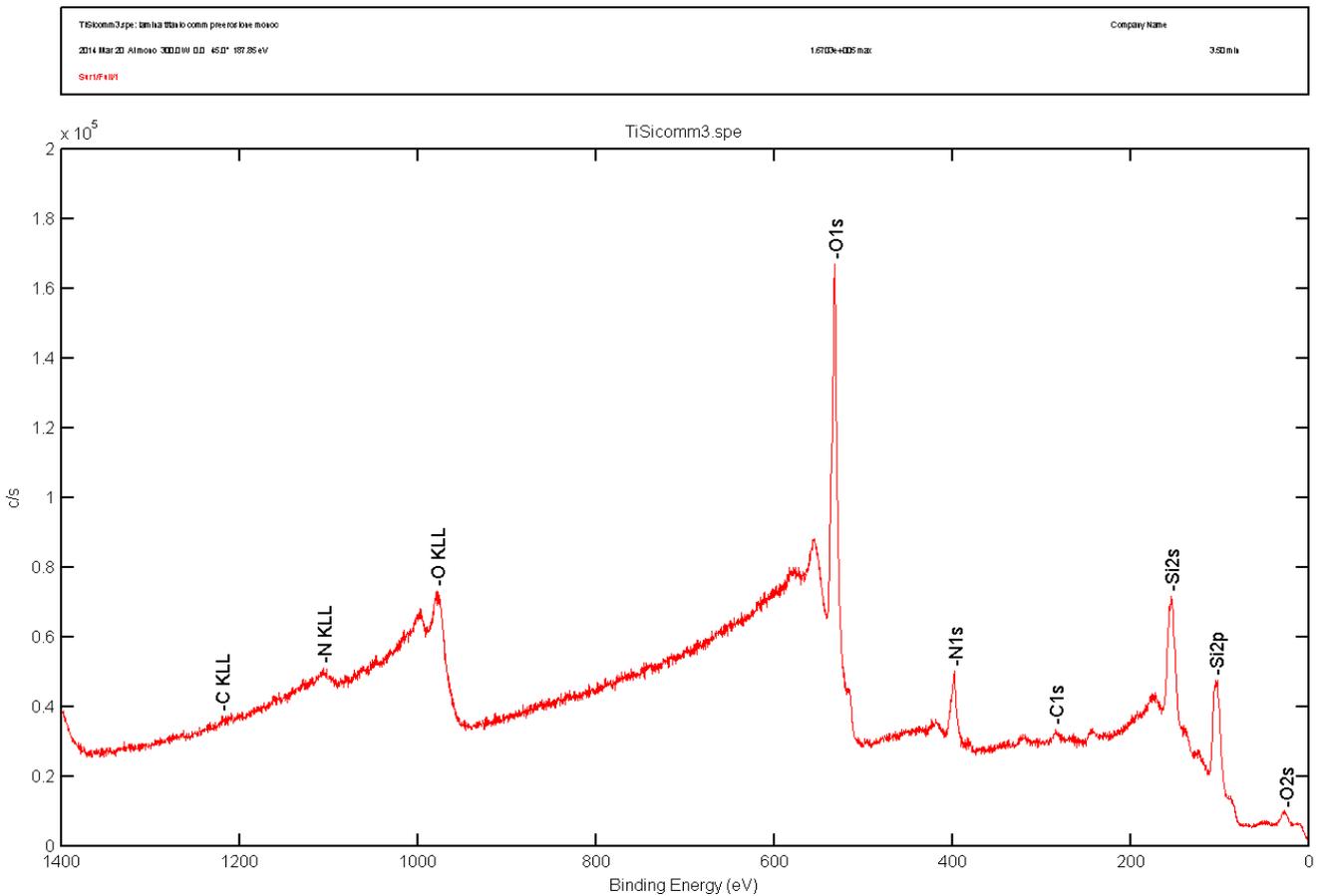


Fig.25 Spettro XPS del film di silice generato dal prodotto della CPS System.

Dallo spettro si può notare la presenza del picco dell'azoto (concentrazione atomica di circa 10%), che conferma la presenza del polisilazano di partenza: in questo caso il tempo trascorso tra la deposizione del sol-gel e l'analisi risulta essere troppo breve per permettere una completa trasformazione del polisilazano in silice vetrosa.

A 285.0 eV si può notare un piccolo picco di carbonio. Esso non è stato preso in considerazione, dato che dall'analisi quantitativa è emersa una sua abbondanza (in percentuale atomica di 1,75%) considerabile come contaminazione.

Con le stesse modalità del precedente, su una seconda lamina di titanio è stato depositato un film utilizzando un prodotto della spin-off Siltea s.r.l. e su di esso è stata eseguita un'analisi XPS.

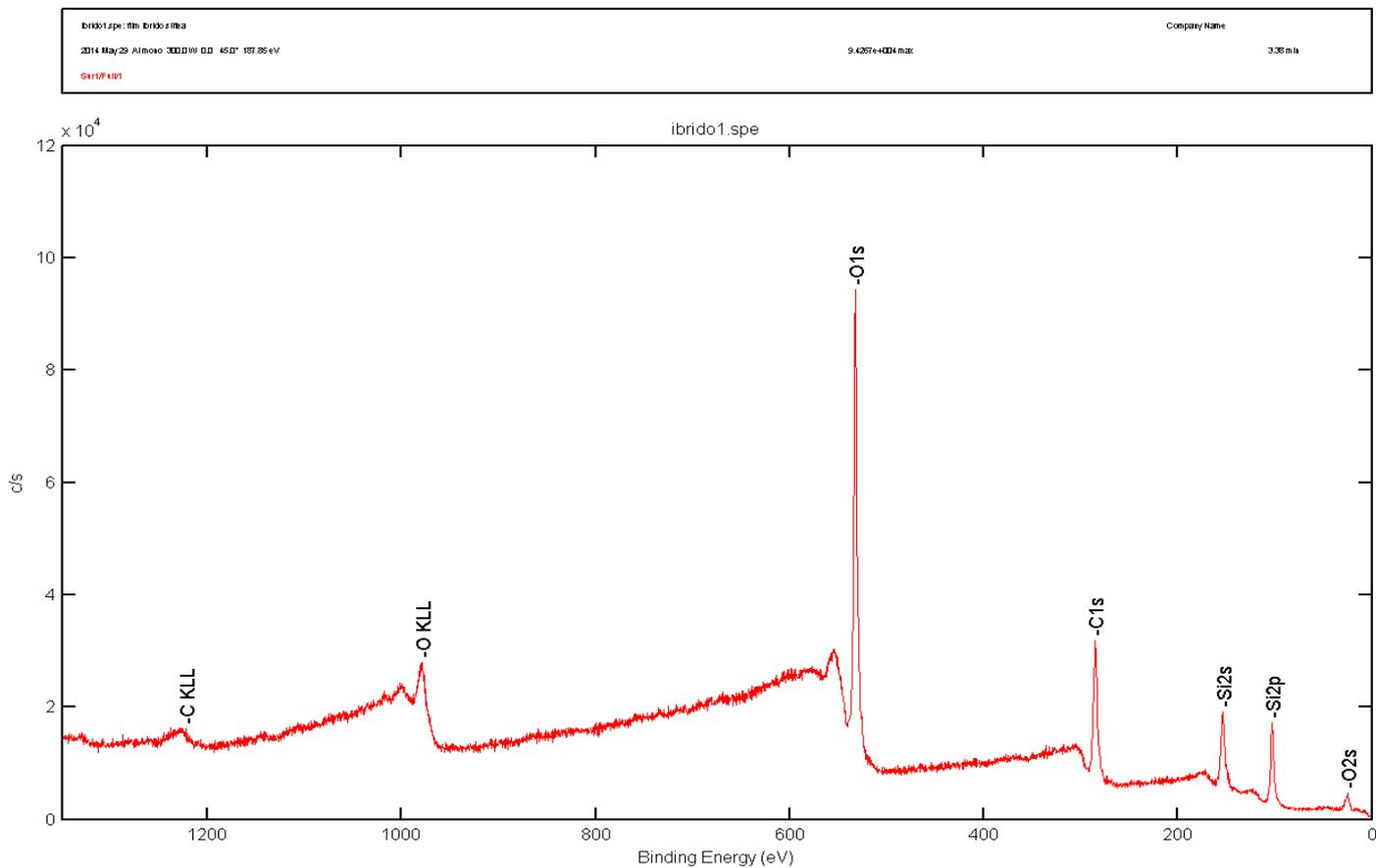


Fig.26 Spettro XPS del film di silice generato dal prodotto ibrido di Siltea.

Oltre ai picchi di silicio ed ossigeno che, come sopra, identificano lo strato di silice, è presente un intenso picco del carbonio. Esso rimane, in concentrazioni atomiche di

circa 30%, anche dopo l'erosione tramite cannone ionico, confermando dunque che non è carbonio di sola contaminazione.

Il sol gel prodotto da Siltea crea un film ibrido organico inorganico.

Il Teos utilizzato per produrre film di silice vetrosa pura, è una molecola costituita da un atomo di silicio centrale e 4 gruppi etossi come sostituenti. Durante l'idrolisi e la condensazione del film, questi gruppi etossi reagiscono dando 4 molecole di etanolo, che evaporano, lasciando così un reticolo di silice.

Nel caso di questo prodotto particolare, una parte di Teos presente nella miscela di reagenti iniziale è sostituita da Mtes (metil trietossisilano): al silicio sono legati tre gruppi etossilici ed un gruppo metile. Mentre gli etossili verranno rimossi dall'atomo di silicio durante la trasformazione da sol-gel a prodotto finale, il gruppo metilico rimarrà legato al silicio.

I benefici apportati dal metile sono principalmente due, entrambi fisici: il film generato da questa miscela risulta essere più elastico di un *coating* di silice pura, diminuendo il rischio di fratture, specie se depositato su substrati con coefficiente di dilatazione termica molto diverso da quello del vetro. Inoltre si conferisce al *coating* un parziale carattere idrofobico, che può essere utile in ambiti che richiedano l'idrorepellenza delle superfici .

3.2.5 Corrosione bronzo



Fig.27 Campione di bronzo storico tagliato a freddo

È stata eseguita un'analisi XPS (fig.28) qualitativa e quantitativa preliminare sulle lastre di bronzo utilizzate. (fig.27)

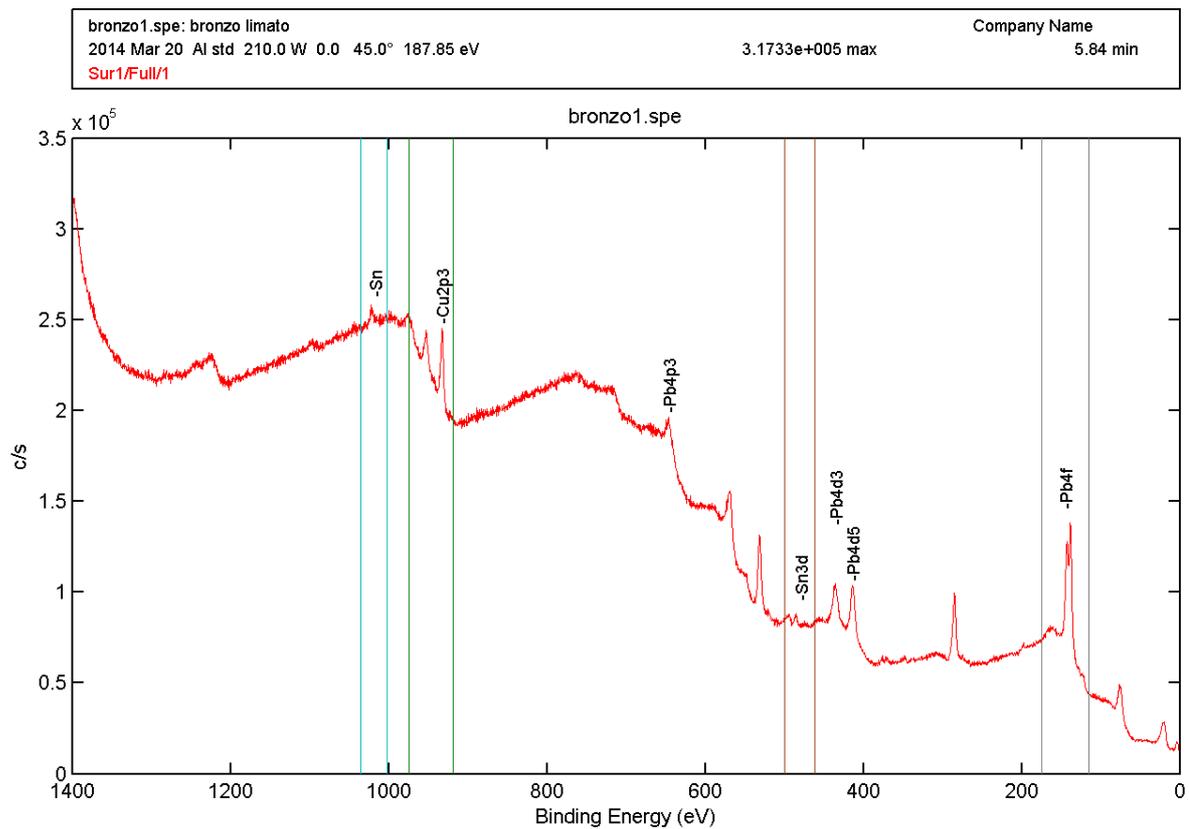


Fig. 28 spettro XPS preliminare del bronzo storico

Una prima analisi quantitativa sulla superficie stabilisce la presenza di rame, piombo e stagno al di sotto del limite di rilevabilità dello strumento, pari a 0,01%. Presenti anche il carbonio di contaminazione e l'ossigeno (è presente uno strato di ossido rameico, denominato abitualmente "patina", che si forma sulla superficie del bronzo)

E' stata successivamente condotta un'erosione con il cannone ionico, con conseguente rilevazione XPS, che però non ha comportato elevate differenze con lo spettro precedente, a parte la consueta scomparsa dei picchi di carbonio ed ossigeno. Le percentuali atomiche si alzano per tutti gli elementi, diventando per il rame 70,94%, piombo 22,75%, zinco 3,61% e stagno 2,74%.

Per avere una analisi degli strati più profondi del materiale il pezzo in bronzo è stato spezzato, e, dopo una blanda erosione con l'*ion gun* per rimuovere il carbonio di contaminazione, si è andati a registrare lo spettro della superficie di frattura. Gli elementi cercati erano quelli rilevati in superficie tramite la scansione totale (*survey*):rame, piombo, stagno, zinco ed ossigeno. È stato poi eseguita un'analisi "*multiplex*", in maniera da avere un'informazione più precisa sui picchi degli elementi presenti (e quindi stabilirne con precisione posizione, separazione etc.).

Rame (fig.29): i due picchi degli elettroni $2p_{1/2}$ (a 953,7eV) e $2p_{3/2}$ (a 933,8eV), separati da 19,9eV, confermano la presenza di rame metallico nella lega, con un abbondanza atomica percentuale di 57,88%

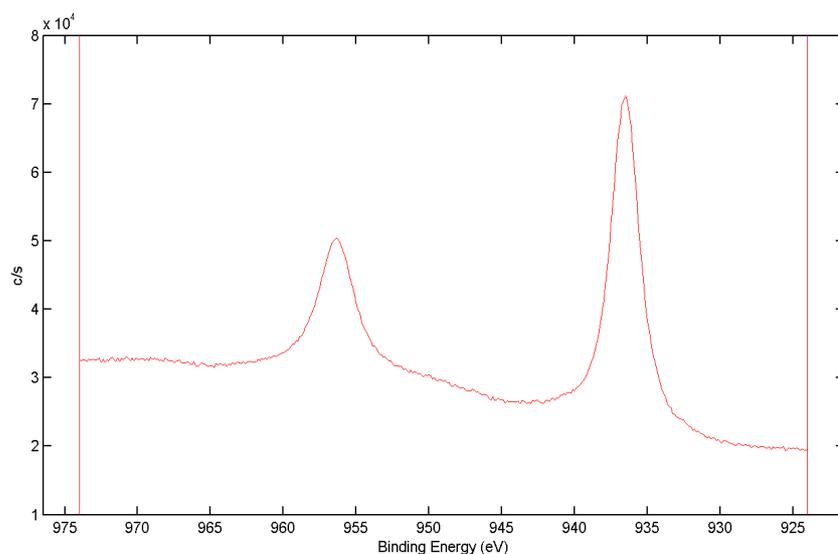


Fig.29 Spettro XPS della regione del rame 2p

Piombo (fig.30): anche qui si notano 2 picchi, $4f_{7/2}$ (a 137,2eV) e $4f_{5/2}$ (a 142,3 eV). Le loro posizioni (e la separazione tra di esse), confrontate con i valori tabulati, indicano la presenza di ossidi di piombo (III)-(IV). La percentuale atomica presente è pari a 18,90%

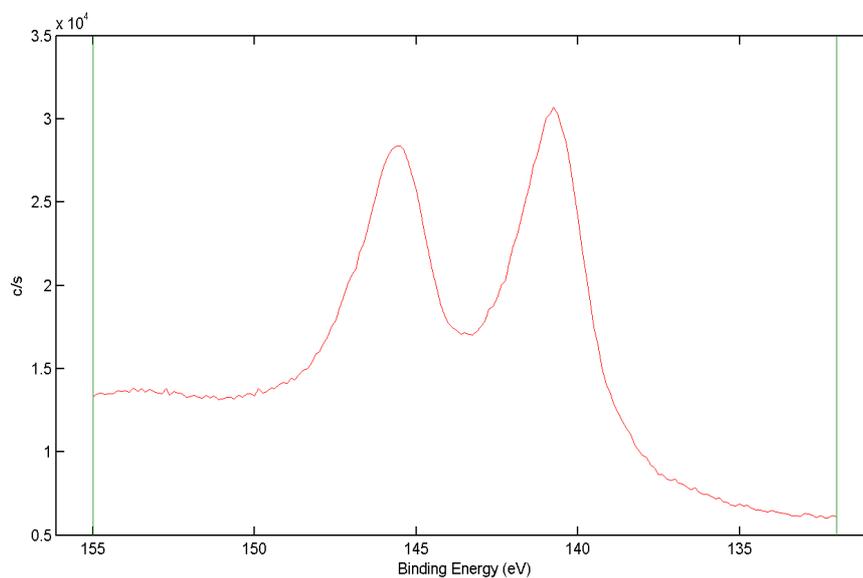


Fig.30 Spettro XPS della regione del piombo 4f.

Stagno (fig.31): lo stagno presenta un picco dell'elettrone $3d_{5/2}$ abbastanza debole e quello dell'elettrone $3d_{3/2}$ non distinguibile dal rumore di fondo. La posizione del

primo, a 485,10eV, corrisponde allo stagno metallico tra i dati tabulati. Esso risulta presente in un'abbondanza atomica pari a 0,71%.

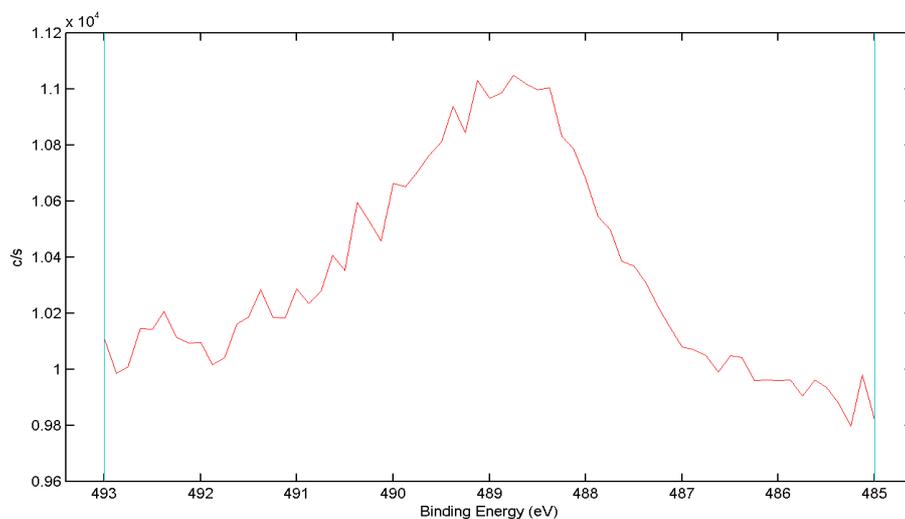


Fig.31 Spettro XPS della regione dello stagno 3d

Zinco (fig.32): anche in questo caso è stato selezionato solo uno dei due picchi dello zinco, il $2p_{3/2}$. Esso risulta trovarsi a 1021,8eV, posizione identica ai dati tabulati per lo zinco elementare. L'abbondanza rilevata è pari a 3,93%.

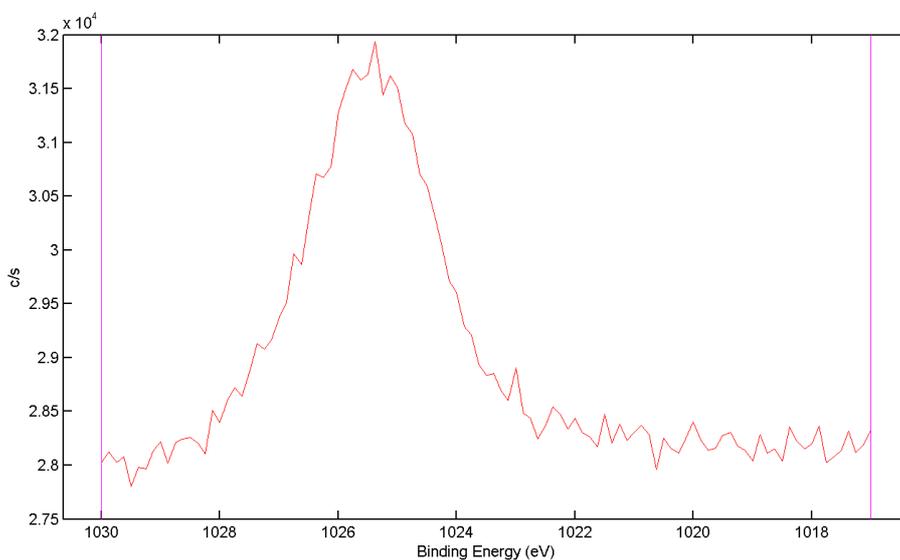


Fig.32 Spettro XPS della regione dello zinco 2p

Nel caso del piombo, si può notare una riduzione della sua concentrazione atomica

all'interno della lastrina, rispetto all'analisi effettuata sulla superficie esterna. Questo fatto è dovuto al fenomeno accennato nell'introduzione del bronzo: in una lega, gli elementi più elettropositivi (aventi dunque potenziali di riduzione inferiori) tendono a migrare verso le superfici esterne, richiamati dall'ossigeno, per formare uno strato di ossido.

3.2.5.1 La corrosione acida

Un campione di bronzo è stato immerso per 12h in una soluzione di acido cloridrico 1M.



Fig.33 Campione di bronzo dopo la corrosione acida

Il campione presenta uno strato passivato scuro sulla parte immersa nella soluzione. L'analisi XPS rivela che si tratta di ossido rameico, caratterizzato dallo *splitting* dei segnali degli elettroni provenienti dal orbitale 2p del rame (dovuto al fenomeno dello “*shake-up*”: oltre all'espulsione dell'elettrone, si ha anche la promozione di altri verso stati di legame eccitati).

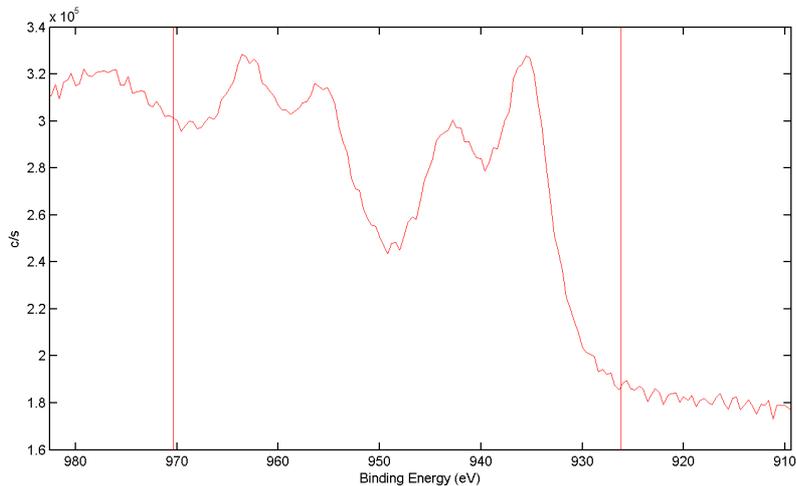


Fig.34 Spettro campione parte immersa

L'acido cloridrico ha sottratto ioni Cu^{2+} dal campione, portandoli in soluzione assieme al cloruro (il rame va a coordinarsi ad acqua e cloruro, e per questo la soluzione assume un colore verde acqua molto pallido).

Al di sopra della linea di immersione si può invece notare un massiccio e non uniforme deposito di cloruro rameico/rameoso probabilmente dovuto ai vapori di acido cloridrico provenienti dalla soluzione che hanno reagito col rame della superficie del campione, senza portare in soluzione i prodotti di reazione. Inoltre al di fuori della soluzione è presente una maggior quantità di ossigeno, reagente fondamentale per la reazione di ossidazione del rame.

Lo spettro XPS registrato in quest'ultima regione ha confermato in particolare la presenza di cloruro rameico, con il picco degli elettroni dell'orbitale 2p del cloro, a 201,4eV di *Binding Energy* e quelli dell'orbitale 2p del rame a 936,8 eV.

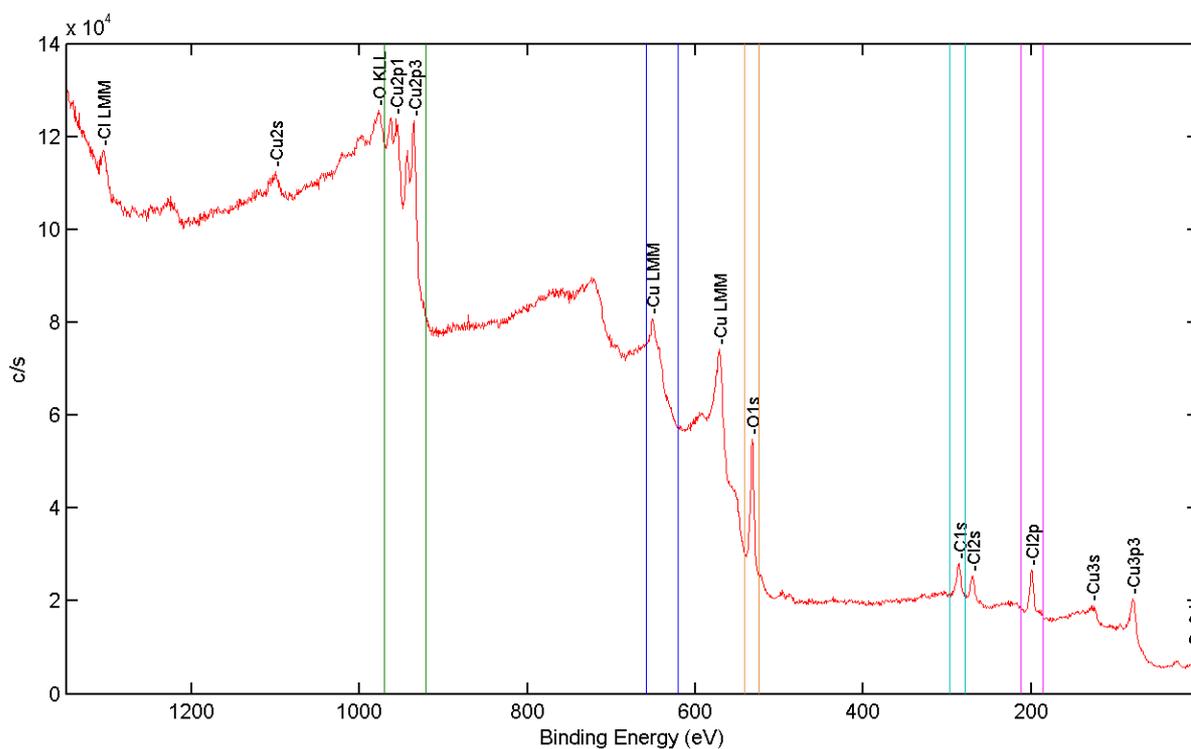


Fig.35 Spettro del campione parte emersa, sugli accumuli di cloruro rameico

In un secondo tempo, due campioni sono completamente stati rivestiti con film di silice, tramite *dip coating* a 40cm/min, e successivamente posti nella soluzione di acido cloridrico 1M per verificare la protezione fornita al metallo sottostante. Nel caso del primo campione si è usato il sol6, un prodotto sol gel sintetizzato da Siltea s.r.l. Dopo 6h di immersione il campione presenta una lieve passivazione sullo strato immerso e numerose formazioni di cloruro rameico già al di sopra della linea di immersione, dovute ai vapori di acido cloridrico. Quest'ultima osservazione suggerisce una certa porosità dello strato di silice formato.



Fig.36 Attacco acido su campione di bronzo rivestito con film SIltea

Per il secondo campione si è utilizzato un prodotto silazanico commerciale della CPS system. Dopo le 6h di immersione il film continua in parte ad impedire l'attacco dell'acido alla superficie di bronzo sottostante (e quindi l'asportazione del rame che forma il cloruro verde visibile in foto) soprattutto allontanandosi dalla linea di immersione.



Fig.37 Attacco acido su campione bronzo rivestito CPS

3.2.5.2 Corrosione basica

È stata eseguita un'immersione di un campione di bronzo non trattato in una soluzione di ammoniaca 2M, per verificare la corrosione basica subita dalla lega.

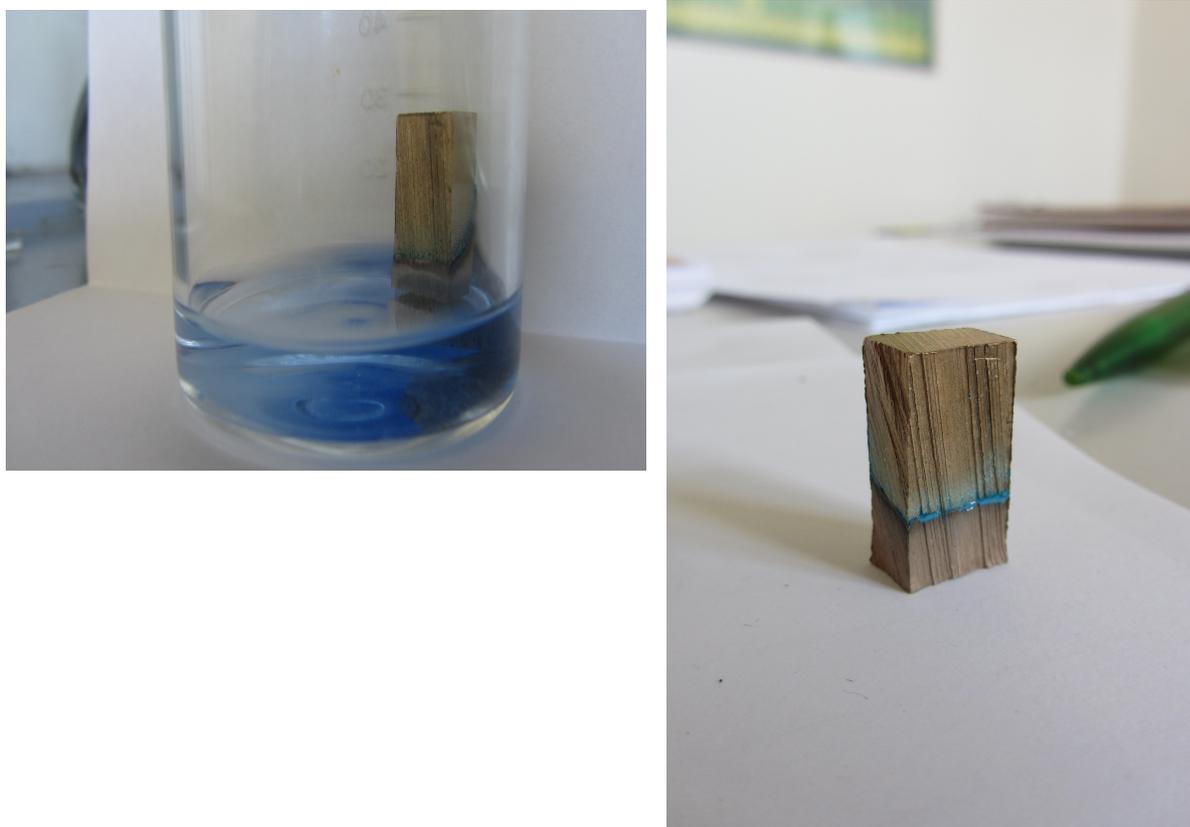


Fig.38 Campione di bronzo dopo la corrosione basica

La corrosione di tipo basico comporta che gli ioni di rame (II) vengano portati in soluzione e che vadano a coordinarsi con gli idrossidi presenti, per dare l'idrossido rameico (un composto gelatinoso che tende alla precipitazione). Se la base utilizzata è ammoniaca, nella soluzione si presenta un equilibrio tra l'idrossido rameico e un complesso cuproammoniacale del rame ⁽³⁰⁾.

In corrispondenza della linea di immersione si può notare un accumulo di materiale bluastro: l'analisi XPS effettuata in questo punto ha evidenziato che il picco degli elettroni dell'orbitale $2p_{3/2}$ del rame hanno una *binding energy* di 935,4 eV: dai dati tabulati questa risulta essere identica a quella del picco dell'idrossido rameico.

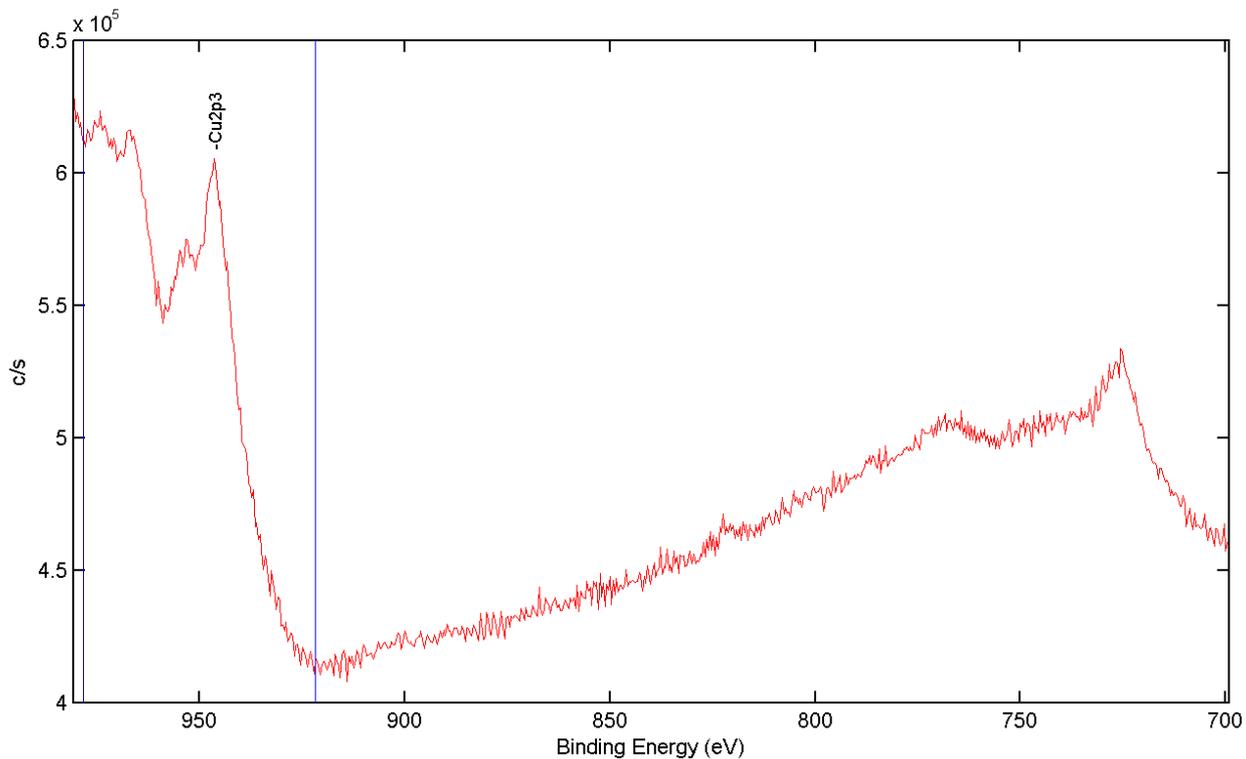


Fig.39 Picco rame $2p_{3/2}$, analisi XPS sugli accumuli a livello della linea di immersione

L'analisi XPS della parte non immersa indica la presenza di carbonio ed ossigeno (rispettivamente al 40,72 e 43,45%), rame (14,98%, sotto forma di idrossido, generatosi a causa dei vapori di ammoniacca).

La parte del campione che era stata immersa nella soluzione presenta invece una composizione diversa all'analisi XPS. Carbonio ed ossigeno rimangono nelle concentrazioni consistenti viste prima, ma si nota la corrosione del substrato, sia nella presenza del complesso cuproammoniacale (con conseguente riduzione della concentrazione di rame, che scende al 4,42%) e la comparsa di zinco (2,27%), stagno (7,24%) e piombo (2,46%).

È stato poi eseguito un test su due campioni completamente rivestiti da un *coating* di silice via *dip-coating*: i due film sono stati rispettivamente generati da un prodotto sol-gel ibrido della Siltea s.r.l ed uno a base inorganica di silazani della CPS system.

Nel caso del lingottino rivestito dal prodotto ibrido di Siltea, si nota l'accumulo di idrossido rameico sia sulla linea di immersione che al di sopra di essa: risulta perciò evidente che il film è parzialmente poroso e permeabile ai vapori della soluzione utilizzata nella corrosione.



Fig.40 Attacco acido su campione bronzo rivestito da film Siltea

Il campione con il film del prodotto CPS invece presenta un film privo di accumuli di idrossido. Si trovano delle tracce di questi complessi/composti solo all'altezza della linea di immersione e del limite del film. Esse inoltre sono in corrispondenza dello spigolo del campione: probabilmente in quei punti il film non ha aderito perfettamente al substrato e si è parzialmente rimosso, esponendo il bronzo alla corrosione della soluzione e dei suoi vapori.



Fig.41 Attacco basico su campione bronzo rivestito da film CPS

È possibile notare nella figura sotto un profilo cinetico dell'avanzamento della corrosione in entrambi i campioni. A destra si nota il campione coperto dal film della CPS system, e a sinistra invece quello con il prodotto Siltea: le foto sono state scattate dopo circa 2 ore dall'immersione in una soluzione di ammoniaca 0,5M.



Fig.43 Immersione in soluzione ammoniacale di un campione ricoperto da prodotto Siltea (sinistra) e prodotto CPS System (destra)

La soluzione si colora per effetto del rame, che uscito dalla soluzione forma il

complesso cuproammoniacale.

Il campione rivestito col film a matrice inorganica della CPS system sembra resistere meglio all'attacco dell'ammoniaca. Come si può notare nell'immagine (fig.), il film da precursori silazani si rivela più compatto e meno permeabile all'ammoniaca, risultato visibile già nei primi 30 minuti grazie all'assenza del colore tipico del complesso cuproammoniacale. Successivamente l'ammoniaca riesce comunque a permeare, intaccando debolmente il metallo sottostante secondo di meccanismi descritti sopra.

Il motivo di questa inerzia del film silazanico sembra risiedere nella presenza di azoto nella molecola di monomero iniziale (confermata dal precedente XPS). Il film così creato conterrà sia silice amorfa sia piccole catene di polisilazani non reagiti, i quali andranno ad irrobustire la struttura, densificandola e rendendo il substrato sottostante più resistente ad attacchi chimici e fisici.

La presenza delle bolle nel campione rivestito col prodotto CPS può essere dovuta a vari fattori: teoricamente non dovrebbe esserci sviluppo di gas, dato che il rame si ossida grazie alla contemporanea riduzione dell'ossigeno contenuto nella soluzione. L'ipotesi avanzata è che la trasformazione del polisilazano del film in silice non sia veloce, e che esso rilasci anche a lungo andare DMA. Questa ipotesi è però parzialmente smentita dalla solubilità della DMA in acqua. Inoltre sono stati effettuati semplici analisi del pH tramite cartine tornasole su acqua deionizzata avente campioni con film depositi immersi in essa (che mostravano sempre la presenza di bolle). Risulta che la soluzione abbia un pH tra 6 e 7 (acidità debole dovuta probabilmente all'anidride carbonica atmosferica che si scioglie in essa): lontano quindi dal pH basico delle soluzioni di dimetilammina.

Un'altra possibile ipotesi è che il film condensi molto lentamente e quindi rilasci, anche dopo lunghi periodi, i solventi, in esso contenuti, o l'aria intrappolata al momento dell'estrazione col *dip coater*.

La verifica che le bolle fossero dovute al film (e non al substrato rivestito) si è avuta tramite la deposizione di prodotto CPS su un vetrino e la conseguente immersione in soluzione ammoniacale: le bolle si formavano in numero consistente già dopo 10 minuti.

4. Conclusioni

Questo lavoro di tesi di ricerca aveva come scopo la sintesi e la deposizione di un film sottile di silice vetrosa, utilizzando come precursori polisilazani.

La prima parte, consistente nella sintesi dei monomeri silazanici, ha riscontrato notevoli difficoltà: dal reperimento di un reagente (DMA), alla costruzione della linea, per finire nel mantenimento delle temperature e pressioni di esercizio.

Sono state proposte soluzioni per ognuno dei problemi riscontrati, alcune aventi successo, altre meno, ma tutte nel rispetto di un ragionamento chimico e non casuale.

Il frutto di questo lavoro è stata una sola sintesi, di produzione elevata (circa 0,4 grammi) rispetto a quanto ottenuto precedentemente nel laboratorio.

Essa non ha permesso la transaminazione per ottenere i polisilazani con cui poi eseguire i rivestimenti: risultava però sufficiente per le analisi per determinare la struttura del silazano prodotto.

Anche lì sono stati riscontrati alcuni problemi: la struttura particolare unita alla scelta di sciogliere il prodotto in toluene non deuterato (come da letteratura ed esperienza di ricerca nel laboratorio), hanno notevolmente limitato la possibilità di ottenere informazioni tramite le spettroscopie IR ed NMR.

La conferma che il prodotto era un silazano è stata fornita dall'analisi XPS della silice formatasi dopo la deposizione del prodotto su una piastrina di titanio.

La ricerca si è indirizzata in possibili sostituti del polisilazano desiderato, e sulle loro possibili applicazioni come rivestimenti protettivi in campo storico-artistico.

Due prodotti commerciali di diversa composizione sono stati applicati su pezzi di bronzo storico: il risultato è stato la conferma che il prodotto a base silazanica risulta fornire rivestimenti protettivi migliori rispetto ai sol-gel a base di alcossisilani, particolare evidenziato dalle prove di corrosione con acido cloridrico e ammoniacca.

Essi inoltre si prestano a modifiche che migliorano le loro capacità di resistenza, quali trattamenti di vapori basici.

Sviluppi futuri

Gli sviluppi possibili sui polisilazani sono ancora molti.

Dal punto di vista della sintesi dei silazani precursori si può cercare un'innovativa geometria del reattore. Nonostante le numerose modifiche già effettuate, essa può ancora essere migliorata, a mio avviso, specie se si riuscisse ad avere un'ottimale tenuta della linea da vuoto.

Il prodotto ottenuto sarebbe poi analizzato con un NMR ^{29}Si , previa diluizione in un solvente deuterato, possibilmente cloroformio.

Il trattamento sul prodotto già depositato con vapori ha anch'esso ottime possibilità di sviluppo: una di queste è indagare l'effetto di vapori più acidi sui film appena depositati, osservarne se l'accelerazione sull'idrolisi dei precursori sol gel ha qualche effetto, in particolare sulla permeabilità del film che si viene a creare.

Un'altra possibilità risiede nel depositare vari strati sottili di prodotti, alternando esposizioni a vapori acidi con altre a vapori basici e notare se vi sono effetti da un punto di vista della resistenza fisica e chimica.

Nella parte finale del nostro lavoro di ricerca, abbiamo focalizzato la nostra attenzione su applicazioni di substrati in ambito artistico, in particolare per preservare bronzi storici.

Un'importante sviluppo sarebbe la trasposizione delle conoscenze e dei test effettuati anche ad altri materiali, applicati in ambiti industriali o civili, primo tra tutti l'ottone.

Bibliografia

- (1) Koch G.H.; Brongers M.; Thompson N.; Virmani Y; Payer J.H.. *Corrosion costs and preventive strategies in the United States*, PUB NO. FHWA-RD-01-156, Federal Highway Administration, **2004**
- (2) Vezzoli A. . *Film di silice ottenuti da precursori polisilazanici per la protezione di manufatti di alluminio*, **2009**
- (3) Nur, Amos, Cline, Eric. "I cavalli di Poseidone: tettonica delle placche e tempeste sismiche nella tarda età del bronzo dell'Egeo e Mediterraneo orientale", *Journ. of Archaeol. Sc.* No 27, 43-63, **2000**
- (4) Radivojević, M.; Rehren, T . "*Tainted ores and the rise of tin bronzes in Eurasia, c. 6500 years ago*". Antiquity Publications Ltd, **December 2013**
- (5) <http://www.copperalliance.eu/about-copper/alloys/bronzes>
- (6) http://www.copper.org/resources/properties/microstructure/phos_bronze.html
- (7) http://www.copper.org/resources/properties/microstructure/al_bronzes.html
- (8) <http://www.gsa.gov/portal/content/111994> (sito governativo americano per la salvaguardia dei beni culturali)
- (9) MacLeod, I. D.. *Bronze disease: An electrochemical explanation*. Institute for the Conservation of Cultural Materials Bulletin 7,16–26. **1981**
- (10) http://www.copper.org/resources/properties/protection/clear_finishes.html#bottom
- (11) M. PILZ AND H. RoMICH, Sol-Gel Derived Coatings for Outdoor Bronze Conservation, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8, 1071-1075 ,**1997**
- (12) Bescher, McKenzie, Sol-Gel Coatings for the Protection of Brass and Bronze, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26, 1223–1226, **2003**
- (13) Stock,A. Somieski, K: "*Silicon hydrides,X: Nitrogen containing compounds*" *Chem. Ber.* 54, 740, **1921**.
- (14) <http://www.durazane.com/about-polysilazanes/>
- (15) Kion Defense Ceraset® polysilazane 20 (fogli illustrativi)
- (16) Seyferth, Wiseman, Prud'Homme, "*a liquid silazane precursor to silicon nitride*" *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, c13-4, **1983**
- (17) King, III et al – *Method for Making Polysilazanes*, U.S. Patent No. 4675424, **23 Jun. 1987**
- (18) Herdle et al. - *Preparation of Dimethylaminosilanes*, US. Patent No. 4255348, **10 Mar. 1981**
- (19) <http://www.durazane.com/products/> link a "inorganic" o "organic polysilazane"
- (20) O. Funayama, Y. Tashiro, A. Kamo, M. Okumura, T. Isoda; *Conversion mechanism of perhydropolysilazane into silicon nitride-based ceramic*. *J. Mat. Sci.*, 29, 4883-4888 , **1994**
- (21) Matsuo et al. - *Conver. Tech.* (1995) 23-25
- (22) Kion defense, Cerasat data sheets
- (23) T. Kubo, E. Tadaoka et al. - *Preparation of Hot Water-Resistant Silica Thin Films from Polysilazane Solution at Room Temperature*, *J. Of Sol-Gel Sci and Tech.* 31, 257–261, **2004**
- (24) T. Kubo, E. Tadaoka et al. - *Formation of silica coating films from spin-on polysilazane at room temperature and their stability in hot water*, *J. Mater. Res.*, Vol. 19, No. 2, **2004**

- (25) J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben – *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*
- (26) *Zeiss Axiotech User Manual*
- (27) Benedict, S. R. J. Biol. Chem. 5, 485–487, **1908**
- (28) simulazione della Louisiana State University :“Particle mixing in a bubbled fluidized bed” <http://che.epic.lsu.edu/multi.htm>
- (29) Armelao, L. ; Dispense “Chimica dei materiali inorganici”
- (30) Cotton, F.A.; Wilkinson, G. “Advanced Inorganic Chemistry”, Wiley ed.

Abbreviazioni

PHPS: Peridropolisilazano

DMA: dimetilammina

XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy

NMR: Nuclear Magnetic Resonance

TEOS: Tetra EtOssi Silano

MTES: Metil TriEtossi Silano

ESI: Electron Spray Ionisation

TOF: Time Of Fly

GC-MS: Gas Chromatography – Mass Spectrometry

Ringraziamenti

Doveva succedere, ed è successo. Ritardatario come sempre, scadenze escluse, desidero dunque ringraziare chi ha permesso tutto questo:

Il professor Renzo Bertoncetto, per la fiducia che mi ha accordato, e l'allegria che ha reso meno pesanti certe giornate;

La dottoressa Elena Paz Rebollo San Miguel (spero di averlo scritto tutto e giusto): sempre onesta e diretta, mi ha aiutato molto in questi mesi, anche telematicamente;

Il dottor Alfonso Zoleo, per le idee e le precisazioni indispensabili a questa tesi;

Andrea Vezzoli, per il supporto a lunga distanza, su tematiche silazani ed affini;

Il dottor Alfonso Venzo, enciclopedia vivente dell'infinito mondo NMR;

Il professor Pierluigi Zanonato, per la gentile concessione ed insegnamento dello strumento FT-IR;

La dottoressa Miriam 'Mba, che ha eseguito per me le analisi GC-MS;

La dottoressa Barbara Biondi, esecutrice della massa;

Il dottor Paolo Centomo, risanatore delle mie lacune inorganiche;

Il mastro vetraio, Mauro Meneghetti;

Lo staff tecnico, in particolare Paolo Roverato e Stefano Mercanzin, per le consulenze, gli aiuti e le chiacchiere ;

Nella terra di mezzo tra Università e Resto del Mondo, c'è Siltea s.r.l. Il vostro umile impiegato dell'anno 2013 vi ringrazia per gli spritz offerti, oltre che del supporto morale, nei temporali di rabbia.

Da fine marzo ringrazio anche la gattara Alessia ed il suo nuovo ragazzo, LIBS.

I nonni, in particolare Germano: parte del mio mettere le mani ovunque è merito suo.

La colpa della mia manualità molto empirica è gran parte attribuibile al ciccione di mio padre, Gianni, e di quel garage che non sarà mai pulito (e men che meno in ordine), ma senza il quale non avrei le malsane idee che mi turbano verso il miglioramento costante.

La sua dolce metà Bernardetta ha invece gran parte del merito della frenesia (burocraticamente giustificata) che mi muove spesso e volentieri.

Un doveroso ringraziamento, probabilmente più gradito se in forma di prosciutto, va a mia sorella Elena, l'animale di famiglia: un sanbernardo di (circa, molto circa) 50 kg senza il cui trottare pesante non riuscirei a dormire.

Caratteristica comune con l'altra che ha avuto la fortuna di passare un sacco di tempo accanto ad un genio all'opera, anche nei momenti più religiosamente critici: grazie Sonia-Michela!

In realtà la somiglianza è più con Pepper Pots: sei riuscita a farmi contenere l'orgoglio. Senza di lei, probabilmente starei ancora facendo Sistemi Biologici.

Seguono a ruota:

il gemello tedesco, Piermaria, e il fratello biondo-ancora-per-poco Nicolò;

il resto della truppa: Rosy, Agata, Claudia. Ho dimenticato qualcuno? no, ho un'ottima memoria.

I magnifici 3, che mi hanno accompagnato per il primo capitolo universitario e sostenuto a distanza per il secondo: Giulia la gattara in erba, Gabrio l'ebreo in erba e Chiara la salò in erba.

Best! Giulia e Matteo e tutta la compagnia di Brugine, Piove etc etc.

Localmente vicina a loro Brigitta e localmente distante Francesca Swolly.

Gli atleti! faccio gruppo unico, o la tesi mi si allunga solo grazie ai ringraziamenti! si ringrazia dunque tutta la squadra Athlon Padova, ed in particolare Monica Cavazzana, per il sostegno morale negli anni.

Bepi, allenatore ed instancabile rompiscatole, che nelle sedute di massaggio mi deve aver fatto uscire 4 vertebre – e la frase classica: “te ghè da essere come una catapulta, capio?”

A parte ringrazio Ale Bertoncello – chiaramente solo perchè è il figlio del mio relatore! Ed anche perchè due volte alla settimana mi ha scarrozzato a giocare nel fango, assieme ad una grande squadra di rugby: i Torelli Sudati. Con loro mi devo scusare, entrare in campo a mente sgombra è stato spesso difficile, ma se l'anno prossimo sarò ancora vivo, vegeto ed in zona, spero di avere meno pensieri.