



Università
Ca' Foscari
Venezia
Facoltà
di Scienze
Matematiche
Fisiche e Naturali

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

Prova finale di Laurea

***Specchi dal XVII secolo ai giorni nostri: studio
chimico fisico preliminare su vetri, strati
riflettenti e loro degrado.***

Laureanda
Elena Arizio
Matricola 818485

Relatore
Prof. Emilio Francesco Orsega

Correlatori
Dott. Roberto Falcone
Dott. Giuseppe Sommariva

Anno Accademico
2011 / 2012

INDICE

Parte generale

<u>1. INTRODUZIONE E STATO DELL'ARTE</u>	1
<u>2. SCOPO DELLA TESI</u>	4
<u>3. STORIA DELLO SPECCHIO</u>	6
<u>4. GLI SPECCHI</u>	10
<u>4.1. TIPOLOGIE, METODI DI FABBRICAZIONE E DEGRADO DELLO STRATO RIFLETTENTE</u>	10
4.1.1. SPECCHI AD AMALGAMA DI STAGNO.....	10
4.1.1.1. <i>MODALITÀ DI PRODUZIONE</i>	10
4.1.1.2. <i>COMPOSIZIONE E STRUTTURA DELL'AMALGAMA</i>	12
4.1.1.3. <i>IL DEGRADO DELL'AMALGAMA</i>	14
4.1.2. SPECCHI ALL'ARGENTO.....	18
4.1.2.1. <i>SPECCHI ALL'ARGENTO ANTICHI</i>	18
4.1.2.2. <i>SPECCHI ALL'ARGENTO MODERNI ARTIGIANALI</i>	19
4.1.2.3. <i>SPECCHI ALL'ARGENTO INDUSTRIALI</i>	21
4.1.2.4. <i>COMPOSIZIONE E STRUTTURA DELLO STRATO RIFLETTENTE</i>	24
4.1.2.5. <i>IL DEGRADO DEL FILM RIFLETTENTE</i>	25
4.1.2.6. <i>SPECCHI ALL'ARGENTO ANTICHIZZATI</i>	28
4.1.3. METODI DI IDENTIFICAZIONE.....	31
<u>4.2. IL VETRO</u>	33
4.2.1. GENERALITÀ.....	33
4.2.2. COMPOSIZIONE E STRUTTURA.....	34
4.2.2.1. <i>FORMATORI</i>	35
4.2.2.2. <i>MODIFICATORI</i>	36
4.2.3. ALTERAZIONE E DEGRADO DEL VETRO.....	41
4.2.4. LA LAVORAZIONE DEL VETRO.....	44
4.2.5. LA LAVORAZIONE DEL VETRO IN LASTRE.....	46
<u>5. APPROCCIO TEORICO ALLO STUDIO DEGLI SPECCHI</u>	51
<u>5.1. CENNI RIGUARDO ALLE TECNICHE UTILIZZATE</u>	51
5.1.1. FLUORESCENZA AI RAGGI X (XRF).....	51
5.1.2. DIFFRAZIONE AI RAGGI X (XRD).....	52
5.1.3. MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE (SEM).....	53
5.1.4. MICROSONDA ELETTRONICA (EPMA-EDS, EPMA-WDS).....	54
5.1.5. SPETTROSCOPIA INFRAROSSA IN TRASFORMATA DI FOURIER (FTIR).....	55
5.1.6. COLORIMETRIA E SPETTROSCOPIA IN RIFLETTANZA.....	56
5.1.7. VOLTAMMETRIA CICLICA.....	58
<u>5.2. CENNI SULL'INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE</u>	59

Parte sperimentale

<u>6. MATERIALI E METODI</u>	61
<u>6.1. I CAMPIONI</u>	61
<u>6.2. SPECCHI AD AMALGAMA</u>	63
6.2.1. DATAZIONE E MISURA SPESSORE DI SPECCHI AD AMALGAMA ANTICHI.....	63
6.2.2. ANALISI DI SPECCHI AD AMALGAMA ANTICHI.....	65
6.2.3. PRODUZIONE DI UNO SPECCHIO AD AMALGAMA.....	67
6.2.3. INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE DI SPECCHI AD AMALGAMA.....	71
6.2.5. MONITORAGGIO DURANTE L'INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE.....	72
<u>6.3. SPECCHI ALL'ARGENTO</u>	73
6.3.1. ANALISI DEGLI SPECCHI ALL'ARGENTO.....	73
6.3.2. INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE DI SPECCHI ALL'ARGENTO.....	75
6.3.3. ANALISI DOPO L'INVECCHIAMENTO ARITIFICIALE.....	75
<u>7. ANALISI E DISCUSSIONE DEI RISULTATI</u>	76
<u>7.1. SPECCHI AD AMALGAMA (CAMPIONI M 1- M9)</u>	76
7.1.1. ANALISI DI SPECCHI ANTICHI AD AMALGAMA.....	76
7.1.1.1. STUDIO DELLA COMPOSIZIONE DEL VETRO.....	76
7.1.1.2. STUDIO DEL DEGRADO DEL VETRO.....	84
7.1.1.3. ANALISI DELL'AMALGAMA E DEI PRODOTTI DI DEGRADO.....	92
7.1.3. CARATTERIZZAZIONE DEGLI SPECCHI PRIMA DELL'INVECCHIAMENTO.....	106
7.1.5. MONITORAGGIO DEGLI SPECCHI DURANTE L'INVECCHIAMENTO.....	109
7.1.6. DISCUSSIONE SULL'INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE DI SPECCHI AD AMALGAMA.....	115
7.1.7. CONCLUSIONI RIGUARDO AGLI SPECCHI AD AMALGAMA.....	117
<u>7.2. SPECCHI ALL'ARGENTO (CAMPIONI F1-F13)</u>	120
7.2.1. ANALISI DI SPECCHI ALL'ARGENTO.....	120
7.2.1.1. ANALISI DELLA COMPOSIZIONE DEL VETRO.....	120
7.2.1.2. STUDIO DEL DEGRADO DEL VETRO.....	126
7.2.1.3. ANALISI DELLA SUPERFICIE RIFLETTENTE E DEI PRODOTTI DI DEGRADO.....	130
7.2.1.4. ANALISI DELLA VERNICE PROTETTIVA.....	147
7.2.3. CARATTERIZZAZIONE DEGLI SPECCHI PRIMA DELL'INVECCHIAMENTO.....	156
7.2.4. DISCUSSIONE SULL'INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE DI SPECCHI AD ARGENTO.....	159
7.2.5. CONCLUSIONI RIGUARDO AGLI SPECCHI ALL'ARGENTO.....	162
<u>6. CONCLUSIONI</u>	164
<u>8. BIBLIOGRAFIA</u>	165
<u>9. APPENDICE 1 - Fotografie dei campioni di specchi ad amalgama</u>	I
<u>10. APPENDICE 2 - Fotografie dei campioni di specchi all'argento</u>	III

Parte generale

1. INTRODUZIONE E STATO DELL'ARTE

Lo studio scientifico degli specchi antichi e moderni come manufatti artistici ha avuto finora limitati sviluppi. La perdita dell'originale lucentezza e nitidezza della superficie riflettente degli specchi antichi ha spesso indotto a trascurare o abbandonare tali manufatti, sostituendoli con posticce riproduzioni moderne, non considerandone il valore artistico e storico.

Prassi attuale molto frequente è infatti il rimpiazzo degli originali specchi a base di amalgama di stagno con moderni specchi all'argento industriali o antichizzati, montati su cornici d'epoca.

L'attenzione prestata ad uno specchio si basa infatti spesso sulla sua funzione di superficie perfettamente riflettente, e non tanto sulla sua natura di manufatto artistico.

Esistono difatti, per quanto riguarda il campo della Conservazione, pochissimi studi e pubblicazioni riguardanti lo studio, la caratterizzazione e l'individuazione dei processi e dei composti di degrado degli specchi antichi e moderni.

SPECCHI AD AMALGAMA DI STAGNO E MERCURIO

I primi studi effettuati riguardo a questa tipologia di specchi sono stati quelli del chimico danese dell'Aalborg Historic Museum Per Hadsund [1993]: il suo lavoro, che rimane tutt'ora uno degli studi di maggior interesse sugli specchi ad amalgama di stagno, è basato sulla caratterizzazione dell'amalgama e dei suoi processi e composti di degrado mediante analisi (XRD e SEM-EDS) di specchi antichi, e mediante la produzione, secondo le tecniche antiche, di nuovi specchi ad amalgama, successivamente sottoposti a processi di invecchiamento artificiale.

In seguito allo studio di Hadsund [1993], sono state pubblicate alcune campagne analitiche riguardanti singole opere d'arte: si ricordano, a tale proposito, le indagini effettuate da M. Bailly *et al.* [2005], da Zywitzki *et al.* [2008] riguardo agli specchi del Green Vault di Dresda e da Angelini *et al.* [2004], [2010], riguardo agli specchi di Villa Regina (Torino). In questi studi son stati messi a punto due diversi approcci al restauro di tali manufatti: per il restauro degli specchi di Villa Regina è stato utilizzato un metodo di reintegrazione delle lacune di amalgama mediante la produzione di un nuovo strato di amalgama; a Dresda, invece, si è proceduto alla sostituzione degli specchi troppo degradati con nuovi specchi ad amalgama di stagno appositamente prodotti.

Son inoltre state effettuate, da M. Torge *et al.* [2010 a], [2010 b] del Federal Institute for Materials Research and Testing di Berlino, delle analisi riguardo all'emissione di vapori di mercurio di specchi antichi e recenti: le ricerche di Torge hanno inoltre permesso la messa a punto di un metodo per la limitazione dell'evaporazione del mercurio mediante la deposizione di un film polimerico sullo strato di amalgama.

Negli ultimi anni, infine, l'équipe formata da alcuni esperti del Material Science Institute of Seville, come L. K. Herrera, A. Duran, e M. L. Franquelo, [Herrera, 2008 a], [Herrera, 2008 b], [Herrera, 2009], [Herrera, 2011] ha condotto numerose ricerche su tale tipologia di manufatti: basandosi sulle indagini precedentemente condotte da Hadsund [1993] e sui numerosi casi di studio pubblicati, essi hanno potuto approfondire la conoscenza di tali manufatti e dei loro processi di alterazione e degrado, anche mediante l'utilizzo di tecniche d'indagine non ancora utilizzate a questo scopo, come XPS, GIXRD, REELS, micro-Raman e FTIR.

Se attraverso questi numerosi studi si è giunti ad un livello di conoscenza sufficiente sia dell'amalgama sia dei suoi prodotti di degrado, tuttavia nulla è stato ancora pubblicato riguardo possibili meccanismi di degrado, sistemi di inibizione, o riguardo a possibili tecniche di restauro e integrazione delle lacune che non compromettano la leggibilità del manufatto e che siano al contempo compatibili, riconoscibili e reversibili.

La prassi di restauro attuale, infatti, è quella di sostituire gli antichi specchi degradati in cui lo strato di amalgama si è staccato dalla superficie vitrea con specchi di recente fabbricazione. Se per la grande maggioranza delle sostituzioni gli specchi antichi son stati sostituiti da moderni specchi all'argento antichizzati, una nuova pratica, utilizzata per la prima volta per il restauro della Green Vault di Dresda, è stata quella di sostituire gli antichi originali ad amalgama di stagno con nuovi specchi ad amalgama prodotti appositamente. L'azienda SpiegelArt di Steffen Noack [Weißwasser, Sassonia] è la prima industria moderna di specchi ad amalgama di stagno: gli specchi da essa prodotti son stati utilizzati per la sostituzione degli originali persi o degradati nella Green Vault di Dresda.

Va comunque ricordato che, nella maggior parte dei casi, gli specchi antichi vengono affidati al restauro puntuale da parte di artigiani che ne ripristinano le mancanze mediante l'incollaggio di carta d'alluminio o mediante la ridipintura con porporina argento [Rizzato, 2010].

Fig. 1- *Fotografia di uno specchio ad amalgama di stagno.*

SPECCHI ALL'ARGENTO

Per quanto riguarda gli specchi all'argento, esiste uno studio approfondito e dettagliato solo di specchi prodotti industrialmente. Non esistono infatti studi effettuati su specchi all'argento di origine artigianale, probabilmente a causa della loro limitatissima produzione e alla loro diffusione in campo puramente artistico.

La maggior parte degli studi sugli specchi all'argento industriali riguardano la messa a punto di ricette per la deposizione dell'argento e di vernici adeguate all'opacizzazione e all'inibizione del degrado degli strati sottostanti di rame e di argento. Le diversità composizionali delle vernici risultano infatti la caratteristica che maggiormente influenza la durabilità di uno specchio ad argento.

Son stati pubblicati dall'*United States Patent Office* numerosissimi brevetti, riguardanti ricette per la deposizione dello strato di argento metallico, come pure numerosi brevetti riguardanti diverse formulazioni di *layer* metallici e vernici con funzione protettiva e di sacrificio [Wear, 1926], [Elgat, 1991], [Woodberry, 1958], [Smith, 1956].

I fenomeni di degrado che avvengono su tale tipologia di specchi son stati largamente studiati: gli specchi all'argento sono infatti alla base della tecnologia del fotovoltaico e di largo uso in astronomia. Le condizioni di esposizione agli agenti atmosferici e l'interesse economico e tecnologico hanno portato ad una buona conoscenza dei processi di degrado.

Tra i maggiori studiosi al riguardo è da citare l'équipe formata da C.E. Kennedy, K. Terwilliger e G. J. Jorgensen, del National Renewable Energy Laboratory (NREL), [Golden] negli U.S.A., che ha condotto numerosi studi riguardanti l'invecchiamento artificiale di specchi all'argento di derivazione industriale. Nelle loro numerose pubblicazioni, questi autori hanno confrontato diverse tipologie di vernice protettiva, i loro comportamenti nel tempo per mezzo dell'invecchiamento artificiale, la corrosione e la variazione di riflessione di specchi sottoposti a tali trattamenti [Kennedy *et al.*, 2007], [Kennedy *et al.*, 2005].

Sono inoltre da ricordare gli studi condotti da L. R. Pederson del Pacific Northwest Laboratory [Richland] U.S.A. [1980], e quelli condotti dal gruppo di ricerca Franco Geotti Bianchini, Martina Preo e Marco Verità della Stazione Sperimentale del Vetro di Murano [Geotti Bianchini *et al.*, 2000].

Inoltre, è tuttora in corso un'ampia ricerca su vernici anticorrosione che permettano al contempo la resistenza dello strato riflettente, un basso tenore di inquinamento e un alto potere riflettente. A partire dagli anni '80, infatti, la ricerca si è orientata verso la messa a punto di metodi di produzione meno inquinanti. Si è passati così da strati inibitori del degrado a base di rame e a base di vernici ricche in piombo, fortemente inquinanti, a strati formati da sostanze meno dannose come stagno, allumina e gel di silice. Esempi di tale tipo di sviluppo son stati gli studi di C. Dauby [2000] per il Graverbel Group [Bruxelles] e la vernice "Optimirror" dell'azienda Pilkington, come anche gli studi condotti da A. Morales [1997] per la protezione degli specchi ad argento e ad alluminio mediante deposizioni sol-gel di silice.

Infine, negli ultimi anni son stati messi a punto numerosi studi riguardo la corrosione dei bordi degli specchi di origine industriale. Nei loro studi Geotti Bianchini *et al.* [2000] della Stazione Sperimentale del Vetro di Murano sono riusciti ad imputare questo tipo di fenomeno di corrosione alla lavorazione mediante bisellatura del bordo dello specchio. Secondo loro l'utilizzo di refrigeranti o flocculanti nel processo di molatura e bisellatura dei bordi potrebbe essere la causa di questo tipo di fenomeno.

2. SCOPO DELLA TESI

Lo studio presentato in questa tesi è il frutto di una proficua collaborazione tra il Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi dell'Università Ca' Foscari di Venezia e la Stazione Sperimentale del Vetro di Murano.

Questo studio si pone innanzitutto l'obiettivo di caratterizzare, mediante l'utilizzo di tecniche di analisi chimico-fisiche, i materiali costitutivi e i composti di degrado di specchi antichi ad amalgama di stagno, contemporanei, artigianali, antichizzati e industriali, comprendendo un arco temporale di parecchi secoli di cambiamenti ed innovazioni nelle tecniche di produzione di tali manufatti.

Questo lavoro di ricerca è inoltre stato reso possibile anche grazie alla squisita gentilezza e disponibilità di molte persone che hanno messo a disposizione i campioni, le loro conoscenze e la loro profonda esperienza. Tra questi, i numerosi antiquari e restauratori veneziani e la Fondazione Querini Stampalia di Venezia (che hanno concesso frammenti di specchi antichi per l'attuazione della campagna analitica), i maestri vetrai muranesi F.lli Barbini e l'azienda sassone SpeigelArt di Steffen Noack (che hanno preparato e fornito, appositamente per questo studio, i campioni per l'invecchiamento artificiale).

Oltre all'evidente valore artistico e storico dei manufatti antichi, e all'artigianato d'arte muranese, è sembrato opportuno considerare in questo studio anche manufatti industriali. Gli specchi industriali possono essere infatti opere d'arte di diverso tipo, come ad esempio opere dei celebri artisti contemporanei Michelangelo Pistoletto o Alfredo Pirri.

Non essendo presente nessun tipo studio su tali tipologie di manufatti contemporanei con valore artistico, questa tesi è anche un esempio di approccio iniziale allo studio di tali opere.

Le tecniche analitiche previste per tale progetto sono volte alla caratterizzazione della superficie riflettente, a quella della composizione del vetro, a quella della vernice protettiva, e alla determinazione dei composti di degrado di ogni tipologia di specchio considerata.

Sono state utilizzate, a tal fine, la Fluorescenza a raggi X (XRF), la Diffrazione a raggi X (XRD), la Microscopia Elettronica a Scansione (SEM), la Microsonda Elettronica (EPMA-EDS e EPMA-WDS), la Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FTIR), la Spettroscopia UV-VIS, la Colorimetria e la Voltammetria Ciclica (CV).

Esse sono state impiegate parallelamente sulle diverse componenti dei manufatti, al fine di constatarne l'attendibilità e di valutarne l'utilità e l'efficienza nella caratterizzazione dei diversi materiali.

I risultati di tali analisi saranno elaborati, ove necessario, mediante metodi di analisi bi/multivariata, per evidenziare la presenza di gruppi associabili a particolari tecniche o periodi di produzione.

Inoltre, l'obiettivo di questa tesi è anche quello di fornire un testo di riferimento attuale e in lingua italiana per lo studio scientifico-tecnologico e per la differenziazione di tali tipologie di manufatti, essendo del tutto assenti, in Italia, pubblicazioni scientifiche riguardanti oggetti di così grande diffusione come gli specchi, ed essendo le pubblicazioni relative alla loro tecnologia di produzione, non specifiche o ormai obsolete a causa della loro lontananza dalla realtà industriale attuale.

La prassi di sostituzione di antichi specchi degradati con specchi recenti antichizzati, l'incertezza e la mancanza di informazioni adeguate riguardo ai materiali e alle tecniche di produzione attuali e passate causano infatti spesso problemi ad antiquari, restauratori, conservatori e proprietari nella datazione di tali manufatti e nell'esatta stima del loro valore. Risulta difatti molto difficile e a volte pressoché impossibile distinguere, senza un approfondito studio, la tipologia e il metodo di fabbricazione di uno specchio, in base all'osservazione visiva della superficie riflettente.

Questo lavoro si propone quindi anche come studio preliminare e primo approccio scientifico rispetto al vasto panorama dell'antichizzazione. L'ampia diffusione di specchi di recente produzione, in cui la superficie riflettente viene antichizzata per simulare il degrado naturale di uno specchio antico, ha infatti portato alla necessità di uno studio riguardo ai metodi utilizzati per tale pratica, con lo scopo di distinguere tra loro gli originali antichi dai moderni artificialmente invecchiati e i vari tipi di specchi antichizzati tra loro, oltre a valutare la possibilità di sostituire con questi i manufatti antichi degradati.

Poiché i metodi di antichizzazione indagati sono gelosamente custoditi da ogni artigiano, lo studio è stato basato su comunicazioni personali di artigiani e restauratori riguardo alle loro tecniche.

D'altra parte, i meccanismi e le cinetiche di degrado sia degli specchi antichi ad amalgama sia di quelli moderni industriali, non sono per ora ancora stati adeguatamente studiati. Questo lavoro si pone quindi come uno studio introduttivo riguardo alla cinetica dei fenomeni che provocano il degrado del film riflettente di tali manufatti. A questo scopo verranno creati dei provini di specchi ad amalgama e ad argento che, in seguito, saranno sottoposti ad invecchiamento artificiale e monitoraggio del degrado.

La successiva conoscenza di tali fenomeni potrà portare non solo ad un avanzamento della conoscenza nel settore, ma anche ad un miglioramento delle tecnologie di produzione e alla messa a punto di un sistema di inibizione del degrado, favorendo così una maggiore salvaguardia del nostro grande patrimonio artistico.

3. STORIA DELLO SPECCHIO

I primi specchi, creati specificamente dall'uomo come oggetti riflettenti, furono probabilmente pietre o minerali lucidati.

Oggetti con superfici riflettenti prodotte mediante la lucidatura di pietre e ossidiane sono stati infatti ritrovati in Anatolia in siti archeologici risalenti al 6000 a.C., in Centro e Sud America in scavi collocati intorno al 2000 a.C. e in Egitto in insediamenti precedenti al 4000 a.C.

A partire dal 4000 a.C. iniziarono ad essere fabbricati specchi formati da dischetti di metallo lucidato [Enoch et al., 2006].

Questi divennero così comuni che vennero ritrovati a Roma, in Cina, come anche in Centro America [Fig. 2]. Essi saranno inoltre, fino all'invenzione degli specchi ad amalgama di stagno, nel XIV secolo d.C., l'unica tipologia di tali manufatti in Europa.

Sembra che la tecnica di rivestimento di una lastra di vetro con del metallo sia nata in Libano, nel I secolo d.C..

In alcune tombe egizie del periodo sono stati infatti ritrovati specchi ottenuti con sottili lastre di vetro in cui una delle facce era ricoperta da piombo che, annerendo il fondo, trasformava il vetro in uno specchio. Anche Plinio, nel *"Naturalis Historia"* (77 d.C.) parla di specchi formati da una pellicola d'oro su una lastra di vetro, e di una tecnica romana di fabbricazione degli specchi mediante il versamento, su una lastra di vetro soffiato, di una colata di piombo fuso.

Si tratta dei primi tentativi di fabbricazione di specchi attraverso la deposizione di una pellicola riflettente su una lastra di vetro. Tale procedimento sarà in seguito perfezionato e largamente diffuso durante il Medio Evo in Lorena: gli specchi medievali erano costituiti da piccole lastre concave di vetro soffiato, a cui era applicata una foglia di piombo o stagno.

Non si conosce con esattezza quando la tecnica di deposizione dell'amalgama¹ di stagno fu utilizzata per la prima volta in Europa. È noto però che già dal VI secolo d.C., in Cina si fabbricavano specchi ad amalgama di argento. È probabile quindi che in Lorena, dove sembra siano avvenuti i primi esperimenti sull'amalgama di stagno, fosse già conosciuta la pratica cinese, che venne solo perfezionata sostituendo lo stagno all'argento per la formazione dell'amalgama. Gli specchi di Saint-Nicolas de Port, vicino a Nancy (in Lorena) furono diffusi in "tutto il mondo cristiano" [Aumonier, 2000].

Questa tecnica cadde però presto in disuso in Lorena, per essere recuperata a Venezia, dai fratelli Dal Gallo, dove l'industria degli specchi avrà un lungo periodo di vero splendore.

«Andrea e Domenico chiesero -infatti-, nel 1492, firmandosi "Andrea et Domenego d'Anzolo dal Gallo", l'esclusiva della produzione di specchi di vetro cristallino, secondo un procedimento segreto applicato soltanto in Germania e in Fiandra. Erano chiaramente specchi, la cui lastra di cristallo era stata ricavata aprendo un cilindro vitreo soffiato e ricoperta con un amalgama di stagno, con una tecnica già nota a Venezia e da loro perfezionata. Andrea e Domenico ottennero un privilegio ventennale con decreto del 19 maggio 1507» [Zecchin, 1983].

¹ Si tratta di una lega di stagno e mercurio.

La prima fonte scritta che attesta la produzione di specchi mediante il processo dell'amalgama di stagno è infatti il trattato *"Dello Specchio di scientia universale"* di Leonardo Fioravanti (1517- 1583), pubblicato a proprio a Venezia nel 1567 e nel quale è spiegata la tecnica per fabbricare la superficie riflettente degli specchi utilizzando mercurio e stagno.

L'industria muranese di specchi ad amalgama di stagno dominò il mercato europeo fino alla metà del XVII secolo, cioè fino alla comparsa della concorrenza francese. La tecnica muranese della produzione delle lastre piane di vetro era infatti rimasta finora segreta. *«La loro esportazione da Venezia era proibita, per non dar modo ai manifattori stranieri di ricavarne essi stessi degli specchi e far concorrenza alla produzione lagunare; ed era proibito, come si sa, anche l'espatrio della manodopera muranese »* [Zecchin, 1983].

Ma tra il 1665 e il 1667 il ministro francese Colbert stabilì una produzione nazionale di specchi, per non doverli importare, a caro prezzo, da Venezia. Reclutò così un piccolo gruppo di vetrai muranesi che, già nel 1666 cominciarono a produrre specchi nella *"Manufacture Royale des Glaces de Miroir"*. Anche se poco tempo dopo essi decisero di ritornare in patria, e nonostante avessero cercato di celare i segreti della fiorente produzione muranese, i francesi *«avevano imparato quel tanto che bastava per continuare da soli la produzione nella manifattura di Parigi»* [Zecchin, 1983] [Fig. 3], [Fig. 4].

Fig. 3 - *L'Aula Magna di Ca' Dolfin a Venezia.*

Nel 1687, inoltre, i francesi inventarono un metodo di produzione di vetro piano che permetteva loro di produrre lastre di vetro molto più grandi rispetto a quelle prodotte dagli artigiani muranesi, basate sulla tecnica a cilindro²: il nuovo metodo di preparazione, detto "a vetro colato", si basava sul versare all'interno di una bacinella metallica rettangolare del vetro fuso, che veniva in seguito spianato mediante l'uso di un cilindro metallico [Hadsund, 1993].

Grazie a questa innovazione, che consentiva di ottenere specchi di grandi dimensioni senza dover ricorrere all'accostamento di numerose lastre, il centro di fabbricazione di specchi passò da Venezia alla Francia.

Fig. 4 - *La Galérie des Glaces di Versailles, costruita tra il 1678 e il 1684. La totalità degli specchi della Galleria è stata prodotta in Francia, in particolare ne "La Glacerie" di Cherbourg, dopo che nel 1672 il ministro Colbert rese illegale l'importazione di specchi veneziani in tutta la Francia.*

La produzione di specchi ad amalgama di stagno continuava però ad essere molto costosa e difficoltosa: le imperfezioni delle lastre di vetro, i lunghi tempi di preparazione, la grande quantità di materia prima necessaria e la pericolosità dei vapori di mercurio indussero la ricerca di nuove vie per la produzione di tali manufatti.

Dalla metà del XIX secolo si iniziò quindi a cercare un metodo di produzione sostitutivo, meno pericoloso e costoso, per la deposizione di uno strato riflettente di metallo su una lastra di vetro. Il primo tentativo fu quello del chimico inglese Drayton che, nel 1843, inventò il metodo di argentatura per via umida, basato sul fatto che *«da soluzioni alcaline di argento, in seguito al trattamento con un mezzo*

² Le lastre venivano ricavate da grossi cilindri di vetro soffiato, aperti e spianati in apposito forno. Le lastre così ottenute erano molto brillanti e trasparenti, ma di dimensioni ridotte, minori di un metro, dovute alla capacità polmonare del maestro vetraio che le produceva.

riducente, si separa l'argento metallico, che si deposita sulla superficie del vetro sotto forma di uno straterello brillante» [Franceschini, 1955].

«Il nuovo metodo era molto più rapido e salutare, ma gli specchi all'argento non erano così duraturi. Nei primi decenni del XX secolo erano ancora infatti prodotti specchi ad amalgama di stagno» [Herrera, 2008].

Tale metodo di argentatura fu in seguito perfezionato e modificato dal chimico tedesco Justus von Liebig³: i miglioramenti proposti da quest'ultimo, permisero l'inizio della vera e propria produzione industriale di specchi all'argento.

Ancora oggi il metodo Liebig è utilizzato, nonostante alcune piccole modifiche, per la produzione industriale di specchi destinati al consumo di massa. Vengono così creati gli specchi ad uso artistico [Fig. 5], gli specchi industriali comuni e gli specchi antichizzati.

Fig. 5 - Specchio inciso, fiori e foglie colorate, argentatura antichizzata, [S.A.L.I.R.].

Infine, un ulteriore tipo di specchi industriali, utilizzato praticamente solo in ambiente scientifico, è quello degli specchi ad alluminio. L'alluminatura viene realizzata tramite un processo di deposizione in alto vuoto di vapori di alluminio: gli specchi così prodotti sono utilizzati principalmente nei telescopi riflettori e nei microscopi ottici.

³ Justus von Liebig (Darmstadt, 12 maggio 1803 – Monaco di Baviera, 18 aprile 1873) è stato un chimico tedesco. Scrisse "Ueber Versilberung und Vergoldung von Glas" [in *Annalen der Chemie und Pharmacie* 98 (1), 1856, 132–139].

4. GLI SPECCHI

4.1. TIPOLOGIE, METODI DI FABBRICAZIONE E DEGRADO DELLO STRATO RIFLETTENTE

4.1.1. SPECCHI ALL'AMALGAMA DI STAGNO

Per specchi ad amalgama⁴ si intendono manufatti composti da una lastra di vetro a cui è fatta aderire, mediante pressione, una pellicola di amalgama di stagno. Si tratta di una tecnica antica, probabilmente scoperta nel XIV secolo in Germania, e in seguito sviluppata a Venezia, dove raggiunse il suo apice [Franceschini, 1955]. Fino al XIX secolo, periodo in cui è stato inventato il metodo di argentatura a umido, questo è stato l'unico metodo utilizzato e consolidato per la produzione di specchi.

4.1.1.1. MODALITÀ DI PRODUZIONE

FONTI LETTERARIE

L'amalgama viene generalmente prodotto mediante la dispersione di grandi quantità di mercurio su foglie di stagno: una lastra di vetro viene quindi pressata su tale amalgama per qualche tempo, in modo da creare un forte legame elettrostatico che permette, in seguito, di conservare lo specchio in posizione verticale.

La prima fonte scritta che si riferisce all'industria di specchi mediante il processo dell'amalgama di stagno è il trattato *“Dello Specchio di scientia universale”* di Leonardo Fioravanti (1517- 1583), pubblicato a Venezia nel 1567 e nel quale è spiegata la tecnica per fabbricare la superficie riflettente degli specchi utilizzando mercurio e stagno: *«E lustrati che sono pigliano una foglia di stagno, grossa come cartareale, e la mettono sopra una pietra, e sopra vi mettono argento vivo, tanto che sia tutta coperta; e dipoi vi mettono il specchio da un capo, e lo vanno spingendo a poco a poco, tanto che sia tutto sopra la foglia; e così lo lasciano, e è finito. E questi si chiamano specchi di cristallo»* [Fioravanti, 1567].

Più dettagliatamente, *«l'operazione viene eseguita su di un tavolo perfettamente orizzontale sul quale è fissata una lastra levigata di marmo, e sui cui bordi è fissata una doccia perimetrale nella quale viene raccolto il mercurio eccedente. Dopo aver pulito accuratamente la piastra di marmo, che è inclinabile su di un fianco a volontà per mezzo di una apposita vite, viene steso su questa, con un cuscinetto di panno onde evitare la formazione di pieghe, un foglio di stagnola il cui spessore dipende dalle dimensioni e dallo spessore della lastra di vetro»* [Franceschini, 1955].

La foglia di stagno utilizzata, basandosi sulle analisi finora condotte su specchi antichi, sembra poter essere di spessore non superiore ad un millimetro, anche se qualche autore attesta che si utilizzassero foglie di stagno di spessori maggiori per specchi di grandi dimensioni [Hadsund, 1993].

⁴ Si definisce amalgama una lega a freddo di mercurio con altri metalli. Il mercurio ha infatti la capacità di inglobare gli altri metalli e formare con essi una miscela metallica che, a seconda della quantità di mercurio può risultare liquida o solida [www.Treccani.it]. I vari tipi di amalgama prendono il nome dal metallo che è presente in quantità maggiore dopo il mercurio: in questo studio si farà quindi riferimento all'amalgama di stagno, sottointendendo la presenza, in esso, del mercurio.

Esistono amalgami di numerosi metalli: in natura è presente l'amalgama di argento, mentre possono essere prodotti anche gli amalgami di stagno, oro, piombo, rame, zinco, sodio ecc.. In particolare, è stato di grande utilizzo l'amalgama dentale per le otturazioni, oggi in disuso, a base di argento e stagno.

Dopo aver preparato il piano di lavoro, è necessario rimuovere la patina di ossido superficiale dalla foglia di stagno. Questo è fatto sfregando del mercurio sulla superficie, fino a che questa non diventi brillante [Hadsund, 1993].

La presenza di ossido di stagno causerebbe infatti un iniziale imbrunimento dell'amalgama, dovuto alla separazione della fase liquida da quella solida, accelerando, quindi, il naturale processo di degrado dello strato.

«Su tre lati della foglia di stagno così preparata vengono sovrapposte delle strette strisce di vetro, dopo di che la superficie del foglio viene riempita con uno strato di mercurio spesso da 2 a 3 mm» [Franceschini, 1955].

Il mercurio è versato sulla foglia di stagno a pioggia, facendo passare il mercurio, per compressione, attraverso ai pori di una assicella di legno o di un pezzo di cuoio. In seguito, con un cuscinetto di feltro si distribuisce il mercurio uniformemente sulla foglia di stagno, i cui bordi devono eccedere sufficientemente rispetto alla superficie della lastra di vetro da specchiare [Franceschini, 1955].

Per specchiare una lastra di vetro dell'area di 10 cm² occorrono quindi tra i 5 e i 7 Kg di mercurio, una grande quantità considerati i costi elevati e la pericolosità dei suoi vapori.

Nel frattempo, la lastra di vetro deve essere accuratamente pulita mediante sfregamento con cenere, e in seguito lucidata con un panno di lino [Hadsund, 1993].

«Su un lato del tavolo viene quindi stesa una striscia di cartone di forte spessore, sul quale si fa scorrere la lastra di vetro per portarla a contatto col bagno di mercurio; la lastra viene poi caricata uniformemente con pesi di ferro, separati dalla superficie della lastra per mezzo di cuscinetti di panno. La maggior parte di mercurio in eccesso viene così spinta fuori e si raccoglie nella doccia perimetrale. Dopo quattro o cinque ore il piano del tavolo viene inclinato verso l'alto per facilitare l'espulsione del mercurio» [Franceschini, 1955].

La lastra viene quindi lasciata in posizione obliqua per 10-20 ore. Essa viene poi collocata con precauzione su una apposita impalcatura, in posizione verticale, appoggiata su un lato. Il mercurio ancora in eccesso ha così la possibilità di scorrere lungo la lastra di vetro e di raccogliersi in un recipiente sottostante.

Dopo un periodo massimo di 6-8 settimane lo strato di mercurio è rigido e lo specchio è terminato [Franceschini, 1955].

Un metodo differente, per la produzione di specchi di piccole dimensioni, consisteva nello spargere il mercurio sul marmo, e in seguito appoggiare il foglio di stagno al di sopra. Su di esso poi, doveva essere appoggiata la lastra di vetro, poi sottoposta a pressione. L'amalgama così ottenuta risulta molto più morbido di quello ottenuto con l'altro metodo, in quanto gran parte del mercurio in eccesso non può scorrere via ma rimane intrappolato e deve quindi essere fatto evaporare in una lunga fase di seccatura, con il vetro orizzontale [Hadsund, 1993].

FONTI SPERIMENTALI

Negli ultimi anni, alcuni studiosi, come i già citati Per Hadsund, e Steffen Noack hanno pubblicato alcune ricerche in cui descrivevano la produzione e le caratteristiche di specchi ad amalgama preparati da loro stessi secondo le tecniche antiche. Il processo di produzione è stato, per entrambi i casi, quello descritto finora.

Hadsund [1993] ha fabbricato degli specchi utilizzando foglie di stagno di spessori di 0,1 mm e 0,03 mm. La patina di amalgama risultava essere di buona qualità per la foglia di stagno più spessa, friabile e poco aderente alla superficie del vetro per la foglia di minor spessore [Hadsund, 1993].

L'azienda tedesca SpiegelArt di Steffen Noack è invece stata incaricata, nel 2003, di ricostruire, secondo le tecniche antiche, gli specchi del Green Vault di Dresda, in cui gran parte degli specchi barocchi ornamentali son andati perduti o rovinati durante la II Guerra Mondiale. Gli studi compiuti sulle antiche tecniche e le numerose prove di perfezionamento di tali procedure hanno permesso la creazione di specchi (fino a 1000 di diverse dimensioni) assolutamente identici a quelli antichi, sia macroscopicamente sia microscopicamente: le indagini al microscopio elettronico a scansione condotte su di essi e su specchi antichi non hanno infatti evidenziato nessuna differenza tra l'amalgama degli specchi antichi e di quelli contemporanei [Zywitzki, 2008].

4.1.1.2. COMPOSIZIONE E STRUTTURA DELL'AMALGAMA

Si definisce *amalgama* una lega a freddo di mercurio con altri metalli. Il mercurio ha infatti la capacità di inglobare gli altri metalli e formare con essi una miscela metallica che, a seconda della quantità di mercurio può risultare liquida o solida [www.Treccani.it].

Per quanto riguarda l'amalgama di stagno di nostro interesse, il diagramma di fase binario Hg-Sn calcolato [Fig. 6] mostra la presenza di numerose fasi, le cui principali caratteristiche son esposte in Tab. 1 [Yen, 2003]:

Fase	Range di temperatura (K)	Range di % di Sn	Altro
(Hg)	<234,3 K	0,00 - 0,0017 % di Sn	-
(βSn)	286,2 - 505,06 K	100 % di Sn	-
(αSn)	<286,2 K	100 % di Sn	-
β, HgSn ₃₈	473,4 - 497,1 K	93,5- 98 % di Sn	Struttura cristallina esagonale, tetragonale
γ, HgSn ₁₂	265,6 - 487,5 K	88,3-94,5 % di Sn	Anche indicata HgSn ₆ , HgSn ₇ , HgSn ₈ , HgSn ₉
HgSn ₄	<237,8 K	~80% di Sn	-
δ, HgSn ₇	<363,5 K	87,0 -87,9 % di Sn	Struttura cristallina ortorombica
ε	<331 K	85,5 -86,5 % di Sn	-

Tab. 1 - Valutazione delle proprietà delle principali fasi solide del diagramma binario del sistema Hg-Sn [Yen, 2003].

Fig. 6 - Diagramma binario di fase calcolato per il sistema Hg-Sn [Yen, 2003].

Le indagini finora condotte hanno evidenziato che l'amalgama di stagno presente sugli specchi antichi è formato da due differenti fasi: una fase solida ricca in stagno, e un liquido ricco di mercurio saturato di stagno [Hadsund, 1993].

Hadsund [1993] e Herrera [2008 a], [2008 b], [2009], [2011] assegnano al mercurio una percentuale in peso totale intorno al 25 %: la fase solida è composta da circa il 19% in peso di mercurio (e l'81 % in peso di stagno), mentre la fase liquida che la circonda dall' 95-99 % in peso di mercurio (e da percentuali in peso variabili tra lo 0 e il 5 % di stagno).

Inoltre, riferendosi alla fase solida dell'amalgama, quella meno ricca in mercurio, possono essere notate numerose divergenze tra gli studi finora effettuati.

Herrera *et al.* [2008 a], [2008 b], [2009], [2011] infatti, si riferisce spesso alla fase solida dell'amalgama mediante la dicitura Hg_{0.1}Sn_{0.9}, Zywitzki *et al.* [2008] ne parlano come fase γ-HgSn₆₋₁₀, e Angelini *et al.* [2004] come fase γ₂, contenente circa l'82 % in peso di stagno e di struttura Sn₇₋₈-Hg.

Considerando gli apporti di tutti questi studi, nonostante l'apparente confusione, si ipotizza che la fase a cui si fa generalmente riferimento sia la fase γ, o HgSn₁₂ secondo Yen [2003]. Essa infatti è presente

alla temperatura ambiente di 20 °C e ha la percentuale di stagno tra 88,3 e 94,5 %, simile a quella riscontrata dagli autori citati.

Secondo Hadsund [1993], infatti, il mercurio si amalgama con lo stagno per dare uno strato cristallino (fase solida) contenente circa il 19 % in peso di mercurio (12.02 % in volume), legato con lo stagno. Gli spazi vuoti tra i cristalli vengono riempiti da una fase liquida contenente circa lo 0,5 % di stagno all'interno del mercurio.

Le fotografie della superficie e della sezione trasversale, effettuate mediante l'uso di un microscopio elettronico a scansione [Fig. 7] permettono infatti di notare la presenza di una fase grigia formata da cristalli (fase γ , HgSn_{12}), e di una fase liquida che la circonda, di colore bianco, per cui maggiormente ricca in mercurio.

Fig. 7 - Immagine SEM a 600 ingrandimenti di una sezione trasversale di uno specchio antico.

4.1.1.3. IL DEGRADO DELL'AMALGAMA

Considerata la natura bifasica dell'amalgama, per conoscerne i processi di degrado è necessario studiare sia i meccanismi di degrado della fase solida e di quella liquida separatamente, sia le loro interconnessioni: la struttura iniziale dell'amalgama cambia infatti nel tempo attraverso numerosi processi tra loro indipendenti, che interagiscono però l'uno con l'altro [Hadsund, 1993].

DEGRADO DELLA FASE LIQUIDA

Per quanto riguarda la fase liquida, essendo il mercurio un metallo volatile, essa tende lentamente a evaporare, lasciando sulla superficie tracce di precipitati di composti di mercurio e stagno [Hadsund, 1993].

Nella pratica però, a temperatura ambiente, la pressione di vapore del mercurio non è tale da permettere la sua completa evaporazione dall'amalgama in tempi brevi: tutti gli specchi analizzati, infatti, per quanto antichi, contengono ancora una fase liquida.

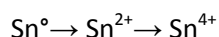
L'evaporazione del mercurio è quindi probabilmente ostacolata anche dalla formazione di un film di ossido di stagno superficiale passivante.

Infine, oltre ad evaporare, la fase liquida si muove anche per gravità, per cui la parte bassa dello specchio contiene generalmente un eccesso di liquido. Nonostante ciò, la struttura capillare dell'amalgama permette di ritenere il liquido anche alla sommità dello specchio, non creando particolari differenze di degrado tra le parti alte e quelle basse degli specchi appesi verticalmente [Hadsund, 1993].

DEGRADO DELLA FASE SOLIDA

Passando ora all'evoluzione della fase solida, le ricerche condotte da Hadsund [1993] e da L. K. Herrera *et al.* [2008 a], [2008 b], [2009], [2011] hanno permesso l'individuazione, in pressoché tutti i casi analizzati, di prodotti di degrado dello stagno, quali romarchite (SnO) e cassiterite (SnO₂), mentre generalmente non sono stati trovati prodotti di degrado del mercurio. Lo stagno ha infatti un potenziale elettrochimico di riduzione standard $E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136 \text{ V}$ e si ossida più facilmente del mercurio, che ha $E^{\circ}_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = 0,854 \text{ V}$. È probabile anche quindi che la fase liquida ricca di mercurio dell'amalgama possa accelerare la corrosione della fase cristallina per mezzo di un'azione galvanica [Hadsund, 1993].

I due ossidi di stagno riscontrati sono normali prodotti di ossidazione atmosferica dello stagno: la romarchite, monossido di stagno è termodinamicamente instabile, ma si trasforma solo molto lentamente in diossido (cassiterite). L'energia libera di Gibbs ($\Delta G^{\circ}_{298(\text{Kj/mol})}$) dei due ossidi di stagno è -252 Kj/mol per SnO e -519 Kj/mol per SnO₂: si formerà quindi inizialmente romarchite, per mezzo dell'ossidazione dello stagno elementare dell'amalgama a Sn²⁺, e in seguito cassiterite, per ossidazione dello stagno bivalente a Sn⁴⁺.



Esiste inoltre un lento processo di ricristallizzazione della fase solida riscontrabile dalla formazione di cristalli progressivamente meno numerosi e più grandi. La velocità di crescita di tali cristalli aumenta con la temperatura. Una possibile causa della ricristallizzazione è il fatto che il contenuto di stagno all'interno della fase liquida aumenta con la temperatura, forzando la dissoluzione di alcuni cristalli della fase solida, che ricristallizzano con il raffreddamento [Hadsund, 1993].

Sempre considerando le modifiche nel tempo della fase solida, un altro effetto evidenziabile negli specchi antichi è che lo spazio tra i cristalli è minore rispetto a quello di specchi recenti. Questo tende a compensare la perdita di mercurio attraverso evaporazione, per cui, anche se lo specchio perde

gradualmente mercurio, esiste sempre uno stretto contatto tra i vari cristalli di amalgama e tra l'amalgama e la superficie vetrosa [Hadsund, 1993].

Esistono tuttavia numerosissimi esempi di specchi in cui la patina di ossido di stagno risulta non essere più aderente al vetro a causa dell'impoverimento eccessivo di mercurio nell'amalgama. Infatti, in assenza di mercurio sufficiente a mantenere il contatto tra amalgama e vetro, la patina di fase solida formata principalmente da ossido di stagno, tende a staccarsi dal vetro.

Da alcune macrofotografie Hadsund [1993] è riuscito a dimostrare che, anche dopo un lungo periodo di invecchiamento, la fase solida, benché ricopra il vetro in maniera più omogenea, non forma comunque una superficie continua sopra il vetro [Hadsund, 1993]. Potrebbero quindi essere le discontinuità della fase solida la causa del suo distacco dal vetro e della perdita di grandi porzioni di superficie riflettente degli specchi antichi.

Non è chiaro inoltre se l'effetto specchiante sia dovuto al completo ricoprimento del vetro con la fase liquida o se anche la fase solida permetta la perfetta riflessione. È però evidente che l'eccesso di mercurio utilizzato è necessario per garantire il completo contatto tra l'amalgama e il vetro. Negli specchi nuovi l'effetto di riflessione è largamente dovuto alla fase liquida in contatto con il vetro, in quanto l'aderenza tra la fase solida e il vetro stesso è abbastanza discontinua [Hadsund, 1993]. Non avendo però finora trovato specchi in cui la fase liquida fosse completamente assente, non è stato possibile finora valutare la capacità specchiante del solo strato di ossido di stagno.

EFFETTI DELLA CORROSIONE

La corrosione di uno specchio ad amalgama di stagno causa, come primo effetto, delle piccole macchioline nere, che donano allo specchio un aspetto scuro e offuscato. La corrosione diffusa invece è segnalata da uno strato omogeneo grigio-marrone o da macchie a linee concentriche di colore variabile tra il grigio-marrone, il giallo e il bianco [Fig. 8] [Hadsund, 1993].

Fig. 8 - Immagine SEM di macchie a linee concentriche, probabilmente dovute alla corrosione dell'amalgama [Herrera, 2009].

Gli studi condotti da Herrera [2008 a], [2008 b], [2010], [2011], hanno inoltre permesso di dimostrare che il film di fase solida composta prevalentemente da ossidi di stagno negli specchi fortemente degradati, tende probabilmente ad impedire l'evaporazione del mercurio dall'amalgama. Da alcune analisi SEM di una zona di specchio in cui la fase liquida era praticamente del tutto evaporata, si è rilevata la presenza di numerose protuberanze forate all'estremità, simili a crateri. Su alcuni di essi erano inoltre ancora presenti delle sfere di mercurio che otturavano i pori alla loro sommità» [Figg. 9 e 10] [Herrera, 2009].

Figg. 9 e 10- Immagini SEM di crateri formati nelle zone maggiormente degradate di amalgama [Herrera, 2009].

Considerando anche l'aspetto concentrico delle macchie di corrosione dell'amalgama, si è ipotizzato che queste fossero causate dalla progressiva rottura dei crateri in corrispondenza dei diversi strati dell'amalgama.

Il processo ipotizzato sarebbe quindi la conseguenza di numerosi effetti: quello di evaporazione e di movimento verso il basso del mercurio della fase liquida, quello di ricristallizzazione e ossidazione dello

stagno fino alla formazione della patina di ossido, quello di rottura della patina di ossido di stagno ad opera del mercurio, con formazione di crateri e, in seguito, quello di rottura dei crateri con il conseguente allargamento del foro, formando le tipiche macchie concentriche riscontrate.

La corrosione tende inoltre a partire naturalmente dalle zone dove l'amalgama è più esposto alle influenze esterne [Hadsund, 1993]. Le zone sottostanti il bordo della cornice saranno quindi in genere meglio conservate delle zone centrali del manufatto, che sono le aree maggiormente esposte ad aria e a sbalzi di temperatura [Fig. 11].

Fig. 11 - *L'amalgama è stato protetto dalla cornice, per cui risulta in perfette condizioni di conservazione nella zona protetta da questa e molto degradato nelle zone limitrofe.*

Esistono infine numerosi casi in cui sono state riscontrate delle zone di corrosione dovute alla presenza di impronte digitali sul retro dello specchio: esse tendono in genere ad aumentare la corrosione dell'amalgama e ad essere quindi facilmente identificabili come macchie nere di ossidi [Hadsund, 1993] [Fig. 12].

Fig. 12 - *Impronte digitali lasciate in sede di fabbricazione dell'amalgama, hanno provocato corrosione di alcune zone di specchio.*

4.1.2. SPECCHI ALL'ARGENTO

Dalla metà del XIX secolo si cominciò a cercare un metodo di produzione di specchi che potesse sostituire quello tradizionale basato sull'impiego dell'amalgama di stagno e mercurio. Il metodo tradizionale, infatti, era molto costoso a causa della grande quantità di materia prima necessaria, e molto pericoloso a causa della tossicità dei vapori di mercurio che si sviluppano durante la preparazione.

Il nuovo metodo di deposizione dell'argento, e quindi anche tutte le differenti ricette che si sono susseguite nel tempo, si basa sul fatto che *«da soluzioni alcaline di argento, in seguito al trattamento con un mezzo riducente, si separa l'argento metallico, che si deposita sulla superficie del vetro sotto forma di uno straterello brillante»* [Franceschini, 1955].

4.1.2.1. SPECCHI ALL'ARGENTO ANTICHI

Il primo tentativo di creazione di un coating di argento su una lastra di vetro fu quello del chimico inglese Drayton che, nel 1843, inventò il metodo di argentatura per via umida.

«Il processo originale di Drayton consisteva nello sciogliere 50 g di nitrato di argento in 100 g di acqua distillata; a questa soluzione venivano aggiunti 25 g di ammoniaca liquida. Questa miscela veniva lasciata riposare un giorno intero, vi venivano aggiunti 150 g di alcool etilico e 10 g di olio di cassia; la soluzione veniva poi filtrata. Per l'argentatura delle lastre da specchi venivano anzitutto applicati sui loro lati dei bordi di cera alti circa 1 cm, le lastre venivano quindi ricoperte di uno strato, alto da 3 a 4 mm, di soluzione d'argento, con l'aggiunta di alcune gocce di una soluzione alcoolica di olio di garofani. Lo strato di argento metallo si depositava sulla lastra di vetro e vi rimaneva aderente, in circa 2 a 3 ore. Gli specchi così prodotti però dopo poco tempo presentavano delle macchie brune dovute all'aggiunta di olio di garofani, per cui questo venne sostituito dallo stesso Drayton con zucchero d'uva quale mezzo riducente» [Franceschini, 1955].

Questo processo venne dunque migliorato e modificato in numerose ricette (come ad esempio il *bagno per argentare di Martin*, o il *bagno di Böttger*, di *Wood*, o quello di *Bronzette*, ecc...), per ottenere specchi più duraturi: è solo dopo le modifiche apportategli da Liebig però che la produzione degli specchi all'argento ebbe applicazione pratica nell'industria.

«Il processo Liebig, pure avendo subito modificazioni coll'andar del tempo, è ancora oggi alla base di tutti i processi di argentatura. Col processo Liebig si preparano le seguenti tre soluzioni:

- 1. 100 g di nitrato d'argento vengono sciolti in 1000 g di acqua distillata;*
- 2. del nitrato ammonico assolutamente esente da cloro e da acido solforico viene sciolto in acqua distillata fino ad ottenere una soluzione dal peso specifico 1,10;*
- 3. della soda caustica (oppure della potassa caustica) viene sciolta in acqua distillata fino ad ottenere una soluzione dal peso specifico 1,05;*

Per preparare la soluzione di argento vengono mescolati assieme 1 l di soluzione ammoniacale, 7 l di soluzione di soda caustica e 1,4 l di soluzione di argento.

Mescolando la soluzione di argento con quella sodica, il liquido si intorbida, ma l'intorbidamento scompare completamente aggiungendo dell'ammoniaca.

La soluzione riducente viene preparata nel modo seguente: 100 g di zucchero d'uva vengono sciolti in acqua fino a saturazione; vengono quindi aggiunti alla soluzione 6 g di acido tartarico e, dopo un'ora di ebollizione, la soluzione viene diluita con acqua distillata fino al volume di 1000 cm³. Vengono quindi sciolti

a parte 5g di tartrato di rame in acqua aggiungendo a goccia a goccia tanta soluzione di potassa caustica fino a che tutto il tartrato di rame è sciolto, dopo di che la soluzione viene diluita con acqua distillata e portata al volume di 1000 cm³.

Una miscela di 2 parti di soluzione di rame, di 2 parti di soluzione di zucchero d'uva e di 15 parti di acqua distillata costituisce la soluzione riducente.

Per la esecuzione dell'argentatura si impiega una cassa li degno rivestita internamente di guttaperca, lunga, stretta e profonda, nella quale vengono versati 100 vol. della soluzione di argento, 500 vol. di acqua pura e 20 vol. della soluzione riducente. Le lastre vengono sospese nel bagno, in posizione verticale accoppiate l'una bene aderente all'altra, dopo essere state pulite con massima cura. In tre o quattro ore si deposita uno strato di argento metallico e resistente sulla superficie libera delle due lastre» [Franceschini, 1955].

Le altre numerose ricette per l'argentatura ad umido (*bagno per argentare di Martin, o il bagno di Böttger, di Wood, o quello di Bronzette, ecc...*), si differenziano dalla ricetta di Liebig per le proporzioni tra le diverse sostanze utilizzate, per l'aggiunta di ammoniaca alla soluzione di argento come anche per l'uso di glucosio al posto dello zucchero d'uva.

Il processo utilizzato dagli specchiai non è stato quindi spesso lo stesso per tutti i produttori, e ancora oggi le tecniche utilizzate si differenziano leggermente a seconda della tradizione della singola industria artigiana [AA. VV., 2010].

Le lastre argentate vengono fatte asciugare completamente e in seguito verniciate. La vernice è infatti una caratteristica peculiare degli specchi all'argento rispetto a quelli ad amalgama di stagno. Essa è utile sia come protettivo per impedire la veloce corrosione dell'argento, sia come opacizzante, con aumento del potere riflettente dello specchio stesso [AA. VV., 2010]. La vernice utilizzata era solitamente preparata dallo stesso artigiano, mescolando, a seconda delle consuetudini, trementina veneta, gommalacca, sandracca e mastice [Franceschini, 1955].

La vernice era abitualmente stesa per mezzo di un pennello in uno o più strati.

Esistono moltissimi tipi di vernice, a seconda della miscela utilizzata dall'artigiano. Queste, in particolare, hanno colori molto diversi a seconda delle epoche e dell'utilizzo previsto per lo specchio: venivano, ad esempio, prodotte vernici adatte alla permanenza in luoghi molto umidi [AA. VV., 2010].

La vernice utilizzata può quindi essere d'aiuto per la datazione o per la collocazione nel tempo di uno specchio: la prima utilizzata, a metà XIX secolo, sembra esser stata di colore nero, successivamente quella rosso-arancio e quella marrone fino a metà XX secolo, e solo recentemente son state diffuse vernici verdi, blu e grigie.

4.1.2.2. SPECCHI ALL'ARGENTO CONTEMPORANEI ARTIGIANALI

Il metodo di argentatura seguito oggi dagli artigiani non è più quello di Liebig: esso ha infatti subito numerose modifiche nel tempo e attualmente esistono moltissime ricette differenti per l'argentatura degli specchi.

Un esempio è la ricetta che suggerisce Franceschini, nel 1955, specifica per i vetri soffiati, poco diversa da quella ora utilizzata dai maestri muranesi per l'argentatura degli specchi artistici. La ricetta prevede la preparazione di «3 soluzioni:

- a. *Soluzione di cloruro di stagno - 750 g di cloruro di stagno cristallizzato puro vengono sciolti in 700 cm³ di acqua distillata con l'aggiunta di 70 cm³ di acido cloridrico (d=1,19), per l'uso 70 cm³ di questa soluzione vengono diluiti con 430 cm³ di acqua distillata.*
- b. *2,5 Kg di nitrato di argento, 5 Kg di nitrato ammonico da analisi, 1,5 Kg di zucchero invertito vengono sciolti in 450 l di acqua distillata.*
- c. *3,5 Kg di soda caustica purificata all'alcool vengono sciolti in 450 l di acqua distillata.*

Lo zucchero invertito viene preparato sciogliendo 18 Kg di zucchero in 18 l di acqua distillata in recipiente di rame della capacità di ca. 30 l e trattando la soluzione con 240 cm³ di acido solforico al 10% per 30 minuti alla temperatura di ebollizione e quindi filtrando.

La temperatura del bagno deve essere di 25° C. Per l'argentatura si mescolano in quantità eguali le tre soluzioni b e c subito prima del loro impiego.

I vetri prima dell'argentatura devono venire lavati con una soluzione al 10% di soda cristallizzata, nella quale vengono versati all'inizio del lavoro 100 cm³ della soluzione di cloruro di stagno, ogni 15 l di soluzione sodica e nella quale, inoltre, durante le 8 ore di lavoro, vengono fatti cadere a goccia a goccia altri 400 cm³ della stessa soluzione di cloruro di stagno, sempre ogni 15 l di soluzione sodica» [Franceschini, 1955].

Gli artigiani muranesi utilizzano attualmente delle ricette leggermente differenti da quest'ultima suggerita dal Franceschini [1955].

Essi preferiscono innanzitutto evitare la pulitura del vetro per mezzo del bagno di soda, utilizzando al suo posto l'ossido di cerio (IV). Questo, essendo una polvere finissima consente l'abrasione e la lucidatura del vetro per mezzo di un panno di feltro; la superficie esposta all'argento non sarà quindi una superficie di vetro già esposta da lungo tempo agli agenti atmosferici, ma una superficie del tutto vergine, meno ricca di depositi e incrostazioni che possono causare la successiva accelerazione del degrado dello specchio [Barbini, 2011].

Essi, inoltre, non utilizzano più il metodo di argentatura di due lastre appaiate e posizionate verticalmente, ma lavorano su un piano orizzontale forato, al di sopra di una vasca che possa contenere la soluzione residua. Il vetro viene posizionato, dopo esser stato accuratamente lucidato, con la faccia esterna verso l'alto, e l'altra appoggiata al piano forato [Barbini, 2011].

Essi preparano quindi 4 soluzioni, diverse da quelle suggerite dal Franceschini [1955]: la prima è una soluzione molto diluita di cloruro stannoso (SnCl₂), la seconda è preparata miscelando e diluendo argento nitrato e ammoniaca, la terza soluzione è formata invece da sola soda caustica diluita in acqua e la quarta, infine, è preparata miscelando acido solforico diluito in acqua distillata e zucchero [Barbini, 2011].

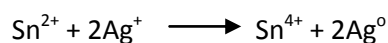
Gli artigiani dell'industria F.lli Barbini di Murano hanno descritto il processo di produzione da loro utilizzato per la produzione degli specchi artigianali.

Inizialmente il vetro⁵, posizionato orizzontalmente sul piano di lavoro, è trattato con la prima soluzione di cloruro di stagno. Essa consente la sensibilizzazione della superficie di vetro, permettendo la riduzione di una maggiore quantità di argento che non con il solo agente riducente.

Il cloruro di stagno, infatti, a contatto con il vetro, reagisce con l'ossigeno del reticolo di silice formando ossido di stagno.

⁵ Si tratta di lastre di vetro del tipo *Float* prodotte industrialmente.

Nonostante il meccanismo del processo di attivazione non sia ancora ben noto, si ipotizza che avvenga una reazione di ossido-riduzione tra lo stagno adsorbito sulla superficie del vetro e l'argento in soluzione, secondo la reazione [Pederson, 1982]:

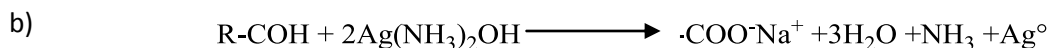


In presenza dello stagno, quindi, il film di argento metallico che si deposita è più spesso .

La seconda, la terza e la quarta soluzione sono quindi miscelate e poi versate sulla lastra inumidita dalla soluzione di cloruro di stagno bivalente. Si lascia riposare la soluzione sul vetro per qualche minuto e quindi l'argento inizierà a precipitare e a formare la patina specchiante.

In seguito, per ottenere una riflessione maggiore, si ripete l'operazione, senza però aggiungere nuovamente la soluzione di stagno cloruro [Barbini, 2011].

La reazione chimica che permette la deposizione dell'argento metallico è una reazione di ossido-riduzione tra l'argento nitrato e l'aldeide del polisaccaride. Chiamata anche *Saggio di Tollens*, essa è una reazione utilizzata in chimica organica come saggio per il riconoscimento delle aldeidi. In questa redox l'aldeide si ossida ad acido carbossilico e l'argento si riduce da Ag^{1+} ad Ag^0 , formando lo strato di deposito riflettente sulla superficie del vetro. La reazione globale prevede la formazione di complessi solubili di idrato di argento ammoniacale [reazione a], che in seguito reagiscono con l'aldeide per la riduzione dell'argento [reazione b].



Dopo l'argentatura delle lastre la soluzione utilizzata non è esausta, ma vi rimane ancora una consistente quantità di argento, non depositatosi durante il bagno. E' quindi pratica usuale trattare tali soluzioni residue in modo da recuperare l'argento residuo [Barbini, 2011].

I produttori artigiani di specchi all'argento tendono a non produrre più la vernice, ma ad acquistarla da rivenditori specifici [Barbini, 2011]. Le vernici applicate sono quindi generalmente di origine industriale, formate da polimeri come resine alchidiche, siliconiche, epossidiche o acriliche [Kennedy, 2007].

4.1.2.3. SPECCHI ALL'ARGENTO INDUSTRIALI

Come per gli specchi artigianali moderni, anche gli specchi industriali sono formati da un film di argento depositato su una lastra di vetro. Nonostante questo, però, le tecniche di produzione di questi si differenziano per alcuni passaggi.

Inoltre, la tecnologia di fabbricazione dello specchio ha subito, nell'ultimo decennio, delle evoluzioni interessanti. Il processo è diventato molto più "pulito" nel senso ecologico del termine, e la qualità dello specchio, definita come la sua resistenza alla corrosione, segno di una maggiore longevità, è sensibilmente migliorata [Dauby, 2000].

Gli specchi industriali, sono creati su lastre di vetro particolari, denominate lastre *float*: esse, generalmente in vetro silico-sodico-calcico, sono prodotte mediante il galleggiamento del vetro fuso su un

bagno di stagno. «*Il processo float garantisce le condizioni di parallelismo delle facce e di omogeneità del vetro che consentono di realizzare specchi con buone prestazioni ottiche [Geotti Bianchini et al., 2000]*».

Al fine di ottenere un'argentatura omogenea e perfettamente ancorata al vetro, la superficie che in seguito dovrà essere argentata deve essere pulita e sgrassata, sia per mezzo di lavaggi con acqua e tensioattivi, sia mediante spazzolature con ossido di cerio, un debole abrasivo. La presenza di polvere o di sostanze grasse sulla superficie da specchiare è, infatti, una minaccia alla buona riuscita dello specchio: esse possono impedire la deposizione dello strato di argento, o alterare quest'ultimo nel tempo [Dauby, 2000].

Il vetro è quindi abbondantemente sciacquato con acqua demineralizzata prima di passare al processo di deposizione del metallo.

Come per il processo di produzione artigianale, la prima fase dell'argentatura consiste nell'attivazione della superficie con una soluzione acquosa di cloruro stannoso, al fine di far adsorbire gli ioni stagno sottoforma di complessi sulla superficie del vetro.

La fase successiva prevede la deposizione del film di argento su tale superficie "attivata", previa sciacquatura: la rimozione degli ioni cloruro infatti, è di grande importanza al fine della buona conservazione nel tempo dello specchio, per evitare la formazione di cloruro di argento [Pederson, 1980].

Come per gli specchi artigianali l'argento metallico viene fatto precipitare mediante reazione di sali d'argento in ambiente riducente. In particolare il processo industriale prevede che una soluzione ammoniacale di nitrato d'argento sia spruzzata sul vetro insieme ad una soluzione contenente un riduttore.

Esistono, per i processi industriali, numerose categorie di composti chimici riduttori che possono essere utilizzati per il processo, che determinano la qualità degli specchi prodotti.

La quantità di argento depositato varia in genere tra 0,8 e 1,0 gr/m², e corrisponde ad un film omogeneo di circa 0,07-0,10 µm di spessore [Geotti Bianchini et al., 2000]. Le soluzioni utilizzate per tale reazione non sono differenti da quelle utilizzate per la produzione degli specchi artigianali.

La differenza sostanziale tra essi consiste infatti, nei successivi trattamenti che lo specchio industriale subisce rispetto allo specchio artigianale.

Nello specchio industriale, al di sopra dello strato di argento viene di solito fatto precipitare uno strato di metallo che funga da anodo di sacrificio. Il metallo applicato, infatti, essendo meno nobile dell'argento, in caso di ambiente favorevole all'ossidazione, si ossida prima di esso permettendo quindi la buona conservazione dello strato riflettente.

Durante il XX secolo questo strato protettivo era di rame metallico. La quantità di rame depositata sopra lo strato d'argento variava, in genere, tra 0,5 e 0,8 gr/m² corrispondente ad uno spessore compreso tra 0,06 e 0,09 µm [Geotti Bianchini et al., 2000].

Esistevano due tecniche di deposizione del rame: una tecnica galvanica, basata sull'invio di uno spray di una soluzione acida di solfato di rame e di una sospensione alcoolica di zinco o ferro, e una tecnica chimica, basata sulla precipitazione di rame da una soluzione di sali di rame, per mezzo dell'acido citrico [Geotti Bianchini et al., 2000].

Ad oggi però, lo smaltimento dei rifiuti chimici dei processi di produzione è una problematica importante, che influisce sulle scelte di tali reagenti, fino alla ricerca di nuove soluzioni più "pulite". E' stato

infatti proposto negli ultimi anni un nuovo metodo di protezione galvanica di tipo metallico, basato sulla sostituzione dello strato di rame con uno di ossido di stagno.

Negli specchi "copper-free" il film di rame metallico è sostituito da un film di cassiterite (SnO_2) di circa 100 Å. L'utilizzo della cassiterite al posto del rame metallico permette numerosi vantaggi: essa permette una migliore adesione della vernice protettiva, agisce da barriera alla diffusione di ossigeno e di acqua nello strato di argento sottostante, non ha ulteriori composti di degrado nei quali può ossidarsi, non interdiffonde come il rame con l'argento influenzando sui processi di degrado dello specchio, ed ha un più facile smaltimento rispetto al rame [Kennedy, 2007].

Al di sopra dell'eventuale strato di rame o cassiterite è quindi applicata di solito la vernice protettiva. A differenza, però, degli specchi artigianali, in cui essa è stesa a pennello, per gli specchi industriali questa è generalmente stesa a spruzzo o a colata, e in più strati. Essa è, inoltre, solitamente di origine polimerica (alchidica o siliconica) con differenti cariche e colori a seconda della funzione dello strato.

Il primo strato di vernice ha normalmente anch'esso il ruolo di protettore chimico anti-corrosione, come lo strato di metallo sottostante. La vernice di questo strato è, quindi, di solito caricata con pigmenti inibitori, come ad esempio quelli a base di piombo o ferro. Lo spessore di questo strato è di circa 30 μm , e contiene circa 10-20 % di sali di piombo [Kennedy, 2007].

L'industria specchiaia belga Glaverbel Group ha iniziato quindi, negli anni '90, a proporre e studiare specchi il cui strato di vernice di piombo veniva sostituito con una vernice a base di sali di stagno. La normativa europea 2002/95/CE, comunemente chiamata RoHS (*Restriction of Hazardous Substances Directive*) non prevede infatti la possibilità di usare grandi quantità di piombo, molto inquinante, per la produzione degli specchi.

Il secondo strato di vernice ha invece un ruolo di protettore fisico-meccanico dello specchio: questo permette una migliore resistenza alle graffiature dovute alla manipolazione o al taglio. Lo spessore di questo strato è di solito, di circa 20 μm , non possiede pigmenti inibitori, ed è di solito di colore grigio-azzurro o verde a seconda del pigmento scelto [Dauby, 2000].

Al termine del processo lo spessore complessivo di tutti gli strati è compreso tra i 40 e i 50 μm [Geotti Bianchini et al., 2000].

Ad oggi, esistono numerose proposte di vernici adatte sia all'inibizione del degrado dello strato metallico sia alla protezione fisica di questo, a basso impatto ambientale. Sono state proposte, infatti, vernici a base di pigmenti inibitori di zinco [Unites States Patent, n° 5,019,458, 28 maggio 1991] nichel e cobalto [Kennedy, 2007] e sono stati brevettati numerosi metodi di protezione del film d'argento mediante stratificazioni successive di numerosi materiali, come ad esempio allumina o silice [[Unites States Patent, n° 5,019,458, 28 maggio 1991].

L'importanza della conservazione dello strato riflettente negli specchi industriali ha portato ad una intensa ricerca scientifica nel settore delle vernici: esistono ad oggi centinaia di diverse tipologie di vernice e di brevetti basati sulla successiva stratificazione di numerose sostanze, al fine di impedire la corrosione dello strato di argento metallico.

4.1.2.4. COMPOSIZIONE E STRUTTURA DELLO STRATO RIFLETTENTE

La successione degli strati di uno specchio industriale è in genere quella espressa in Fig. 13.

<i>Eventuale 2° strato di vernice protettiva</i>
<i>1° strato di vernice protettiva (al piombo)</i>
<i>Eventuale film di rame metallico</i>
<i>Film d'argento metallico</i>
<i>Lastra di vetro float</i>

Fig. 13- Successione degli strati di uno specchio industriale.

Lo strato riflettente dello specchio è lo strato di argento metallico depositato. Questo però subisce alcune influenze dagli strati limitrofi di rame e vetro.

Per gli specchi industriali è stato dimostrato un processo di inter-diffusione di argento e vetro mediante l'analisi ESCA sulla sezione dello specchio: è stata riscontrata la presenza di calcio e sodio all'interno del film d'argento, e di argento all'interno del vetro [Pederson, 1980]. Gli ioni argento hanno infatti mobilità all'interno del vetro, comparabile con quella degli ioni sodio: è quindi ipotizzabile che avvenga uno scambio tra questi ioni all'interfaccia film d'argento-vetro [Pederson, 1980]. Lo strato di diffusione, inoltre, non sembra aumentare nel tempo all'aumentare del degrado dello specchio, ed è quindi ipotizzabile che tale processo di diffusione non avvenga nel tempo per ossidazione del film, ma per scambio diretto in sede di produzione, con la soluzione di argento nitrato [Pederson, 1980].

Esiste inoltre anche un processo di diffusione del rame all'interno del film d'argento per tutto il suo spessore, fino, in alcuni casi, alla diffusione all'interno del vetro stesso [Pederson, 1980].

4.1.2.5. IL DEGRADO DELLO STRATO RIFLETTENTE

Gli studi finora condotti sul degrado di specchi industriali hanno dimostrato che esistono due principali meccanismi di degrado iniziale. Il primo consiste nell'attacco del film di rame dalla parte dello strato di vernice sovrastante e il successivo degrado dello strato di argento sottostante a quello di rame; il secondo invece consiste in una reazione che avviene all'interfaccia vetro-argento senza la precedente corrosione dello strato di rame [Pederson, 1980].

Il degrado dello strato di rame non risulta evidente finché non coinvolge lo strato di argento sottostante, ma qualora il degrado cominciasse all'interfaccia argento-vetro sarebbe subito rilevabile.

In generale però il degrado dello strato argentato risulta dall'apparizione di macchie scure al centro dello specchio [Fig. 14], che possono causare una perdita di riflessione tra il 5 e il 20% [Kennedy, 2007].

Fig. 14 - *Fotografie di macchie scure sullo strato riflettente di specchi oggetto di studio.*

In seguito, se il degrado proviene dall'interfaccia vetro-argento, la corrosione procederà fino a raggiungere la trasparenza dello strato metallico, rendendo quindi visibile dal recto lo strato di vernice, se questa è ben adesa ai prodotti di degrado; se invece il degrado è iniziato dal retro dello specchio, dallo strato di vernice, questo tenderà a staccarsi e sfogliarsi, trasportando con sé anche gli strati metallici, e lasciando quindi solo il vetro trasparente [Fig. 15].

Fig. 15- *Recto e verso di una lacuna di uno specchio oggetto di studio.*

Essendo sia il film di rame sia quello di argento, due film metallici, essi subiranno la corrosione da parte degli agenti che in genere aggrediscono il metallo. La differenza tra i due tipi di principio di corrosione è quindi dovuta alla diversità degli agenti aggressivi.

Qualora, infatti, questi oltrepassino gli strati di vernice per raggiungere successivamente il film metallico, il degrado sarà di tipo ambientale, dovuto alle condizioni termo-idrometriche e alla presenza di composti corrosivi nell'ambiente in cui è conservato lo specchio.

Qualora, invece, il degrado cominciasse all'interfaccia tra il vetro e lo strato di argento, è possibile ipotizzare che questo sia dovuto a delle imperfezioni nel processo di produzione.

Verranno quindi trattati separatamente i due diversi processi di degrado.

DEGRADO AMBIENTALE

Questo tipo di degrado è dovuto alla presenza di sostanze corrosive che possono oltrepassare gli strati di vernice protettiva e corrodere gli strati di metallo sottostante. Queste sostanze possono penetrare all'interno della vernice in forma gassosa o essere veicolate dall'acqua.

Grande importanza ha la tipologia di agenti che penetrano nella vernice arrivando all'interfaccia vernice-film di rame. Essi possono essere infatti suddivisi in due categorie: gli agenti che corrodono sia il rame sia l'argento, che quindi causano il degrado totale della pellicola riflettente, e gli agenti che corrodono solo il rame e non l'argento, che non causano degrado dello strato riflettente. Il rame infatti reagisce, in atmosfera, con O_2 formando tenorite (CuO) e cuprite (Cu_2O) e con l'anidride carbonica per formare carbonati basici di rame. Questi agenti non reagiscono con l'argento, come anche i solfati e i carbonati, per cui non causano il degrado della pellicola riflettente [Pederson, 1980].

I solfuri, invece, come anche i cloruri reagiscono sia con il rame sia con l'argento, formando solfuro d'argento (Ag_2S) e cloruro d'argento (AgCl), i prodotti di degrado riscontrabili nelle zone di specchio in cui avviene la perdita totale della pellicola riflettente.

DEGRADO DOVUTO AL PROCESSO DI PRODUZIONE

Questo tipo di degrado è dovuto alla presenza di sostanze corrosive utilizzate durante la fase di produzione dello specchio, o presenti come impurità all'interno di materiali utilizzati.

Recenti studi hanno riscontrato la presenza di un'elevata quantità di cloruri all'interfaccia tra lo strato di argento e il vetro, probabilmente dovuti alla sensibilizzazione di questo con il cloruro di stagno, successivamente non adeguatamente sciacquato [Pederson, 1980] o all'uso, in fase di lavorazione dei bordi, di agenti clorurati aggressivi [Geotti Bianchini et al., 2000].

Essi possono provocare, infatti, la formazione di sali bianchi di cloruro di argento, e azzurro-verdi di cloruri di rame, e causare il successivo distacco degli strati per rigonfiamento, in presenza di umidità. Questo tipo di degrado si sviluppa infatti principalmente sui margini di specchi con bordi lavorati (specialmente su bordi bisellati), in tempi piuttosto brevi [Geotti Bianchini et al., 2000] [Fig. 16].

Fig. 16- *Fotografie del fronte e del retro di specchi con i bordi degradati.*

Un'ulteriore tipologia di degrado può essere dovuta alla vernice protettiva: il degrado infatti può essere causato da impurezze o da sali parzialmente solubili utilizzati come cariche, come anche dall'eccessiva rigidità della vernice stessa. Essa causerà in questo caso delle crettature del film riflettente Fig. 17.

Fig. 17 - *Esempi di crettature del film riflettente dovute all'eccessiva rigidità della vernice protettiva, di specchi oggetto di studio.*

4.1.2.6. SPECCHI ALL'ARGENTO ANTICHIZZATI

Quello degli specchi antichizzati artificialmente è un campo di grande interesse, per il largo uso di tali manufatti e per le scarsissime conoscenze al riguardo.

Questi specchi, artificialmente invecchiati dagli stessi produttori mediante processi chimici, sono sempre più richiesti dal mercato per la sostituzione di pezzi antichi ad amalgama troppo degradati, o semplicemente quali imitazioni meno pericolose e costose.

Essi sono inoltre spesso commercializzati come specchi antichi, grazie alla generale inconsapevolezza degli acquirenti sulla possibilità di verificare in loco la loro autenticità [AA. VV. 2010].

Il processo e le tecniche di antichizzazione, di solito non resi pubblici dai produttori, prevedono la formazione di composti di degrado dell'argento attraverso numerose tecniche, che permettono di donare agli specchi, effetti diversi [Fig. 18].

Fig. 18- *Esempi di diversi effetti ottenibili attraverso l'uso di diverse tecniche di antichizzazione.*

ANTICHIZZAZIONE CON FEGATO DI ZOLFO

La principale tecnica utilizzata per l'antichizzazione degli specchi all'argento è quella a base di solfuri.

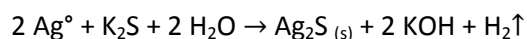
Il solfuro di potassio, anche chiamato "fegato di zolfo", reagisce con l'argento elementare per formare solfuro d'argento, di colore scuro e non riflettente, che dà l'effetto di "antico".

Questo metodo prevede la solubilizzazione del solfuro di potassio in acqua. Alcune ricette, consigliate dagli stessi produttori di materiali per il restauro, prevedono anche l'utilizzo di ammoniaca nella soluzione.

L'ammoniaca infatti aiuta a solubilizzare maggiormente l'argento metallico rispetto al solo solfuro di potassio, favorendone quindi la maggiore solforazione per mezzo della formazione di complessi ammoniacali di argento.

Una ricetta consigliata è ad esempio quella di sciogliere 10 gr di zolfo in 25 gr di ammoniaca al 33%, e in seguito di diluire la soluzione ottenuta in un litro d'acqua, dopo averla accuratamente filtrata [www.sinopiarestauro.it].

La soluzione così prodotta viene fatta schizzare sulla parte argentata di specchio non ancora ricoperta da vernice e lasciata agire per qualche ora (anche oltre a 48 ore a seconda dello strato di argento depositato e del colore e dell'intensità delle macchie che si desiderano ottenere). In questo periodo di tempo l'argento metallico viene solubilizzato e trasformato in solfuro di argento, secondo la reazione (a) sotto riportata.



L'aggiunta di ammoniaca alla soluzione di solfuro di potassio permette inoltre la maggior solubilizzazione dell'argento metallico, causando così la produzione di una maggiore percentuale di argento solfuro.

L'effetto che si otterrà con questa tecnica sarà di macchie brunastre non riflettenti o poco riflettenti, che corrispondono alle gocce di soluzione depositate sulla patina d'argento. È evidente quindi, che il metodo con il quale la soluzione viene fatta pervenire sullo strato argentato è di fondamentale importanza per una riuscita omogenea delle macchie, per il tipo di effetto che si vuole ottenere, e per donare l'effetto di "finto antico" allo specchio antichizzato [Fig. 19].

Fig. 19- *Esempi di diverse tipologie di macchie ottenibili con il fegato di zolfo a seconda del tipo di spruzzo e del tempo di reazione su specchi oggetto di questo studio.*

ANTICHIZZAZIONE CON SPECCHI ANTICHI

Un'altra tecnica di antichizzazione, un tempo molto diffusa in quanto permetteva di ottenere risultati molto simili al tipo di degrado naturale di uno specchio al mercurio, era quella di degradare l'argento con il mercurio stesso.

Per tale tipo di antichizzazione venivano infatti raccolte le pellicole di amalgama di stagno di specchi antichi e sparse sulla pellicola di argento dello specchio non ancora verniciata [AA.VV, 2010].

L'argento elementare depositato tende quindi a formare un amalgama con il mercurio. Rimuovendo, dopo qualche tempo l'amalgama di stagno fatto reagire, anche parte dell'argento sarà asportato, rendendo la zona meno riflettente e, in alcuni casi, lasciando trasparire dal recto la vernice protettiva successivamente applicata.

Gli specchi ottenuti mediante questa tecnica sono differenziabili da quelli invecchiati mediante il fegato di zolfo, in quanto non mostrano né zone di degrado omogenee e diffuse, né con diverse gradazioni di colore, ma tendono ad avere zone di vera e propria mancanza dell'argento (con conseguente affioramento del colore della vernice sottostante) e zone perfettamente riflettenti [Fig. 20].

Fig. 20 - *Due diverse tipologie di specchi antichizzati con l'amalgama. E' possibile notare come, in entrambi, trapeli dalle zone degradate il colore azzurro della vernice protettiva sottostante.*

4.1.3. METODI DI IDENTIFICAZIONE

La differenziazione di una tipologia di specchio da un'altra è un'operazione complicata, che si basa generalmente sul confronto del retro delle diverse tipologie. Sebbene infatti uno specchio ad amalgama di stagno sia differente da uno specchio all'argento sia per il tipo di riflessione, sia per il suo colore, in presenza di leggero degrado e di una scarsa illuminazione, è praticamente impossibile effettuare una differenziazione basandosi solamente sul lato riflettente.

Nonostante ciò, qualora si fosse in possesso di uno specchio ad amalgama perfettamente conservato e di uno ad argento recente, sarebbe possibile notare alcune differenze.

L'amalgama di stagno permette una riflessione meno chiara dell'argento, e maggiormente tendente al blu, mentre uno specchio all'argento ha uno strato riflettente che tende al giallino [Fig. 21] [Hadsund, 1993]. Essi inoltre diventano più facilmente distinguibili se coperti da un pezzo di carta fino: la carta sarà molto più chiara e brillante sopra lo specchio all'argento [Hadsund, 1993].

Fig. 21 - *Differente tipo di riflessione tra uno specchio all'argento (in basso) e uno ad amalgama di mercurio (in alto) [www.spiegelart.com].*

Esaminandone invece il retro, essi sono più chiaramente distinguibili: il verso di uno specchio ad argento è sempre protetto da una o più strati di vernice nera o colorata, per proteggere il sottile strato di argento dalla corrosione [Fig. 22]. Gli specchi ad amalgama sono invece solo molto raramente verniciati sul retro, e appaiono come uno strato argenteo granuloso scintillante [Fig. 23] [Hadsund, 1993].

Fig. 22 - *Aspetto del retro (vernice) di uno specchio all'argento.*

Fig. 23 - *Aspetto del retro di uno specchio ad amalgama.*

Infine, un metodo di distinzione tra gli specchi antichizzati e quelli antichi è il confronto dell'estensione e dell'omogeneità delle zone degradate. Uno specchio antico ad amalgama di stagno difficilmente apparirà omogeneamente degradato: numerosi fattori come la presenza della cornice, i difetti del vetro e dell'amalgama stesso, portano generalmente ad un degrado localizzato in certi punti, lasciandone altri perfettamente conservati. Al contrario, uno specchio antichizzato sarà volutamente omogeneamente degradato, in quanto difficilmente collocabile o commerciabile se "antico" in alcune zone e in altre perfettamente riflettente.

4.2. IL VETRO

4.2.1. GENERALITÀ

L'Accademia delle Scienze degli Stati Uniti definisce il vetro come "*quel materiale che, sottoposto a diffrazione ai raggi X su polveri (XRD), non mostra picchi e che, a causa di una variazione di temperatura presenta una variazione più o meno netta di alcune proprietà termodinamiche come il volume specifico, l'entalpia, il calore specifico, l'espansione lineare. La temperatura a cui avviene la variazione si chiama temperatura di transizione vetrosa o T_g* " [Campanella, 2007].

Nella definizione precedente non viene specificato in alcun modo il materiale alla base di un vetro: esistono infatti moltissime sostanze che, in opportune condizioni, possono realizzare lo stato vetroso. Un esempio possono essere alcuni polimeri, alcuni composti organici come il glucosio o il saccarosio (caramelle) o la glicerina, alcuni sali, quali ad esempio il cloruro di zinco o il fluoruro di berillio [Scarinci, 1977].

Con il termine *vetro* si indica generalmente un materiale solido amorfo costituito da una miscela di ossidi inorganici, che si forma per progressivo irrigidimento (aumento di viscosità) di un liquido ottenuto per fusione di minerali cristallini [Verità, 1997].

Un materiale vetroso è un materiale ordinato a corto raggio e disordinato a medio e lungo raggio, che associa alla rigidità tipica dei solidi cristallini il disordine strutturale tipico dei liquidi [Verità, 1997]. Se in un solido cristallino le celle elementari costituenti sono disposte in maniera ordinata nello spazio, in modo da occupare il minore volume possibile, in un materiale vetroso esse sono disposte in maniera disordinata e il volume occupato non è il minore possibile.

Lo stato vetroso si ottiene infatti quando, a partire dallo stato liquido, la velocità di raffreddamento della sostanza è superiore a quella di cristallizzazione: il solido che ne deriva non è ordinato in quanto il limitato tempo di raffreddamento ha impedito l'organizzazione spaziale delle molecole.

La diversità tra un solido cristallino e un materiale vetroso nella configurazione delle celle elementari comporta una differenza nel passaggio tra lo stato liquido e quello solido: in un solido cristallino, questo passaggio avviene ad una ben precisa temperatura (T di fusione T_m), mentre in un materiale vetroso si ha un progressiva e continua variazione della viscosità fino al completo irrigidimento o rammollimento del materiale [Verità, 1997].

La temperatura a cui la massa fusa solidifica come vetroso è definita temperatura di transizione vetrosa (T_g) e dipende dalla composizione chimica del fuso vetroso e dalla velocità di raffreddamento [Verità, 1997].

Misurando la variazione di volume specifico (V) rispetto alla temperatura [Fig. 24], si può osservare come per un materiale cristallino esista una variazione di volume a gradino alla temperatura di fusione/solidificazione T_m , dovuta al netto passaggio di fase, mentre per un materiale vetroso avviene semplicemente una variazione di pendenza della curva alla temperatura di transizione vetrosa T_g .

Fig. 24 - *Variazione di volume specifico della silice al variare della velocità di raffreddamento.*

La temperatura di transizione indica l'inizio del passaggio del solido da liquido sottoraffreddato a solido vetroso. Essa non è definibile con la stessa accuratezza della temperatura di fusione/solidificazione dei solidi cristallini: il valore di T_g dipende infatti dalla velocità con cui il liquido viene raffreddato: sarà tanto maggiore quanto maggiore è la velocità di raffreddamento del liquido, in quanto diminuisce il tempo concesso alle molecole per la disposizione organizzata della struttura [Verità, 1997].

4.2.2. COMPOSIZIONE E STRUTTURA

Generalmente un vetro è costituito da numerose sostanze: sostanze vetrificanti, che costituiscono il reticolo vetroso o *formatori di reticolo*, e sostanze in grado di variare le proprietà del materiale o *modificatori* [Fig. 25].

I modificatori sono a loro volta suddivisi in più categorie. I *fondenti* abbassano la temperatura di fusione della miscela, gli *stabilizzanti* contribuiscono alla miglior resistenza del vetro, aumentandone la stabilità. Ad essi possono essere anche addizionate altre sostanze come *cromofori*, *decoloranti*, *opacizzanti* e *agenti affinanti*, per migliorare le caratteristiche finali del vetro [Campanella, 2007].

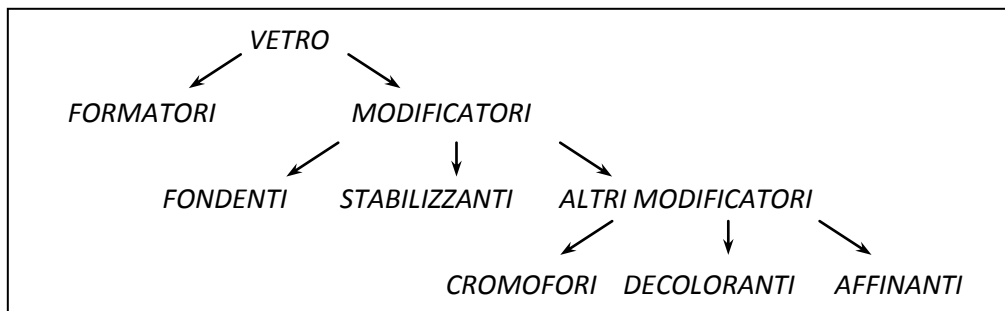


Fig. 25 - *Schema riassuntivo dei principali componenti di un vetro.*

4.2.2.1. FORMATORI

Si definiscono *formatori* i composti che costituiscono il reticolo vetroso. Il principale formatore utilizzato fin dall'antichità è la silice (SiO_2). In essa gli atomi di ossigeno sono disposti ai vertici di un tetraedro, al centro del quale vi è l'atomo di silicio [Fig. 26].

Fig. 26 - Tetraedro di silice SiO_2 .

Nel quarzo, un solido cristallino composto da silice, i tetraedri si dispongono in maniera ordinata formando un reticolo cristallino in cui i quattro atomi di ossigeno formano dei ponti con gli atomi di silicio dei quattro tetraedri vicini [Fig. 27] [Davison, 2007].

La silice vetrosa è costituita da un reticolo di tetraedri, come il quarzo, i cui angoli di legame sono però, a differenza di questo, caratterizzati da una certa variabilità [Fig. 28].

Fig. 27 - Struttura cristallina del quarzo.

Fig. 28 - Struttura cristallina della silice vetrosa.

La variabilità degli angoli di legame nella silice vetrosa rispetto al quarzo causa la formazione, all'interno della struttura, di legami interatomici di forza differente e l'assenza di un netto punto di fusione (T_m) del materiale vetroso: esso passerà infatti dallo stato solido a quello liquido per progressiva diminuzione della viscosità.

La struttura amorfa della silice prevede inoltre la presenza di numerosi spazi vuoti all'interno del materiale, che occupa quindi un volume maggiore rispetto al solido cristallino, che avrà invece più alta densità rispetto al vetro, anche se la composizione chimica è la stessa [Davison, 2007].

Oltre alla silice (SiO_2) esistono altri formatori, come ad esempio l'anidride borica (B_2O_3), l'anidride fosforica (P_2O_5) come anche l'ossido di piombo (PbO), che può essere sia usato come formatore che come modificatore [Verità, 1997].

4.2.2.2. MODIFICATORI

I *modificatori* sono sostanze in grado di variare le proprietà del materiale vetroso: a seconda della loro funzione si dividono in più categorie: fondenti, stabilizzanti, sostanze con proprietà cromatiche, decoloranti, opacizzanti e agenti affinanti.

FONDENTI

I *fondenti* sono i composti che, aggiunti alla sabbia silicea, ad alta temperatura, modificano la struttura del reticolo abbassando la temperatura di fusione della miscela vetrificabile e successivamente quella di rammollimento, rendendo così più agevole la lavorazione.

I fondenti sono generalmente ossidi alcalini: i più usati sono l'ossido di sodio (Na_2O) e quello di potassio (K_2O). Alternativamente si può usare l'ossido di piombo, ad esempio nella produzione degli smalti.

Quando un fondente viene aggiunto alla silice pura si formano degli ioni ossigeno legati ad un solo silicio (SiO^-), detti ioni "non pontanti". L'ossigeno portato dall'ossido alcalino modifica il rapporto tra il numero di atomi di silicio e quello di atomi di ossigeno, in modo che ogni atomo di ossigeno non sia più legato con legami forti a due atomi di silicio [Verità, 1997].

Nel solido vetroso infatti, ogni atomo di silicio è circondato da atomi di ossigeno che possono essere "pontanti" o "non pontanti". Gli ossigeni "pontanti" sono quelli che uniscono tra loro due tetraedri di silice, mentre quelli "non pontanti" sono ioni con una carica negativa in quanto parte di un solo tetraedro di silice [Davison, 2007].

La carica negativa degli ioni "non pontanti" viene compensata da quella positiva del metallo alcalino aggiunto sotto forma di fondente. La presenza degli ioni dei metalli alcalini causa inoltre la variazione degli angoli del reticolo vetroso, causando la diminuzione della viscosità ad alta temperatura: la miscela così ottenuta fonde a temperature inferiori rispetto alla silice pura [Verità, 1997].

Gli ioni alcalini monovalenti, essendo legati solo ad un ossigeno "non pontante" possono però facilmente migrare da un sito ad un altro: quando il vetro viene immerso in acqua i cationi dei metalli alcalini vengono sostituiti da uno ione H_3O^+ dell'acqua causando il degrado del vetro [Davison, 2007].

Come sopra accennato, i fondenti sono generalmente ossidi alcalini di sodio o di potassio. Essi vengono aggiunti alla miscela sotto forma di carbonati o bicarbonati derivanti da minerali o da ceneri vegetali.

A seconda delle epoche e delle regioni la natura dei fondenti è variata nel tempo. I fondenti sodici sono stati quelli maggiormente utilizzati dall'antichità fino al medioevo, quelli potassici sono stati largamente usati nel medioevo e in particolar modo per la fabbricazione di vetri da vetrare in certe regioni (soprattutto in Germania). In seguito, a partire dal XIV secolo vi fu una differenziazione geografica sull'uso di ceneri sodiche piuttosto che potassiche: per quanto riguarda la Francia, ad esempio, mentre a Sud venivano preferite le ceneri sodiche, a Nord, in Belgio e in Boemia furono ancora molto utilizzate le ceneri potassocalciche fino oltre al XVI secolo, epoca in cui si introdusse in Francia il vetro "Façon de Venise" caratterizzata dall'uso di fondenti sodici [Barrera, Velde, 1989] [Fig. 29].

In seguito, dall'avvento dell'Era Industriale, pressoché in tutta Europa si diffuse la consuetudine di usare fondenti sodici. Furono così scoperti i metodi industriali di produzione della soda "Le Blanc", a partire da 1791, e "Solvay", a partire dal 1870.

Fig. 29 - Utilizzo dei fondenti sodici e potassici nelle diverse epoche storiche [Schalm, 2004].

Per quanto riguarda i fondenti sodici [Fig. 30], nell'antichità la fonte principale di sodio era un minerale di sodio evaporitico, il *natron* (sodio carbonato decaidrato ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$)), minerale naturale proveniente dall'Egitto. Successivamente il sodio è stato ricavato da ceneri di piante, come la Salicornia: le ceneri potevano essere utilizzate direttamente come polveri a seguito della calcinazione, o essere precedentemente purificate. Per la produzione di un vetro limpido ed incolore era necessario estrarre dalle ceneri il carbonato di sodio (o potassio) mediante lisciviazione, sciogliendo in acqua bollente le ceneri e filtrando il residuo insolubile. In seguito alla lisciviazione, si poteva ottenere circa il 40% rispetto al peso della cenere, di sali alcalini (in carbonati, solfati e cloruri) [www.glassway.org].

A partire dal 1791, anno in cui venne inventato il metodo Le Blanc di produzione della soda, iniziò progressivamente l'abbandono dell'uso delle ceneri in funzione dell'uso di soda di tipo chimico. Attualmente, la materia prima apportatrice di sodio principalmente usata è il carbonato di sodio (Na_2CO_3) di produzione industriale.

Il processo Le Blanc consisteva nella calcinazione di solfato di sodio, carbone e carbonato di calcio. Tale processo permette di produrre carbonato di sodio piuttosto impuro, ricco in cloruri di sodio e solfuri di calcio [Chopinnet, 2004]. Il metodo Solvay si basa invece sull'estrazione di sodio dalle acque marine,

mediante trattamento con ammoniaca. Sono anche utilizzati il nitrato (NaNO_3) o, più raramente, il solfato sodico (Na_2SO_4) di derivazione industriale [www.glassway.org].

Fig. 30 - Utilizzo dei fondenti sodici nelle diverse epoche storiche [Schalm, 2007].

I fondenti potassici, a base di K_2O sono stati invece largamente usati durante il Medioevo. Il potassio era ricavato principalmente dalle ceneri di piante continentali come ad esempio dalle ceneri di faggio, quercia o felce, purificate o meno [Cooper, 2004].

Più recentemente si sono utilizzati anche il carbonato (K_2CO_3) o il nitrato di potassio (K_2NO_3) prodotti industrialmente, e alcuni feldspati reperibili in *natura* [www.glassway.org].

I vetri potassici sono generalmente meno stabili rispetto a quelli sodici e hanno quindi generalmente minor durabilità [Davison, 2007]: gli ioni K^+ vengono infatti estratti più facilmente rispetto agli ioni Na^+ dal reticolo siliceo in quanto in essi la carica positiva è distribuita su un volume maggiore rispetto al volume occupato dagli ioni Na^+ . Questo comporta che l'attrazione esercitata dall'ossigeno sugli ioni K^+ sia inferiore rispetto a quella esercitata sugli ioni Na^+ , meno voluminosi [Verità, 1997].

STABILIZZANTI

Gli *stabilizzanti* sono sostanze in grado di rendere il vetro maggiormente stabile, meno soggetto ad alterazione.

I vetri silico-sodici o silico-potassici sono infatti solubili in acqua. Al fine di ottenere un vetro stabile si sostituisce quindi parte della soda con altri composti che rinforzano il reticolo vetroso, migliorandone le proprietà chimiche.

Questo effetto stabilizzante viene esercitato dagli ossidi bivalenti di calcio (CaO), magnesio (MgO), bario (BaO), piombo (PbO) e zinco (ZnO). Altri stabilizzanti sono inoltre l'allumina (Al_2O_3) e l'anidride borica (B_2O_3) [Campanella, 2007].

A differenza degli ioni monovalenti dei metalli alcalini, gli ioni dei metalli alcalino-terrosi, sono in grado di legare due ossigeni "non pontanti", rendendo così la struttura più solida. La doppia carica elettrica di questi ioni permette infatti la formazione di legami con due ossigeni "non pontanti" e la formazione di legami più forti con gli ossigeni stessi, più vicini. Questo causa la minor tendenza degli ioni bivalenti alla migrazione rispetto agli ioni monovalenti, e quindi l'azione stabilizzante [Davison, 2007].

Anche l'ossido di piombo (PbO) viene utilizzato come stabilizzante: esso aumenta l'indice di rifrazione e la brillantezza del vetro.

Gli stabilizzanti vengono introdotti nella miscela generalmente come carbonati [CaCO_3 , $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$] o ossidi [PbO o Pb_3O_4].

Un altro ossido utilizzato come stabilizzante è l'allumina (Al_2O_3). L'alluminio di per sé non si può considerare uno ione formatore: esso però, in presenza di ioni fortemente elettropositivi (come nei feldspati), può sostituirsi al silicio assumendo così il ruolo di formatore [Fig. 31].

La sostituzione di alcuni atomi di silicio con alcuni di alluminio all'interno della massa permette al vetro maggiore viscosità, maggiore resistenza chimica, e maggiore stabilità. Se in un vetro di sola silice l'allumina può solo agire da modificatore, in un vetro sodico-calcico può fungere da formatore. In un vetro sodico-calcico l'alluminio assume infatti coordinazione 4, legando così 4 ossigeni formando un tetraedro [AlO_4]⁴⁻.

Essendo però l'alluminio trivalente, per il bilanciamento di carica viene utilizzato uno ione Na^+ adiacente aumentando quindi la rigidità del sistema.

Allumina è infatti considerata lo stabilizzante per eccellenza dal punto di vista della resistenza chimica, diminuendo la tendenza alla devetrificazione. Essa viene generalmente introdotta nella miscela vetrificabile sottoforma di feldspato $[(\text{K},\text{Na},\text{Ca})\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, di nefelina $[(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4]$, di allumina idrata o calcinata. [Verità, 1997].

Fig. 31 - *Struttura di un vetro silico-sodico-calcico con aggiunta di allumina come stabilizzante.*

ALTRI MODIFICATORI

Oltre ai fondenti e agli stabilizzanti, alla miscela vetrificabile possono essere aggiunte numerose altre sostanze con proprietà diverse: queste sono cromofori, decoloranti e agenti affinanti [Davison, 2007].

Cromofori

La colorazione dei vetri può avvenire in diversi modi. Esistono infatti coloranti ionici, principalmente ossidi di metalli di transizione (Co, Cu, Fe, Ni, Mn) in soluzione nella massa vetrosa, e coloranti che si basano sulla formazione di sospensioni colloidali [Davison, 2007].

L'intensità della colorazione di un vetro non dipende solo dal tipo di ossidi metallici presenti nella miscela vetrificabile, ma dipende anche dalla quantità di colorante introdotto nella composizione del vetro, dalla presenza o meno di sostanze ossidanti o riducenti nell'atmosfera del forno, dalla temperatura del forno, dal tipo di colorazione (ionica o colloidale), e dalla presenza o meno di altre sostanze che possono fungere da opacizzanti [www.glassway.org].

In Tab. 2 vengono riportati i principali coloranti e le differenti colorazioni che da essi si possono ottenere a diverse condizioni.

Elemento/composto	Colore	
Coloranti ionici	Condizioni ossidanti	Condizioni riducenti
Cobalto	Blu	Blu
Rame	Acquamarina	Incolore
Manganese	Viola	incolore
Cobalto-Manganese	Ametista, Nero	Ametista, Nero
Ferro	Giallo-verde	Verde-azzurro
Antimoniato di piombo	Giallo opaco	-
Antimoniato di calcio	Bianco opaco	-
Stannato di Piombo	Giallo opaco	-
Ossido di stagno	Bianco opaco	-
Zolfo-Ferro	-	Giallo-Ambra
Coloranti colloidali	Condizioni ossidanti	Condizioni riducenti
Zolfo-Cadmio	-	Giallo
Zolfo-Cadmio-Selenio	-	Arancione- rosso
Rame	-	Rosso rubino
Oro	-	Rosso rubino
Argento	-	Giallo

Tab. 2 - *Principali sistemi coloranti per la colorazione dei vetri.*

Gli opacizzanti sono inoltre sostanze che persistono nella massa vetrosa sotto forma di microcristalli diminuendone la trasparenza. Oggi essi sono generalmente fosfati o fluoruri di sodio o di calcio, talco, ossido di stagno o solfuri di cadmio.

Decoloranti

I decoloranti sono alcuni elementi che, aggiunti in piccola quantità correggono la tonalità di colore di un vetro. Essi possono agire secondo un principio fisico (sovrapposizione di un colore complementare che annulla quello del cromoforo) o chimico (ossidazione o riduzione dell'elemento colorante).

Nonostante infatti, per la produzione di un vetro si utilizzino sostanze il più possibile pure, alcuni elementi, come il ferro ed il cromo, sono sempre presenti e, anche se in piccolissima quantità, sono comunque in grado di colorare leggermente il vetro.

Il decolorante più noto e usato, a partire dal periodo romano è il biossido di manganese: esso, anche chiamato "sapone dei vetrai" per la proprietà di decolorare il vetro, agisce sia per sovrapposizione di colore sia per riduzione o ossidazione del ferro [www.glassway.org].

Il manganese aggiunto per la decolorazione del vetro, ha però ancora la capacità di catturare l'energia della luce solare e di ossidarsi, dando al vetro una colorazione viola. A causa di questa sua instabilità è stato sostituito dall'arsenico, dal selenio e dall'antimonio [www.glassway.org].

Affinanti

Gli affinanti sono sostanze che permettono l'eliminazione delle bolle disperse nella massa fusa formatesi per decomposizione ad alta temperatura dei sali aggiunti alla miscela vetrificabile (carbonati, solfati, nitrati).

Gli affinanti sono ossidi di arsenico (As_2O_5) e di antimonio (Sb_2O_3) associati a nitrati. Essi possono agire sia aumentando il volume delle bolle di gas all'interno della massa fusa, agevolandone così l'espulsione per raggiungimento della superficie, sia diminuendo della solubilità dei gas nella massa vetrosa [www.vitrum.it]. Questi composti infatti, decompongono ad alta temperatura (oltre $1200^\circ C$) liberando bolle di ossigeno che, risalendo nel fuso, assorbono le bollicine che incontrano fino a raggiungere la superficie. Attraversando le stratificazioni di vetro a diversa densità, inoltre, le bolle svolgono anche una azione di omogeneizzazione del fuso [www.glassway.org].

Fino all'era industriale era quasi esclusivamente usato come affinante il biossido di manganese (MnO_2). Nei moderni forni continui l'affinante principale sono solfati associati a piccole quantità di composti riducenti, come ad esempio il carbone.

Questi composti si decompongono ad alta temperatura (oltre $1200^\circ C$) liberando bolle di ossigeno che, risalendo nel fuso, assorbono le bollicine che incontrano fino a raggiungere la superficie, lasciando quindi il vetro privo di anestetiche bolle interne [www.glassway.org].

In Tab. 3 vengono infine riportati i principali composti utilizzati e le loro funzioni all'interno di un vetro.

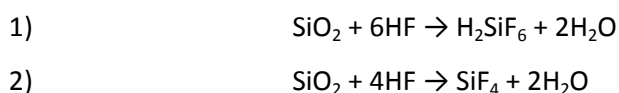
FUNZIONE	EFFETTO	SOSTANZA
FONDENTE	abbassano la temperatura di fusione	Na_2O , K_2O
STABILIZZANTE	migliorano le proprietà meccaniche e la stabilità	CaO , BaO , MgO , ZnO
AFFINANTE	agevolano l'eliminazione di difetti	As_2O_3 , Sb_2O_3 , nitrati di Na, K e di NH_4^+ , MnO_2
COLORANTE	modificano l'aspetto cromatico	Ossidi di metalli di transizione
DECOLORANTE	neutralizzano il colore impartito da altre sostanze	MnO_2 , Sb_2O_5 , As_2O_3
OPACIZZANTE	per la produzione del vetro opalino	Fosfati e fluoruri di Na e Ca, SnO_2 , talco.

Tab. 3 - Tabella riassuntiva per principali modificatori.

4.2.3. ALTERAZIONE E DEGRADO DEL VETRO

Il vetro è considerato un materiale stabile e molto resistente. Nonostante la nota fragilità, esso mostra infatti una notevole resistenza nei confronti di quasi tutti gli agenti chimici: è molto resistente all'acqua, agli acidi, alle soluzioni saline, e alle sostanze organiche.

Il vetro è attaccato chimicamente in tempi brevi solo dall'acido fluoridrico (HF), che aggredisce il reticolo di silice, rompendone i legami Si-O e formando acido fluoro-silicico e tetrafluoruro di silicio, rispettivamente secondo le reazioni [1] e [2]:



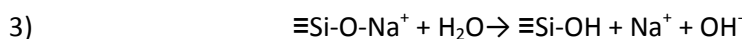
Nonostante la sua inerzia, un vetro esposto per centinaia di anni a condizioni ambientali non favorevoli, subisce ugualmente delle trasformazioni e delle alterazioni [Verità, 1997]. Esse possono causare, nel tempo, sia una semplice alterazione superficiale del vetro, sia la completa dissoluzione di esso. I fattori che determinano l'entità del degrado sono la composizione del vetro stesso, il tipo di agente aggressivo e le condizioni del suo contatto con il vetro, la temperatura, l'umidità relativa, il pH [Campanella, 2007].

In generale, quando un vetro è a contatto con una soluzione acquosa, reagisce con essa causando modifiche chimiche e strutturali sulla superficie del vetro, che poi possono progredire verso il bulk.

Due sono i meccanismi coinvolti: la de-alcalinizzazione o lisciviazione e la dissoluzione del reticolo [Davison, 2007].

LISCIVIAZIONE

Nel caso in cui il vetro sia posto a contatto con una soluzione acida o debolmente basica (pH inferiore a 9), il processo d'alterazione predominante è la *lisciviazione*: essa consiste nello scambio ionico tra gli alcali del vetro (K^+ o Na^+) e gli ioni H^+ o H_3O^+ della soluzione, secondo la reazione [3]:



In ambiente umido, gli ioni K^+ o Na^+ sono estratti dal reticolo di silice dall'acqua, per formare NaOH o KOH.

Al fine del mantenimento dell'elettroneutralità del vetro, gli ioni idronio H_3O^+ o i protoni H^+ dell'acqua vanno a riempire i siti vacanti lasciati dagli ioni alcalini solubilizzati. Le molecole di acqua, inoltre, reagiscono con gli ossigeni "non pontanti" per produrre ioni idrossido, che migrando al di fuori del vetro, causano l'innalzamento del pH della soluzione, rendendola così maggiormente aggressiva nei confronti del vetro [Davison, 2007].

Il debole legame ionico tra gli anioni ossigeno "non pontanti" e i cationi dei metalli alcalini (K^+ o Na^+), rende infatti questi ultimi più facilmente estraibili dal reticolo rispetto agli ioni dei metalli alcalino-terrosi (Ca^{2+} , Mg^{2+}), in quanto quest'ultimi, avendo una doppia carica positiva, sono legati più fortemente a due ossigeni "non pontanti" [Verità, 1997].

Un'alta concentrazione di ioni di metalli alcalino-terrosi all'interno del vetro contribuisce quindi alla stabilizzazione del vetro (i carbonati di calcio e magnesio vengono infatti aggiunti come stabilizzanti), mentre un'alta percentuale di ioni di metalli alcalini porta ad una sua maggiore solubilità [Campanella, 2007].

Gli ioni dei metalli alcalini mostrano inoltre diversi comportamenti: gli ioni K^+ vengono più facilmente estratti, perché in essi la carica positiva è distribuita su un volume maggiore e quindi l'attrazione esercitata dall'ossigeno su questi ioni è inferiore rispetto a quella sugli ioni Na^+ , meno voluminosi [Verità, 1997].

La lisciviazione è un processo che agisce sul vetro, nel tempo, a diverse velocità: inizialmente lenta, accelera rapidamente e tende infine a rallentare progressivamente fino al suo totale arresto per i vetri definiti "durevoli" [Verità, 1997].

Queste diverse velocità di reazione sono dovute alla formazione di uno strato idrato, contenente acqua legata al reticolo di silice, privo di ioni alcalini, ma in cui sono presenti gli ioni dei metalli alcalino-terrosi, stabilizzanti. Questo strato rallenta la diffusione dei protoni dell'acqua nel vetro e la diffusione degli ioni alcalini in acqua [Verità, 1997].

Essendo i protoni di dimensione inferiore rispetto agli ioni sodici o potassici che sostituiscono, lo strato superficiale interessato dalla lisciviazione, e a causa di essa impoverito in alcali, avrà un volume minore di quello del vetro sottostante non alterato [Verità, 1997].

La diminuzione del volume e la presenza di silice idrata che può espandersi e contrarsi assorbendo o rilasciando acqua, alle diverse condizioni ambientali, possono causare la formazione di microporosità o microfessure dello strato superficiale, che possono fungere da zone preferenziali per il successivo degrado degli strati sottostanti [Davison, 2007] [Fig. 32].

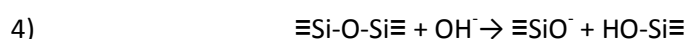
Fig. 32 - Esempio di fessurazioni causate dalla lisciviazione superficiale di un vetro.

CORROSIONE

Quando un vetro è invece posto a contatto con soluzioni basiche aventi $pH > 9$, il fenomeno di lisciviazione diminuisce e lascia spazio al processo di corrosione del vetro.

La velocità di reazione per corrosione cresce con il pH della soluzione [Verità, 1997].

La corrosione consiste nell'attacco dei legami Si-O della silice da parte dei gruppi idrossilici della soluzione alcalina, con formazione di $\equiv SiO^-$ [4], che reagisce però sua volta, in presenza di acqua secondo la reazione [5].



La reazione di corrosione è una reazione non selettiva: a pH maggiori di 9, infatti, sia la silice sia i legami tra gli ossigeni "non pontanti" e gli ioni alcalino-terrosi vengono scissi, portando alla completa dissoluzione del reticolo vetroso [Davison, 2007]. In questo caso, al contrario della lisciviazione, non si formano strati protettivi in quanto i prodotti di disgregazione del vetro sono permeabili alla soluzione alcalina, che quindi penetra in profondità nel reticolo [Verità, 1997].

DURABILITÀ

La *durabilità* di un vetro è determinata dalla sua stabilità rispetto alla lisciviazione, in quanto a pH maggiori di 9 tutti i vetri sono ugualmente poco durevoli o addirittura solubili. A seconda della resistenza alla lisciviazione, e sulla base della diversa composizione chimica, i vetri vengono quindi divisi in diverse categorie [Verità, 1997]:

- Inerti: i vetri in cui il contatto con una soluzione acquosa non comporta significative alterazioni della superficie del vetro (si forma uno strato di spessore inferiore a 5 nm di silice idrata). Sono ad esempio i vetri formati da sola silice.
- Durevoli: sono vetri caratterizzati da un contenuto di silice superiore al 60% e concentrazioni equilibrate di stabilizzanti e alcalini.
In essi lo scambio ionico tra soluzione acquosa e vetro porta alla formazione di uno strato idrato ricco in silice che funge da strato protettivo del vetro sottostante: inizialmente rallenta e successivamente arresta il processo di lisciviazione.
- Poco durevoli: sono vetri caratterizzati da quantità di SiO_2 inferiori al 60%, elevate concentrazioni di ossidi alcalini (K_2O e Na_2O) e insufficienti quantità di stabilizzanti. Lo strato ricco in silice che si forma per lisciviazione è in grado di rallentare il processo, ma non di arrestarlo completamente.
- Solubili: sono vetri costituiti principalmente da silice e ossidi alcalini, e in cui gli stabilizzanti sono assenti. Il contatto con una soluzione acquosa porta alla completa e progressiva dissoluzione del vetro, senza la formazione di alcuno strato protettivo.

4.2.4. LA LAVORAZIONE DEL VETRO

La lavorazione del vetro prevede diverse fasi: la preparazione della miscela vetrificabile, la fusione, la formatura, la ricottura e la finitura.

PREPARAZIONE DELLA MISCELA VETRIFICABILE: La miscela vetrificabile è formata da silice e dalle sostanze necessarie all'ottenimento del vetro con le proprietà fisiche desiderate (fondenti e stabilizzanti). Ad esse vengono di solito aggiunti dei rottami di vetro, con funzione di fondenti. La miscela vetrificabile contenente le materie prime e i rottami viene quindi frantumata fino alla polverizzazione, e posta nel forno di fusione [www.vitrium.it]. La fase di polverizzazione è fondamentale per l'ottenimento di un vetro dalle caratteristiche desiderate: la granulometria della silice infatti, gioca un ruolo molto importante per la buona riuscita della massa fusa: qualora i grani fossero troppo grossi, la fusione di questi sarebbe solo parziale, producendo delle disomogeneità nel fuso, mentre se questi fossero troppo piccoli, potrebbero impaccarsi e non miscelarsi correttamente alle altre materie prime [www.glassway.org].

FUSIONE e AFFINAGGIO: Durante la fusione, che avviene a circa 1500 °C all'interno di un forno, in cui la polvere della miscela vetrificabile si trasforma in una massa fusa, si verificano diversi processi: l'acqua presente nei componenti di partenza viene eliminata come vapore acqueo; i carbonati, i solfati e i nitrati aggiunti come sali di calcio, sodio, potassio si dissociano a formare i principali ossidi di questi elementi, con sviluppo di anidride carbonica o solforosa, e ossidi di azoto.

Un secondo stadio della fusione è la fase di affinaggio della massa fusa: in quest'operazione essa viene privata di tutte le bollicine di gas formatesi, che potrebbero dare origine a difetti nei manufatti: durante l'affinaggio le parti non fuse della miscela vetrificabile si depositano sul fondo del forno, e le bolle di gas formatesi durante la fusione per decomposizione dei sali introdotti come fondenti e modificatori emergono sulla superficie della massa fusa e vengono così eliminate.

L'affinaggio viene realizzato aggiungendo alla massa fusa piccole percentuali di agenti affinanti. Questi, generalmente As_2O_3 , Sb_2O_3 e nitrati di sodio, potassio o di ammonio, facilitano notevolmente l'operazione di eliminazione delle bolle di gas. Essi possono agire sia aumentando il volume delle bolle di gas all'interno della massa fusa, agevolandone così l'espulsione per raggiungimento della superficie, sia diminuendo la solubilità dei gas nella massa vetrosa.

Conclusa la fase di fusione e l'affinaggio, il vetro fuso ha in tutti i punti uguale composizione chimica e, conseguentemente, le medesime proprietà fisiche.

E' possibile, a questo punto, operare una decolorazione o una colorazione del vetro, mediante l'aggiunta alla massa fusa di agenti decoloranti o coloranti sotto forma di polveri.

La fusione si conclude infine con la fase di riposo o di condizionamento, durante la quale la massa fusa viene raffreddata gradualmente fino alla temperatura di formatura.

FORMATURA: la formatura è il processo mediante il quale si dà forma al manufatto, e può essere eseguita secondo diverse tecniche, quali ad esempio la soffiatura, lo stampaggio, la colatura o la laminazione. In questa fase il vetro è ancora fluido e si trova in un campo di temperatura nel quale assume una viscosità tale da poter essere lavorato conservando la forma impartita [www.vitrium.it].

RICOTTURA: questa fase consiste in un nuovo riscaldamento del vetro: essa serve ad eliminare le tensioni interne che si generano durante la formatura a causa di irregolarità di riscaldamento o raffreddamento, e che rendono difficile le operazioni di finitura.

Durante la ricottura la scelta della temperatura e della velocità di raffreddamento sono funzione del tipo di vetro e del suo spessore. Dopo aver raggiunto la temperatura dovuta il materiale vetroso viene

mantenuto in tale stato per un periodo sufficiente ad assicurare il raggiungimento dell'uniformità termica in ogni suo punto; viene quindi raffreddato lentamente fino a una temperatura inferiore di 50 °C a quella di ricottura, ed infine viene portato rapidamente a temperatura ambiente [www.vitrium.it].

FINITURA: la finitura di un manufatto di vetro può essere compiuta per mezzo di diversi processi. Essi si dividono in finitura meccanica (pulitura, molatura, smerigliatura, intaglio), finitura chimica (opacificazione) e finitura termica (fusione locale per incollaggio di più parti, ricottura e tempra).

4.2.5. LA LAVORAZIONE DEL VETRO IN LASTRE

La produzione del vetro ha origine in Mesopotamia, dove, circa 5000 anni fa, venne scoperto che, ad elevate temperature (circa 1400° C) una miscela di silicio, calce, carbonato di sodio, potassa e ossidi di metallo può trasformarsi in una massa vetrosa. Dal momento della sua scoperta, a causa delle difficoltà di produzione, il vetro è sempre stato, fino all'era industriale, un materiale molto pregiato, ricercato e costoso.

Inizialmente il vetro era usato per la produzione di monili e per oggetti di uso domestico, come vasi, stoviglie e utensili in generale, e non si conosceva ancora la tecnica di produzione di lastre. La prima produzione di lastre di vetro è infatti fatta risalire all'epoca romana, quando vennero inventati i due principali metodi di soffiaggio: il metodo del soffiaggio dei cilindri e il metodo del soffiaggio a sfera. Fino al XVII secolo, epoca dell'invenzione del metodo del vetro colato, queste furono le uniche due tecniche utilizzate per la produzione di lastre di vetro [Aumonier, 2000].

Sia nel procedimento mediante soffiaggio di cilindri che in quello mediante soffiaggio di sfera, un bolo di massa vetrosa viene raccolto su una canna da vetraio. Questo bolo viene quindi lavorato a forma di pera per poi, mediante soffiaggio, formare una sfera. Per mantenere l'elasticità necessaria al conferimento della forma, la "pera" doveva essere costantemente riscaldata in forno [Barton, 2005].

Nel procedimento a soffiaggio di cilindri [Fig. 33], utilizzato principalmente in Lorena e lungo il Reno, la sfera di bolo di vetro viene soffiata, fatta oscillare e ruotare fino a farla diventare un cilindro per quanto possibile lungo e con le pareti sottili. La lunghezza e il diametro del cilindro, e quindi della successiva lastra, sono dipendenti dalla forza polmonare di soffiatura del vetraio. Il cilindro così prodotto aveva quindi generalmente una lunghezza massima di 2 m e diametro massimo di 30 cm, per cui le lastre di vetro così prodotte avevano delle limitazioni dimensionali considerevoli (circa 2 m di lunghezza e circa 40 cm di larghezza) [Blondel, 1997].

Fig. 33 - *Processo di produzione delle lastre di vetro mediante il procedimento del soffiaggio di cilindri. incisione dalla Encyclopédie ou dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers di Diderot e d'Alembert, 1773.*

Dopo aver prodotto il cilindro, ad esso vengono asportate le due estremità mediante l'uso di una barra di ferro umida e, in seguito, con un diamante. Esso viene quindi tagliato in senso longitudinale, e nuovamente riscaldato nel "forno di spianatura", dove il cilindro si apre grazie al taglio longitudinale e forma una lastra piana rettangolare [Fig. 34] [Barton, 2005].

Questa tecnica di produzione di soffiaggio in cilindri può essere riconosciuta grazie alla presenza, sulla lastra di vetro, di solchi paralleli o incrociati dovuti alla fase di spianatura nel forno di ricottura [Blondel, 1997].

Fig. 34 - *Processo di produzione delle lastre di vetro mediante il procedimento del soffiaggio di cilindri [www.enciclopediaellautomobile.com].*

Nel procedimento per soffiaggio di sfera [Fig. 35], invece, la sfera di bolo di vetro viene saldata ad un'asta di ferro in posizione opposta rispetto a quella della canna per soffiare. Quest'ultima viene poi staccata dalla sfera, provocando un'apertura in essa. Tale apertura viene quindi ampliata e l'oggetto a forma di calice viene nuovamente riscaldato in forno e spianato a formare un disco piatto mediante rotazione.

Le lastre di vetro così prodotte, a causa della loro irregolarità, venivano tagliate dal vetraio in lastre più piccole. La parte centrale spessa, chiamata "occhio di bue" veniva utilizzata per le vetrate [Blondel, 1997].

Fig. 35 - *Processo di produzione delle lastre di vetro mediante il procedimento del soffiaggio di sfera. incisione dalla Encyclopédie ou dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers di Diderot e d'Alembert, 1773.*

Il procedimento a soffiaggio di sfera, al contrario del procedimento a soffiaggio di cilindri, consentiva di ottenere superfici più piatte, più pure e più brillanti in quanto in esso il vetro non veniva a contatto con il fondo del forno, grezzo e bollente. Mediante il metodo di soffiaggio di sfera, inoltre, si potevano produrre lastre circolari di diametro anche di 40 cm. Esso venne impiegato fino alla fine del XVII secolo, in particolare in Normandia (da cui il nome "Verre de France") e in Inghilterra [Fig. 36].

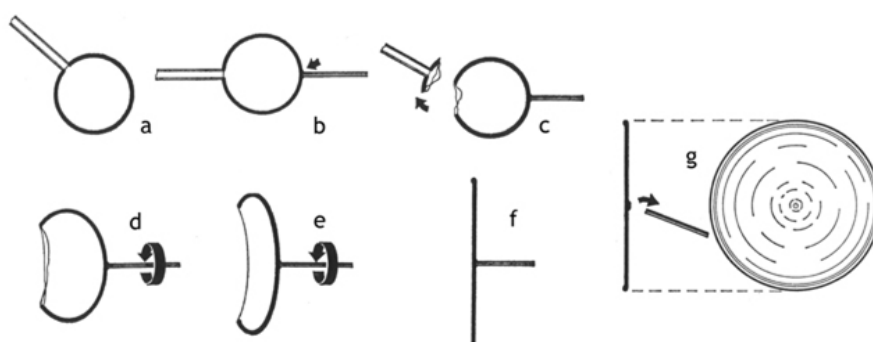


Fig. 36 - *Processo di produzione delle lastre di vetro mediante il procedimento del soffiaggio di sfera [www.enciclopediaellautomobile.com].*

Se nel Medio Evo la superficie delle lastre di vetro aveva spessore irregolare e presentava spesso bolle, vene o porzioni bombate e colorazioni non omogenee, nei secoli successivi, con il miglioramento dei metodi di produzione e l'invenzione di molti strumenti utili, come ad esempio l'alcalimetro o la pompa Robinet, i vetri diventarono via via più regolari e puri [Blondel, 1997].

A Venezia, nel XVI secolo, le lastre di vetro venivano prodotte mediante la tecnica del soffiaggio a cilindro. Il vetro prodotto a Murano, era nettamente più trasparente e di qualità rispetto a quello prodotto in Francia e Germania nello stesso periodo in quanto le lastre prodotte erano di vetro cristallo, caratterizzato da un basso contenuto di impurità [Aumonier, 2000].

Una grande innovazione fu quella prodotta nel 1687 dal francese Bernard Perrot, il quale sviluppò il metodo del vetro colato. Mediante tale metodo, il contenuto della vasca di fusione veniva versato su una piastra di rame levigata e preriscaldata, e successivamente steso con un rullo di metallo fino alla formazione di una lastra di spessore regolare [Trentini, 1999].

Lo spessore della lastra di vetro era, da allora, determinato dall'altezza delle bande sopraelevate laterali: potevano quindi essere prodotte, mediante questa tecnica, sia lastre molto sottili, sia lastre molto spesse, difficilmente producibili mediante le tecniche precedenti. Inoltre, la lastra così prodotta è molto più piana e di spessore maggiormente uniforme rispetto a quelle ottenute mediante i procedimenti di soffiatura di cilindro e di sfera.

La lastra veniva in seguito abrasa con sabbia e acqua e lucidata con una pasta di ossido di ferro. Le cosiddette "grandes glaces" o "lastre di vetro da specchi" [Fig. 37] potevano quindi avere dimensioni fino a

2 m², potevano essere prodotte più rapidamente, e avevano costi molto inferiori e una qualità migliore [Blondel, 1997]. La celebre industria Saint-Gobain si sviluppò proprio nel XVIII secolo in Francia, quando ottenne, da parte del Re Luigi XIV, il monopolio per la fabbricazione di lastre di vetro colato.

Fig. 37 - *Produzione di vetro da specchi, incisione dalla Encyclopédie ou dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers di Diderot e d'Alembert, 1773.*

Nonostante i grandi progressi avvenuti dal XVII al XIX secolo in tutti i settori della produzione vetraria, bisognerà attendere gli inizi del XX secolo per lo sviluppo di nuovi processi industriali di produzione di lastre di vetro.

Intorno al 1900, infatti, l'americano John H. Lubbers sviluppò un processo meccanico che univa la soffiatura e la tiratura, per cui erano producibili lastre di lunghezze fino a 12 m e di larghezza fino ad 80 cm.

Le prime lastre di vetro lucide prodotte a macchina furono tuttavia realizzate solo a partire dal 1913, quando il belga Émile Fourcault riuscì a tirarle direttamente dalla massa fusa. Nel 1905 l'americano Irving Colburn fece brevettare un metodo di tiratura analogo a quello Fourcault, il cosiddetto metodo Libbey-Owens. Il vetro non veniva tirato verticalmente verso l'alto come per il processo Fourcault, ma veniva condotto orizzontalmente sopra un rullo piegatore. Il vetro veniva poi raffreddato in un forno di ricottura lungo 60 m e tagliato; in questo modo erano possibili spessori di fusione da 0,6 a 20 mm. La larghezza del nastro di vetro era di 2,5 m, lo spessore determinabile attraverso la velocità di tiratura; più è alta, più sottile è la lastra [Trentini, 1999].

Grazie ai miglioramenti di questi tre procedimenti, la produzione di lastre di vetro, caratterizzata da elevati costi produttivi, divenne progressivamente meno costosa, e le lastre di vetro sempre meno oggetti di prestigio. Nel 1919 Max Bicheroux riuscì a compiere il passo decisivo nella produzione di vetro colato. Il ciclo di produzione, fino a quel momento diviso in varie fasi di lavoro, venne concentrato in un laminatoio: la massa vetrosa fluida in uscita dal crogiolo veniva trasformata in un nastro di vetro tra due cilindri raffreddati. Tavoli mobili trasportavano il vetro ancora caldo tagliato in tavole nei forni di ricottura. In questo modo diventava possibile realizzare lastre fino a 3 x 6 m [Trentini, 1999].

Nelle lastre così prodotte le facce non erano otticamente parallele, causando caratteristiche aberrazioni: il parallelismo era in genere ottenuto con la lucidatura meccanica, ma con elevati costi.

Solo nel 1959 Alastair Pilkington sviluppa il cosiddetto procedimento *float* [Fig. 38], che costituisce oggi il metodo largamente più usato per la produzione di lastre di vetro. Mediante questo metodo la miscela vetrificabile viscosa viene colata su un bagno piano di stagno fuso. Il vetro galleggia quindi sullo stagno e si spande lungo la superficie del bagno, formando una superficie liscia su entrambi i lati [www.infovetro.it].

Fig. 38- *Schema di produzione di una lastra di vetro float [www.saint-gobain.com].*

Le lastre di vetro prodotte possono quindi essere tagliate o rifinite. Il taglio delle lastre in pezzi viene generalmente eseguito da un banco di taglio o a mano con taglierino a punta diamantata. Il banco di taglio è una macchina tagliavetro fornita di rotella in carburo di tungsteno, o widia, o diamante sintetico che pratica incisioni sul vetro a seconda della programmazione eseguita tramite un software "ottimizzatore".

La successiva lavorazione del bordo o molatura può essere eseguita in diversi modi [www.assovetro.it] [Fig. 39]:

- filo lucido tondo: il bordo risulta arrotondato e lucido;

- filo lucido piatto: il bordo risulta lucido e perpendicolare alla superficie, ma la congiunzione viene smussata a 45°;
- filo grezzo: differisce rispetto al filo lucido in quanto il bordo non risulta lucido ma opaco e presenta una rugosità maggiore;
- bisellatura: i bordi del vetro vengono molati per 10 – 40 mm di altezza per un angolo di circa 7 gradi rispetto alla superficie del vetro stesso.

Fig. 39 - *Diversi tipi di rifinitura dei bordi del vetro piano: "filo lucido tondo" (A), "filo lucido piatto"(B) e "bisellatura" (C)*
[www.lartenelvetro.com].

5. APPROCCIO TEORICO ALLO STUDIO DEGLI SPECCHI

5.1. CENNI RIGUARDO ALLE TECNICHE UTILIZZATE

5.1.1. FLUORESCENZA AI RAGGI X (XRF)

La Fluorescenza ai raggi X è una tecnica di analisi invasiva e non distruttiva che permette di studiare qualitativamente e quantitativamente la composizione chimica elementare superficiale di un campione in esame. Si tratta di una tecnica non distruttiva in quanto non provoca modificazioni dei legami chimici nei composti presenti nel campione in analisi, ma avviene solamente la ionizzazione degli atomi.

Essa si fonda sull'effetto fotoelettrico che ha luogo all'interno di un analita, quando questo viene irradiato da un fascio di raggi X. Quando questo penetra in un materiale, interagisce con gli elettroni degli atomi costituenti tale materiale, causando l'estrazione di alcuni di essi dagli orbitali elettronici più interni e quindi l'ionizzando gli atomi [Ceroni, 2006].

Le lacune elettroniche lasciate vengono colmate da elettroni di livelli energetici superiori [Fig. 40]. Ad esempio, se è stata creata una lacuna nell'orbitale K, che è quello più vicino al nucleo, questa potrà essere colmata da un elettrone proveniente dagli orbitali più esterni L, M, N ecc. Questo passaggio di un elettrone da un orbitale più esterno (a maggior energia) verso un orbitale a minor energia comporta l'emissione di un fotone X di fluorescenza, con energia pari alla differenza tra i due livelli energetici interessati, energia caratteristica dell'elemento in cui è avvenuta la ionizzazione [Ceroni, 2006].

Fig. 40 - Schematizzazione del fenomeno della fluorescenza.

Lo strumento restituisce uno spettro in cui sull'asse delle ascisse vengono riportate le energie della radiazione X di fluorescenza, caratteristica degli elementi chimici presenti nel campione, e sull'asse delle ordinate i relativi conteggi. Tali conteggi, dopo un'opportuna calibrazione della strumentazione, possono essere associati alla quantità di elemento presente, in quanto l'intensità della radiazione emessa è proporzionale alla concentrazione dell'elemento.

In generale, per l'identificazione degli elementi, i picchi di fluorescenza vengono confrontati con dei database di riferimento.

La radiazione caratteristica emessa dal campione può essere rivelata in funzione della sua lunghezza d'onda (Wave Dispersive-XRF, WD-XRF) o della sua energia (Energy Dispersive-XRF, ED-XRF).

Nell'analisi in dispersione di energia (ED-XRF), la radiazione di fluorescenza emessa dal campione viene rivelata, in funzione dell'energia, da un rivelatore a stato solido che permette di individuare in un'unica misura tutti gli elementi rivelabili presenti nel campione. Questo consente, tempi di misura molto inferiori rispetto all'analisi WDS, oltre alla possibilità della creazione di spettrometri portatili [Ceroni, 2006].

5.1.2. DIFFRATTOMETRIA AI RAGGI X (XRD)

La Diffrattometria ai raggi X (XRD) è una tecnica analitica invasiva non distruttiva utilizzata per l'analisi di materiali cristallini, in polvere o allo stato solido. Essa sfrutta la capacità della radiazione X di attraversare corpi opachi rivelandone le caratteristiche interne.

La Diffrattometria ai raggi X si basa sulla proprietà per cui gli atomi di una sostanza attraversata dai raggi X agiscono come ostacoli diffrangenti. Se gli atomi o le molecole sono disposti in modo disordinato, si avrà diffusione (cioè la riflessione in tutte le direzioni) della radiazione, se invece essi sono ordinati, si avrà il fenomeno della diffrazione (cioè una diffusione nello spazio circostante secondo alcune particolari direzioni e intensità che sono caratteristiche del tipo o dei tipi di sostanza che compongono il campione) [Ceroni, 2006].

La diffrazione è ottenuta come “riflessione” di un fascio di raggi X da parte di una famiglia di piani atomici paralleli ed equidistanti appartenenti ad una struttura cristallina. Ad uno specifico angolo di incidenza, infatti, i raggi X sono in fase e producono un fascio secondario intensificato [Ceroni, 2006].

Le lunghezze d'onda dei raggi X sono comprese approssimativamente tra 0,02 e 100 Å e nell'intervallo 0,2 - 2,5 Å, esse sono all'incirca dello stesso ordine di grandezza delle distanze interatomiche.

Pertanto, quando un fascio di raggi X incide su un materiale cristallino, la diffrazione dei raggi X da parte dei vari piani cristallini avviene secondo determinati angoli. In accordo con l'equazione di Bragg, ai quali corrispondono picchi spettrali variabili per posizione e intensità, che costituiscono un profilo caratteristico del materiale in esame [Matteini, Moles, 1994].

La legge di Bragg [Fig. 41] afferma che quando un fascio di raggi X monocromatici con lunghezza d'onda λ incide su un piano reticolare con un angolo θ , si crea una diffrazione se il cammino dei raggi riflessi dai piani successivi (con una distanza d) è un multiplo della lunghezza d'onda della radiazione. L'equazione di Bragg [1] è dunque la condizione che deve essere soddisfatta affinché avvenga l'interferenza costruttiva in una certa direzione.

$$1) \quad n\lambda = 2d_{h,k,l} \sin\theta$$

In essa, n è un numero intero con valore superiore a 1, λ è la lunghezza d'onda della radiazione X incidente, che deve essere simile alla distanza inter-reticolare, $d_{h,k,l}$ è la distanza interplanare della famiglia di piani (h,k,l) della sostanza in esame, e θ è l'angolo di diffrazione.

Il risultato di tale analisi è uno spettro di diffrazione o diffrattogramma, in cui sono rappresentate le intensità dei picchi di interferenza costruttiva per ogni angolo di incidenza. Lo studio di tale spettro viene effettuato per confronto di diffrattogrammi di sostanze note.

La Diffrattometria a raggi X è una tecnica molto diffusa nell'ambito della diagnostica per i Beni Culturali: essa permette sia la determinazione mineralogica dei materiali da costruzione, sia l'identificazione di pigmenti sia, più in generale, quella di tutte le sostanze cristalline.

La tecnica di diffrazione maggiormente usata è il “metodo di diffrazione delle polveri”: si utilizza una radiazione X monocromatica che incide su un campione macinato finemente.

Fig. 41 - Dimostrazione grafica della legge di Bragg.

5.1.3. MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE (SEM)

La Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) è una tecnica che permette di ottenere immagini ad elevati ingrandimenti di un campione sottoposto ad un fascio finemente focalizzato di elettroni.

Il microscopio elettronico utilizza infatti un fascio di elettroni e non di fotoni, come un microscopio ottico, in quanto i fotoni che compongono un raggio di luce possiedono una lunghezza d'onda di gran lunga maggiore rispetto a quella degli elettroni: essendo il potere di risoluzione di un microscopio inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda della radiazione che utilizza, usando gli elettroni si raggiunge una risoluzione parecchi ordini di grandezza superiore a quella ottenuta mediante un microscopio ottico [Ceroni, 2008].

Un fascio sottile di elettroni viene focalizzato sulla superficie del campione all'interno del microscopio, effettuando una scansione in forma di una successione di linee parallele [Ceroni, 2008].

L'impatto del fascio elettronico sulla superficie di un campione solido determina vari tipi di segnali che vengono raccolti da rivelatori posti nelle immediate vicinanze del campione.

Questi segnali comprendono elettroni secondari, elettroni retrodiffusi, raggi X e fotoni con varie energie.

Le immagini date dagli elettroni secondari (con energia compresa tra 0 e 50 eV) sono generalmente utilizzate per lo studio della morfologia superficiale. Gli elettroni secondari sono emessi da spessori superficiali del campione (circa 10 nm) [Ceroni, 2008].

Le immagini create dagli elettroni retrodiffusi (con energia tra i 50 eV a quella degli elettroni incidenti) sono utilizzate invece per lo studio della composizione e secondariamente della morfologia [Ceroni, 2008].

I fattori principali che determinano l'emissione di questi elettroni sono il numero atomico medio del campione e l'angolo di incidenza degli elettroni primari.

Elementi a basso numero atomico permettono la penetrazione degli elettroni. Questi vengono quindi diffusi all'interno del campione; essendo bassa, per questi elementi, l'emissione di elettroni retrodiffusi, essi appariranno come parti scure in un'immagine BSE (BackScattered Electron). Al contrario, elementi ad alto numero atomico non permettono la penetrazione del fascio di elettroni. Per questi elementi aumenta la possibilità che la diffusione avvenga vicino alla superficie e quindi che essa possa essere rilevata; questo tipo di elementi appare come zone chiare.

I raggi X emessi dal campione a seguito dell'impatto del fascio di elettroni possono essere analizzati da un rivelatore a dispersione di energia (EDS) o a dispersione di lunghezza d'onda (WDS).

Il SEM fornisce un'immagine realistica dell'oggetto, con elevato grado di definizione e che richiama la sua forma tridimensionale, grazie all'elevata profondità di campo. Inoltre, la preparazione del campione risulta molto meno complicata di quella per il TEM, in quanto non esistono problemi di profondità di campo: la superficie del campione può, quindi, non essere perfettamente planare.

Infine, per i campioni di materiali non conduttivi è necessario effettuare la metallizzazione della superficie per sputtering o per evaporazione sottovuoto di oro o per rivestimento con grafite [Ceroni, 2008].

5.1.4. MICROSONDA ELETTRONICA (EPMA)

La Microsonda Elettronica (EPMA - Electron Probe Micro Analysis) è una tecnica che utilizza il Microscopio Elettronico a Scansione per analisi composizionali del campione, attraverso la rivelazione dei raggi X [Vittone, 2004].

Si tratta di una tecnica di analisi invasiva non distruttiva che permette di studiare qualitativamente e quantitativamente la composizione chimica elementare superficiale di un campione in esame al SEM.

Il bombardamento del campione da parte di elettroni accelerati, con energia tra 1 e 50 kV, per la visione al SEM, produce diversi effetti sfruttabili a fini dell'indagine [Fig. 42]. Gli elettroni secondari e gli elettroni retrodiffusi sono raccolti da rivelatori per la creazione delle immagini fornite dal microscopio elettronico a scansione. I raggi X emessi dal campione possono invece essere analizzati da un rivelatore a dispersione di energia (EDS) o a dispersione di lunghezza d'onda (WDS) al fine della caratterizzazione elementare del campione.

Fig. 42 - Radiazioni prodotte dall'interazione tra elettroni e materia.

Nel sistema WDS i raggi X emessi dal campione sono raccolti da un monocromatore che seleziona le diverse lunghezze d'onda e le trasferisce ad un rivelatore-contatore. Il rivelatore non ha infatti il compito di misurare l'energia perché questa è già selezionata dal monocromatore [Vittone, 2004].

Il sistema EDS sfrutta invece il principio della diversa energia di emissione dei singoli elementi. Il rivelatore è rappresentato da una lamina di Silicio (detector Si/Li) capace di rivelare contemporaneamente tutte le energie di emissione dei vari elementi chimici costituenti il campione.

Il sistema WDS ha migliore risoluzione ed è molto più preciso rispetto al sistema EDS, fornendo valori assoluti di concentrazione elementare molto affidabili, ma gli elementi devono essere quantificati uno per volta e il numero di elementi analizzabili contemporaneamente dipende dal numero di spettrometri presenti nella microsonda.

Il sistema EDS fornisce invece un dato relativo (percentuale rispetto agli altri elementi); esso presenta però il vantaggio di poter acquisire in contemporanea tutto lo spettro composizionale del minerale [Ceroni, 2006].

5.1.5. LA SPETTROSCOPIA INFRAROSSA IN TRASFORMATA DI FOURIER (FTIR)

La spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR, *Fourier Transform InfraRed*) è una tecnica analitica qualitativa e semi-quantitativa, micro-distruttiva, largamente utilizzata, per mezzo della quale è possibile effettuare indagini su una vasta gamma di sostanze di interesse nell'ambito dei Beni Culturali, come ad esempio pigmenti, leganti, vernici e prodotti di alterazione.

Questa tecnica analitica si basa sulla riconoscibilità dei fenomeni di interazione che avvengono tra la radiazione elettromagnetica e la materia irradiata. Quando la radiazione infrarossa, di lunghezza d'onda compresa tra 2,5 e 200 μm , cioè con numero d'onda compreso tra 4000 e 400 cm^{-1} , incide su un campione, questo può assorbire selettivamente alcune frequenze caratteristiche dei composti chimici presenti all'interno dell'analita [Atkins, 2006].

Quando il campione viene colpito da una radiazione di frequenza uguale o multipla a quella naturale legata all'energia di legame, essa provoca delle variazioni vibrazionali e rotazionali dei legami formanti i gruppi funzionali caratterizzanti le molecole della sostanza in esame. Poiché ogni gruppo funzionale presente nella molecola determina un assorbimento a frequenze specifiche, l'esame dello spettro infrarosso permette di stabilire quali di essi siano presenti o assenti nel composto oggetto di analisi, permettendo quindi l'identificazione della classe di appartenenza, o della sostanza stessa. Le vibrazioni e rotazioni indotte dei legami sono di *stretching* o di *bending* se avviene una variazione rispettivamente della lunghezza o degli angoli di legame [Ceroni, 2008] [Fig. 43].

Fig. 43 - *Principali variazioni di legame.*

La risposta dell'analita è uno spettro costituito dalle varie bande di assorbimento del campione alle diverse frequenze della radiazione emessa dalla sorgente: esso consiste in un grafico con in ascissa il numero d'onda (in cm^{-1}), e in ordinata la trasmittanza o l'assorbanza percentuale [Ceroni 2008].

Attraverso lo studio della posizione e dell'intensità di tali bande di assorbimento si possono riconoscere i gruppi chimici funzionali presenti nella sostanza in analisi, consentendone così il riconoscimento. Bisogna però considerare che nell'analisi di sostanze organiche può essere difficile distinguere composti simili, o appartenenti alla stessa classe a causa della somiglianza molecolare.

La preparazione del campione consiste nella miscelazione e macinazione in un mortaio d'agata di circa 1 mg di campione con KBr. Con questo composto saranno preparate delle pastiglie, attraverso l'uso di una pressa idraulica.

L'uso di uno spettrofotometro IR in trasformata di Fourier permette una serie di vantaggi nell'analisi: un elevato rapporto segnale/rumore e una risoluzione spettrale costante per ogni lunghezza d'onda emessa dalla sorgente. La velocità di analisi, inoltre, risulta molto maggiore rispetto agli strumenti a dispersione di energia, grazie alla lettura simultanea di tutte le frequenze d'onda da parte del rivelatore [Atkins, 2006].

5.1.6. COLORIMETRIA E SPETTROSCOPIA IN RIFLETTANZA

La colorimetria è la scienza della misura oggettiva del colore, che prescinde quindi dalla risposta fisiopsicologia dell'osservatore, associando a un colore una terna di numeri [Oleari, 1998].

Due persone che osservano uno stesso oggetto sotto lo stesso tipo di illuminazione lo descriveranno quasi sicuramente mediante aggettivi diversi, attribuendogli quindi un diverso colore.

Il colore di un oggetto infatti non è una proprietà fisica dell'oggetto stesso, ma una sensazione: esso può cambiare a seconda della sensibilità dell'osservatore e del tipo di illuminazione a cui l'oggetto è sottoposto [Palazzi, 1995]. Non essendo quindi il colore una caratteristica propria dell'oggetto, a partire dall'inizio del XX secolo è nata la necessità di definirlo in maniera il meno possibile arbitraria, al fine di poterlo confrontare e riprodurre.

I primi studi furono condotti dal pittore A. H. Munsell⁶, il quale, nel 1905, redasse un catalogo di colori, caratterizzandoli con tre attributi indipendenti tra loro: tinta, saturazione e luminosità, già introdotti a metà del sec. XIX dal “padre” della teoria matematica del colore H.G. Grassmann (1809-1877).

La *tinta*, o tonalità del colore (che nel linguaggio comune è identificata semplicemente come “colore”) di un oggetto, è determinata dall'insieme delle lunghezze d'onda della luce riflessa dall'oggetto e dalle rispettive intensità, in seguito all'irradiazione con luce bianca. Munsell individuò uno spettro di dieci tinte. In seguito, con i sistemi CIE e CIELab, la tinta fu definita da un parametro caratteristico: la *tinta* (h) oppure, equivalentemente, la cosiddetta *lunghezza d'onda dominante* (λ_D), che corrisponde alla lunghezza d'onda di una radiazione monocromatica che dà la stessa sensazione di tonalità di colore. Le tinte possibili sono dunque un numero infinito, ma un normale occhio umano riesce a distinguerne circa 200. I colori che possiedono una tinta vengono definiti colori *cromatici*, mentre il bianco, il nero e il grigio sono *acromatici* [Palazzi, 1995].

La *saturazione*, denominata anche *purezza* di un colore, può essere definita come il grado di concentrazione della tinta in rapporto al contenuto di bianco, nero o grigio. Essa varia dallo 0% (colori acromatici) al 100% (componente cromatica pura).

La *luminosità*, o *brillanza*, indica la quantità di bianco o di nero presente nel colore percepito, e corrisponde all'impressione di un colore che può essere scuro o chiaro. Essa dipende, inoltre, dalla natura della superficie riflettente.

In seguito, intorno agli anni '30 si iniziò a definire una scala assoluta di valori numerici, svincolandosi dalla necessità di un confronto diretto con il campione colorato di Munsell.

Nel 1931 la CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) definì per la prima volta il colore per mezzo di parametri numerici: vennero pubblicate delle tabelle nelle quali venivano descritte le curve caratteristiche delle emissioni di opportune sorgenti, e delle risposte cromatiche di un osservatore medio [Palazzi, 1995].

Durante tutto il XX secolo i risultati ottenuti dalla CIE vennero sviluppati: vennero così proposti metodi di misura del colore basati sulla combinazione di tre parametri, i valori di tristimolo, definiti come coordinate (x , y e z) di uno spazio colorimetrico. Ognuno di questi modelli utilizza dei propri parametri colorimetrici, e associa, a un determinato colore, un vettore tridimensionale le cui coordinate indicano esattamente in quale punto dello spazio colorimetrico si trova quel preciso colore.

Il sistema spazio colore ad oggi più usato è il CIE $L^*a^*b^*$ (o più sinteticamente CIELab), messo a punto nel 1976. I punti rappresentativi di un colore giacciono all'interno di una sfera tridimensionale in cui gli assi cartesiani sono definiti dai parametri L^* , a^* e b^* [Fig. 44].

- L^* , sull'asse verticale, rappresenta la *luminosità*, ha valori compresi tra 0 (nero, luminosità minima) a 100 (bianco, luminosità massima);

⁶ A. H. Munsell, (Boston, 6 gennaio 1858 – Brookline, 28 giugno 1918) è stato un pittore e inventore statunitense. Scrisse tre opere a riguardo del colore: *A Color Notation* (1905), *Atlas of the Munsell Color System* (1915) e la postuma *A Grammar of Color: Arrangements of Strathmore Papers in a Variety of Printed Color Combinations According to The Munsell Color System* (1921).

- a^* , sull'asse orizzontale, va dal verde (componente negativa) al rosso (componente positiva);
- b^* , sull'asse perpendicolare sia ad L^* che ad a^* , va dal blu (componente negativi) al giallo (componente positiva) [Palazzi, 1995].

Fig. 44 - Rappresentazione del solido del colore per lo spazio colorimetrico L^* , a^* e b^* .

A questi tre parametri, definiti dal sistema CIE $L^*a^*b^*$ possono essere aggiunti, nel sistema CIELCH altri tre parametri: L , lunghezza d'onda dominante, h , tinta, e C^* , saturazione del colore [Palazzi, 1995].

La spettroscopia in riflettanza, o spettrofotometria, è una tecnica di indagine ottica basata sulla misura del fattore di riflettanza spettrale della superficie di un oggetto, in funzione della lunghezza d'onda della radiazione incidente. Il parametro *riflettanza diffusa* è espresso come rapporto di intensità fra radiazione riflessa e radiazione incidente, in funzione della lunghezza d'onda.

Lo spettro in riflettanza ottenuto riporta l'andamento della riflettanza percentuale in funzione della lunghezza d'onda (di solito tra 360 e 740 nm).

Nella spettroscopia a contatto la radiazione incidente monocromatica, ottenuta con un reticolo di diffrazione, è inviata sul punto in analisi mediante una fibra ottica. L'intensità della radiazione riflessa è raccolta per mezzo di una *sfera integratrice*. Per eseguire la misura si impiega uno standard di riferimento *bianco*, con riflettanza costante al variare della lunghezza d'onda e pari al 100% (bianco assoluto).

Per mezzo di tale tecnica è possibile l'identificazione di numerosi tipi di sostanze organiche e inorganiche colorate e studiare le variazioni del colore nel tempo.

5.1.7. VOLTAMMETRIA CICLICA

La Voltammetria Ciclica (CV) è un'evoluzione della Voltammetria a Scansione Lineare (*Linear Sweeping Voltammetry – LSV*), che permette di ottenere informazioni qualitative e quantitative sui sistemi redox in modo semplice e veloce, tanto da essere diventata una tecnica di routine per lo studio di specie elettroattive.

La CV viene eseguita applicando all'elettrodo lavorante una scansione di potenziale triangolare, da valori molto minori fino a valori molto maggiori (in modulo) del potenziale standard della coppia redox in esame, per poi invertire la rampa di potenziale e tornare al potenziale iniziale; questa variazione di potenziale provoca prima un'ossidazione e poi una riduzione, o viceversa. Durante la scansione viene registrato il valore di corrente ottenuta in funzione del potenziale applicato. Il grafico così ottenuto è denominato voltammogramma ciclico. Nel caso di processi reversibili, si ottengono un picco di ossidazione anodico e uno catodico.

La CV consente di ottenere importanti informazioni sui parametri chimico-fisici che caratterizzano una specie elettroattiva. Se nelle condizioni sperimentali scelte la corrente è determinata solo dal trasferimento diffusivo di massa e non intervengono migrazione e convezione, per un processo reversibile si osserva che:

- la variazione della velocità di scansione non influenza la posizione dei picchi sul voltammogramma ciclico. La separazione tra i due picchi è data dalla differenza dei potenziali dei picchi anodico e catodico $\Delta E = E_p^a - E_p^c = 59/n$ mV in cui n è il numero di elettroni coinvolti nella reazione redox all'elettrodo.
- il rapporto dell'intensità di corrente catodica (I_{pc}) e anodica (I_{pa}) si approssima all'unità: $I_{pc}/I_{pa} = 1$.
- il potenziale formale della coppia redox (E^0) è uguale alla semisomma dei due potenziali di picco, catodico e anodico:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \approx E^0$$

Oltre a ciò, l'intensità della corrente di picco catodica aumenta con la radice quadrata della velocità di scansione (come nella LSV) secondo l'equazione di Randles-Sevcik, che vale per i processi reversibili controllati dalla diffusione, dove:

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^2 A C D^{1/2} v^{1/2}$$

I_p = corrente di picco (A)

v = velocità di scansione (V/s)

n = numero di elettroni scambiati

A = area dell'elettrodo (cm²)

D = coefficiente di diffusione della specie elettroattiva nel mezzo (cm²/s)

C = concentrazione dell'analita (mol/cm³)

L'equazione di Randles-Sevcik lega l'intensità della corrente di picco alla concentrazione, attraverso una serie di parametri strumentali o caratteristici dell'analita, e permette di ricavare delle rette di taratura basate sulla corrente di picco anodico o catodico.

Il limite di rivelabilità che si può raggiungere con la Voltammetria Ciclica è dell'ordine di 10⁻⁵ M, simile a quella della polarografia.

La Voltammetria Ciclica è utile per determinare la presenza e la concentrazione di analiti e conoscere il numero di elettroni scambiati in una reazione.

5.2. CENNI SULL'INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE

L'invecchiamento artificiale è una tecnica molto utile per simulare la degradazione naturale dei materiali in tempi brevi: esso consiste nel sottoporre un materiale in esame ad agenti degradanti, in condizioni tali da accelerare i fenomeni di degrado che avverrebbero a condizioni naturali.

I principali agenti degradanti sono la temperatura, l'umidità, l'O₂, gli acidi o i raggi UV: essi vanno scelti a seconda del tipo di materiale e di degrado da simulare.

Il principale fattore utile all'accelerazione delle reazioni di degrado è sicuramente la temperatura [Calvini, 2007], dato che la velocità di una reazione chimica aumenta all'aumentare della temperatura, secondo la legge di Arrhenius. Ad alte temperature possono quindi essere associati gli altri fattori, come umidità, atmosfere acide, radiazioni ecc.

La tecnica dell'invecchiamento artificiale è utilizzata in molti campi, sia per il restauro, sia per gli studi di durabilità di prodotti industriali. In particolare, per quanto riguarda il campo della conservazione, esso è utile per valutare gli effetti degli agenti degradanti e per valutare la funzionalità e la durabilità dei metodi di conservazione e restauro utilizzabili per inibire o ritardare il degrado [Calvini, 2007].

Inoltre, misurando le proprietà del materiale prima, durante e dopo l'invecchiamento artificiale è possibile valutare l'andamento del degrado e ottenere quindi informazioni rispetto alla sua cinetica.

Nonostante la praticità di questo tipo di tecnica, e le numerose informazioni che questa può fornire nello studio dei materiali, è necessario considerare alcuni aspetti critici, in quanto la pratica dell'invecchiamento artificiale è spesso sopravvalutata o i risultati ottenuti travisati.

In primis, l'invecchiamento che deriva dall'esposizione dei materiali a condizioni limite può non essere congruente con quanto avviene naturalmente a condizioni ambientali. La temperatura, l'umidità, l'applicazione di radiazioni ecc. possono infatti influenzare in modo anche rilevante le reazioni specifiche, inducendo la formazione di composti di degrado differenti rispetto a quelli che si produrrebbero in ambiente naturale [Porck, 2000].

Inoltre, spesso in letteratura si trovano studi in cui vengono equiparati dei lassi di tempo di invecchiamento artificiale ad un periodo di invecchiamento naturale. L'invecchiamento artificiale non può essere generalmente accomunato a quello naturale e tantomeno le rispettive tempistiche. [Porck, 2000].

Riguardo agli specchi antichi l'unico tentativo di invecchiamento artificiale è stato effettuato da Hadsund. Dopo aver fabbricato uno specchio ad amalgama di stagno, ne ha sottoposto due frammenti alla temperatura di 20 e di 50 gradi per un mese. Ne è risultato solamente un ingrandimento dei cristalli di amalgama, verificato al Microscopio Elettronico a Scansione [Hadsund, 1993].

Riguardo agli specchi all'argento, invece, esiste una vera e propria normativa relativa all'invecchiamento e alle prove di durabilità: si tratta della UNI EN 1036 (2008) "Specchi di vetro float argentato per uso in interni". Questa normativa descrive tre diversi tipi di prove per la valutazione della durabilità degli specchi all'argento:

- Neutral salt spray test according to EN ISO 9227; not applicable to copper-free mirror;
- CASS: Copper accelerated acetic acid salt spray test according to EN ISO 9227;
- Condensation water test at constant atmosphere.

Parte sperimentale

6. MATERIALI E METODI

6.1. I CAMPIONI

Sono stati studiati 8 campioni di specchi antichi ad amalgama di stagno e mercurio e 13 specchi all'argento tra antichi, artigianali, antichizzati e industriali. Essi son stati gentilmente donati, per la conduzione di questo studio, da numerosi antiquari e vetrai di Venezia e Murano. Si tratta di specchi, o frammenti, di diverse dimensioni ed epoche diverse e di provenienza incerta.

Son inoltre stati prodotti e studiati campioni di fabbricazione contemporanea, sottoposti poi ad invecchiamento artificiale.

Per quanto l'invecchiamento artificiale son stati utilizzati numerosi campioni all'argento di origine artigianale e industriale (campioni I1, I2, I3, NN, NV, AV, AN), prodotti e tagliati appositamente per questo studio. Anche per quanto riguarda gli specchi ad amalgama è stato prodotto uno specchio appositamente per questo studio (campioni MM) (v. cap. 6.2.3. pag. 67) e sono stati concessi dall'azienda SpiegelArt di Steffen Noack Noack [Weißwasser, Sassonia] numerosi campioni di produzione industriale recente (campioni MN).

Tutti i campioni sono stati inizialmente catalogati, fotografati e datati sommariamente in base a quanto descritto in altre parti della tesi (vedi Cap. 6.2.1. pag. 63) [Tab. 4 e 5] e fotografati (vedi Appendici 1 e 2).

SPECCHI AD AMALGAMA		
CAMPIONE	TIPOLOGIA DI SPECCHIO	DATAZIONE ⁷
M1	Amalgama di stagno	Fine XVII
M2	Amalgama di stagno	Medio XVIII
M3	Amalgama di stagno	XVII
M4	Amalgama di stagno	Medio XIX
M5	Amalgama di stagno	Prima metà XIX
M6	Amalgama di stagno	XIX
M7	Amalgama di stagno	Inizio XVIII
M8	Amalgama di stagno	Inizio XVIII
M9	Amalgama di stagno	Secondo XVIII
MM	Amalgama di stagno, produzione personale	Contemporaneo
MN	Amalgama di stagno, produzione industriale	Contemporaneo

Tab. 4 - *Elenco dei campioni di specchio ad amalgama analizzati e delle loro caratteristiche.*

⁷ La datazione degli specchi ad amalgama è trattata nel cap. 6.2.1., pag 63.

SPECCHI ALL'ARGENTO		
CAMPIONE	TIPOLOGIA DI SPECCHIO	DATAZIONE⁸
F1	Argento, antichizzato	Contemporaneo
F2	Argento, antichizzato	Contemporaneo
F3	Argento	1920-1930
F4	Argento, antichizzato	Contemporaneo
F5	Argento, antichizzato	Contemporaneo
F6	Argento, artigianale	1950-1960
F7	Argento, artigianale	Contemporaneo
F8	Argento	1940-1950
F9	Argento, antichizzato	Contemporaneo
F10	Argento, antichizzato	Contemporaneo
F11	Argento, industriale, bordo corrosivo	Contemporaneo
F12	Argento, antichizzato	Contemporaneo
F13	argento	1940-1950
NN	Argento, normale, senza vernice	Contemporaneo
NV	Argento, normale, con vernice	Contemporaneo
AN	Argento, antichizzato, senza vernice	Contemporaneo
AV	Argento, antichizzato, con vernice	Contemporaneo
I1	Argento, industriale, bordo tagliato su banco di taglio	Contemporaneo
I2	Argento, industriale, bordo tagliato a mano	Contemporaneo
I3	Argento, industriale, bordo bisellato	Contemporaneo

Tab. 5 - Elenco dei campioni di specchio ad argento analizzati e delle loro caratteristiche.

⁸ La datazione degli specchi ad argento non è stata effettuata in questo elaborato. La collocazione temporale di massima qui esposta è stata ricavata dalla conoscenza sulla provenienza di alcuni dei manufatti, e dall'esperienza personale di numerosi esperti del settore, osservando la tipologia di manufatto, e la tipologia della vernice protettiva.

Il colore e la tipologia della vernice, il tipo di stratificazioni e il tipo di cariche ed inibitori presenti, possono infatti condurre ad una datazione di massima, come evidenziato nel Cap. 7.2.1.4., pag. 149.

6.2. SPECCHI AD AMALGAMA DI STAGNO

6.2.1. DATAZIONE E MISURA SPESSORE DI SPECCHI AD AMALGAMA ANTICHI

I campioni di specchi ad amalgama raccolti sono stati inizialmente datati in modo sommario dall'esperto veneziano Bruno Rizzato, restauratore di mobili d'arte e esperto di specchi antichi veneziani. La datazione di uno specchio antico si basa solitamente sullo studio stilistico della cornice in cui esso è contenuto [Hadsund, 1993]. In assenza di questa, essendo i campioni raccolti perlopiù frammenti, e in assenza di iscrizioni o altri parametri utili per la collocazione temporale, la datazione è stata effettuata dall'esperto in base allo spessore dei vetri di supporto [Rizzato, 2010].

Secondo Bruno Rizzato [2010] e secondo alcuni esperti vetrai, quali ad esempio alcuni vetrai della società muranese S.A.L.I.R. [2011] o anche i F.lli Barbini [2011], lo spessore della lastra di vetro potrebbe essere utile per la datazione del manufatto.

Il diverso metodo di produzione delle lastre di vetro seicentesche, prodotte mediante la tecnica del cilindro, rispetto a quelle ottocentesche, prodotte a vetro colato, permetterebbe infatti l'ottenimento di lastre di differenti spessori: la tecnica del cilindro non permette infatti la lavorazione di lastre molto spesse mentre la tecnica a vetro colato permette la produzione di lastre di spessori maggiori.

Generalmente, quindi, basandosi sulla tecnica di produzione, specchi più antichi sono formati da lastre di vetro più sottili di quelle di specchi più recenti: specchi risalenti al 1600, avrebbero uno spessore massimo di circa 2 mm, mentre specchi sette-ottocenteschi arriverebbero a spessori tra 3 e 4 mm, fino al mezzo centimetro.

Nonostante la tendenza a produrre lungo gli ultimi quattro secoli lastre di spessore sempre maggiore, tuttavia la tecnica del vetro colato, introdotta nel 1687, permette anche la produzione di lastre di piccolissimo spessore: lastre di grande spessore sono sicuramente recenti, ma non è possibile affermare che lastre di piccolo spessore siano certamente antiche.

E' necessario inoltre specificare che una questa prima datazione non è basata solo sull'esperienza dell'esperto, anche su altre considerazioni, come ad esempio la regolarità dello spessore della lastra, la presenza di impurità o bolle d'aria, la presenza di colorazioni.

Essa sarà in seguito confrontata con le informazioni ottenibili dallo studio composizionale del vetro.

Secondo Bruno Rizzato, per mezzo della valutazione del diverso spessore, i 9 specchi raccolti sarebbero comprensivi di quasi tutto il periodo di diffusione della tecnica dell'amalgama di stagno a Venezia⁹: due di essi sarebbero risalenti al XVII secolo, 4 al XVIII secolo e due al XIX secolo (due frammenti, l'M7 e l'M8, sono stati considerati un campione unico in quanto provenienti da un singolo specchio).

Lo spessore dei vetri è stato misurato, con un calibro di precisione con precisione di 0,01 mm, in più zone del campione dove lo strato di amalgama non era presente: lo spessore dei vetri, infatti, era sovente molto diverso tra diverse zone del campione. I valori riportati in Tab. 6 sono valori medi delle misure.

La Tab. 6 mostra gli spessori medi e la datazione di massima effettuata in base ad essi.

⁹ i primi riferimenti alla tecnica a Venezia risalgono al 1492, mentre la scoperta della tecnica di deposizione dell'argento è fatta risalire al 1836.

Campione	Datazione iniziale (sec)	Spessore medio lastra di vetro (cm)
M3	XVII	1,89
M1	Fine XVII	2,30
M7-M8	Inizio XVIII	3,06
M2	Medio XVIII	3,17
M9	Secondo XVIII	3,70
M6	XIX	4,00
M5	Prima metà XIX	4,77
M4	Medio XIX	5,50

Tab. 6 - Spessori dei vetri degli specchi e datazione iniziale.

Per mezzo del confronto tra lo spessore di zone del vetro prive dello strato di amalgama e lo spessore di zone il più possibile adiacenti ad esse in cui era presente tale strato, è stato inoltre possibile ricavare lo spessore medio dello strato di amalgama.

La Tab. 7 mostra gli spessori del vetro e dell'amalgama nei differenti campioni; a differenza della tabella precedente, qui non sono riportati valori medi, in quanto, come descritto sopra, le misure sono state effettuate in zone il più possibile adiacenti.

Campione	Spessore lastra di vetro (mm)	Spessore lastra di vetro + strato di amalgama (mm)	Spessore dell'amalgama (mm)
M1	3,17	3,27	0,10
M2	5,50	5,60	0,10
M3	2,30	2,37	0,07
M4	3,70	3,85	0,15
M5	3,06	3,13	0,07
M6	4,00	4,15	0,15
M7-M8	1,89	1,97	0,08
M9	4,77	4,95	0,18

Tab. 7 - Confronto tra lo spessore del vetro e lo spessore del vetro con lo strato di amalgama, calcolo successivo dello spessore dello strato di amalgama.

Gli spessori misurati sono in accordo con quelli riscontrati in bibliografia: Hadsund [1993], infatti, per fabbricare uno specchio ad amalgama ha utilizzato foglie di stagno di spessore di 0,03 a 0,1 mm: la patina di amalgama risultava essere di buona qualità per la foglia di stagno più spessa, friabile e poco aderente alla superficie del vetro per la foglia di minor spessore [Hadsund, 1993].

6.2.2. ANALISI DI SPECCHI AD AMALGAMA ANTICHI

Gli specchi ad amalgama di stagno antichi (campioni M1 - M9) sono stati inizialmente osservati e fotografati nella loro interezza e nei loro particolari. Le fotografie del recto dei campioni interi sono riportate in Appendice 1.

I campioni sono stati in seguito osservati mediante l'uso di un microscopio USB Dino-Lite, mediante l'uso di un stereomicroscopio (Leica MZ12) e di un Microscopio Elettronico a Scansione (SEM).

I campioni sono stati quindi preparati per le successive analisi invasive: essi sono stati tagliati sommariamente con una punta al diamante, in modo da essere maneggiati più facilmente e, in seguito, con una carotatrice con platorello diamantato, in dischetti dal diametro di 4 cm.

Tali dischetti di specchio sono stati utilizzati per l'analisi XRF del vetro e dell'amalgama, e per l'analisi XRD dell'amalgama. Il taglio è stato effettuato con estrema cautela e con un getto minimo di acqua, in modo da causare la minor perdita possibile di amalgama dalla superficie del campione da analizzare.

Per il carotaggio sono state scelte porzioni di specchio completamente ricoperte dalla pellicola di amalgama, in modo da utilizzare tale dischetto sia per l'analisi dell'amalgama stesso, sia per quella elementare del vetro. In particolare, sono state effettuate in primo luogo l'analisi XRD qualitativa, l'analisi semiquantitativa mediante XRF dell'amalgama e l'analisi XRF semiquantitativa della superficie del vetro.

Successivamente, il vetro dello stesso dischetto è stato lucidato (togliendo così gli strati superficiali degradati del vetro) per l'analisi del bulk del vetro stesso. La fase di lucidatura, che prevede l'utilizzo di carburo di silicio e di ossido di cerio comporterebbe infatti la probabile perdita di ulteriore amalgama, per cui è stato deciso di analizzare prima quest'ultimo, e in secondo luogo il bulk del vetro.

La Fluorescenza a raggi X è stata effettuata per mezzo di uno spettrometro sequenziale "THERMO ADVANT'XP" a dispersione di lunghezza d'onda (WD-XRF), dotato di un tubo per l'emissione di raggi X con anticatodo al rodio. I dati ottenuti sono stati elaborati automaticamente dal software "Uniquant 5" fornito dal costruttore, che utilizza come standard per l'analisi semi-quantitativa (standardless) dati precaricati basati su standard dello stesso costruttore. L'utilizzo di questo software si è dimostrato utile per l'analisi di classi di campioni eterogenee per i quali non sono disponibili standard di riferimento adeguati. L'analisi quantitativa del bulk del vetro è stata effettuata con la stessa strumentazione ma con programmi di quantificazione messi a punto alla Stazione Sperimentale del Vetro di Murano con l'utilizzo di standard certificati (NBS e SGT) e interlaboratori. Il confronto delle composizioni del vetro tra superficie e massa è stato effettuato basandosi sulle composizioni semi-quantitative in quanto il software "Uniquant" permette l'analisi di un maggior numero di elementi e poiché l'accuratezza dei dati ottenuti è risultata essere accettabile ai fini del confronto.

Le analisi in Diffrazione ai raggi X sono state eseguite utilizzando un diffrattometro a raggi X PANALYTICAL X'PERT PRO MPD equipaggiato con un rivelatore ad alta sensibilità PIXCELL. L'identificazione qualitativa delle fasi è stata effettuata mediante programma X'PERT SCORE PLUS utilizzando la banca dati ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Da alcuni frammenti di campione è stato rimosso a bisturi lo strato di amalgama, in zone a diverso avanzamento del degrado. La polvere ricavata è stata analizzata mediante l'uso della tecnica di Diffrazione ai raggi X delle polveri, in modo da verificare se a zone di diverso aspetto corrispondessero a zone a diverso avanzamento di degrado. Tale tecnica, infatti, dovrebbe permettere la differenziazione dei composti di

degrado e potrebbe essere utilizzata in seguito per il monitoraggio degli specchi sottoposti ad invecchiamento artificiale.

Son inoltre state ricavate alcune schegge di specchio di piccole dimensioni, da osservare mediante SEM-EDS sia sulla parte di amalgama che sulla sezione trasversale e sul vetro degradato. Il Microscopio Elettronico a Scansione utilizzato è un JEOL JSM 5900 dotato di microanalisi a raggi X Oxford ISIS EDS con detector silicio-litio. Le condizioni analitiche, scelte in base al tipo di campione in esame, comprendevano un fascio elettronico regolato tra 5 e 20 kV e una corrente del fascio elettronico compresa tra 0,01 e 10 nA.

Per le analisi al SEM-EDS i campioni sono stati preparati secondo due metodologie: per l'osservazione della superficie i frammenti di specchio son stati fissati mediante nastro biadesivo in carbonio su portacampioni in alluminio e, per assicurare una buona conduttività, son stati metallizzati sottovuoto con carbone. Per l'osservazione in sezione i campioni sono invece stati inglobati in resina acrilica, lucidati e metallizzati con carbonio.

L'amalgama di alcuni campioni è stata inoltre analizzata mediante FTIR, al fine di valutare la possibilità di monitorare il degrado dell'invecchiamento artificiale mediante tale tecnica. L'analisi è stata condotta utilizzando uno spettrometro infrarosso in trasformata di Fourier (GX1 - Perkin Elmer). Lo spettro infrarosso è stato acquisito nell'intervallo tra 4000 e 600 cm^{-1} , utilizzando una risoluzione di 4 cm^{-1} e 22 accumulazioni.

Infine, l'amalgama è stato studiato anche mediante l'uso della Voltammetria Ciclica, in collaborazione con la laureanda in Scienze Chimiche per la Conservazione ed il Restauro Chiara Frigatti, la quale studia le leghe metalliche per mezzo di tecniche di analisi elettrochimica.

L'uso della tecnica Square Wave Voltammetry è stata utilizzata al fine della speciazione dello stagno all'interno dell'amalgama degradato.

La Voltammetria di particelle immobilizzate è stata eseguita con tecnica Square Wave Voltammetry SWV, in una cella elettrochimica a tre elettrodi: un elettrodo lavorante di carbone vetroso di 5 mm di diametro, un elettrodo di riferimento di Ag/AgCl in KCl saturo e come contro elettrodo una spirale di platino.

La preparazione dell'elettrodo lavorante è avvenuta mediante la stesura di 3 μL di Nafion 2.5% in metanolo sull'elettrodo e, prima della completa asciugatura del film polimerico, mediante l'applicazione di una piccola quantità di amalgama macinato, che viene così inglobato nel film. L'elettrodo viene quindi fatto asciugare a temperatura ambiente fino a filmazione del Nafion. Tale tecnica di preparazione è stata elaborata in quanto risultava difficoltosa la macinazione del campione, ricco di mercurio, per la preparazione della sospensione di amalgama e Nafion 2.5% in metanolo.

Dopo alcune prove, la soluzione di elettrolita di supporto scelta è stata una soluzione di KNO_3 0,1 M a pH 5.4.

6.2.3. PRODUZIONE DI UNO SPECCHIO AD AMALGAMA

Al fine di conoscere le antiche tecniche di produzione, e al fine della creazione dei campioni da sottoporre ad invecchiamento artificiale, si è deciso di produrre in laboratorio, seguendo le pratiche antiche, uno specchio ad amalgama di stagno.

Basandosi sulle ricette descritte da Hadsund [1993] e Franceschini [1955] e sulle necessità pratiche di laboratorio, si è messo a punto un metodo di lavoro il più possibile pratico e salubre.

Al fine dell'isolamento dello specchio dall'ambiente di lavoro, per comodità di produzione e per facilità di riciclo del mercurio in eccesso, è stato deciso di compiere la fabbricazione all'interno di un essiccatore di vetro perfettamente ermetico, posto all'interno di una cappa aspirante.

L'essiccatore permette infatti l'isolamento dello specchio all'interno di un ambiente chiuso durante tutta la fase di produzione, e la non dispersione dei vapori di mercurio. In caso di necessità di apertura dell'essiccatore, inoltre, lo sfiato dei vapori di mercurio concentratisi al suo interno avverrà all'interno della cappa aspirante, non esponendo ad essi l'operatore. La forma dell'essiccatore permette inoltre la facile creazione di un piano perfettamente orizzontale e la raccolta di tutto il mercurio in eccesso al termine della produzione, che potrà quindi essere riutilizzato previa distillazione.

Come riferito da Hadsund [1993] e Franceschini [1955], la produzione dello specchio deve avvenire su un piano di marmo. È stato quindi tagliato un piano di marmo lucidato, che è stato posizionato in maniera perfettamente orizzontale all'interno dell'essiccatore. L'orizzontalità è stata raggiunta per mezzo dell'utilizzo di un piano di legno appoggiato alle pareti dell'essiccatore, e di un elevatore da laboratorio [Fig. 45].

Fig. 45 - *Predisposizione dell'essiccatore e del piano di lavoro.*

Su tale piano di marmo è stata posizionata una foglia di stagno di 14 x 14 cm, con spessore di 0,127 mm e purezza 99,9 %. Secondo Hadsund, infatti, che ha fabbricato degli specchi utilizzando foglie di stagno degli spessori di 0,1 mm e 0,03 mm, la patina di amalgama risultava essere di buona qualità per la foglia di stagno più spessa, friabile e poco aderente alla superficie del vetro per la foglia di minor spessore [Hadsund, 1993].

Ai bordi di tale foglia di stagno son state posizionate quattro lastre di vetro, a formare una cornice [Fig. 46]. Esse servivano, come suggerito dal Franceschini [1955], a delimitare l'area di espansione del mercurio, diminuendo quindi la quantità di mercurio necessaria.

Fig. 46 - *Preparazione del piano di marmo con la foglia di stagno e le quattro lastre di vetro di bordo.*

Nella zona delimitata dalle quattro lastre di vetro è stato successivamente versato il mercurio. La goccia formata aveva spessore di circa 2-3 mm [Fig. 47]: la quantità di mercurio sufficiente a ricoprire una superficie di 169 cm² è stata di circa 200 ml di mercurio.

Fig. 47 - *Il mercurio viene versato sulla foglia di stagno.*

In seguito si è fatta scivolare la lastra di vetro di 13 x 13 cm e di composizione nota sulla superficie della goccia di mercurio [Fig. 48]. La lastra di vetro è stata lasciata qualche minuto in questa posizione in modo da eliminare eventuali bolle d'aria formatesi all'interfaccia vetro-mercurio.

Dopo qualche minuto si è applicato un peso di circa 500 g al di sopra della lastra di vetro. La maggior parte del mercurio in eccesso è stata così eliminata. Il mercurio fuoriuscito è stato raccolto sul fondo dell'essiccatore, per essere successivamente purificato e riutilizzato.

Fig. 48 - *Posizionamento del vetro sullo strato di mercurio.*

L'essiccatore è quindi stato chiuso, e la lastra di vetro e il peso son stati lasciati per qualche giorno in tale posizione. Dopo 3 giorni il peso è stato rimosso e il vetro è stato capovolto facendo attenzione a non far distaccare l'amalgama, non ancora perfettamente aderente al vetro. Lo specchio è stato quindi lasciato seccare per circa 15 giorni, prima in posizione orizzontale, poi in posizione obliqua, in modo da permettere al mercurio ancora in eccesso di separarsi più facilmente.

Esso è stato poi collocato in posizione verticale per altri 20 giorni, fino a che non risultasse più evidente la perdita di mercurio liquido per gravità.

Lo specchio terminato (campione MM) è stato pulito, fotografato ortogonalmente fronte e retro [Fig. 49] e nei particolari [Fig. 50].

Il campione MM sarà successivamente osservato allo stereomicroscopio e al Microscopio Elettronico a Scansione, analizzato mediante XRF e XRD e successivamente invecchiato artificialmente in camera climatica.

Fig. 49- *Fotografia ortogonale del fronte (destra) e del retro dello specchio ad amalgama di stagno e mercurio prodotto.*

Fig. 50- *Fotografie dei particolari del retro dello specchio ad amalgama di stagno e mercurio prodotto.*

6.2.4. INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE DI SPECCHI AD AMALGAMA

L'invecchiamento artificiale è stato compiuto per mezzo della camera climatica ASCON MIU-Y 3/88.04. Esso è stato eseguito su frammenti di specchio di circa 4 cm di diametro, in modo da consentire le successive analisi colorimetriche e in Diffrattometria ai raggi X.

Per l'invecchiamento artificiale sono stati utilizzati, oltre allo specchio ad amalgama di stagno appositamente prodotto, sia uno specchio ad amalgama recente (campione M4), sia numerosi campioni di specchio ad amalgama concessi dall'azienda SpiegelArt di Steffen Noack (campione MN), i quali son stati utilizzati come sostituzioni di quelli antichi o degradati, in numerosi musei tedeschi.

Prima di iniziare l'invecchiamento artificiale, questi son stati fotografati e ne son stati caratterizzati, sia lo strato di amalgama che il vetro mediante differenti tecniche analitiche (XRF, SEM, XRD, e Colorimetria), in modo da poter, in seguito, confrontare le analisi successive all'invecchiamento, con quelle precedenti ad esso.

In particolare, per l'indagine colorimetrica sono state stabilite e contrassegnate zone specifiche su cui effettuare tutte le successive misurazioni.

Durante il periodo di invecchiamento in camera climatica infatti, tali campioni son stati periodicamente rimossi dalla questa, fotografati ortogonalmente, nei particolari e al SEM, studiati per via colorimetrica, e mediante Diffrattometria ai raggi X, in modo da poter valutare il progressivo avanzamento del degrado nel tempo.

Essendo assenti precedenti studi riguardo l'invecchiamento di specchi ad amalgama eccetto gli studi preliminari condotti da Hadsund, ed essendo quindi difficile stabilire a priori le condizioni da imporre per l'invecchiamento, è stato necessario condurre alcuni test preliminari. Questi son stati effettuati su frammenti di campione MN, al fine di valutare in maniera approssimativa le condizioni di temperatura e umidità e il tempo necessario per avere una prima variazione visiva dell'aspetto dei campioni stessi. A questo scopo, sono stati sottoposti alcuni frammenti di campione MN:

- 48 ore alla temperatura di 60 °C e ad un'umidità relativa del 60 %. A queste condizioni e per il tempo di esposizione impiegato non è stata notata alcuna variazione né ad occhio nudo né al microscopio ottico.
- 120 ore a 80 °C e all'80 % di umidità relativa. Dopo 120 ore a queste condizioni il campione appare leggermente ingiallito, e con alcune opalescenze sui bordi dell'amalgama.
- 4 ore a 150 °C. Il campione presenta uno strato azzurro al di sopra di uno strato metallico. L'analisi in Diffrattometria ai raggi X evidenzia la presenza di amalgama e romarchite ma la visione al SEM evidenzia la presenza di una fase molto diversa sia da quella dell'amalgama iniziale sia da quella degli specchi antichi.

Si è quindi deciso di effettuare l'invecchiamento artificiale dei campioni alla temperatura di 90°C e al 90% di umidità relativa per circa 1000 ore.

6.2.5. MONITORAGGIO DURANTE L'INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE

L'andamento dei processi d'invecchiamento è stato valutato sia per mezzo di analisi fotografiche (ortogonali e dei particolari) e al SEM, sia mediante l'utilizzo di tecniche analitiche, come la Colorimetria e la Diffrazione ai raggi X (XRD).

La decisione di monitorare l'invecchiamento mediante queste tipologie di analisi è dovuta alla duplice possibilità di valutare sia il progressivo viraggio di colore dello strato di amalgama, sia la possibile formazione di prodotti di degrado, per poi stabilire l'esistenza di correlazioni tra questi due fenomeni.

Il campione MN è inoltre stato suddiviso in numerosi frammenti, ognuno dei quali prelevato ad un particolare momento del processo di invecchiamento. Tali frammenti sono quindi stati sottoposti a Diffrattometria ai raggi X in modo da valutare la formazione di composti di degrado dell'amalgama nel corso dell'invecchiamento. I campioni MM e M4 invece, a causa dell'esigua quantità di materiale, sono stati solamente fotografati e sottoposti a misure colorimetriche, e a Diffrazione ai raggi X iniziale, a 500 ore e al termine dell'invecchiamento.

I prelievi di campione e l'analisi fotografica e colorimetrica sono stati effettuati dopo 3, 5, 7, 10, 12, 14, 16, 19, 21, 23, 26, 28, 31, 34, 37 e 40 giorni (960 ore).

Le ortofoto dei campioni sottoposti ad invecchiamento sono state effettuate, nel corso del monitoraggio, a luminosità costante dell'ambiente e mantenendo il più possibile l'ortogonalità della visione per non provocare riflessioni della luce che rendessero non apprezzabili le variazioni cromatiche.

L'analisi colorimetrica è stata effettuata, per tutte le misure nel corso dell'invecchiamento, su una zona precedentemente contrassegnata di ogni campione. Ciò ha permesso di valutare la variazione cromatica del campione in una regione limitata: i dati provenienti da zone diverse di campione, infatti, potrebbero fornire informazioni discordanti dovute alla presenza di disomogeneità locali che ne influenzano la cromaticità.

Le misure sono state effettuate con uno spettrofotometro a sfera integratrice (CM-2600 d-MINOLTA) con lettura tra 360 e 740 nm, angolo di 10° e risoluzione di 10 nm. L'area misurata aveva un diametro di 0,8 cm (modalità MAV) e le misurazioni sono state effettuate un minimo di tre volte per ogni campione all'interno della zona delimitata.

È stata effettuata in seguito una media aritmetica dei dati ottenuti. La variazione dei coefficienti L^* , a^* e b^* , λ_D (lunghezza d'onda dominante), h (tinta) e C^* (saturazione del colore) è stata valutata mediante grafici in cui sono espressi i valori di tali parametri rispetto al tempo di invecchiamento artificiale. È inoltre stata considerata la variazione, durante l'invecchiamento, degli spettri di riflettanza ottenuti dall'analisi.

I dati di SCI (in cui viene compresa la componente speculare della luce) e SCE (in cui la componente speculare viene esclusa) ottenuti sono stati confrontati al fine di evidenziare particolari differenze negli andamenti nel tempo.

6.3. SPECCHI ALL'ARGENTO

6.3.1. ANALISI DEGLI SPECCHI ALL'ARGENTO

Gli specchi ad argento sono stati inizialmente osservati e fotografati nella loro interezza e nei loro particolari. Le fotografie del verso dei campioni interi sono riportate in Appendice 2.

I campioni sono in seguito stati osservati mediante l'uso di uno stereomicroscopio e di un microscopio elettronico a scansione (SEM). Per tale tipologia di specchio non è stato possibile uno studio diretto del film riflettente mediante macrofotografie e microscopio ottico, in quanto tale strato è sovrastato da uno o più strati di vernice protettiva. I campioni di specchio ad argento sono quindi stati studiati preliminarmente solo dalla porzione visibile direttamente dal vetro.

L'analisi XRF è stata condotta, su questi campioni, sia sullo strato di vernice protettiva, sia sulla superficie del vetro non levigato, sia sul bulk del vetro, come anche sullo strato di argento metallico.

I campioni di specchi all'argento sono stati preparati per l'analisi XRF allo stesso modo rispetto agli specchi ad amalgama di mercurio. Sono stati infatti ricavati, per mezzo di una carotatrice, dei dischetti di campione di 4 cm di diametro. Come per gli specchi ad amalgama, per il carotaggio sono state scelte porzioni di specchio completamente ricoperte dalla pellicola riflettente, per poter caratterizzare sia lo strato metallico, sia il vetro di supporto, sia la vernice sovrastante.

In particolare, la sequenza delle analisi è stata studiata in modo da analizzare inizialmente gli strati più esterni e dopo la levigatura del vetro e la rimozione della vernice, quelli più interni del bulk del vetro e della superficie riflettente.

La scelta di compiere tale analisi anche sulla vernice protettiva, di origine polimerica, è dovuta alla possibilità di riconoscere, mediante questa tecnica, le cariche presenti in essa ed eventuali inibitori di degrado.

I campioni sono stati levigati e lucidati per l'analisi del bulk del vetro mediante l'uso di una lappatrice con carburo di silicio e ossido di cerio, in modo da poter analizzare non solo la composizione della superficie degradata del vetro, ma anche la composizione del bulk.

Per lo studio dello strato riflettente la rimozione della vernice protettiva è avvenuta, a causa della diversità delle vernici presenti sui campioni, mediante diversi metodi, esposti in Tab.8 .

Campioni	Metodo
F1, F2, F7	diclorometano
F3, F4, F9, F10, F12	toluene
F5, F8, F13	acetone
F6, F11	bisturi

Tab. 8 - Metodo di rimozione della vernice per ogni campione.

La vernice protettiva è inoltre stata studiata mediante l'uso della Diffrattometria ai raggi X per la determinazione della tipologia delle cariche utilizzate e mediante FTIR, previa estrazione con diclorometano, della frazione polimerica.

Alcune schegge di specchio di piccole dimensioni sono inoltre state inglobate in resina acrilica, osservate e analizzate mediante SEM-EDS e EPMA-WDS, al fine di caratterizzare lo strato riflettente e la

vernice protettiva e al fine della realizzazione di mappe WDS. L'analisi WDS è stata eseguita mediante microsonda elettronica JEOL JXA 8800 R SUPERPROBE dotata di quattro spettrometri.

Per le analisi al SEM-EDS e WDS i campioni sono stati preparati secondo due metodologie: per l'osservazione della superficie i frammenti di specchio sono stati fissati mediante nastro biadesivo in carbonio su portacampioni in alluminio e, per assicurare una buona conduttività, sono stati metallizzati sottovuoto con carbone. Per l'osservazione in sezione i campioni sono invece stati inglobati in resina acrilica, lucidati e metallizzati con carbonio.

Le analisi SEM-EDS e le mappe EPMA-WDS del film riflettente sono state eseguite su campioni appositamente preparati in assenza di vernice protettiva (campioni AN e NN, v. cap.7.2.2. pag. 158) o su porzioni di specchi in cui la vernice era facilmente rimovibile a bisturi (campioni F5 e F8). Le mappe, al contrario, effettuate su sezioni e sulla vernice protettiva stessa (campioni F11 e F3) sono invece state effettuate su sezioni di campioni in cui lo strato di vernice appariva inalterato e aderente alla superficie del vetro.

Le mappe EPMA-WDS sono utili in quanto forniscono delle rappresentazioni grafiche della distribuzione degli elementi su superfici anche grandi, con una risoluzione dell'ordine di 1-2 μm , permettendo così una visione globale della variabilità della quantità di ogni singolo elemento in quella data porzione di campione. È però necessario sottolineare che in ogni singola mappa il colore dei pixel rappresenta un intervallo di concentrazioni secondo la scala di quantificazione riportata in legenda, che può essere diversa per ogni elemento.

6.3.2. INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE DI SPECCHI ALL'ARGENTO

L'invecchiamento artificiale è stato eseguito su frammenti di diversi tipi di specchio, con lo scopo di valutare la resistenza alla corrosione delle superfici riflettenti di specchi artigianali e dei bordi lavorati di vetri industriali.

Sono stati sottoposti ad invecchiamento artificiale diversi tipi di specchi ad argento e con diversi tipi di taglio dei bordi:

- 1 campione di specchio industriale con bordo tagliato su di un banco di taglio (I1);
- 1 campione di specchio industriale con bordo tagliato a mano (I2);
- 1 campione di specchio industriale con bordo bisellato (I3);
- 1 campione di specchio artigianale verniciato (NV);
- 1 campione di specchio artigianale non verniciato (NN);
- 1 campione di specchio antichizzato artigianale verniciato (AV);
- 1 campione di specchio antichizzato artigianale non verniciato (AN).

L'invecchiamento artificiale è stato condotto in una camera climatica a 80 °C e al 100 % di umidità relativa, per un periodo di 20 giorni. La scelta di queste condizioni è dovuta alla scelta di variare solamente la temperatura rispetto alla prova di condensazione prevista dalla normativa UNI EN 1036 (2008) "*Specchi di vetro float argentato per uso in interni*" - *Condensation water test at constant atmosphere*-, la quale prevede la permanenza dei campioni, per un tempo di 480 ore, ad una temperatura costante di 40° C e ad un'umidità relativa del 100 %, creata per evaporazione di una riserva d'acqua all'interno della camera climatica. Essendo tale normativa creata per valutare la durevolezza di specchi industriali e non per procurarne un degrado sicuro, è stato deciso di aumentare la temperatura in modo da indurre, presumibilmente, una maggiore accelerazione dei processi di degrado.

I campioni di vetro industriale sono stati ricavati da una lastra unica tagliata in parte dall'azienda stessa, in parte bisellata, in parte tagliata a mano.

Gli specchi artigianali (verniciati e non) sono invece stati gentilmente prodotti e concessi dai F.lli Barbini di Murano: essi sono stati costruiti secondo le loro specifiche tecniche di produzione, che rimangono riservate.

6.3.3. ANALISI DOPO L'INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE

Al fine di comprendere i fenomeni di degrado degli specchi sottoposti a invecchiamento artificiale, questi sono stati osservati mediante microscopia ottica ed elettronica accoppiata a microsonda (SEM-EDS) e mediante mappe EPMA-WDS.

Il monitoraggio delle variazioni di questo tipo di campioni durante l'invecchiamento non è stato effettuato in quanto gran parte dei campioni sottoposti ad invecchiamento presentava uno strato di vernice protettiva al di sopra dello strato di argento metallico, per cui le modificazioni di questo non sarebbero state direttamente misurabili. Inoltre, la normativa normativa UNI EN 1036 (2008) "*Specchi di vetro float argentato per uso in interni*" - *Condensation water test at constant atmosphere*-, non prevede l'apertura della camera climatica durante il processo di invecchiamento.

7. ANALISI E DISCUSSIONE DEI RISULTATI

7.1. SPECCHI AD AMALGAMA (CAMPIONI M 1- M9)

7.1.1. ANALISI DI SPECCHI ANTICHI AD AMALGAMA

7.1.1.1. STUDIO DELLA COMPOSIZIONE DEL VETRO

La composizione del vetro è stata determinata mediante l'uso dell'analisi di Fluorescenza ai raggi X. Essa è stata utilizzata prima come semi-quantitativa sul vetro non lucidato e sul bulk, al fine di ottenere delle informazioni sul degrado superficiale, e in seguito in maniera quantitativa, sul bulk del vetro levigato, per ottenere la composizione reale del vetro.

I risultati ottenuti mediante l'XRF semi-quantitativa della superficie degradata e non lucidata del vetro sono esposti in Tab. 9. Gli elementi ottenuti dall'analisi XRF sono espressi come ossidi.

In seguito, la superficie analizzata è stata levigata e lucidata mediante l'uso di una lappatrice con carburo di silicio e ossido di cerio, in modo da poter analizzare non solo la composizione della superficie del vetro, ma anche quella del bulk. I risultati dell'analisi semi-quantitativa del bulk del vetro sono esposti nella Tab. 10.

I dati XRF esposti in Tab. 9 e 10 sono stati elaborati automaticamente dal software "Uniquant", che utilizza come standard per l'analisi semi-quantitativa (*standardless*) dati precaricati basati su standard del costruttore. In seguito, sui bulk degli stessi campioni è stata effettuata anche un'analisi quantitativa, con la stessa strumentazione, ma con programmi di quantificazione messi a punto alla Stazione Sperimentale del Vetro di Murano con l'utilizzo di numerosi standard certificati [Tab. 13 pag. 83].

Il confronto delle composizioni del vetro tra superficie e massa è stato effettuato basandosi sulle composizioni semi-quantitative in quanto il software "Uniquant" permette l'analisi di un maggior numero di elementi e poiché l'accuratezza di tali misure è risultata accettabile ai fini del confronto.

Dalle composizioni ottenute mediante XRF è stato possibile differenziare e collocare temporalmente alcuni campioni di specchio.

É stata inoltre effettuata un'analisi statistica bi/multivariata dei campioni, per tentare di comprendere la presenza di tipologie di vetro ricorrenti e per differenziare le varie epoche di produzione dei vetri a seconda della loro composizione.

Tale analisi si è basata sullo studio dei rapporti tra i fondenti e gli stabilizzanti maggiormente utilizzati. Essi permettono una distinzione tra le diverse tipologie di vetro, poiché i loro diversi contenuti possono essere indicativi di diverse tecniche di produzione.

Ossidi	Campioni							
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7- M8	M9
SiO ₂	80,9	69,7	75,1	87,6	65,7	81,9	84,9	78,9
Al ₂ O ₃	0,90	1,4	0,36	0,20	0,39	1,05	1,32	0,62
Na ₂ O	0,81	9,2	9,0	3,0	0,74	1,7	4,0	6,6
K ₂ O	7,4	4,7	1,3	0,12	17,0	2,5	0,67	0,20
CaO	5,3	9,1	9,7	7,2	11,3	7,8	6,6	9,9
MgO	0,51	1,7	0,19	0,13	0,20	0,12	0,27	0,25
P ₂ O ₅	0,35	0,65	0,053	0,042	0,24	0,12	0,12	0,037
SO ₃	0,8	0,10	0,56	0,39	0,24	0,94	0,25	0,80
F	1,4	0,29	0,32	0,87	2,9	1,5	0,28	0,30
Cl	0,29	1,3	0,39	0,16	0,46	0,84	0,15	0,26
Ar	0,012	0,010	0,011	0,014	0,009	0,012	0,015	0,012
TiO ₂	0,018	0,053	0,008	0,019	0,065	0,007	0,042	0,008
MnO	0,048	0,53	0,060	<0,005	0,005	0,30	0,080	0,008
Fe ₂ O ₃	0,41	0,63	0,078	0,035	0,067	0,063	0,60	0,093
NiO	0,006	0,007	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
As ₂ O ₃	-	<0,005	1,5	0,04	0,55	0,71	0,04	1,5
Rb ₂ O	0,019	<0,005	<0,005	-	0,021	0,007	<0,005	-
SrO	0,005	0,13	0,010	0,015	0,013	0,007	0,012	0,006
ZrO ₂	-	0,007	-	0,003	0,025	-	<0,005	-
SnO ₂	0,67	0,42	1,3	0,17	0,039	0,32	0,57	0,32
I	0,064	0,051	0,061	0,03	0,012	0,043	0,040	0,039
PbO	-	0,016	<0,005	-	-	0,009	0,009	<0,005

Tab. 9 - Risultati dell'analisi XRF semi-quantitativa in percentuale in peso degli ossidi, della superficie del vetro.

Ossidi	Campioni							
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7- M8	M9
SiO ₂	68,9	66,7	70,5	74,9	65,5	66,7	73,5	69,7
Al ₂ O ₃	0,69	1,2	0,27	0,19	0,42	0,75	1,1	0,49
Na ₂ O	1,9	14,2	16,4	18,1	1,3	17,2	17,4	18,0
K ₂ O	22,4	4,5	1,2	0,081	19,1	5,8	0,56	0,17
CaO	4,1	8,5	9,0	5,9	11,6	4,6	5,4	8,6
MgO	0,20	1,6	0,14	0,10	0,20	0,070	0,22	0,20
P ₂ O ₅	0,28	0,61	0,048	0,029	0,24	0,10	0,085	0,027
SO ₃	0,36	0,069	0,45	0,29	0,24	0,72	0,17	0,67
F	0,09	0,29	0,06	0,06	2,9	0,06	0,06	0,07
Cl	0,28	1,3	0,31	0,13	0,45	0,72	0,12	0,21
Ar	0,010	0,008	0,011	0,013	0,01	0,01	0,011	0,012
TiO ₂	0,014	0,050	0,011	0,016	0,066	0,005	0,038	0,006
MnO	0,038	0,49	0,055	<0,005	0,006	0,26	0,067	0,006
Fe ₂ O ₃	0,32	0,59	0,078	0,028	0,070	0,052	0,49	0,078
NiO	0,006	0,007	<0,005	<0,005	0,005	<0,005	<0,005	<0,005
As ₂ O ₃	-	<0,005	1,3	0,035	0,60	0,65	0,036	1,3
Rb ₂ O	0,021	<0,005	<0,005	-	0,023	0,006	0,002	-
SrO	0,005	0,10	0,010	0,012	0,014	0,006	0,010	0,006
ZrO ₂	-	0,007	-	<0,005	0,027	-	<0,005	-
SnO ₂	0,88	0,45	1,3	0,17	0,051	0,31	0,60	0,34
I	0,073	0,051	0,061	0,025	0,017	0,043	0,036	0,041
PbO	-	0,014	<0,005	-	-	0,008	0,007	<0,005

Tab. 10 - Risultati dell'analisi XRF semi-quantitativa in percentuale in peso degli ossidi, del bulk del vetro.

Basandosi sui risultati dell'analisi XRF, i vetri sono stati inizialmente classificati per mezzo della classificazione effettuata da Schalm per i vetri piani [Fig. 51] [Schalm, 2007].

Fig. 51 - Classificazione dei vetri piani proposta da Schalm [2007].

La quantità di PbO è risultata, per tutti i campioni, inferiore a 150 ppm.

I campioni M1 e M5 hanno contenuto di Na₂O inferiore al 6% in peso e un rapporto K₂O/CaO con valori molto maggiori a 0,5 [Tab. 11]. I due campioni M1 e M5 sono quindi stati classificati come vetri potassici.

I campioni M2, M3, M4, M6, M7-M8 e M9 hanno invece valori di Na₂O maggiori del 6% in peso. Per tutti questi campioni, inoltre, il rapporto K₂O/Na₂O era inferiore a 0,6 [Tab. 11]. Essi sono quindi classificati come vetri sodici.

CAMPIONE	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	K ₂ O/ Na ₂ O	K ₂ O/ CaO
M1	1,9	22,4	4,1	11,5	5,4
M2	14,2	4,5	8,5	0,32	0,53
M3	16,4	1,2	9,0	0,07	0,13
M4	18,1	0,08	5,9	0,01	0,01
M5	1,3	19,1	11,6	14,3	1,6
M6	17,2	5,9	4,6	0,34	1,3
M7-M8	17,4	0,56	5,4	0,03	0,10
M9	18,0	0,17	8,6	0,01	0,02

Tab. 11 - Valori in percentuale in peso di Na₂O e di K₂O e rapporto tra essi, per la classificazione proposta da Schalm [2007].

Questa divisione è anche evidenziata dal grafico in Fig. 52 in cui sono riportati i valori di K₂O vs Na₂O.

Risulta evidente la netta distinzione tra i campioni potassici M1 e M5, e quelli caratterizzati dall'uso di fondenti sodici.

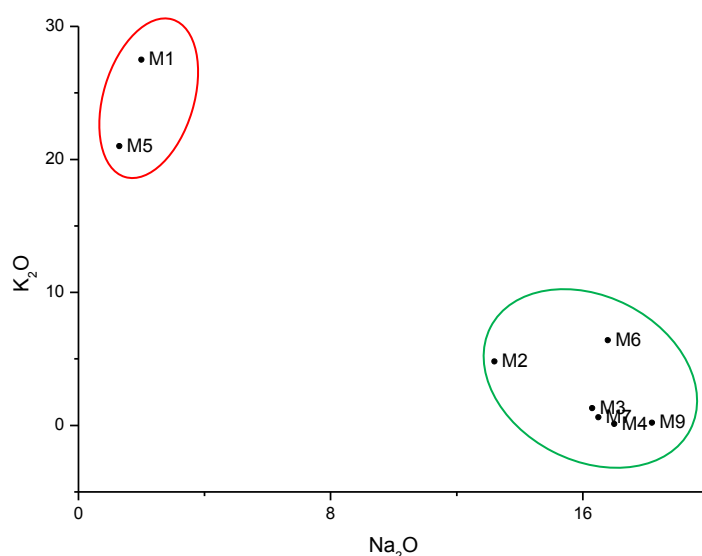


Fig. 52 - Grafico di Na₂O vs K₂O per la differenziazione dei campioni rispetto ai fondenti utilizzati: in rosso i vetri M1 e M5, potassici, in verde i campioni M2, M3, M4, M6, M7-M8 e M9, sodici.

I campioni sodici (M2, M3, M4, M6, M7-M8 e M9) e potassici (M1 e M5) saranno in seguito studiati separatamente per quanto riguarda i fondenti, in quanto prodotti mediante diverse materie prime e, quindi, non direttamente confrontabili.

Lo studio dei fondenti dei campioni di vetro preindustriale si basa solitamente sulla valutazione delle quantità percentuali di alcuni elementi, come ad esempio il sodio, il potassio, il magnesio, il calcio, il fosforo, il cloro e lo zolfo: lo studio di questi potrebbe permettere una determinazione di provenienza e una datazione dei campioni in quanto a diversi periodi e località corrispondono tecniche e materie prime spesso differenti.

FONDENTI SODICI

In campioni di vetro sodici preindustriale, concentrazioni di K_2O e MgO inferiori all'1,5% e P_2O_5 inferiore allo 0,2% sono tipiche dei vetri fusi utilizzando il natron come fondente, il quale è stato il principale fondente utilizzato dall'inizio del 1° millennio a.C. alla fine del 1° d.C. [Uboldi, 2003].

Percentuali di MgO e K_2O maggiori del 1,5 % e di P_2O_5 maggiori dello 0,2 % sono solitamente indici dell'uso di ceneri sodiche non lavate [Verità, 2006].

Al contrario, basse percentuali di MgO , P_2O_5 e CaO e alte di K_2O sono indice dell'uso di ceneri lavate o dell'uso di soda di tipo chimico (Le Blanc o Solvay).

Il processo di lavaggio delle ceneri consiste nella loro dissoluzione in acqua bollente, e nel successivo filtraggio, concentrazione ed essiccazione. Il processo di purificazione comporta l'eliminazione dei composti di ferro, calcio e magnesio insolubili, [Verità 1985] e alla riduzione a circa il 40% del peso della cenere, in sali alcalini (come carbonati, solfati e cloruri) [www.glassway.org].

La soda di tipo chimico può invece essere prodotta mediante due diversi metodi: il metodo LeBlanc e il metodo Solvay. La soda Le Blanc veniva ricavata industrialmente calcinando solfato di sodio, carbone e carbonato di calcio. Il prodotto era piuttosto impuro, contenendo solfuri di calcio e cloruri di sodio anche intorno al 30% in peso.

La soda Solvay (Na_2CO_3), tutt'ora principale materia prima apporta di sodio per la produzione del vetro, è carbonato di sodio molto puro di produzione industriale. Il metodo Solvay si basa sull'estrazione di sodio dalle acque marine, mediante trattamento con ammoniaca. Il prodotto ottenuto ha quindi elevata purezza [Fernández Pérez, 1998].

I grafici di P_2O_5 vs MgO [Fig. 53] e K_2O [Fig. 54] mostrano la divisione dei campioni M3, M4, M7-M8 e M9 (con basse percentuali di P_2O_5 , MgO e K_2O) dai campioni M2 (con alte percentuali di P_2O_5 , MgO e K_2O) e dal campione M6 (con basse percentuali di P_2O_5 e MgO e alte percentuali di K_2O).

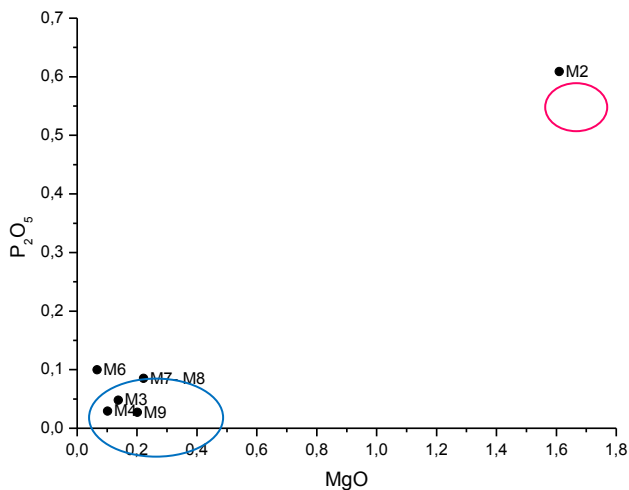


Fig. 53 - Grafico di P_2O_5 rispetto a MgO .

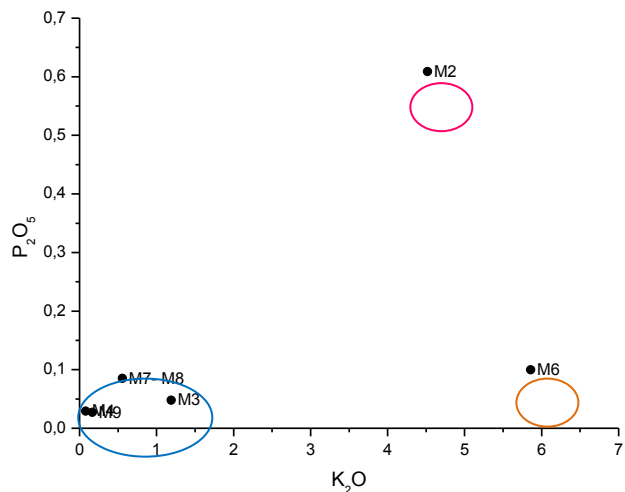


Fig. 54 - Grafico di P_2O_5 rispetto a K_2O .

In base alle considerazioni sopracitate si può ipotizzare che il campione M2 possa essere stato prodotto da ceneri sodiche di piante. Le sue percentuali in peso di K_2O e MgO sono infatti rispettivamente di 4,56 % e 1,61 %, e le percentuali di P_2O_5 e Cl di 0,609 % e 1,27 %.

In particolare, essendo la percentuale in peso di K_2O attorno al 5 % è possibile ipotizzare che la cenere utilizzata possa essere la cosiddetta "Barilla Ash". Si tratta di una cenere di piante costiere mediterranee come ad esempio la *Salicornia* o la *Salsola Soda*, le quali hanno un alto contenuto in potassio [Cagno, 2010]. Questa cenere, inoltre, fu esportata, secondo Fernandez Perez [2009], dalla Sicilia, dalla Sardegna e dalla costa spagnola vicino ad Alicante, fino alla fine del XIX secolo. Il campione M2 possiede, inoltre, circa lo 0,6% di Fe_2O_3 e lo 0,5% di MnO : esso potrebbe essere quindi stato decolorato per mezzo dell'uso del manganese.

L'uso di ceneri sodiche non lavate è pratica antichissima, antecedente all'uso di Natron, e poi ripreso dalla fine del 1° millennio d.C. ed utilizzata fino a metà del XIX secolo. Il campione M2 può quindi essere datato tra il XVII secolo, epoca in cui si diffusero gli specchi ad amalgama, e la metà del XIX secolo.

Nel campione M6, l'alto contenuto di K_2O , SO_3 e Cl e la bassa percentuale in P_2O_5 e MgO possono invece essere dovute all'uso di ceneri sodiche lavate. La pratica di lavare le ceneri era già usata nel tardo Medioevo a Venezia, e si diffuse, dal XVII secolo, in tutta Europa, anche per le ceneri di tipo potassico, terminando nel XIX secolo con l'invenzione della soda industriale. È quindi possibile datare tale campione tra il XVII ed il XIX secolo.

I campioni M4, M7-M8 e M9, invece, avendo basse percentuali sia di K_2O che di P_2O_5 , MgO e Cl , possono essere stati prodotti mediante l'uso di soda industriale. Essi quindi apparterebbero, secondo la datazione composizionale, a un periodo tra l'inizio del XIX secolo, in cui si diffuse l'uso di soda industriale, e metà del XIX secolo, epoca in cui venne inventato il metodo di specchiatura ad umido.

Il campione M3, infine, si rivela di difficile interpretazione: se, infatti, si attribuissero la bassa percentuale di P_2O_5 e MgO e la percentuale di K_2O del 1,19% all'uso di ceneri lavate, le percentuali di SO_3 e Cl risulterebbero troppo basse per avvalorare la tesi. Qualora invece si attribuissero le basse percentuali di P_2O_5 , MgO , SO_3 e Cl all'uso di soda di tipo chimico, e la percentuale dell'1,19% di K_2O come apporto naturale di sabbie piuttosto impure, il contenuto di Al_2O_3 risulterebbe anormalmente basso. L'arco temporale di possibile datazione di questo campione rimane quindi incerto.

FONDENTI POTASSICI

I vetri potassici M1 e M5, hanno composizioni abbastanza differenti tra loro. Se entrambi mostrano contenuti in P_2O_5 e MgO inferiori a 0,3%, tuttavia, al campione M1 corrisponde una percentuale di CaO intorno al 4%, mentre al campione M5 intorno al 12%.

Basse percentuali in P_2O_5 e MgO e CaO nei vetri potassici possono essere dovute all'uso di ceneri lavate o di *grepola* [Velde, 2009].

Nonostante la percentuale di calcio nel campione M5 possa sembrare elevata per l'uso di ceneri potassiche lavate, Schalm [2007] ha riscontrato, in campioni di vetri da finestra belgi del XVIII secolo la stessa composizione. È quindi possibile ipotizzare una datazione di tale campione al XVIII secolo e una sua provenienza francese.

Il campione M1, invece, può essere databile tra la fine del XVII secolo, periodo in cui si cominciarono ad usare ceneri potassiche purificate, e i primi decenni del XIX secolo, quando si abbandonò l'uso di ceneri di piante per utilizzare fondenti di tipo industriale [Chopinnet, 2004].

La Tab. 12 riporta la datazione iniziale e la datazione ricavata dallo studio della composizione dei vetri dei campioni di specchi ad amalgama.

CAMPIONE	Fondente	Datazione iniziale	Datazione compositiva
M1	Potassico- Ceneri lavate	Fine XVII	Fine XVII- Fine XVIII
M2	Sodico - Ceneri	Metà XVIII	XVII - metà XIX
M3	Sodico - Soda chimica o Ceneri lavate	XVII	XVII -Fine XIX
M4	Sodico - Soda chimica	Metà XIX	Inizi XIX -Fine XIX
M5	Potassico- Ceneri lavate	Prima metà XIX	XVIII
M6	Sodico - Ceneri lavate	XIX	XVII- metà XIX
M7-M8	Sodico - Soda chimica	Inizio XVIII	Inizi XIX -Fine XIX
M9	Sodico - Soda chimica	Secondo XVIII	Inizi XIX -Fine XIX

Tab. 12 - Confronto tra le datazioni iniziali dovute allo spessore e all'omogeneità del vetro con quelle dovute alla composizione chimica.

La Tab. 12 permette di notare l'accordo tra esse per i campioni M1, M2, M3, M4 e M6.

I campioni M5, M7-M8 e M9 sono, al contrario, stati datati in periodi molto diversi mediante i due metodi.

I campioni M7-M8 e M9 erano stati inizialmente datati come manufatti del XVII secolo grazie al piccolo spessore delle lastre di vetro e all'avanzato stato di alterazione dell'amalgama. L'uso di soda di tipo industriale come fondente per la loro produzione permette però di collocarli come manufatti di più recente produzione.

Al contrario, il campione M5, datato inizialmente XIX secolo sulla base dello spessore della lastra di vetro base per l'amalgama, è risultato essere prodotto mediante l'uso di ceneri lavate potassiche, non in uso nel XIX secolo, e di composizione simile a quella dei vetri francesi del XVIII secolo.

SABBIE

Lo studio delle sabbie utilizzate come materia prima apportatrice di SiO_2 per il vetro è utile per la determinazione della provenienza di fabbricazione dei vetri, come anche per la loro datazione. Sono infatti variati, nel tempo, i luoghi di approvvigionamento di tale materiale, per cui la sua composizione. Le sabbie scelte son state inoltre via via nel tempo di maggior purezza, al fine di evitare la colorazione del vetro.

Il grafico di SrO rispetto a CaO in Fig. 55 permette di notare una correlazione tra i contenuti di calcio e stronzio per tutti i campioni, tranne il campione M2. È quindi possibile ipotizzare che la bassa quantità di stronzio di questi campioni sia dovuta principalmente all'apporto derivato dai fondenti. Calcio e stronzio sono infatti generalmente correlati in quanto presenti sia nelle sabbie calcaree sia nelle ceneri di piante [Dungworth, 2009].

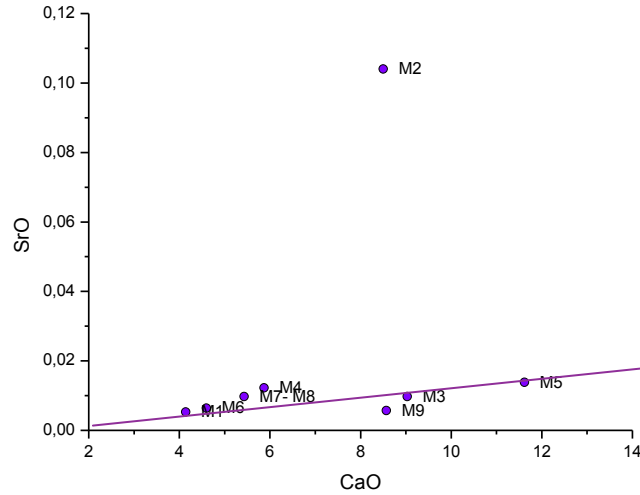


Fig. 55 - Grafico di SrO rispetto a CaO.

Il campione M2 presenta invece quantità di SrO molto maggiori rispetto agli altri campioni. Essendo la quantità di ZrO₂ in questo campione non elevata, come evidente in Fig. 56, è possibile ipotizzare l'uso di sabbie costiere per la fabbricazione di questo vetro.

Le diverse percentuali di stronzio e zirconio sono infatti indice della provenienza delle sabbie: sabbie continentali hanno generalmente alto zirconio e basso stronzio e, al contrario, sabbie costiere e di foce di fiume hanno alto stronzio e basso zirconio [Dungworth, 2009].

Al contrario del campione M2, essendo presenti, nel campione M5, grandi quantità di zirconio e basse percentuali di stronzio, è possibile ipotizzare la provenienza delle sabbie di questo campione da zone continentali.

I campioni M1, M3, M4, M6, M7-M8 e M9 presentano invece basse quantità sia di stronzio che di zirconio, per cui non è possibile attribuire una provenienza alle sabbie utilizzate.

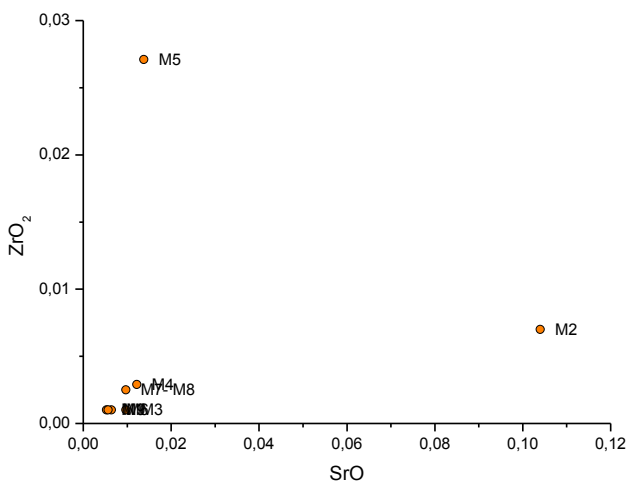


Fig. 56 - Grafico di ZrO₂ rispetto a SrO, mostra la diversa provenienza delle sabbie.

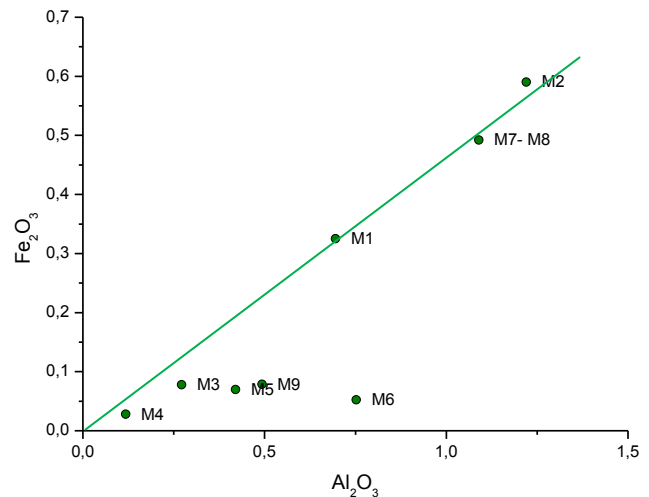


Fig. 57 - Grafico di Fe₂O₃ rispetto a Al₂O₃ mostra la correlazione tra questi due ossidi.

Il grafico in Fig. 57 evidenzia la correlazione tra allumina e ossido di ferro per alcuni campioni. Si può inoltre notare come i vetri dei campioni M4, M3, M5, M9 e M6 siano formati da sabbie piuttosto pure, avendo bassa quantità di alluminio, ferro e altri metalli pesanti, mentre i campioni M2 e M7-M8 siano formati da sabbie piuttosto impure.

Ad un'osservazione visiva, infatti, i campioni M2 e M7-M8 risultavano di colore azzurro chiaro, indice della presenza di impurità di ossido ferroso.

È importante sottolineare che i campioni M4, M3 e M9 sono campioni attribuibili al XIX secolo, per i quali è stata possibile la selezione delle sabbie particolarmente pure.

Infine, oltre all'analisi XRF semi-quantitativa dei bulk dei campioni, è stata effettuata su essi anche un'analisi qualitativa [Tab. 13]. La quantificazione è stata basata su programmi di quantificazione messi a punto alla Stazione Sperimentale del Vetro di Murano con l'utilizzo di numerosi standard certificati, che tuttavia permettono un'analisi molto accurata su un minor numero di elementi rispetto alla precedente.

Percentuali in peso degli ossidi del bulk dei vetri degli specchi ad amalgama (analisi quantitativa)								
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7-M8	M9
SiO ₂	63,5	67,5	70,6	75,7	64,5	66,7	74,4	69,5
Al ₂ O ₃	0,6	1,1	0,3	0,15	0,4	0,7	1	0,5
Na ₂ O	2	13,2	16,3	17	1,3	16,8	16,5	18,2
K ₂ O	27,5	4,8	1,3	0,1	21	6,4	0,6	0,2
CaO	4	8,3	9,1	6,3	10,8	6,4	5,8	8,8
MgO	0,2	1,5	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2
SO ₃	0,39	0,07	0,46	0,3	0,26	0,75	0,18	0,7
As ₂ O ₃	<0,1	<0,1	1,3	<0,1	0,6	0,65	<0,1	1,3
Fe ₂ O ₃	0,3	0,5	0,07	0,03	0,07	0,05	0,48	0,08
MnO	<0,1	0,5	<0,1	<0,1	<0,1	0,26	<0,1	<0,1
Cl	0,3	1,3	0,3	0,1	0,5	0,7	0,1	0,2
P ₂ O ₅	0,3	0,6	<0,1	<0,1	0,2	0,1	0,1	<0,1

Tab. 13 - Analisi XRF quantitativa del bulk dei vetri dei campioni di specchio ad argento.

7.1.1.2. STUDIO DEL DEGRADO DEL VETRO M

Il degrado dei vetri dei campioni di specchio M1-M9 è stato studiato mediante il confronto tra i valori di percentuale in peso degli ossidi per l'analisi XRF del bulk e della superficie del vetro.

Il processo di degrado del vetro di maggior interesse è generalmente la lisciviazione o weathering, descritto nel cap. 4.2.3., pag. 41.

In ambiente umido gli ioni K^+ o Na^+ della superficie del vetro sono estratti dal reticolo di silice dall'acqua: il vetro risulterà quindi superficialmente impoverito in alcali e la percentuale in peso della silice in superficie sarà maggiore rispetto a quella del bulk del vetro. Anche gli stabilizzanti come Al_2O_3 , CaO e MgO tenderanno ad aumentare in percentuale in peso sulla superficie essendo meno facilmente estraibili degli alcali.

Lo studio del degrado è stato quindi condotto esaminando la differenza di percentuale in peso tra la superficie e il bulk del vetro, solo per i principali ossidi che lo compongono (SiO_2 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Al_2O_3). Tale differenza è dovuta alla sostituzione di Na^+ e K^+ con H^+ , più leggero e dal fatto che, inoltre, l'analisi non permette la rilevazione di O e H.

La Tab. 14 riporta, per ogni campione e per gli ossidi sopraindicati, i valori ottenuti dall'analisi XRF della superficie e del bulk del vetro.

Superficie							Bulk						
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO		SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO
M1	80,9	0,91	0,81	7,4	5,3	0,51	M1	68,2	0,69	1,9	22,4	4,1	0,20
M2	69,7	1,4	9,2	4,7	9,1	1,7	M2	66,2	1,2	14,2	4,5	8,5	1,6
M3	75,1	0,36	9,0	1,3	9,7	0,19	M3	70,5	0,27	16,4	1,2	9,0	0,14
M4	87,6	0,20	3,0	0,12	7,2	0,13	M4	74,9	0,12	18,1	0,08	5,9	0,10
M5	65,7	0,40	0,74	17,0	11,3	0,20	M5	65,5	0,42	1,3	19,1	11,6	0,20
M6	81,9	1,0	1,7	2,5	7,8	0,12	M6	66,7	0,75	17,2	5,9	4,6	0,07
M7-M8	85,0	1,3	4,0	0,67	6,6	0,27	M7-M8	73,5	1,1	17,4	0,56	5,4	0,22
M9	78,9	0,62	6,6	0,20	9,9	0,25	M9	69,7	0,49	18,0	0,17	8,6	0,20

Tab. 14 - Valori di percentuale in peso dei principali ossidi del vetro: analisi del bulk e della superficie dei campioni.

La Tab. 14 mostra come, in accordo con la bibliografia, il contenuto di SiO_2 aumenta sulla superficie rispetto al bulk, mentre quello di Na_2O e K_2O diminuisce sulla superficie a causa dello scambio degli ioni Na^+ e K^+ con gli ioni H^+ dell'acqua atmosferica.

In Fig. 58 sono riportati i valori di Na_2O rispetto a K_2O superficiali e del bulk per ogni campione. La distanza tra i due punti (superficiale e del bulk) rappresenta la variazione. Si può notare come i campioni sodici si differenzino da quelli potassici: i campioni sodici M2, M3, M4, M6, M7-8 e M9 infatti, essendo sodici, hanno una variazione maggiore del sodio rispetto al potassio, e al contrario, i campioni potassici M1 e M5 risentono maggiormente della perdita di questo elemento. Il campione M6 sodico ma ricco in potassio mostra una variazione sia del sodio che del potassio.

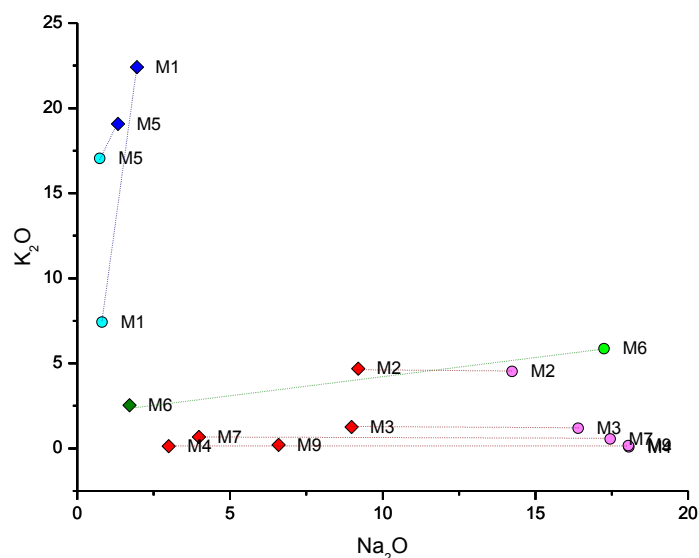


Fig. 58- Valori di Na₂O contro K₂O superficiali e del bulk per ogni campione. La distanza tra i due punti (superficiale e del bulk) rappresenta la variazione. Si può notare come i campioni sodici (in rosso) si differenzino da quelli potassici (in azzurro) e dal campione ad alcali misti (in verde).

I dati sopraesposti sono stati in seguito elaborati mediante il calcolo della variazione percentuale rispetto al valore di percentuale in peso dell'ossido nel bulk [Tab. 15], in modo da valutare la variazione rispetto alla quantità iniziale di ossido all'interno del vetro.

$$\frac{\%w\ sup - \%w\ bulk}{\%w\ bulk} \cdot 100$$

Percentuale di variazione degli ossidi rispetto ai valori nel bulk del vetro						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO
M1	18,6	31,9	-57,4	-67,0	29,3	155,0
M2	5,3	16,7	-35,2	4,4*	7,1	6,2
M3	6,5	33,3	-45,2	8,3*	7,8	35,7
M4	17,0	66,7	-83,4	50,0*	22,0	30,0
M5	0,3*	-4,8*	-43,1	-11,0	-2,6*	0,0
M6	22,8	33,3	-90,1	-57,6	69,6	71,4
M7-M8	15,6	18,2	-77,0	19,6*	22,2	22,7
M9	13,2	26,5	-63,3	17,6*	15,1	25,0

Tab. 15 - Percentuale di variazione di ogni ossido rispetto alla percentuale dell'ossido nel bulk del vetro. I dati evidenziati in rosso non sono considerati affidabili in quanto la differenza tra le due misure dell'elemento in superficie e nel bulk è inferiore alla deviazione standard delle misure stesse.

La Fig. 59 riporta le percentuali di variazione di silice e sodio espresse in Tab. 15. Si può notare come tutti i campioni mostrino un aumento di percentuale di silice e una diminuzione percentuale del sodio. La disposizione dei campioni all'interno del grafico è però indice di un diverso grado di alterazione superficiale.

Come evidente in Figg. 59 e 60 esiste un'evidente correlazione tra l'aumento percentuale di silice e la diminuzione di fondente all'interno dei campioni. Il grafico permette inoltre di valutare il degrado dei campioni: il campione che risulta essere maggiormente degradato (per quanto riguarda i sodici) è il campione M6, mentre i campioni M2 e M3 risultano in relative buone condizioni di conservazione essendo diminuito il sodio solo del 50% in superficie rispetto al bulk.

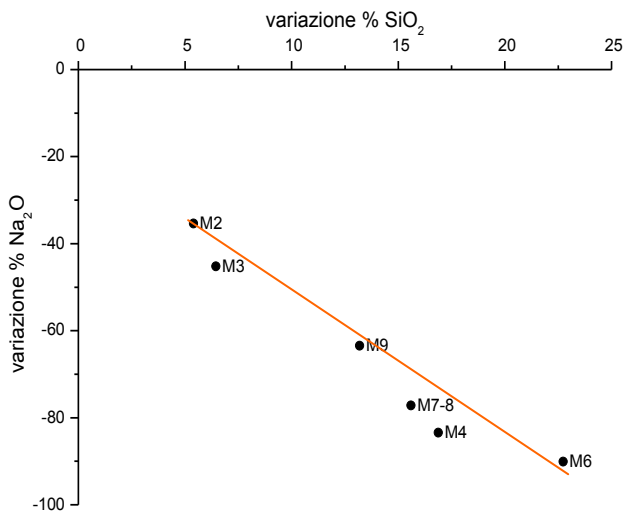


Fig. 59 - Grafico di SiO_2 rispetto a Na_2O mostra, per i campioni sodici, la correlazione tra la diminuzione percentuale di sodio e l'aumento percentuale di silice.

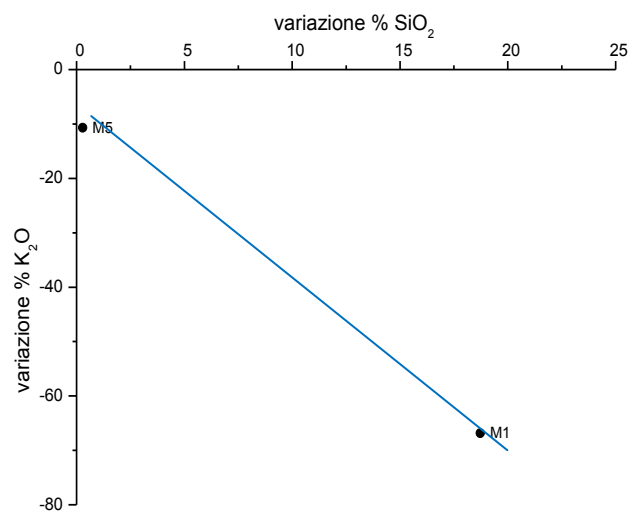


Fig. 60 - Grafico di SiO_2 rispetto a K_2O mostra, per i campioni potassici, la correlazione tra la diminuzione percentuale di potassio e l'aumento di silice.

Valutando la percentuale reciproca di stabilizzanti (CaO , MgO e Al_2O_3) e di fondenti (Na_2O e K_2O) all'interno del bulk del vetro è possibile ipotizzare che la diversificazione del degrado sia dovuta, oltre alla diversa età dei campioni, anche al diverso rapporto tra essi. La Tab. 16 riporta i valori ottenuti dalla somma degli stabilizzanti e dalla somma dei fondenti del bulk del vetro, e il loro rapporto.

Campioni	Stabilizzanti	Fondenti	Rapporto
	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	$\frac{(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO})}{(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})}$
M1	4,99	24,3	0,2
M2	11,3	18,7	0,6
M3	9,41	17,6	0,5
M4	6,12	18,18	0,3
M5	12,22	20,4	0,6
M6	5,42	23,1	0,2
M7-8	6,72	17,96	0,4
M9	9,29	18,17	0,5

Tab. 16 - Rapporto tra stabilizzanti e fondenti del bulk del vetro per i campioni M1-M9.

Come evidente in Tab. 16 e Fig. 61, più il rapporto tra stabilizzanti e fondenti è piccolo, maggiormente il vetro risulta aggredibile. Questa relazione, valida sia per i vetri con fondente sodico che per quelli con fondente potassico è ben visibile in Fig. 61.

Il rapporto stabilizzanti/fondenti è quindi indice della durabilità di un vetro e determina, insieme al tempo di esposizione al tipo di esposizione agli agenti atmosferici, la resistenza del vetro. In Fig. 61 è anche possibile notare come la variazione di silice vari più in funzione di tale rapporto che in funzione del tempo di esposizione agli agenti atmosferici, in quanto vetri datati a periodi simili, con rapporto stabilizzanti/fondenti diverso risultano avere diversi valori di variazione di silice, per cui diverso avanzamento del degrado.

La quantità di ioni alcalini estratti nel tempo (D) è infatti, secondo Scarnici *et al.* [1977], dipendente inizialmente dalla radice quadrata del tempo (quindi dipendente dalla diffusione), e in seguito, proporzionale al tempo, secondo l'equazione:

$$D = A\sqrt{t} + Bt$$

In questa equazione, i parametri A e B sono dei coefficienti che, a temperatura costante, dipendono dalla composizione del vetro. Essi, in particolare, crescono all'aumentare del contenuto di alcali all'interno del vetro e hanno valori maggiori per vetri potassici rispetto a vetri sodici [Scarnici *et al.*, 1977].

Il reciproco del rapporto stabilizzanti/fondenti può quindi essere un parametro determinante dei valori di A e B.

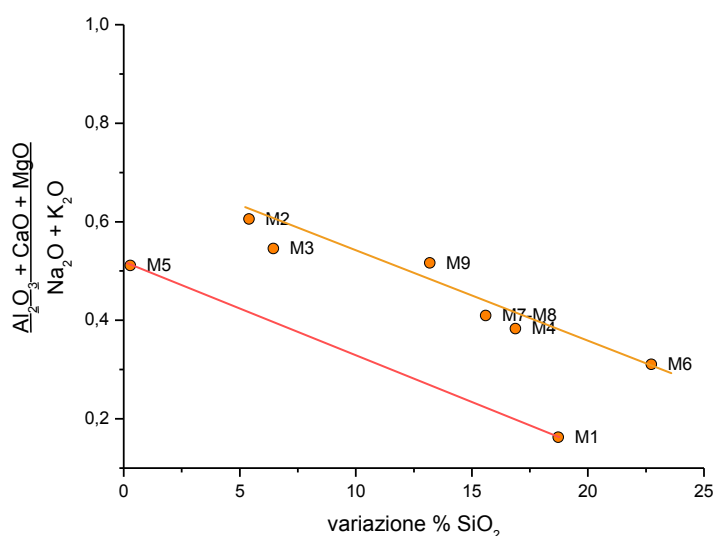


Fig. 61 - Grafico della variazione percentuale di SiO₂ rispetto al rapporto tra stabilizzanti e fondenti.

Inoltre, è noto che il fenomeno della lisciviazione tende nel tempo a rallentare fino ad arrestarsi: questo è dovuto probabilmente alla formazione di uno strato di silice idrata, privo di ioni alcalini, che svolge un ruolo protettivo nei confronti del vetro sottostante [Verità, 1997].

È quindi plausibile ipotizzare che nei campioni da noi considerati si sia formato questo strato di protezione e che quindi, il tempo di esposizione di questi, per cui la loro diversa datazione, non influisca sui risultati ottenuti.

Lo studio del degrado del vetro è inoltre stato condotto mediante osservazione al microscopio ottico, per mezzo di analisi al SEM-EDS e WDS del campione M1.

Il vetro del campione M1 si presenta particolarmente degradato e sono evidenti crettature uniformi su tutta la sua superficie [Fig. 62].

La visione in sezione del vetro dello stesso campione [Fig. 63] ha permesso la misurazione della profondità dello strato di weathering. La presenza di fratture e di un evidente strato scuro superficiale dello stesso spessore sono infatti indici del degrado del vetro.

Fig. 62 - Fotografia del vetro del campione M1 allo formazione di crettature dovute a fenomeni di stereomicroscopio a 25 ingrandimenti, evidenzia la weathering.

Fig. 63 - *Fotografia di una sezione trasversale del campione M1 allo stereomicroscopio a 200 ingrandimenti evidenzia la profondità della zona di vetro interessata dal degrado.*

L'osservazione al SEM e l'analisi EDS del campione M1 hanno inoltre permesso lo studio più approfondito dei fenomeni di degrado presenti su tale campione.

L'osservazione al SEM ha evidenziato, all'interno di alcune fessure di fratturazione, la presenza di zone (segmenti) chiare [Fig. 64]. La successiva analisi EDS le ha identificate come amalgama (stagno-mercurio) che forma lo strato riflettente dello specchio.

Fig. 64 - *Immagine SEM del campione M1 a 85 x, evidenzia la presenza di una sostanza ad alta densità elettronica all'interno delle crettature (ellissi gialle).*

Fig. 65 - *Immagine SEM del campione M1 a 85 x, particolare di una perdita di parte della superficie del vetro.*

L'osservazione dei bordi del campione ha permesso inoltre l'individuazione di perdite di vetro superficiale causate dalle fessurazioni [Fig. 65].

Lo spessore dello strato interessato da degrado è in seguito stato misurato; la Fig. 66 permette di notare l'omogeneità dello spessore dello strato di vetro degradato, di circa 73 μm , e la presenza di fratture oltre tale spessore.

Fig. 66 - *Immagine SEM a 250 ingrandimenti, della sezione trasversale del vetro del campione M1.*

Come evidente in Figg. 67 e 68 il campione M1 appare omogeneamente cosparso di cristalli di aspetto allungato e da depositi di grandi dimensioni. L'analisi EDS di alcuni cristalli e di tali concrezioni ha rilevato di grandi quantità di zolfo e potassio. Si tratta quindi presumibilmente di cristalli di solfato di potassio derivati dal degrado atmosferico del vetro potassico. L'ipotesi che tali depositi siano cristalli di K_2SO_4 è stata avvalorata da precedenti studi del dott. Marco Verità, il quale ha caratterizzato i prodotti di degrado di un vetro silico-potassico di forma allungata come solfati di calcio e potassio [Verità, 2010].

La successiva analisi EPMA-WDS del campione ha permesso l'analisi di tutti i cristalli di osservarne la disposizione sulla superficie del vetro.

Fig. 67 - *Immagine SEM a 100 x del campione M1.*

Fig. 68 - *Immagine SEM a 350 x del campione M1: sono evidenti numerosi cristalli di forma allungata sulla superficie del vetro.*

L'analisi EPMA-WDS del campione M1 ha inoltre permesso la realizzazione di mappe dei principali elementi riscontrati nel vetro e nell'amalgama. Le Figg. 69 e 70 riportano le mappe di Si, Na, K, Ca, S, e O per una sezione trasversale del campione M1 e per un frammento analizzato in superficie.

Fig. 69 - *Mappa EPMA-WDS di O, Na, K, Si, S e Ca della sezione trasversale del vetro del campione M1.*

La mappa EPMA-WDS della sezione del vetro del campione M1 [Fig. 69] ha permesso lo studio della distribuzione dei principali elementi che compongono il vetro stesso, dal bulk alla superficie. Il confronto delle mappe WDS di Na, K, Si e O mostra la netta diminuzione di concentrazione di potassio e di sodio nello strato superficiale degradato del campione, e l'aumento di Si e O nella stessa zona, dovuto alla sostituzione degli ioni alcalini con ioni idronio.

L'aumento di ossigeno e di silicio nello strato superficiale visualizzato dalle mappe non deriva da un aumento in valore assoluto della quantità di tali elementi all'interno del campione, ma dall'aumento della loro percentuale in peso. Essendo, per lisciviazione, i cationi potassio e sodio, sostituiti da cationi idrogeno, di minor peso atomico, la percentuale di silicio sarà maggiore nello strato lisciviato e minore nel bulk del vetro, in cui i cationi alcalini sono rimasti invariati.

Fig. 70 - Mappa EPMA-WDS di O, Na, K, Si, S e Ca del recto del vetro del campione M1.

Inoltre la presenza di cretture, di estensione in sezione poco maggiore dello spessore dello strato lisciviato, è dovuta al riarrangiamento del reticolo di silice del vetro. Questo è dato dalla fuoriuscita dei cationi potassio e sodio, sostituiti da cationi idrogeno di minor volume, con conseguente contrazione del volume del reticolo di silice.

La mappa EPMA-WDS del recto del vetro del campione M1 [Fig. 70] permette invece lo studio della superficie e dei composti di degrado presenti su essa.

Sulle mappe di ossigeno, zolfo e potassio in Fig. 70 è possibile osservare la distribuzione uniforme sulla superficie di cristalli di solfato di potassio, già riscontrati precedentemente mediante SEM-EDS. La mappa EPMA-WDS permette di acquisire informazioni riguardo alla distribuzione di tali cristalli sulla superficie del campione e di valutarne l'omogeneità su una vasta zona di campione. L'analisi mediante SEM-EDS non avrebbe permesso infatti l'analisi qualitativa della totalità dei cristalli se non mediante l'analisi singola di ognuno di questi.

La mappa dell'ossigeno in Fig. 70 mostra infine la diminuzione della percentuale in peso di questo elemento nelle zone dove sono presenti cristalli di K_2SO_4 e Na_2SO_4 , dovuta al fatto che la percentuale di tale elemento all'interno del reticolo di SiO_2 è molto maggiore alla percentuale in peso all'interno di tali sali.

7.1.1.3. ANALISI DELL'AMALGAMA E DEI COMPOSTI DI DEGRADO

I campioni degli specchi ad amalgama e loro particolari sono inizialmente stati osservati e fotografati [Fig. 71]. Le immagini fotografiche di tutti i campioni sono riportate in Appendice 1.

Lo strato di amalgama è stato in seguito osservato mediante l'uso di un microscopio USB Dino-Lite, uno stereomicroscopio e di un Microscopio Elettronico a Scansione (SEM).

Sono quindi state scattate alcune fotografie a diversi ingrandimenti delle differenti evidenze presenti. Vengono in seguito riportate le macrofotografie [Figg 72-77], le fotografie eseguite per mezzo del microscopio USB Dino-Lite [Figg. 78-83] e le fotografie allo stereomicroscopio [Figg. 84-89] ed al SEM [Figg. 90-101].

INDAGINI FOTOGRAFICHE

Fig. 71- *Immagine fotografica a diversi ingrandimenti di diverse zone di un campione di specchio.*

MACROFOTOGRAFIE

Fig. 72 - Macrofotografia di una scaglia di amalgama degradato che non aderisce più al supporto vitreo.

Fig. 73 - Macrofotografia di una zona di confine tra una porzione di amalgama molto degradato e una parte protetta dalla cornice lignea.

Fig. 74 - Macrofotografia di un'impronta digitale sullo strato di amalgama.

Fig. 75 - Macrofotografia di una zona di confine tra una porzione di amalgama molto degradato e una apparentemente non degradata.

Fig. 76 - Macrofotografia di grumi di colore bruno al di sopra dello strato di amalgama.

Fig. 77 - Macrofotografia di crateri circolari di grandi dimensioni in cui si è distaccato lo strato di amalgama: il degrado dell'amalgama avvenga lungo i bordi di tali crateri.

FOTOGRAFIE AL DINO-LITE

Fig. 78 - Fotografia a 60x di una zona apparentemente sana di amalgama: si può notare la presenza di molti cristalli di forma regolare.

Fig. 79 - Fotografia a 60x di una zona apparentemente molto degradata di amalgama: si nota la presenza di uno strato omogeneo bruno e di goccioline argentee al di sopra di questo.

Fig. 80 - Fotografia a 60 x di opalescenze probabilmente dovute a dei prodotti di degrado dell'amalgama.

Fig. 81 - Fotografia a 60 x di un cratere di grandi dimensioni in una zona molto degradata di amalgama.

Fig. 82 - Fotografia a 60x di un cratere di grandi dimensioni in una zona molto degradata di amalgama.

Fig. 83 - Fotografia a 60x di una zona in cui sono presenti dei residui circolari a più strati concentrici, probabilmente causati dal progressivo distaccamento dei crateri.

FOTOGRAFIE AL STEREOMICROSCOPIO

Fig. 84 - *Fotografia a 8x di una zona in cui l'amalgama sta distaccandosi dal supporto vitreo.*

Fig. 85 - *Fotografia a 16x di una zona circolare bruna circondata da una zona in cui sono presenti delle piccole gocce argentee.*

Fig. 86 - *Fotografia a 16 x di una zona in cui l'amalgama appare in pessime condizioni di conservazione*

Fig. 87 - *Fotografia a 100 x di una zona in cui sull'amalgama sono presenti uno strato compatto bruno e delle piccole gocce argentee.*

Fig. 88 - *Fotografia a 50 x e in cui sono evidentemente presenti uno strato compatto di colore bruno e dei crateri.*

Fig. 89 - *Fotografia a 100 x in cui sono evidentemente presenti uno strato compatto di colore bruno e dei crateri.*

FOTOGRAFIE AL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM)

Fig. 90 - Immagine SEM a 1000 x in elettroni retro diffusi di una zona in cui l'amalgama appare in ottime condizioni di conservazione.

Fig. 91 - Immagine SEM a 1000 x in elettroni secondari di una zona in cui l'amalgama appare in ottime condizioni di conservazione.

Fig. 92 - Immagine SEM a 600 x in elettroni retrodiffusi, di una zona in cui l'amalgama appare leggermente degradato.

Fig. 93 - Immagine SEM a 600 x in elettroni retrodiffusi di una zona in cui l'amalgama appare degradato.

Fig. 94 - Immagine SEM a 600 x di una formazione a goccia.

Fig. 95 - Immagine SEM a 2000 x di un buco su una formazione a goccia.

Fig. 96 - Immagine SEM a 600x di una sezione trasversale di amalgama non degradato.

Fig. 97 - Immagine SEM a 800x di una sezione di amalgama degradato: zona di confine tra una goccia di amalgama e lo strato di ossidi.

Fig. 98 - Immagine SEM a 1000 x di una formazione concentrica di colore scuro, probabilmente formata da ossidi.

Fig. 99 - Immagine SEM a 300 x di crateri presenti in una scaglia di amalgama staccatasi dal vetro.

Fig. 100 - Immagine SEM a 100 x di una zona molto degradata di amalgama: si nota la formazione di crepe dello strato e la formazione di "gocce" su di esso.

Fig. 101 - Immagine SEM a 300 x di crateri e di "gocce" all'interno dei crateri stessi.

CARATTERIZZAZIONE DELL'AMALGAMA

La composizione dell'amalgama è stata determinata mediante l'uso della Fluorescenza ai raggi X e del SEM-EDS.

I risultati dell'analisi XRF sull'amalgama sono riportati in Tab. 17.

Ossidi	Campioni							
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7- M8	M9
Sn	71,9	73,7	69,4	67,3	83,5	87,7	64,2	76,5
Hg	24,3	24,8	30,4	31,2	11,8	9,0	32,5	18,3
Na	0,17	-	0,33	-	0,37	0,54	0,21	0,38
Mg	0,27	-	-	-	0,25	0,13	-	0,13
Al	-	-	-	-	-	-	0,11	0,37
Si	-	-	-	-	0,38	0,60	0,29	1,4
S	0,56	0,27	0,36	0,30	1,2	0,15	0,25	1,1
Cl	-	-	-	-	0,46	-	-	-
K	1,2	-	-	-	0,42	0,23	-	-
Ca	0,58	0,27	0,29	0,15	0,44	0,48	0,51	0,83
Fe	-	-	-	0,12	-	-	-	-
Cu	0,17	-	0,12	-	0,16	0,28	0,76	0,12
Ge	0,23	0,22	0,27	0,28	-	0,12	0,28	0,17
As	0,18	0,18	0,29	0,17	-	0,13	0,23	0,23
Pb	-	-	-	-	-	0,10	-	-
Bi	-	-	-	-	0,30	-	-	-

Tab. 17 - Risultati delle percentuali degli elementi riscontrati mediante l'analisi XRF dello strato di amalgama.

Nonostante l'analisi XRF abbia evidenziato la presenza di numerosi elementi all'interno dello strato di amalgama, in tutti i 9 campioni analizzati i due elementi più abbondanti sono sempre lo stagno e il mercurio, la cui somma di peso percentuale si avvicina sempre al 95% del peso totale. Possiamo quindi supporre che la presenza di altri elementi non sia dovuta ad un'aggiunta intenzionale di questi all'interno dell'amalgama, ma ad impurezze dovute all'estrazione e ai metodi di lavorazione dei metalli, come anche, in alcuni casi, alla trasmissione dei raggi X fino alla superficie del vetro.

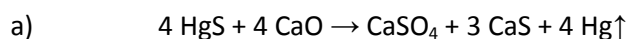
La rilevazione infatti, in quasi tutti i campioni analizzati, di quantità di silicio, potassio, sodio, calcio e magnesio può essere dovuta al modesto spessore dello strato di amalgama o a sue discontinuità, che permettono alla radiazione X di raggiungere la superficie del vetro, rilevandone i principali elementi.

Questa ipotesi può essere confermata dal fatto che sono state evidenziate quantità di potassio relativamente elevate solamente nei campioni prodotti con vetri potassici (M1 e M5), o che presentano comunque elevate quantità di fondente potassico nel vetro (M6).

La presenza, inoltre, di una notevole quantità di zolfo in tutti i campioni analizzati potrebbe essere dovuta ad una parziale solforazione del mercurio a formare cinabro (HgS) o a suoi residui nel mercurio estratto da tale minerale.

L'individuazione, poi, in tutti i campioni di elementi come germanio, rame e arsenico, e in solo alcuni di bismuto, non riconducibili alla composizione del vetro, potrebbe essere dovuta alla presenza di impurezze dei minerali di estrazione di Sn o Hg. Il bismuto, l'arsenico e il germanio sono maggiormente affini allo stagno, per cui sono probabilmente questo associati ad esso. Il rame, al contrario, potrebbe essere un'impurezza del minerale di mercurio.

Infine, la presenza di elevate quantità di calcio in tutti i campioni può essere dovuta, oltre alla rilevazione nel vetro, anche al metodo di estrazione del mercurio nel "forno a storte". Per l'estrazione del mercurio da minerali ricchi o contenenti molto zolfo libero si impiega, infatti, il metodo "alla calce" [<http://www.minieredimercurio.it>]. Riscaldando il minerale (HgS) insieme a dell'ossido di calcio si formano solfuro e solfato di calcio, e mercurio elementare, che si libera sottoforma di vapore, secondo la reazione [a].



Essendo l'amalgama formato principalmente da stagno e mercurio, possiamo studiare lo strato riflettente considerando solo questi due elementi [Tab. 18].

CAMPIONE	%wSn	%wHg
M1	71,9	24,3
M2	73,7	24,8
M3	69,4	30,4
M4	67,3	31,2
M5	83,5	11,8
M6	87,7	9,0
M7-M8	64,2	32,5
M9	76,5	18,3

Tab. 18 - Risultati delle percentuali di stagno e mercurio all'interno dell'amalgama.

La Tab. 18 riporta le percentuali relative dei due componenti principali dell'amalgama. Da tali dati è possibile dedurre la grande variabilità di composizione dell'amalgama nei diversi campioni. Questa variabilità può essere dovuta ad un diverso avanzamento del degrado dell'amalgama stesso, con conseguente perdita di mercurio per evaporazione; la grande variabilità può inoltre essere spiegata dal fatto che i risultati ottenuti sono stati ricavati mediante un'analisi puntuale del campione, per cui potrebbero essere rappresentativi di una singola zona di campione.

E' possibile effettuare un confronto dei dati ottenuti con quelli conseguiti da P. Hadsund [1993] e L. K. Herrera [2008 a], [2008 b], [2009], [2011]. Essi, analizzando specchi ad amalgama di diverse epoche, hanno approssimato il valore di percentuale di mercurio totale a circa il 25% in peso [Hadsund, 1993], [Herrera, 2008]. Le percentuali ottenute in questo studio sono quindi generalmente in accordo con i dati riscontrati in bibliografia.

Nonostante, infatti, alcune percentuali in peso di mercurio ottenute siano più alte di quelle indicate in bibliografia, è necessario tener conto, per il buon confronto dei dati, che gli specchi analizzati da Hadsund [1993] e da Herrera [2008 a], [2008 b], [2009], [2011] son specchi antichi con un evidente avanzamento del degrado, per cui che hanno già perso, per il naturale processo di invecchiamento dell'amalgama, parte del mercurio iniziale.

Inoltre, i risultati ottenuti sono stati ricavati per mezzo di una tecnica di analisi puntuale, di una singola zona del campione: al fine di analizzare un campione il più possibile omogeneo e compatto, in sede di carotaggio dello specchio, sono state considerate per l'analisi le porzioni di specchio meglio conservate.

E' quindi evidente che la percentuale in peso di mercurio ottenuta analizzando uno specchio nella parte maggiormente degradata o in una zona "sana" di questo, potrà essere molto diversa. Sarebbe quindi

necessario, al fine di trovare un opportuno valore medio di mercurio da confrontare con i dati pubblicati da Hadsund [1993] e da Herrera [2008 a], [2008 b], [2009], [2011] effettuare la stessa analisi anche su porzioni di amalgama evidentemente degradato.

I campioni, al contrario, che presentano una percentuale in peso inferiore a quella riscontrata da Hadsund [1993] e da Herrera [2008 a], [2008 b], [2009], [2011] sono campioni in cui lo strato di amalgama si trovava in condizioni particolarmente critiche, completamente non aderente dal supporto vitreo.

Al fine di studiare la morfologia e la natura bifasica dell'amalgama, questo è stato analizzato mediante SEM-EDS. L'immagine in Fig. 102 evidenzia la presenza di due fasi distinte: l'analisi mediante EDS delle due fasi ha permesso la quantificazione relativa di stagno e mercurio all'interno dell'amalgama. Le Figg. 103 A e B, spettri ottenuti rispettivamente nelle zone contrassegnate come A e B sulla Fig. 102, e la Tab. mostrano, infatti, la differenza tra la percentuale di stagno e mercurio nella fase liquida (A) rispetto alla fase solida (B).

Fig. 102 - Immagine SEM a 4000 x di una zona in cui sono stati analizzate le composizioni della fase liquida (A) e della fase solida (B).

% elemento	Fase liquida (A)	Fase solida (B)
% Sn	4,5	76,8
% Hg	95,5	23,2

Tab. 19 - Risultati dell'analisi EDS sui due punti (A e B) del campione in Fig. 102.

Figg. 103 A e B - Spettri EDS della zona A (a sinistra) e della zona B (a destra).

I dati ottenuti dall'analisi EDS sono perfettamente compatibili con quelli riscontrati da Hadsund [1993], secondo cui il mercurio reagisce con lo stagno per dare uno strato cristallino (fase solida) contenente circa il 19 % in peso di mercurio (12.02 % in volume) nello stagno, e una fase liquida contenente circa il 95-99 % in peso di mercurio (e da percentuali in peso variabili tra lo 0 e il 5 % di stagno).

ANALISI DEI COMPOSTI DI DEGRADO

I composti di degrado dell'amalgama son stati studiati mediante analisi XRD e SEM-EDS.

In Tab. 20 vengono riportati i risultati dell'analisi XRD dei campioni. Essendo tale analisi influenzata da numerosi fattori, tra i quali lo spessore dello strato di amalgama, è stato reputato opportuno non riportare, in questa sede, i risultati semi-quantitativi, ma solamente quelli qualitativi. L'analisi in diffrazione è infatti stata effettuata sul campione intero e non sulla polvere di amalgama, per cui i diversi spessori degli strati di amalgama dei campioni avrebbero potuto influenzare la quantificazione.

CAMPIONE	HgSn ₆ /Hg _{0,1} Sn _{0,9}	SnO (romarchite)	SnO ₂ (cassiterite)
M1	+	+	+
M2	+	-	+
M3	+	+	+
M4	+	-	-
M5	+	+	+
M6	+	+	+

M7 / M8	+	+	+
M9	+	+	+

Tab. 20 - Risultati XRD dell'amalgama dei campioni M1-M9.

Fig. 104 - Spettro di Diffrazione ai raggi X del campione M3, mostra la presenza di amalgama (Mercury Tin $HgSn_6$), Romarchite (SnO) e Cassiterite (SnO_2).

Dall'analisi in Diffrazione ai raggi X dello strato di amalgama [Fig. 104] è possibile riconoscere la presenza di una fase $Hg_{0,1}Sn_{0,9}$ ($HgSn_6$) corrispondente all'amalgama iniziale, e di due diversi composti di degrado, la romarchite (SnO) e la cassiterite (SnO_2), prodotti del degrado ossidativo in atmosfera dello stagno.

Mediante il confronto di tale analisi con l'analisi EDS è stato inoltre possibile affermare che le zone che apparentemente sembravano maggiormente degradate, con concrezioni di colore scuro, risultavano composte principalmente da cassiterite, mentre le zone dei campioni che apparivano non degradate e lucenti presentavano come unico composto l'amalgama stesso.

L'immagine in Fig. 105 evidenzia la presenza di una zona interessata da concrezioni (C) e di una zona apparentemente formata da amalgama (D): l'analisi mediante EDS delle due zone ha permesso la quantificazione relativa di stagno e mercurio in esse. Le Figg. 106 C e D, spettri ottenuti rispettivamente nelle zone contrassegnate come C e D sulla Fig. 105, e la Tab. 21 mostrano infatti la presenza di una percentuale di stagno e mercurio compatibile con quella della fase solida dell'amalgama (D) e la sola presenza di stagno nella zona interessata da concrezioni (C). **Fig. 105** - Immagine al SEM a 1000 x di una zona in cui sono stati analizzate le composizioni della zona con concrezioni (C) e della fase solida dell'amalgama (D).

% elemento	Concrezione (C)	Fase solida (D)
% Sn	100	80,5
% Hg	0	19,5

Tab. 21 - Risultati dell'analisi EDS sui due punti (A e B) del campione in Fig. 105.

Figg. 106 A e B - Spettri EDS della zona C (a sinistra) e della zona D (a destra).

Dall'analisi in diffrazione e dalle analisi condotte mediante SEM-EDS è quindi possibile affermare che il film bruno e incoerente che si forma per evaporazione della fase liquida è un film composto da ossidi di stagno (romarchite e cassiterite). Questi, non aderendo al vetro a causa della perdita del mercurio, tendono a distaccarsi, a creparsi e sbriciolarsi.

Le successive immagini raccolte al SEM mostrano l'avanzare progressivo della formazione di tali concrezioni di ossidi di stagno nella parte di amalgama esposta agli agenti atmosferici. Il degrado dell'amalgama è, infatti, innanzitutto evidente dalla formazione di concrezioni sopra di esso [Fig. 108], [Fig. 109].

Fig. 108 - Immagine SEM a 600 x in elettroni secondari di concrezioni al di sopra dello strato di amalgama.

Fig. 109 - Immagine SEM a 600 x di una sezione trasversale di uno specchio ad amalgama in cui è presente uno strato di ossido di stagno al di sopra dello strato bifasico di amalgama.

Tali concrezioni, formate principalmente da ossidi di stagno, tendono probabilmente ad espandersi, fino alla formazione di uno strato omogeneo di ossido nella parte di amalgama esposta agli agenti atmosferici. La successiva ossidazione di parte dello stagno della fase solida porta alla formazione di uno strato continuo di ossidi all'interfaccia con il vetro. Tale strato di ossidi [Fig. 110], di spessore molto inferiore rispetto allo spessore iniziale di amalgama, non aderisce più perfettamente alla superficie del vetro, a differenza dell'amalgama. La Fig. 111 mostra infatti la presenza di una discontinuità tra lo strato di ossido e il vetro e invece l'aderenza della porzione di amalgama.

Fig. 110 - Immagine SEM a 800 x dello strato di ossidi di stagno e di una fessura tra tale strato e la superficie del vetro.

Fig. 111 - Immagine SEM a 800 x della differente adesione al vetro dello strato di ossido (a sinistra) e di quello di amalgama (a destra).

Le porzioni di amalgama in cui lo stagno non è ossidato e il mercurio non è del tutto evaporato appaiono quindi come gocce di colore argenteo al di sopra dello strato di ossido [Fig. 112].

Inoltre lo strato di ossido, tende probabilmente ad impedire la naturale evaporazione del mercurio rimasto intrappolato all'interfaccia con il vetro. I crateri in Fig. 113 possono quindi essere presumibilmente ricondotti alla tendenza del mercurio all'evaporazione.

Fig. 112 - Immagine SEM a 80 x di una zona ricca di bolle di mercurio sopra allo strato di ossido di stagno.

Fig. 113 - Immagine SEM a 300 x di una zona ricca di crateri dello strato di ossidi di stagno.

Sulla sommità di alcuni di questi crateri, sono ancora infatti presenti delle gocce di mercurio [Fig. 114] e [Fig. 115].

Fig. 114 - Immagine SEM a 500 x di un cratere dello strato di ossidi di stagno con una goccia di mercurio sulla sua sommità.

Fig. 115 - Immagine SEM a 250 x di un cratere vuoto dello strato di ossidi di stagno.

La conseguente rottura dei crateri potrebbe essere quindi la causa della formazione di veri e propri buchi all'interno dello strato riflettente, che danno luogo alle caratteristiche macchie nere sul recto dello specchio.

Infine, sono stati riscontrati alcuni buchi [Fig. 116] e [Fig. 117] all'interno della fase di amalgama, nonostante questa apparisse, in quel punto, in buono stato di conservazione. Non essendo stati rilevati in nessun altro studio, si avanza l'ipotesi che questi possano essere dovuti dalla presenza, in fase di creazione dello specchio, di un eccesso di mercurio che, riaggregatosi in gocce, ha lasciato dei fori dopo la sua evaporazione.

Fig. 116 - Immagine SEM a 2500 x di un buco nello strato amalgama, tra la fase liquida e la fase solida di questo.

Fig. 117 - Immagine SEM a 2000 x di un buco nella fase solida dello strato amalgama.

Infine, l'amalgama è stato analizzato mediante l'uso della Voltammetria Ciclica.

La scansione in riduzione, da 0.9 V a -0.8 V di parte dell'amalgama ossidato distaccatosi dal vetro non ha permesso la rilevazione di stagno ossidato. Nonostante questo, è stata riscontrata la presenza di Sn^{2+} e Sn^{4+} su tale campione per mezzo dell'analisi diffrattometrica.

L'analisi in ossidazione, da -0.8 V a 0,2 V di parte dell'amalgama che appariva non degradato, ha invece permesso la rilevazione, in tutte le prove, di un picco tra circa -0,57 e -0,55 V [Fig. 118], indice dell'ossidazione dello stagno metallico a stagno bivalente, e in alcune prove anche di un picco a -0,29 V seguito da un segnale molto intenso che parte a -0.25 V [Fig. 119]. Tale picco potrebbe essere dovuto all'ossidazione del mercurio, anche se è stato riscontrato a valori di potenziale maggiormente negativi rispetto a quelli attesi.

Fig. 118 - Scansioni voltammometriche in ossidazione, a diverse frequenze, evidenziano un picco a -0,57 V, di ossidazione dello stagno metallico.

Fig. 119 - Scansioni voltammometriche in ossidazione, evidenziano la presenza in un picco a -0,55 V, di ossidazione dello stagno metallico, e di uno a -0,29 V, non attribuito.

7.1.2. CARATTERIZZAZIONE DEGLI SPECCHI PRIMA DELL'INVECCHIAMENTO (M)

Al fine di comprendere i fenomeni che avvengono durante il degrado dello strato di amalgama, si è monitorato il suo avanzamento durante cicli di invecchiamento artificiale su specchi prodotti recentemente, non ancora degradati.

Per l'invecchiamento artificiale sono stati utilizzati, oltre allo specchio ad amalgama di stagno appositamente prodotto, sia uno specchio ad amalgama recente (M4), sia numerosi campioni di specchio ad amalgama concessi dall'azienda SpiegelArt di Steffen Noack, i quali son stati utilizzati come sostituzioni di quelli antichi o degradati in numerosi musei tedeschi.

Prima di cominciare l'invecchiamento artificiale, questi son stati caratterizzati, sia per quanto riguarda lo strato di amalgama che la composizione del vetro, mediante differenti tecniche analitiche (XRF, SEM, XRD, Colorimetria e FTIR), in modo da poter in seguito confrontare le analisi successive all'invecchiamento con quelle precedenti ad esso.

CARATTERIZZAZIONE DEL VETRO

Il vetro dei campioni MN, MM e M4 è stato caratterizzato per mezzo dell'analisi XRF. I risultati sono riportati in Tab. 24.

Ossidi	Campioni		
	MM	MN	M4
F	-	-	0,061
Na ₂ O	14,1	13,8	18,1
MgO	4,3	4,5	0,10
Al ₂ O ₃	1,5	0,72	0,12
SiO ₂	69,4	71,1	74,9
P ₂ O ₅	0,021	0,014	0,029
SO ₃	0,25	0,17	0,29
Cl	0,027	0,016	0,13
Ar	0,10	0,01	0,013
K ₂ O	0,70	0,060	0,081
CaO	9,4	8,6	5,9
TiO ₂	0,09	0,03	0,02
MnO	<0,005	0,029	<0,005
Fe ₂ O ₃	0,008	0,070	0,028
NiO	<0,005	0,065	<0,005
As ₂ O ₃	-	-	0,035
SrO	<0,005	0,006	0,012
ZrO ₂	0,021	0,009	<0,005
SnO ₂	-	0,39	0,17
I	-	0,045	0,025

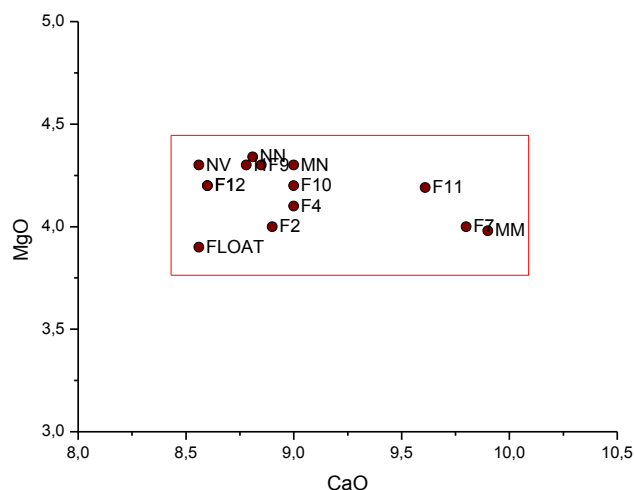


Fig. 126 - Grafico di MgO vs CaO per i campioni di vetro Float: l'area delimitata dal rettangolo rosso è l'area di variabilità degli ossidi ricavata da campioni di vetro Float analizzati alla SSV (Cap. 7.2.1.1., pag. 126), il campione indicato come FLOAT è dato dai valori dello standard NIST 1830.

Tab. 24 - Analisi XRF del vetro dello specchio concesso dall'azienda SpiegelArt (MN), dello specchio ad amalgama da me prodotto e dello specchio ad amalgama M4.

I dati XRF hanno permesso di determinare che i vetri dei campioni MM e MN sono vetri industriali di tipo Float, come anche evidente in Fig. 126, in cui vengono riportati gli intervalli di variabilità dei vetri Float chiari e lo standard per i vetri Float del NIST 1830. La caratterizzazione del campione M4 è invece già stata trattata nel cap. 7.1.1.1., pag. 79.

CARATTERIZZAZIONE DELL'AMALGAMA

L'amalgama dei campioni MN, MM e M4 è stato innanzitutto caratterizzato per mezzo dell'analisi XRF in Tab. 23.

Ossidi	Campioni		
	MN	MM	M4
Sn	77,9	65,3	67,3
Hg	21,2	33,1	31,2
Na	0,10	-	-
Si	0,14	-	-
S	-	-	0,30
Ca	-	0,30	0,15
Fe	-	-	0,12
Ge	0,20	0,29	0,28
As	0,14	0,29	0,28

Tab. 23 - Analisi XRF dell'amalgama dello specchio concesso dall'azienda SpiegheArt (MN), dello specchio ad amalgama da me prodotto e dello specchio ad amalgama M4.

Le percentuali di Hg all'interno dei campioni sono di poco maggiori di quelle riscontrate nell'amalgama di specchi antichi.

L'alto contenuto di mercurio in questi campioni rispetto a quello riscontrato da Hadsund [1993] e da Herrera [2008 a], [2008 b], [2009], [2011] nei rispettivi lavori di ricerca, può essere spiegato dal fatto che essi hanno analizzato campioni derivanti da specchi antichi con un evidente avanzamento del degrado, per cui avevano già perso parte del mercurio iniziale.

Viceversa, gli specchi MN e MM qui analizzati sono di recente fabbricazione. L'alta percentuale di Hg in MM potrebbe essere dovuta anche ad un non completo processo di formazione dell'amalgama, con successiva espulsione del mercurio in eccedenza. Come dimostrato infatti, dalle immagini SEM [Figg. 120, 121 e 122], lo specchio MM ha una maggior quantità della fase ricca di mercurio, rispetto a MN e M4.

Al contrario, la non elevata quantità di Hg presente in MN può essere dovuta al metodo industriale utilizzato per la fabbricazione, che prevederà quindi l'uso della minor quantità di mercurio possibile per la formazione dell'amalgama e l'espulsione della maggior quantità possibile, in vista della collocazione di tali manufatti in musei e gallerie.

Fig. 120 - Immagine SEM a 1000 x, campione MM.

Fig. 121 - Immagine SEM a 1000 x, campione MN.

Fig. 122 - Immagine SEM a 1000 x, campione M4.

Sul campione MN è stata inoltre effettuata un'analisi FTIR al fine di verificare l'assenza di vernici organiche protettive dello strato di amalgama. Lo spettro dimostra l'assenza di composti organici, essendo la zona di stretching dei gruppi C-H, a circa 3000 cm^{-1} , priva di alcun picco.

L'analisi di Diffrazione ai raggi X [Figg. 123, 124 e 125] dei tre campioni ha mostrato la sola presenza di amalgama di stagno. Non sono stati riscontrati composti di degrado di alcun tipo in nessuno dei tre campioni iniziali. Nonostante ciò i diffrattogrammi dei tre campioni risultano avere evidenti differenze, probabilmente a causa di una diversa orientazione dei cristalli di fase solida dell'amalgama.

Fig. 123 - *Diffrattogramma dello strato di amalgama campione MN prima dell'invecchiamento artificiale.*

Fig. 124 - *Diffrattogramma dello strato di amalgama campione MM prima dell'invecchiamento artificiale.*

Fig. 125 - *Diffrattogramma dello strato di amalgama campione M4 prima dell'invecchiamento artificiale.*

7.1.3. MONITORAGGIO DEGLI SPECCHI DURANTE L'INVECCHIAMENTO

L'andamento dei processi d'invecchiamento è stato valutato sia per mezzo di analisi fotografiche [Figg. 127-129] e al SEM [Figg. 130-133], sia mediante la Colorimetria e la Diffrattometria ai raggi X. I risultati emersi dai diversi tipi di analisi e presentati qui di seguito saranno discussi nel paragrafo successivo.

ORTOFOTO

MN

Fig. 127 - Ortofoto del campione MN prima dell'inizio dell'invecchiamento (A), dopo 240 (B), 500 (C), e dopo 960 ore (D) a 90° C e umidità relativa del 90%. Lo strato di amalgama del campione sottoposto ad invecchiamento tende ad un leggero e omogeneo ingiallimento. Si formano inoltre, in alcuni punti della superficie e sui bordi del vetro, delle macchie concentriche iridescenti di colore azzurro e dal contorno viola, che rimangono pressoché della stessa grandezza durante tutto il periodo di invecchiamento.

MM

Fig. 128 - Ortofoto del campione MM prima dell'inizio dell'invecchiamento(A), dopo 240 (B), 500 (C), e dopo 960 ore (D) a 90° C e umidità relativa del 90%. Lo strato di amalgama del campione sottoposto ad invecchiamento tende inizialmente ad ingiallire in maniera omogenea e marcata. Si formano in seguito, in alcuni punti della superficie delle macchie iridescenti di colore azzurro e viola che tendono ad espandersi fino a ricoprire la superficie inizialmente ingiallita.

M4

Fig. 129 - Ortofoto del campione M4 prima dell'inizio dell'invecchiamento(A), dopo 240 (B), 500 (C), e dopo 960 ore (D) a 90° C e umidità relativa del 90%. Lo strato di amalgama del campione sottoposto ad invecchiamento tende ad un leggerissimo ingiallimento iniziale e a un successivo leggero oscuramento ma non avviene la formazione di macchie o iridescenze (le leggere zone più scure iniziali rimangono dello stesso tono di colore anche dopo l'invecchiamento).

FOTOGRAFIE AL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM)

MN

Fig. 130 - Immagini SEM a 100 ingrandimenti del campione MN prima dell'inizio dell'invecchiamento (A), dopo 70 (B) e dopo 120 ore (C) a 90° C e umidità relativa del 90%.

Fig. 131 - Immagini SEM a 100 ingrandimenti del campione MN dopo 240 (A), dopo 500 (B) e dopo 960 ore (C) a 90° C e umidità relativa del 90%.

MM

Fig. 132 - Immagini SEM a 100 ingrandimenti del campione MM prima dell'inizio dell'invecchiamento (A), dopo 500 (B) e dopo 960 ore (C) a 90° C e umidità relativa del 90%.

M4

Fig. 133 - Immagini SEM a 100 ingrandimenti del campione M4 prima dell'inizio dell'invecchiamento (A), dopo 500 (B) e dopo 960 ore (C) a 90° C e umidità relativa del 90%.

COLORIMETRIA

L'analisi colorimetrica è stata effettuata al fine di valutare mediante la variazione cromatica la formazione di composti di degrado dell'amalgama durante il processo di invecchiamento artificiale. I composti di degrado dell'amalgama, principalmente ossidi di stagno, sono infatti di colore bruno, per cui la loro formazione dovrebbe essere facilmente riscontrabile mediante questo tipo di analisi. La colorimetria è stata condotta sui campioni iniziali, a diversi tempi di invecchiamento (dopo 70, 120, 170, 240, 275, 330, 380, 460, 500, 550, 620, 670, 800, 890, 960 ore) e al termine dell'invecchiamento, su una zona precedentemente contrassegnata di ogni campione. I valori riportati per i parametri colorimetrici sono frutto di una media aritmetica di diverse misure la cui deviazione standard è risultata minore del 2%. Gli spettri riportati sono invece stati scelti, tra quelli della singola misura, come i più rappresentativi.

Di seguito verranno mostrati, per ogni campione, la variazione dei parametri colorimetrici [Figg. 137-145] e la variazione degli spettri nella regione del visibile [Figg. 134-136], in funzione del tempo di invecchiamento. Per ogni campione saranno considerati, per chiarezza, solo alcuni punti e solo alcuni spettri tra tutti quelli ottenuti dalle misure.

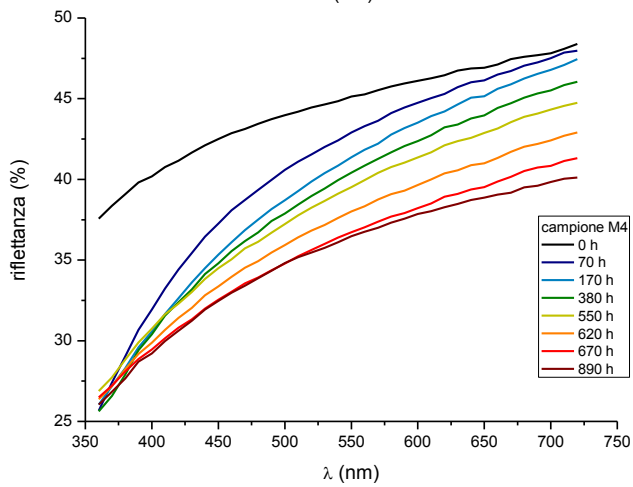
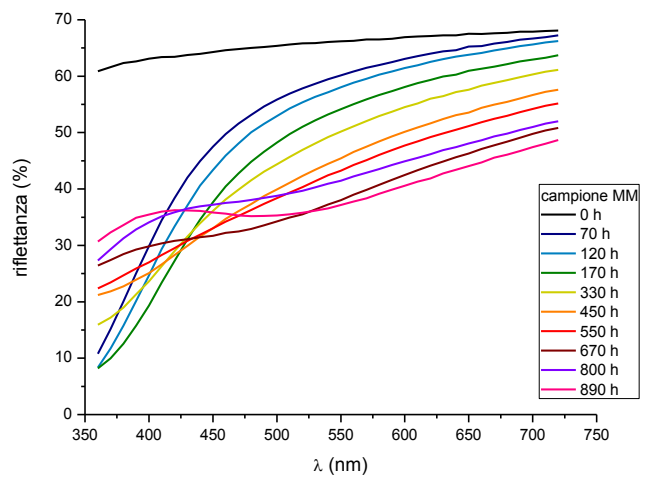
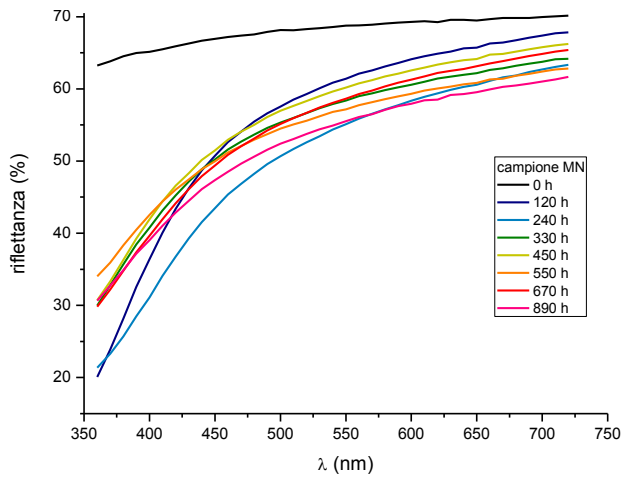


Fig. 134, 135 e 136 - Spettri a diversi tempi di invecchiamento artificiale a 90° C e al 90 % di umidità relativa per i campioni MN, MM e M4.

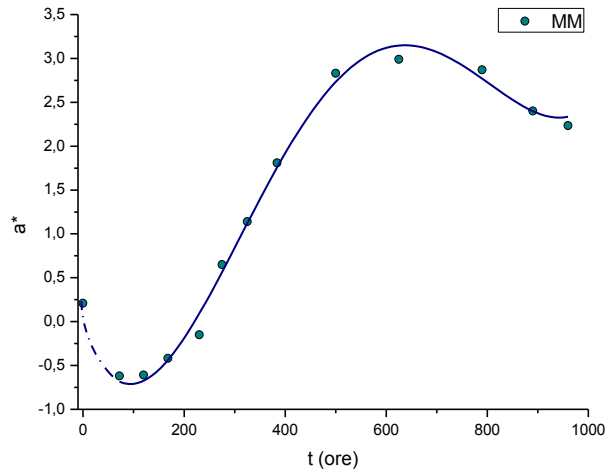
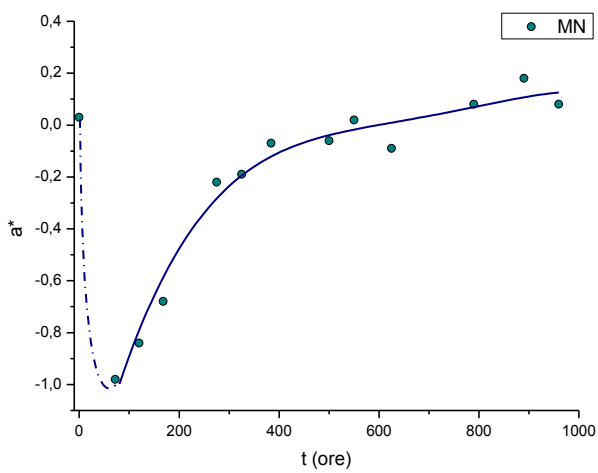
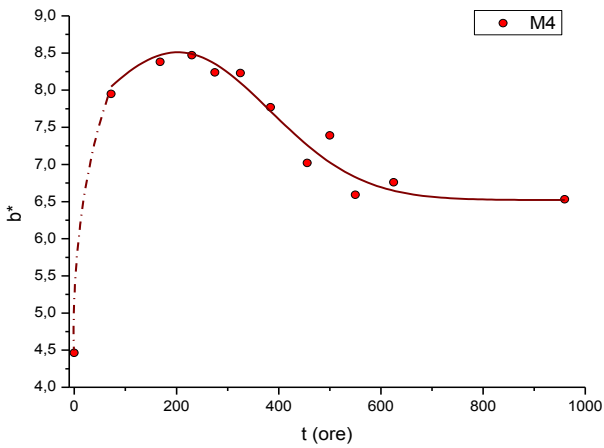
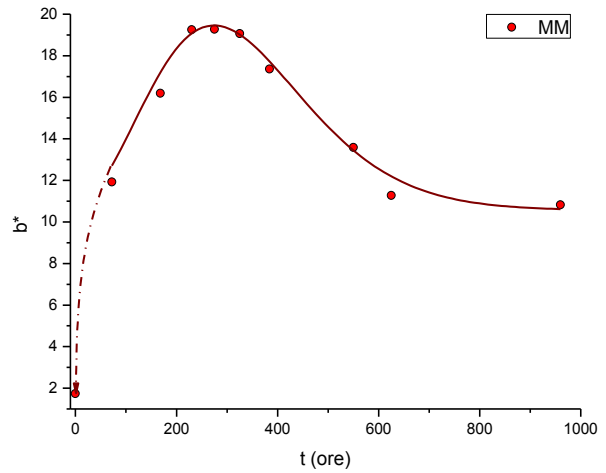
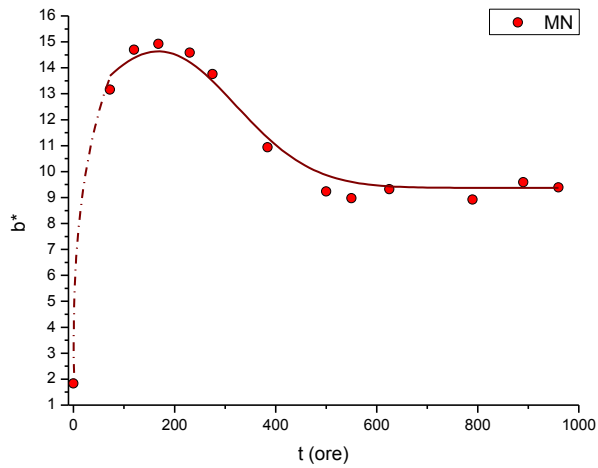
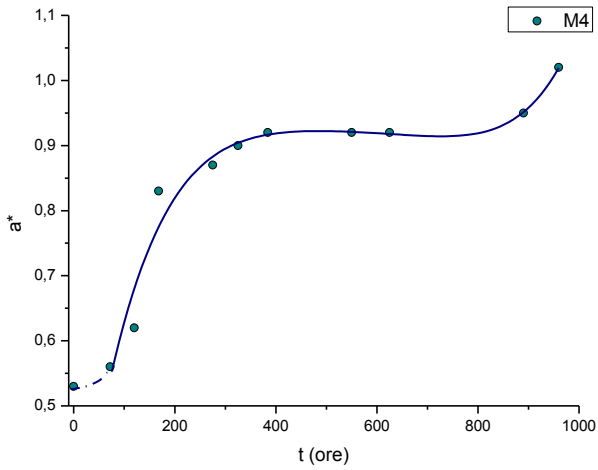
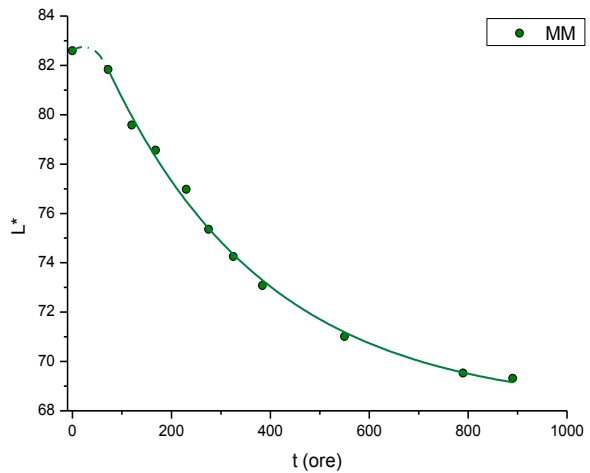
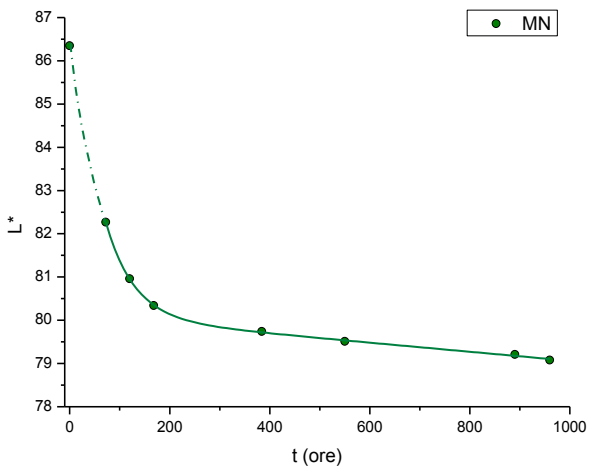


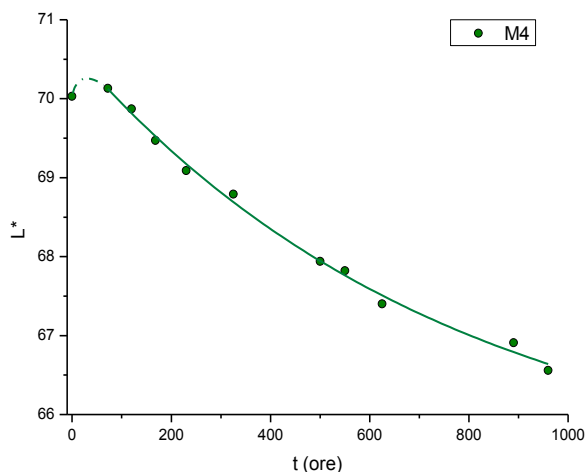
Fig. 137, 138 e 139 - Andamento a diversi tempi di invecchiamento artificiale a 90° C e al 90 % di umidità relativa del parametro colorimetrico a^* , per i campioni MN, MM e M4.



Figg. 140, 141 e 142 - Andamento a diversi tempi di invecchiamento artificiale a 90° C e al 90 % di umidità relativa del parametro colorimetrico b^* , per i campioni MN, MM e M4.



Figg. 143, 144 e 145 - Andamento a diversi tempi di invecchiamento artificiale a 90° C e al 90 % di umidità relativa del parametro colorimetrico L^*



DIFFRATTOMETRIA A RAGGI X (XRD)

L'analisi di XRD è stata effettuata al fine di valutare la formazione di composti di degrado dell'amalgama durante il processo di invecchiamento artificiale. Tale analisi è stata condotta sui campioni iniziali e finali ed a diversi tempi di invecchiamento (dopo 500 ore di invecchiamento per i campioni MM e M4 [Fig. 147] e [Fig. 148], e dopo 120, 240, 270, 330, 550 e 670 ore per il campione MN [Fig. 146]).

Fig. 146 - *Diffratogrammi del campione MN prima dell'invecchiamento artificiale (in rosso), dopo 120 ore (in blu), dopo 240 ore (in verde), dopo 670 ore (in grigio), dopo 960 ore di invecchiamento artificiale (in fucsia).*

Fig. 147 - *Diffratogrammi del campione MM prima dell'invecchiamento artificiale (in rosso), dopo 500 ore (in blu) e dopo 960 ore di invecchiamento artificiale (in verde).*

Fig. 148 - *Diffratogrammi del campione M4 prima dell'invecchiamento artificiale (in rosso), dopo 500 ore (in blu) e dopo 960 ore di invecchiamento artificiale (in verde).*

7.1.4. DISCUSSIONE SULL'INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE DI SPECCHI AD AMALGAMA

Le diverse tecniche di analisi utilizzate per il monitoraggio dell'invecchiamento artificiale dei campioni MN, MM e M4 hanno permesso lo studio del comportamento dell'amalgama di stagno, ad alte temperature ed umidità relative.

L'analisi visiva dei campioni lungo i diversi tempi di invecchiamento artificiale ha mostrato, per tutti i campioni, un graduale viraggio del colore dello strato riflettente da grigio-argenteo verso la componente gialla e un leggero successivo ingrigimento. In particolare, questo viraggio cromatico è stato molto evidente per i campioni MM e MN, molto meno accentuato per il campione M4, già invecchiato naturalmente. Si è osservata in seguito la formazione di macchie di colore azzurro-viola iridescenti sullo strato riflettente dei campioni MM e MN. Tali macchie, di forma irregolare sul campione MM e concentriche sul campione MN, si sono ingrandite nel corso del tempo sul campione MM fino a ricoprire, dopo 960 ore, quasi la metà della superficie del campione stesso. Quelle formatesi sul campione MN al contrario, sono cresciute fino ad un massimo per poi arrestarsi.

Oltre alle macchie concentriche iridescenti, il campione MN mostrava lo stesso tipo di variazione cromatica anche su tutti i bordi dello strato di amalgama.

L'analisi colorimetrica ha permesso di evidenziare una generale diminuzione di luminosità durante il periodo di invecchiamento. Tale diminuzione risulta particolarmente accentuata per i campioni MM e MN, e piuttosto bassa per il campione M4. Questo diverso andamento potrebbe essere spiegato dal fatto che il campione M4, antico, ha già subito delle modificazioni di luminosità nel tempo: il parametro L^* iniziale per tale campione ha infatti valori molto inferiori a quelli di L^* iniziale degli altri due campioni.

L'ingiallimento progressivo dei campioni è determinato dal parametro colorimetrico b^* . È possibile notare come, per tutti tre i campioni sottoposti ad invecchiamento, il valore di tale parametro, inizialmente molto vicino ad 1, vari seguendo una curva di tipo doppio esponenziale, per raggiungere un valore asintotico maggiore del valore iniziale ma minore del valore massimo raggiunto. Questo andamento è perfettamente in accordo con l'analisi visiva effettuata, secondo cui i campioni tendono ad ingiallire e successivamente a ritornare verso il colore grigio.

La variazione del parametro a^* risulta avere, al contrario da b^* , andamenti diversi per tutti i campioni. Nonostante questo possa essere dovuto ad un diverso comportamento dei campioni, è però necessario evidenziare che la variazione di a^* è molto minore rispetto a quella di b^* , per cui nella variazione cromatica totale la variazione del parametro a^* è praticamente ininfluente.

L'analisi SEM ha permesso di notare l'aumento nel tempo della grandezza dei *cluster* di fase solida di amalgama. Come anche riscontrato da Hadsund [1993], i *cluster* di fase solida tendono, nel tempo e ad elevate temperature, ad aumentare la loro grandezza, agglomerandosi gli uni gli altri. Tale aumento di grandezza sopperisce alla perdita di fase liquida per evaporazione, e permette così la continua aderenza dell'amalgama al vetro. Misurando, ai diversi tempi di invecchiamento, la grandezza media dei *cluster* dell'amalgama è stato possibile valutare l'andamento dell'accrescimento di questi. La valutazione è avvenuta mediante la misurazione, per ogni *cluster* delle diagonali interne ad esso. In Fig. 149 è possibile notare l'andamento asintotico dell'accrescimento.

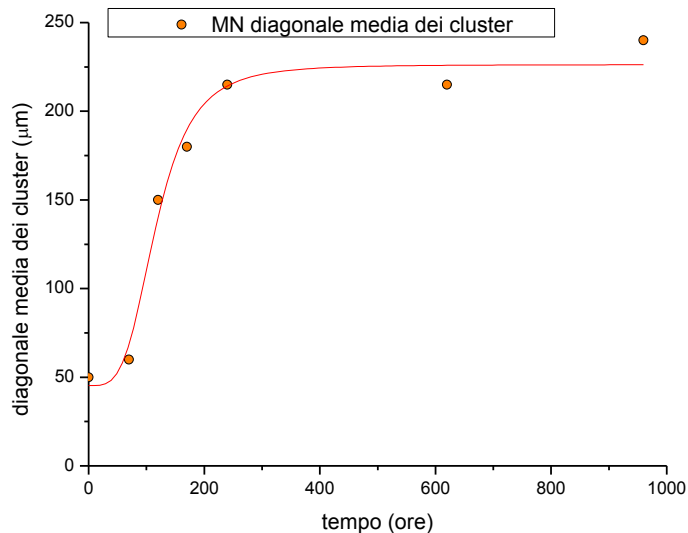


Fig. 149 - Andamento della grandezza dei cluster di fase solida nel tempo.

L'analisi XRD ha riscontrato, per tutti i campioni e a qualsiasi tempo di invecchiamento, la sola presenza di amalgama di stagno. Tuttavia, tra i diversi campioni e tra i diversi stadi di invecchiamento, sono state riscontrate delle differenze nell'intensità reciproca dei picchi di diffrazione, probabilmente dovute ad un orientamento di crescita preferenziale dei cristalli di fase solida causato da progressive ricristallizzazioni.

É inoltre possibile notare anche un generale aumento del segnale di diffrazione con l'aumento dei tempi di invecchiamento.

Nonostante le condizioni di invecchiamento artificiale non siano risultate adeguate alla riproposizione accelerata dei processi di alterazione, in quanto l'analisi diffrattometrica non ha rilevato la formazione, neanche dopo 40 giorni di esposizione, di composti di degrado naturali (quali romarchite e cassiterite), l'amalgama ha subito alcune trasformazioni.

É tuttavia necessario specificare che lo strato giallo, e le macchie azzurro- viola iridescenti che si formano sulla superficie dell'amalgama potrebbero essere uno strato di ossidazione dello stagno. Tale strato, essendo molto sottile e facilmente asportabile al semplice contatto, potrebbe non essere rilevato dall'analisi al SEM e dalla Diffrattometria ai raggi X. Sarebbe necessario quindi uno studio più approfondito di tali campioni al fine di verificare tale ipotesi, e un prolungamento dell'invecchiamento artificiale oltre i 40 giorni.

Inoltre, sia l'ingiallimento superficiale sia l'aumento dell'intensità del segnale di diffrazione potrebbero essere dovuti all'aumento di dimensione dei *cluster* di fase solida. Qualora, infatti, la superficie di amalgama subisse delle modificazioni, la luce visibile potrebbe essere riflessa in diverso modo, e causare la percezione del diverso colore. Allo stesso modo, l'aumento di grandezza dei *cluster* di fase cristallina potrebbe permettere l'innalzamento del segnale di diffrazione.

7.1.5. CONCLUSIONI RIGUARDO AGLI SPECCHI AD AMALGAMA

ANALISI DEL VETRO

- Dalle composizioni ottenute mediante XRF del vetro dei campioni M1-M9 è stato possibile differenziare, collocare temporalmente alcuni campioni di specchio e valutare la differenza tra la datazione data dallo spessore del vetro con quella ottenuta dall'analisi elementare. Le datazioni iniziali e quelle composizionali risultano in accordo per i campioni M1, M2, M3, M4 e M6 e discordanti per i campioni M5, M7-M8 e M9. Ciò ha permesso di dimostrare che la datazione solitamente espressa mediante la sola valutazione dello spessore delle lastre di vetro fornisce molto spesso un'età errata dei manufatti.
- L'analisi XRF del bulk e della superficie del vetro ha permesso di valutare la variazione della percentuale degli ossidi in superficie rispetto a quella del bulk del vetro, concedendo la valutazione del degrado dovuto a lisciviazione dei campioni.
- È risultato dai dati XRF che il rapporto tra la percentuale in peso di stabilizzanti e fondenti può essere un indice della durabilità di un vetro e determina, insieme al tempo e al tipo di esposizione agli agenti atmosferici, la resistenza del vetro.
- La variazione di silice, inoltre, è determinata più dal rapporto stabilizzanti/fondenti che dal tempo di esposizione agli agenti atmosferici, in quanto vetri datati a periodi simili, con rapporto stabilizzanti/fondenti diverso, risultano avere diversi valori di variazione di silice, per cui diverso avanzamento del degrado.
- Mediante l'analisi SEM-EDS è stato misurato lo spessore dello strato di vetro lisciviato, ed è stata studiata la composizione dei sali depositati sulla superficie del campione. La variazione della composizione tra lo strato lisciviato e quella del bulk del vetro è stata indagata anche per mezzo di mappe EPMA-WDS.

ANALISI DELL'AMALGAMA

Le analisi condotte sull'amalgama di stagno degli specchi M1-M9 hanno permesso il confronto tra i risultati ottenuti con quelli conseguiti da Hadsund [1993], Herrera [2008 a], [2008 b], [2009], [2011], Angelini [2004], [2010].

- L'amalgama di stagno è risultata, in accordo con gli studi sopracitati, composta da due fasi, una fase solida cristallina contenente circa il 19 % in peso di mercurio e l'81% di stagno, e una fase liquida contenente circa il 95-99 % in peso di mercurio e percentuali in peso variabili tra lo 0 e il 5 % di stagno. La percentuale di mercurio totale della componente bifasica risulta intorno al 25% in peso.
- L'analisi XRF ha evidenziato, oltre allo stagno e al mercurio, la cui somma percentuale si avvicina sempre al 95% del peso totale, anche la presenza di numerosi altri elementi all'interno dello strato di amalgama, la cui presenza non è imputabile ad un'aggiunta intenzionale all'interno di esso, ma ad impurità dovute all'estrazione e ai metodi di lavorazione dei metalli.
 - La rilevazione in quasi tutti i campioni di modeste quantità di silicio, potassio, sodio, calcio e magnesio può essere dovuta alla rilevazione dei principali elementi del vetro.

- La presenza di una notevole quantità di zolfo potrebbe essere dovuta ad una parziale solforazione del mercurio a formare cinabro HgS o a residui dello stesso nel mercurio estratto da tale minerale.
 - L'individuazione in tutti i campioni di elementi come germanio, rame e arsenico, e in solo alcuni di bismuto, potrebbe essere dovuta alla presenza di impurità dei minerali di estrazione di Sn o Hg.
 - La presenza di elevate quantità di calcio in tutti i campioni può essere dovuta, oltre alla rilevazione nel vetro, anche al metodo di estrazione del mercurio nel "forno a storte".
- Dall'analisi in Diffrazione ai raggi X dello strato di amalgama è possibile rilevare la presenza di una fase $Hg_{0,1}Sn_{0,9}$ ($HgSn_6$) corrispondente all'amalgama di stagno, di romarchite (SnO) e di cassiterite (SnO_2), prodotti del degrado ossidativo in atmosfera dello stagno. Mediante il confronto tra l'analisi XRD e l'analisi EDS è inoltre possibile affermare che le zone con concrezioni di colore scuro risultano composte principalmente da cassiterite, mentre le zone dei campioni che appaiono lucenti presentano come unica fase l'amalgama stesso.
 - Le analisi condotte mediante SEM-EDS hanno permesso di ipotizzare i meccanismi di avanzamento del degrado: esso è, infatti, innanzitutto evidente dalla formazione di concrezioni al di sopra dello strato di amalgama. Tali concrezioni tendono probabilmente ad espandersi, fino alla formazione di uno strato omogeneo di ossido nella parte di amalgama esposta agli agenti atmosferici. La successiva ossidazione di parte dello stagno della fase solida porta alla formazione di uno strato continuo di ossidi all'interfaccia con il vetro, il quale non aderisce più perfettamente alla superficie del vetro a differenza dell'amalgama. Lo strato di ossido tende inoltre probabilmente ad impedire la naturale evaporazione del mercurio rimasto intrappolato all'interfaccia con il vetro, causando la formazione di crateri che, con la loro rottura, possono causare la formazione di veri e propri buchi all'interno dello strato riflettente.
 - Sono stati inoltre riscontrati dall'analisi al SEM alcuni buchi all'interno della fase di amalgama, nonostante questo apparisse, in quel punto, in buono stato di conservazione. Non essendo stati riscontrati in nessun altro studio, si avanza l'ipotesi che questi possano essere dovuti dalla presenza, in fase di creazione dello specchio, di un eccesso di mercurio che, riaggregatosi in gocce, ha lasciato dei fori dopo la sua evaporazione.
 - La Voltammetria Ciclica ha permesso di evidenziare la presenza di stagno metallico all'interno dell'amalgama. Nonostante questo, il metodo ha fornito risultati di non facile interpretazione, e andrà in seguito studiato più approfonditamente al fine di ottenere la speciazione dello stagno.

INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE

- Lo studio delle tecniche antiche di produzione ha permesso la predisposizione e la creazione di uno specchio ad amalgama.
- L'invecchiamento artificiale, nonostante le condizioni utilizzate non siano risultate adeguate alla riproduzione accelerata dei processi di alterazione, ha permesso di notare che l'amalgama ha subito alcune trasformazioni, rilevate visivamente e microscopicamente.

- L'analisi visiva dello strato di amalgama dei campioni lungo i diversi tempi di invecchiamento artificiale ha mostrato un graduale viraggio del colore dello strato riflettente da grigio-argenteo verso la componente gialla e la formazione di macchie violacee.
- L'analisi colorimetrica ha permesso di evidenziare una generale diminuzione di luminosità durante il periodo di invecchiamento e un generale ingiallimento.
- L'analisi al SEM ha permesso di notare l'aumento, nel tempo, della grandezza dei *cluster* di fase solida di amalgama.
- L'analisi XRD ha riscontrato, a qualsiasi tempo di invecchiamento, la sola presenza di amalgama di stagno. Tuttavia, tra i diversi campioni e tra i diversi stadi di invecchiamento, sono state riscontrate delle differenze nell'intensità reciproca dei picchi di diffrazione, probabilmente dovute ad un orientamento di crescita preferenziale dei cristalli di fase solida causato da progressive ricristallizzazioni di questa. É inoltre possibile notare anche un generale aumento del segnale di diffrazione con l'aumento dei tempi di invecchiamento.
- Sia l'ingiallimento superficiale sia l'aumento dell'intensità del segnale di diffrazione potrebbero essere dovuti all' aumento di dimensione dei *cluster* di fase solida. Qualora, infatti, la superficie di amalgama subisse delle modificazioni, la luce visibile potrebbe essere da essa riflessa diversamente. Allo stesso modo, l'aumento di grandezza dei *cluster* potrebbe permettere l'innalzamento del segnale di diffrazione.

7.2. SPECCHI ALL'ARGENTO (CAMPIONI F1-F13)

7.2.1. ANALISI DI SPECCHI ALL'ARGENTO

7.2.1.1. ANALISI SULLA COMPOSIZIONE DEL VETRO

Come per gli specchi ad amalgama, anche per gli specchi ad argento la composizione del vetro è stata determinata mediante l'uso dell'analisi di Fluorescenza ai raggi X. Essa è stata utilizzata in un primo momento come semi-quantitativa sul vetro non lucidato, al fine di ottenere delle informazioni sul degrado superficiale di questo, e in seguito in maniera quantitativa, sul bulk del vetro levigato, per ottenere la composizione del vetro.

I risultati ottenuti mediante l'analisi XRF semi-quantitativa della superficie non lucidata del vetro sono esposti in Tab. 25. Gli elementi ottenuti dall'analisi XRF sono espressi come ossidi.

In seguito, la superficie del vetro è stata levigata e lucidata mediante l'uso di una lappatrice con carburo di silicio e ossido di cerio, in modo da poter analizzare non solo la composizione della superficie degradata del vetro, ma anche la composizione del bulk. I risultati dell'analisi semi-quantitativa del bulk del vetro sono esposti in Tab. 26.

I dati XRF esposti in Tab. 25 e 26 sono stati elaborati automaticamente dal software "Uniquant", che utilizza come standard per l'analisi semi-quantitativa (standardless) dati precaricati basati su standard del costruttore. In seguito, sui bulk degli stessi campioni sarà effettuata anche un'analisi quantitativa, con la stessa strumentazione, ma con programmi di quantificazione messi a punto alla Stazione Sperimentale del Vetro di Murano, con l'utilizzo di numerosi standard certificati.

Il confronto delle composizioni del vetro tra superficie e massa è stato effettuato basandosi sulle composizioni semi-quantitative in quanto il software "Uniquant" permette l'analisi di un maggior numero di elementi e poiché l'accuratezza delle misure è risultata essere accettabile ai fini di tale confronto.

Basandosi sui risultati dell'analisi XRF è stata effettuata una classificazione dei campioni secondo Schalm [2007] [Fig. 150], e un'analisi statistica bi/multivariata di essi, in modo da poter meglio comprendere la presenza di tipologie di vetro ricorrenti e di produzione industriale, e in modo da poter differenziare, a seconda della loro composizione, le varie epoche di produzione dei campioni.

Fig. 150 - Classificazione dei vetri piani proposta da Schalm [2007];

Ossidi	Campioni												
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13
SiO ₂	71,8	71,6	79,1	70,6	70,1	74,7	71,3	71,6	71,2	71,0	70,3	71,4	72,9
Al ₂ O ₃	1,1	1,2	0,69	1,7	1,2	0,63	1,1	1,2	0,69	1,7	1,2	0,63	0,65
Na ₂ O	13,7	13,5	6,9	13,3	11,5	11,3	13,7	13,5	14,1	13,1	13,4	13,6	12,6
K ₂ O	0,26	0,53	0,10	0,83	0,37	0,19	0,088	0,11	0,21	0,78	0,67	0,49	0,11
CaO	8,3	8,6	10,4	8,8	15,5	10,6	9,6	9,7	8,6	8,7	9,6	8,4	10,6
MgO	4,4	4,3	0,13	4,4	0,38	0,69	4,3	3,1	4,7	4,4	4,2	4,5	2,7
P ₂ O ₅	0,015	0,014	0,039	0,032	0,032	0,018	0,015	0,029	0,018	0,023	0,027	0,032	0,022
SO ₃	0,079	0,082	0,57	0,054	0,49	1,0	0,079	0,082	0,57	0,054	0,49	1,01	0,083
F	-	-	0,44	-	-	0,16	-	0,09	-	-	-	-	-
Cl	0,035	0,012	0,096	0,029	0,054	0,078	0,017	0,051	0,027	0,016	0,013	0,026	0,040

Ar	0,011	0,012	0,013	0,010	0,011	0,001	0,011	0,010	0,010	0,010	0,009	0,011	0,010
TiO₂	0,021	0,049	0,14	0,033	0,058	0,056	0,021	0,22	0,053	0,037	0,033	0,051	0,034
MnO	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,013	0,19	0,007	0,074	0,031	0,004	0,005	<0,005	<0,005
Fe₂O₃	0,083	0,10	0,11	0,12	0,29	0,13	0,083	0,10	0,11	0,12	0,29	0,13	0,10
As₂O₃	-	-	1,2	-	<0,005	0,028	-	-	-	-	-	-	-
SrO	0,0090	<0,005	0,005	0,010	0,047	0,008	0,011	<0,005	0,006	0,007	0,005	0,005	<0,005
ZrO₂	0,006	0,010	0,025	0,013	0,015	0,010	<0,005	0,034	0,011	0,011	0,010	0,020	0,007
SnO₂	0,015	0,007	-	0,007	-	-	0,012	-	0,016	0,007	0,010	0,007	-
BaO	0,027	-	-	-	0,008	0,011	0,053	-	0,008	-	0,045	-	-
PbO	-	-	-	-	0,007	0,10	-	<0,005	-	-	-	-	-

Tab. 25 - Analisi XRF semi-quantitativa della superficie dei vetri dei campioni di specchi ad argento.

Ossidi	Campioni												
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13
SiO₂	70,7	70,7	70,9	70,1	69,0	69,9	70,6	69,8	70,6	70,1	69,6	70,9	71,9
Al₂O₃	1,1	1,2	0,56	1,7	1,2	0,56	0,65	0,63	0,85	1,7	1,5	1,2	0,45
Na₂O	14,6	14,3	17,6	13,9	12,8	17,5	14,4	15,9	14,7	13,9	14,0	14,1	13,8
K₂O	0,25	0,51	0,068	0,80	0,32	0,17	0,082	0,10	0,20	0,74	0,65	0,47	0,10
CaO	8,2	8,5	8,9	8,6	15,3	9,7	9,3	9,4	8,4	8,6	9,4	8,2	10,4
MgO	4,5	4,3	0,10	4,5	0,38	0,64	4,3	3,1	4,7	4,5	4,3	4,5	2,7
P₂O₅	0,015	0,015	0,029	0,027	0,032	0,016	0,016	0,019	0,017	0,025	0,028	0,029	0,022
SO₃	0,35	0,27	0,42	0,18	0,46	0,92	0,33	0,49	0,29	0,17	0,65	0,47	0,10
Cl	0,034	0,010	0,067	0,013	0,049	0,072	0,014	0,058	0,012	0,011	0,017	0,018	0,027
Ar	0,013	0,118	0,009	0,011	0,011	0,009	0,011	0,011	0,010	0,010	0,010	0,010	0,011
TiO₂	0,019	0,048	0,12	0,032	0,059	0,050	0,025	0,21	0,052	0,036	0,032	0,048	0,033
MnO	<0,005	0,005	<0,005	<0,005	0,013	0,17	0,006	0,074	0,029	0,003	0,005	<0,005	<0,005
Fe₂O₃	0,076	0,10	0,099	0,11	0,29	0,12	0,094	0,12	0,097	0,12	0,12	0,093	0,081
As₂O₃	-	-	1,0	-	0,004	0,026	-	-	-	-	-	-	0,077
SrO	0,009	0,004	0,005	0,009	0,046	0,008	0,004	0,029	0,005	0,007	0,005	0,006	0,003
ZrO₂	0,006	0,010	0,021	0,012	0,015	0,008	0,005	0,033	0,011	0,011	0,009	0,019	0,007
BaO	0,026	-	-	-	0,008	0,008	0,053	0,007	0,009	0,008	-	-	-

Tab. 26 - Analisi XRF semi-quantitativa del bulk dei vetri dei campioni di specchi ad argento.

In base alla divisione di Schalm [2007], già utilizzata per i campioni di vetro degli specchi ad amalgama, tutti i vetri di campioni di specchio all'argento risultano appartenere alla categoria dei vetri sodici. In essi, infatti, la percentuale in peso di PbO è sempre inferiore al 15%, e quella di Na₂O sempre maggiore del 6%. Inoltre, il rapporto tra le percentuali in peso di K₂O/ Na₂O ha valori, per tutti i campioni, inferiori a 0,6, come evidenziato in Tab. 27.

CAMPIONI	Na ₂ O	K ₂ O	K ₂ O/Na ₂ O
F1	14,6	0,25	0,02
F2	14,3	0,51	0,04
F3	17,6	0,068	0,00
F4	13,9	0,8	0,06
F5	12,8	0,32	0,03
F6	17,5	0,17	0,01
F7	14,4	0,082	0,01
F8	15,9	0,1	0,01
F9	14,7	0,2	0,01
F10	13,9	0,74	0,05
F11	14	0,65	0,05
F12	14,1	0,47	0,03
F13	13,8	0,1	0,01

Tab. 27 - Valori in percentuale in peso di Na₂O e di K₂O e rapporto tra essi, per la classificazione di Schalm [2007].

Dalla *Cluster Analysis*, in distanza euclidea e con il Metodo di *clustering* di Ward (considerando come variabili tutti gli elementi maggiori tranne il sodio e il silicio) in Fig. 151, è possibile notare la presenza di due grandi gruppi di vetri: il primo gruppo, formato dai campioni F3, F5, F6, F8 e F13 e un secondo gruppo, formato dai campioni F1, F2, F4, F7, F9, F10, F11 e F12.

Fig. 151 - Dendrogramma in Distanza Euclidea e con il Metodo di *clustering* di Ward per tutti i campioni, e considerando come variabili tutti gli elementi maggiori dei vetri (Ca, Mg, Al, P, K, Cl, S, Ti, Fe, Ni, Zn Rb, Sr, Zr, Ba, Mn, Cr e As) tranne silicio e sodio.

Questi due gruppi sono coerenti con la datazione dei campioni: il gruppo formato da F3, F5, F6, F8 e F13 è infatti formato (a sola eccezione del campione F5), da campioni di vetro non recenti. I campioni F1, F2, F4, F7, F9, F10, F11 e F12, al contrario, sono tutti campioni di specchi contemporanei.

La composizione dei vetri di tale gruppo è associabile a quella di vetri *Float*: lastre di vetro *Float* sono lastre di produzione industriale fabbricate mediante l'utilizzo di un particolare procedimento, inventato nel 1959 da Alastair Pilkington, metodo che costituisce oggi il più largamente usato per la produzione di lastre di vetro [Blondel, 1997].

La composizione dei vetri *Float* è strettamente stabilita per i maggiori componenti, al fine di massimizzare l'efficienza produttiva e la qualità del prodotto allo stesso tempo. Questo tipo di lastre risulta quindi facilmente identificabile e differenziabile dalle altre tipologie di vetro.

Mediante questo metodo la miscela vetrificabile viscosa viene colata su un bagno piano di stagno fuso. Il vetro galleggia quindi sullo stagno e si spande lungo la superficie del bagno, formando una superficie liscia su entrambi i lati [www.infovetro.it].

Una composizione tipo per un vetro *Float* è indicata dal National Institute of Standards & Technology nello Standard Reference Material 1830 riguardo a "Soda-Lime Float Glass (0,1% Al₂O₃)" [Tab. 28]. In Tab. 29 sono inoltre riportati i limiti massimo e minimo di frazione percentuale in peso di ogni ossido. Tale tabella è stata ricavata da numerosi campioni di vetro *Float* analizzati dalla SSV.

Costituente	Frazione % in peso
SiO ₂	73,07 ± 0,04
Al ₂ O ₃	0,12 ± 0,02
Na ₂ O	13,75 ± 0,06
K ₂ O	0,04 ± 0,01
CaO	8,56 ± 0,06
MgO	3,90 ± 0,04
SO ₃	0,26 ± 0,01
Fe ₂ O ₃ (tot)	0,121 ± 0,003
FeO	0,032 ± 0,004
TiO ₂	0,011 ± 0,001

Tab. 28 - *Composizione standard di un vetro Float, del National Institute of Standards & Technology (NIST): Standard Reference Material 1830, "Soda-Lime Float Glass (0,1% Al₂O₃)".*

Frazione % in peso		
Ossidi	Minimo	Massimo
SiO ₂	70	73
Al ₂ O ₃	0,4	1,7
Na ₂ O	12,9	14,0
K ₂ O	0,2	0,9
CaO	8,3	9,9
MgO	3,8	4,5
SO ₃	0,2	0,3
Fe ₂ O ₃ (tot)	0,09	0,11
TiO ₂	0,03	0,06

Tab. 29 - *Variazioni delle concentrazioni degli ossidi in campioni di vetro Float chiaro analizzati alla Stazione Sperimentale del Vetro.*

Come anche evidenziato in Fig. 152, in cui vengono riportate le frazioni di CaO e MgO per i campioni e per lo standard di vetro *Float*, i campioni F1, F2, F4, F7, F9, F10, F11 e F12, appartengono a tale categoria di vetri piani industriali. Essendo la data di invenzione di tale metodologia di fabbricazione il 1959, i campioni F1, F2, F4, F7, F9, F10, F11 e F12 non possono essere datati a periodi antecedenti a tale anno.

È interessante notare inoltre che le lastre attribuite a tale metodo di produzione risultano tutte, a differenza delle altre non *Float*, avere piccole quantità di stagno sulla superficie. Essendo, poi, la superficie analizzata, quella esterna e non quella argentata, è evidente che le tecniche di produzione prevedano l'argentatura del "lato aria" della lastra *Float*. Questa pratica può essere dovuta al fatto che la lastra presenta maggior durabilità agli agenti atmosferici proprio sul "lato stagno", quello, cioè, esposto all'aria.

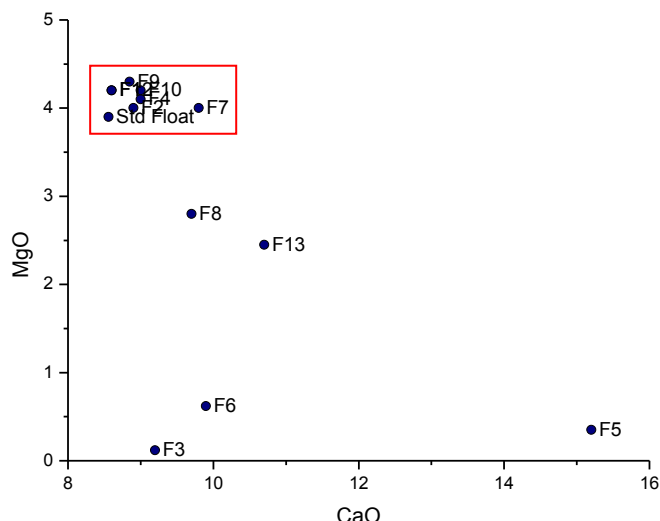


Fig. 152 - Grafico di CaO rispetto a MgO permette di evidenziare i campioni appartenenti alla categoria dei vetri *Float* rispetto allo Standard Reference Material 1830 "Soda-Lime Float Glass (0,1% Al_2O_3)" del National Institute of Standards & Technology. Il rettangolo rosso inoltre è stato ricavato dal valore minimo e massimo esposto in Tab. 29 per tali ossidi.

I campioni F3, F5, F6, F8 e F13, che non risultano essere raggruppabili all'interno della categoria *Float*, erano già inizialmente stati identificati (a sola eccezione del campione F5) come specchi precedenti al 1959 per mezzo dell'osservazione della vernice protettiva utilizzata. Essi son stati probabilmente prodotti prima dell'invenzione del metodo *Float*, per mezzo dell'utilizzo di altre tecniche di fabbricazione di lastre.

Solo il campione F5, il quale apparentemente risulta essere di recente produzione, non è compreso all'interno della categoria *Float*. La Tab. 30 mostra l'accordo tra la datazione iniziale e quella derivata dall'analisi composizionale del vetro.

CAMPIONE	TIPOLOGIA DI SPECCHIO	DATAZIONE INIZIALE	DATAZIONE COMPOSIZIONALE
F1	Argento, antichizzato	Contemporaneo	<i>Float</i> , Posteriore al 1959
F2	Argento, antichizzato	Contemporaneo	<i>Float</i> , Posteriore al 1959
F3	Argento	1920-1930	Anteriore al 1959
F4	Argento, antichizzato	Contemporaneo	<i>Float</i> , Posteriore al 1959
F5	Argento, antichizzato	Contemporaneo	Anteriore al 1959
F6	Argento, artigianale	1950-1960	Anteriore al 1959
F7	Argento, artigianale	Contemporaneo	<i>Float</i> , Posteriore al 1959
F8	Argento	1940-1950	Anteriore al 1959
F9	Argento, antichizzato	Contemporaneo	<i>Float</i> , Posteriore al 1959
F10	Argento, antichizzato	Contemporaneo	<i>Float</i> , Posteriore al 1959
F11	Argento, industriale	Contemporaneo	<i>Float</i> , Posteriore al 1959
F12	Argento, antichizzato	Contemporaneo	<i>Float</i> , Posteriore al 1959
F13	Argento	1940-1950	Anteriore al 1959

Tab. 30 - Confronto tra la datazione iniziale e quella derivata dall'analisi composizionale del vetro.

Infine, oltre all'analisi XRF quantitativa dei bulk dei campioni, è stata effettuata su questi anche un'analisi qualitativa [Tab. 31]. La quantificazione è stata basata su programmi di quantificazione messi a punto alla Stazione Sperimentale del Vetro di Murano con l'utilizzo di numerosi standard certificati.

Percentuali in peso ossidi del bulk dei vetri degli specchi ad argento													
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13
SiO₂	71,7	71,7	70,4	71,2	70,0	70,4	71,5	70,6	71,6	71,1	70,1	72,0	72,6
Al₂O₃	1,0	1,1	0,5	1,5	1,1	0,5	0,6	0,6	0,8	1,5	1,3	1,2	0,4
Na₂O	13,6	13,3	17,7	12,9	11,9	16,8	13,4	15,1	13,7	12,9	13,2	13,1	12,8
K₂O	0,3	0,6	0,1	0,9	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,8	0,7	0,5	0,1
CaO	8,6	8,9	9,2	9,0	15,2	9,9	9,8	9,7	8,8	9,0	9,8	8,6	10,7
MgO	4,2	4,0	0,1	4,1	0,3	0,6	4,0	2,8	4,3	4,2	3,9	4,2	2,4
SO₃	0,4	0,3	0,4	0,2	0,5	0,9	0,3	0,5	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3
As₂O₃	<0,03	<0,03	1,00	<0,03	0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,08
Fe₂O₃	0,08	0,10	0,09	0,11	0,28	0,11	0,10	0,12	0,10	0,12	0,11	0,09	0,08
MnO	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,17	<0,05	0,07	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
TiO₂	0,03	0,05	0,13	0,04	0,06	0,05	0,03	0,22	0,06	0,04	0,04	0,06	0,04
ZrO₂	<0,02	<0,02	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,05
PbO	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cl	0,03	<0,02	0,07	<0,02	0,05	0,07	<0,02	0,06	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,03
SnO₂	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,05	<0,02	<0,02	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02

Tab. 31 - Analisi XRF quantitativa del bulk dei vetri dei campioni di specchio ad argento.

7.1.1.2. STUDIO DEL DEGRADO DEL VETRO

Il degrado dei vetri dei campioni di specchio F1-F13 è stato studiato, come anche quello dei vetri M1-M9, mediante il confronto tra i valori di percentuale in peso degli ossidi per l'analisi XRF del bulk e della superficie del vetro.

Lo studio del degrado è stato condotto esaminando la differenza di percentuale in peso tra la superficie e il bulk del vetro, solo per i principali ossidi che lo compongono (SiO₂, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, Al₂O₃).

La Tab. 32 riporta, per ogni campione e per gli ossidi sopraindicati, i valori ottenuti dall'analisi XRF della superficie e del bulk del vetro.

Superficie							Bulk						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO
F1	71,8	1,1	13,7	0,26	8,3	4,4	F1	70,7	1,1	14,6	0,25	8,2	4,5
F2	71,6	1,2	13,5	0,53	8,6	4,3	F2	70,7	1,2	14,3	0,51	8,5	4,3
F3	79,1	0,69	6,9	0,10	10,4	0,13	F3	70,9	0,56	17,6	0,00	8,9	0,10
F4	70,6	1,7	13,3	0,83	8,8	4,4	F4	70,1	1,7	13,9	0,80	8,6	4,5
F5	70,1	1,2	11,5	0,37	15,5	0,38	F5	69,0	1,2	12,8	0,32	15,3	0,38
F6	74,7	0,63	11,3	0,19	10,6	0,69	F6	69,9	0,56	17,5	0,17	9,7	0,64
F7	71,3	0,65	13,7	0,09	9,6	4,3	F7	70,6	0,65	14,4	0,08	9,3	4,3
F8	71,6	0,71	13,5	0,1	9,7	3,1	F8	69,8	0,63	15,9	0,10	9,4	3,1
F9	71,2	0,84	14,1	0,21	8,6	4,7	F9	70,6	0,85	14,7	0,20	8,4	4,7
F10	71,0	1,7	13,1	0,78	8,7	4,4	F10	70,1	1,7	13,9	0,74	8,6	4,5
F11	70,3	1,5	13,4	0,67	9,6	4,1	F11	69,6	1,5	14,0	0,65	9,4	4,3
F12	71,4	1,2	13,6	0,49	8,4	4,5	F12	70,9	1,2	14,1	0,47	8,2	4,5
F13	72,9	0,46	12,6	0,11	10,6	2,7	F13	71,9	0,45	13,8	0,10	10,4	2,7

Tab. 32 - Valori di percentuale in peso dei principali ossidi del vetro: analisi del bulk e della superficie dei campioni.

La Tab. 32 mostra come la percentuale in peso di SiO₂ aumenti nella superficie rispetto al bulk, mentre quella di Na₂O e K₂O diminuisce generalmente nella superficie rispetto al bulk, a causa della sostituzione degli ioni Na⁺ e K⁺ con gli ioni H⁺ dell'umidità atmosferica.

I dati sopraesposti sono stati in seguito elaborati mediante il calcolo della variazione percentuale rispetto al valore di percentuale in peso dell'ossido nel bulk (A) [Tab. 33], in modo da valutare la variazione rispetto alla quantità iniziale di ossido all'interno del vetro.

$$A) \quad \frac{\%w_{sup} - \%w_{bulk}}{\%w_{bulk}} \cdot 100$$

Percentuale di variazione di ogni ossido rispetto alla percentuale dell'ossido nel bulk del vetro						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO
F1	1,6	0,0*	-6,2	4,0*	1,2	-2,2*
F2	1,3	0,0*	-5,6	3,9*	1,2	0,0*
F3	11,6	23,2	-60,8	0,0*	16,9	30,0*
F4	0,7	0,0*	-4,3	3,7*	2,3	-2,2*
F5	1,6	0,0*	-10,2	15,6*	1,3	0,0*
F6	6,9	12,5*	-35,4	11,8*	9,3	7,8*
F7	1,0	0,0*	-4,9	12,5*	3,2	0,0*
F8	2,6	12,7*	-15,1	0,0*	3,2	0,0*
F9	0,8	-1,2*	-4,1	5,0*	2,4	0,0*
F10	1,3	0,0*	-5,8	5,4*	1,2	-2,2*
F11	1,0	0,0*	-4,3	3,1*	2,1	-4,7*
F12	0,7	0,0*	-3,5	4,3*	2,4	0,0*
F13	1,4	2,2*	-8,7	10,0*	1,9	0,0*

Tab. 33 - Percentuale di variazione di ogni ossido rispetto alla percentuale dell'ossido nel bulk del vetro. I dati evidenziati in rosso infatti non sono considerati affidabili in quanto la differenza tra le due misure dell'elemento in superficie e nel bulk è inferiore alla deviazione standard delle misure stesse.

La Tab. 33 mostra che per tutti i campioni la silice è maggiormente presente come percentuale in peso in superficie rispetto al bulk, a causa della perdita superficiale di alcali. In Tab. 33 è anche evidente una generale perdita superficiale di sodio in tutti i campioni, e l'aumento del calcio che, in quanto stabilizzante, tende ad essere estratto in minor quantità dal reticolo vetroso.

Come visibile in Fig. 153 esiste un'evidente correlazione tra l'aumento percentuale di silice e la diminuzione di sodio all'interno dei campioni. Il grafico permette inoltre di verificare che il campione F3 (databile tra gli anni '20 e gli anni '30 del '900) risulta il maggiormente degradato. Altri campioni degradati sono i campioni F6 e F8. Risultano invece in buone condizioni tutti gli altri campioni, per cui il valore di sodio della superficie è minore del 10% in meno rispetto a quello del bulk.

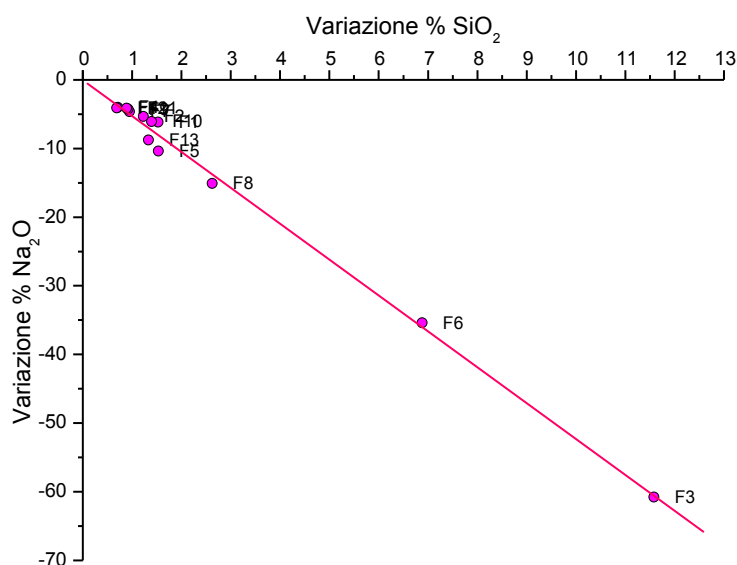


Fig. 153 - Grafico delle variazioni percentuali di SiO₂ rispetto a Na₂O.

Valutando la percentuale reciproca di stabilizzanti (CaO, MgO e Al₂O₃) e di fondenti (Na₂O e K₂O) all'interno del bulk del vetro è possibile ipotizzare che la diversificazione del degrado sia dovuta, oltre alla diversa età dei campioni, anche al diverso rapporto tra essi. La Tab. 34 riporta i valori ottenuti dalla somma degli stabilizzanti e dalla somma dei fondenti del bulk del vetro, e il loro rapporto.

Campioni	Stabilizzanti	Fondenti	Rapporto
	Al ₂ O ₃ + CaO + MgO	Na ₂ O + K ₂ O	(Al ₂ O ₃ + CaO + MgO) / (Na ₂ O + K ₂ O)
F1	13,8	14,85	0,9
F2	14	14,81	0,9
F3	9,56	17,6	0,5
F4	14,8	14,7	1,0
F5	16,88	13,12	1,3
F6	10,9	17,67	0,6
F7	14,25	14,48	1,0
F8	13,13	16	0,8
F9	13,95	14,9	0,9
F10	14,8	14,64	1,0
F11	15,2	14,65	1,0
F12	13,9	14,57	1,0
F13	13,55	13,9	1,0

Tab. 34 - Rapporto tra stabilizzanti e fondenti del bulk del vetro per i campioni F1-F13.

Come evidente in Tab. 34 minore è il valore del rapporto tra stabilizzanti e fondenti, maggiormente il vetro risulta aggredibile. Considerando come indice di lisciviazione l'aumento percentuale in silice, in Fig. 154 è possibile notare come a valori superiori a 1 del rapporto stabilizzanti/fondenti la variazione percentuale in silice corrisponda a valori molto bassi (circa 1-2 %).

Il rapporto stabilizzanti/fondenti è quindi indice della durabilità di un vetro e determina, insieme al tempo e al tipo di esposizione agli agenti atmosferici, la resistenza del vetro.

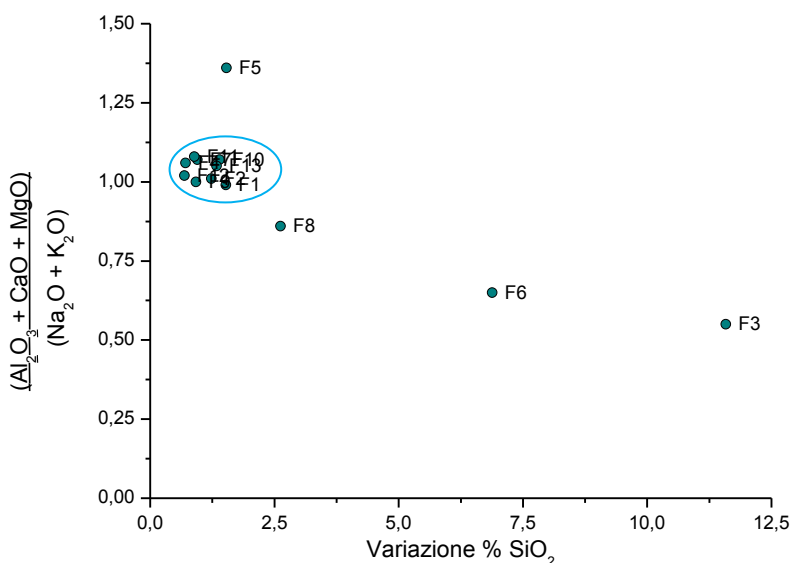


Fig. 154 - Grafico della variazione percentuale di SiO₂ rispetto al rapporto tra stabilizzanti e fondenti.

La Fig. 154 permette inoltre di notare come il gruppo di campioni F1, F2, F4, F7, F9, F10, F11 e F12 (in azzurro), formato da vetri di tipo *Float* si distingue dagli altri campioni di vetro in quanto tutti i campioni di tale gruppo hanno valori di rapporto stabilizzanti/fondenti molto vicino ad 1 e una variazione di silice molto bassa.

Il modesto avanzamento del degrado per lisciviazione di questo gruppo di campioni può essere dovuto, oltre al piccolo tempo di vita, anche all'alto valore di rapporto tra stabilizzanti e fondenti, e all'esposizione agli agenti atmosferici del "lato stagno", maggiormente durevole rispetto al "lato aria" della stessa lastra *Float*.

In Fig. 154 è inoltre possibile notare, basandosi sulla datazione iniziale dei campioni data dal colore della vernice protettiva, un generale e progressivo aumento nel tempo della quantità di stabilizzanti rispetto a quella dei fondenti all'interno della miscela vetrificabile. I campioni F3, F6 e F8 infatti, identificati come maggiormente antichi, risultano quelli con minore rapporto stabilizzanti/fondenti.

Infine, il campione F5 mostra un rapporto stabilizzanti/fondenti molto alto, dovuto alla grande percentuale di calcio al suo interno: questo campione infatti, nonostante sia stato identificato come un campione non *Float*, per cui probabilmente antecedente al 1960, risulta in ottime condizioni di conservazione, mostrando una variazione di silice tra superficie e bulk molto bassa.

7.2.1.3. ANALISI DELLA SUPERFICIE RIFLETTENTE E DEI SUOI PRODOTTI DI DEGRADO

Sono inizialmente stati osservati e fotografati i campioni e i loro particolari. Le fotografie di tutti i campioni interi son riportate in Appendice 2.

Lo strato riflettente è stato in seguito osservato mediante l'uso di uno stereomicroscopio e per mezzo di un microscopio elettronico a scansione (SEM) accoppiato a microsonda elettronica. Sono quindi state scattate alcune fotografie a diversi ingrandimenti delle differenti evidenze presenti [Fig. 55]. Vengono in seguito riportate le macrofotografie e le fotografie allo stereomicroscopio ed al SEM [Figg. 156-193].

Per tale tipologia di specchio non è stato possibile uno studio diretto del film riflettente mediante macrofotografie e microscopio ottico se non in casi particolari, in quanto su di essi tale strato è sovrastato da uno o più strati di vernice protettiva. Essi son quindi stati studiati preliminarmente solo dalla porzione visibile direttamente dal vetro. Le analisi del film riflettente effettuate mediante microscopio elettronico a scansione associato a microsonda elettronica son state eseguite su campioni appositamente preparati in assenza di vernice protettiva (campioni AN e NN, v. cap. 7.2.2. pag. 156) o su porzioni di specchi in cui la vernice era facilmente rimovibile a bisturi.

La composizione dello strato riflettente e la caratterizzazione dei composti di degrado son state determinate mediante l'uso dell'analisi di Fluorescenza ai raggi X, SEM-EDS e EPMA-WDS.

INDAGINI FOTOGRAFICHE

Fig. 155 - *Fotografie a diversi ingrandimenti di diverse zone di un campione di specchio ad argento antico.*

MACROFOTOGRAFIE DI SPECCHI ALL'ARGENTO ANTICHI

Fig. 156 - Macrofotografia di cretture del film riflettente probabilmente dovute alla contrazione della vernice protettiva (campione F3).

Fig. 158 - Macrofotografia di zone in cui lo strato riflettente appare maculato mantenendo al contempo il potere riflessivo.

Fig. 160 - Macrofotografia di lacune della vernice protettiva sul bordo: si può notare il film riflettente (che appare dorato) al di sotto di questa.

Fig. 157 - Macrofotografia di cretture del film riflettente probabilmente dovute alla contrazione della vernice protettiva (campione F8).

Fig. 159 - Macrofotografia di zone in cui lo strato riflettente appare maculato e cretato mantenendo al contempo il potere riflessivo.

Fig. 161 - Macrofotografia di lacune della vernice protettiva sul bordo: si può notare il film riflettente (che appare dorato) al di sotto di questa.

FOTOGRAFIE ALLO STEREOMICROSCOPIO DI SPECCHI ALL'ARGENTO ANTICHI

Fig. 162 - Fotografie a 8x di una zona in cui lo strato di argento appare in pessime condizioni di conservazione e cretato, probabilmente a causa di un'incompatibilità con la vernice sottostante (campione F3).

Fig. 164 - Fotografia a 8x di una zona in cui lo strato di argento appare corrosivo: formazione di zone circolari probabilmente dovute ad un degrado chimico.

Fig. 166 - Fotografia a 8x di una zona in cui lo strato di argento appare cretato e corrosivo.

Fig. 168 - Fotografia a 8x di una zona in cui il film riflettente appare assente e trasparente la vernice protettiva rosata.

Fig. 163 - Fotografie a 16x di una zona in cui lo strato di argento appare in pessime condizioni di conservazione e cretato, probabilmente a causa di un'incompatibilità con la vernice sottostante (campione F3).

Fig. 165 - Fotografia a 32x di formazione di zone circolari probabilmente dovute ad un degrado chimico.

Fig. 167 - Fotografia a 60x di una zona in cui lo strato riflettente appare corrosivo e non protetto da vernice protettiva.

Fig. 169 - Fotografia a 8x di una zona in cui la vernice protettiva del retro si è staccata lasciando lo strato riflettente aggredibile dagli agenti atmosferici.

FOTOGRAFIE AL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM) DI SPECCHI ANTICHI

Fig. 170 - Immagine SEM a 1200 x di una sezione di specchio in cui sono visibili lo strato di vetro di supporto, lo strato di argento e la vernice protettiva (campione F8).

Fig. 172 - Immagine SEM a 200 x di un distacco della vernice dallo strato di vetro, con conseguente perdita dello strato riflettente di argento (campione F8).

Fig. 174 - Fotografie al SEM a 50 x della vernice protettiva degradata di uno specchio antico.

Fig. 175 - Fotografie al SEM a 400 x della vernice protettiva degradata di uno specchio antico. Le cretture della vernice causano l'esposizione dell'argento metallico dello strato riflettente.

Fig. 171 - Immagine SEM a 1200 x di una sezione di specchio in cui sono visibili lo strato di vetro di supporto, lo strato di argento e la vernice protettiva (campione F8).

Fig. 173 - Immagine SEM a 800 x di una sezione di specchio in cui si può notare il distacco della vernice dallo strato di vetro (campione F8).

Fig. 176- *Fotografia panoramica al SEM a 300 x di una sezione trasversale di uno specchio antico: è possibile notare la presenza di una grande quantità di impurità e la presenza di carta incollata al di sopra della vernice protettiva (campione F8).*

MACROFOTOGRAFIE DI SPECCHI ALL'ARGENTO ANTICHIZZATI

Fig. 177 - *Macrofotografia del campione F10, in cui lo strato di argento è stato invecchiato artificialmente mediante il metodo del solfuro di zolfo.*

Fig. 178 - *Macrofotografia del campione F2, in cui lo strato di argento è stato invecchiato artificialmente mediante il metodo del solfuro di zolfo.*

Fig. 179 - *Macrofotografia del campione F5, in cui lo strato di argento è stato invecchiato artificialmente mediante il metodo del mercurio (campione F5).*

Fig. 180 - *Macrofotografia del campione F1, in cui lo strato di argento è stato invecchiato artificialmente mediante il metodo del mercurio (campione F1).*

Fig. 181 - *Fotografia a 8x di una zona in cui lo strato di argento è stato invecchiato artificialmente mediante il metodo del solfuro di zolfo (campione AN).*

Fig. 182 - *Fotografia a 8x di una zona in cui lo strato di argento è stato invecchiato artificialmente mediante il metodo del solfuro di zolfo (campione AN).*

FOTOGRAFIE AL MICROSCOPIO OTTICO DI SPECCHI ALL'ARGENTO ANTICHIZZATI

Fig. 182 - *Fotografia a 8x di una zona in cui lo strato di argento è stato invecchiato artificialmente mediante il metodo dell'amalgama (campione F5).*

Fig. 183 - *Fotografia a 8x di una zona in cui lo strato di argento è stato invecchiato artificialmente mediante il metodo dell'amalgama (campione F5).*

FOTOGRAFIE AL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM) DI SPECCHI ANTICHIZZATI

Fig. 184 - *Immagine SEM a 50 x di una zona in cui lo strato di argento è stato invecchiato artificialmente mediante il metodo del solfuro di zolfo (campione AN).*

Fig. 185 - *Immagine SEM a 150 x di una zona in cui lo strato di argento è stato invecchiato artificialmente mediante il metodo del solfuro di zolfo (campione AN).*

Fig. 186 - *Immagine SEM a 50 x di una zona in cui lo strato di argento è stato invecchiato artificialmente con amalgama (campione F5).*

Fig. 187 - *Immagine SEM a 150 x di una zona in cui lo strato di argento è stato invecchiato artificialmente con amalgama (campione F5).*

FOTOGRAFIE AL MICROSCOPIO OTTICO DI SPECCHI ALL'ARGENTO INDUSTRIALI

Fig. 188 - Fotografie a 100 x di una sezione trasversale di uno specchio industriale (campione I).

Fig. 189 - Fotografie a 200 x di una sezione trasversale di uno specchio industriale (campione I).

Fig. 190 - Fotografie al microscopio ottico a 25 x di una zona di specchio in cui sono evidenti i due strati di vernice azzurro e arancio al di sopra dello strato di argento metallico (campione F11).

Fig. 191 - Fotografie al microscopio ottico a 100 x di una zona di specchio in cui sono evidenti i due strati di vernice azzurro e arancio al di sopra dello strato di argento metallico (campione F11).

FOTOGRAFIE AL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE DI SPECCHI ALL'ARGENTO INDUSTRIALI

Fig. 192 - Immagine SEM a 800 x di una sezione trasversale di specchio (campione F11).

Fig. 193 - Immagine SEM a 1200 x di una sezione trasversale in cui sono visibili lo strato di vetro, lo strato di argento e due strati di vernice protettiva.

CARATTERIZZAZIONE DELLO STRATO RIFLETTENTE E DEI SUOI PRODOTTI DI DEGRADO

A seguito dell'analisi XRF della vernice protettiva, quest'ultima è stata rimossa al fine di poter analizzare mediante XRF lo strato sottostante di argento metallico. A causa della diversità delle vernici presenti sui campioni sono stati utilizzati diversi metodi di rimozione, quali ad esempio l'uso di bisturi e di solventi (acetone, diclorometano e toluene), indicati in Tab. 8 (cap. 6.3.1. pag. 73).

La strato riflettente è stata innanzitutto analizzato mediante l'uso della Fluorescenza ai raggi X. I risultati ottenuti mediante l'analisi XRF dello strato riflettente sono esposti in Tab. 35.

Ossidi	Campioni												
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13
Ag ₂ O	<0,005	<0,005	0,006	-	<0,005	0,018	0,002	0,005	<0,005	-	0,045	<0,005	<0,005
SiO ₂	70,7	70,7	70,9	70,1	69,0	69,9	70,6	69,8	70,6	70,1	72,8	70,9	71,9
Al ₂ O ₃	1,1	1,2	0,56	1,7	1,2	0,56	0,65	0,63	0,85	1,7	1,5	1,2	0,45
Na ₂ O	14,6	14,3	17,6	13,9	12,8	17,5	14,4	15,9	14,7	13,9	10,0	14,1	13,8
K ₂ O	0,25	0,51	0,068	0,80	0,32	0,17	0,082	0,10	0,20	0,74	0,82	0,47	0,10
CaO	8,2	8,5	8,9	8,6	15,3	9,7	9,3	9,4	8,4	8,6	10,8	8,2	10,4
MgO	4,5	4,3	0,1	4,5	0,4	0,64	4,3	3,1	4,7	4,5	3,7	4,5	2,7
P ₂ O ₅	0,015	0,015	0,029	0,027	0,032	0,016	0,28	0,019	0,017	0,025	0,028	0,029	0,022
SO ₃	0,35	0,27	0,42	0,18	0,46	0,92	0,33	0,49	0,29	0,17	0,24	0,24	0,34
Cl	0,034	0,010	0,067	0,013	0,049	0,072	0,014	0,058	0,012	0,011	0,011	0,018	0,027
Ar	0,013	0,012	0,009	0,011	0,011	0,009	0,011	0,011	0,010	0,010	0,011	0,011	0,011
TiO ₂	0,019	0,048	0,12	0,032	0,059	0,050	0,025	0,21	0,052	0,036	0,039	0,048	0,033
MnO	<0,005	0,005	<0,005	<0,005	0,013	0,17	0,006	0,074	0,029	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Fe ₂ O ₃	0,076	0,10	0,099	0,11	0,29	0,12	0,094	0,12	0,097	0,12	0,16	0,093	0,081
As ₂ O ₃	-	-	1,0		<0,005	0,026	-	-	-	-	-	-	0,077
SrO	0,009	<0,005	<0,005	0,009	0,046	0,008	<0,005	0,029	0,005	0,007	0,006	0,006	<0,005
ZrO ₂	0,006	0,010	0,021	0,012	0,015	0,008	0,005	0,033	0,011	0,011	0,014	0,019	0,007
BaO	0,026	-	-	-	0,008	0,008	0,053	0,007	0,009	0,008	-	-	-
PbO	-	-	-	-	0,007	0,095	-	-	-	-	-	-	-

Tab. 35 - Risultati dell'analisi XRF sullo strato riflettente degli specchi ad argento.

I risultati in Tab. 35 non permettono di caratterizzare lo strato riflettente in quanto le percentuali in peso degli ossidi poco si discostano dai valori ottenuti per il bulk del vetro degli stessi campioni,

probabilmente a causa del piccolissimo spessore del film d'argento depositato, che viene facilmente oltrepassato dal fascio di raggi X.

Oltre al piccolo spessore del film di argento depositato, inoltre, i diversi metodi di rimozione della vernice possono aver causato l'asportazione accidentale di parte di tale strato.

L'analisi XRF condotta sullo strato di vernice ha infatti permesso una migliore caratterizzazione dello strato riflettente, soprattutto per quanto riguarda i metodi di antichizzazione di questo, probabilmente grazie alla penetrazione dei raggi x oltre gli strati di vernice. Mediante tale analisi è stato infatti possibile notare la presenza di mercurio nei campioni di specchio antichizzati mediante questa tecnica (campioni F1, F5 e F9) e di quantità di potassio e zolfo confrontabili per i campioni antichizzati mediante l'uso di fegato di zolfo (campioni F2, F4, F10 e F12).

In seguito all'analisi XRF i campioni di specchio industriali, antichi e antichizzati sono stati osservati e analizzati mediante SEM-EDS e WDS.

L'analisi mediante SEM-EDS della sezione trasversale dei campioni F11 (industriale) e F8 (antico) ha permesso l'analisi qualitativa dei principali componenti di ogni strato e la determinazione dello spessore dello strato di argento metallico. Come evidente in Figg. 194 e 196 e dall'analisi EDS in Figg. 195 e 197, è presente uno strato di argento metallico all'interfaccia tra il vetro e la vernice.

Essendo tale strato abbastanza disomogeneo, il suo spessore è stato approssimato tra 200 e 500 nm (le misurazioni variano tra 150 a 750 nm).

Fig. 194 - Immagine SEM a 1200 x della sezione trasversale del campione F11.

Fig. 195 - Analisi EDS dello strato riflettente, evidenzia la presenza di grandi quantità di argento, dei principali elementi costituenti il vetro (Si, O, Ca, Na), e di Zn attribuibile alla vernice protettiva.

Fig. 196 - Immagine SEM a 1200 x della sezione trasversale del campione F8.

Fig. 197 - Analisi EDS dello strato riflettente, evidenzia la presenza di grandi quantità di argento, attribuibile al film riflettente, e dei principali elementi costituenti il vetro (Si, O, Ca, Na).

Al fine di comprendere meglio i fenomeni di degrado del film riflettente è stata effettuata una mappa EPMA-WDS di un campione di specchio antico in cui lo strato d'argento risultava essere adeso al vetro, nonostante la perdita della vernice protettiva [Fig. 198] una della vernice distaccatasi dal vetro (campione F8) [Fig. 201, pag 143], e una della vernice protettiva degradata (campione F3) [Fig. 203, pag. 144].

Fig. 198 - Mappa EPMA-WDS di O, Na, Ag e Si del campione F8.

La Fig. 198 permette di notare la presenza di uno strato di argento non omogeneo, che lascia in alcune zone trasparire gli elementi tipici del vetro sottostante. Da ciò appare evidente che, a causa del distacco della vernice protettiva, anche parte dell'argento adeso ad essa è stato asportato. Essendo inoltre visibile, nelle zone di contorno di tali lacune dovute al distacco della vernice e dello strato di argento metallico, un imbrunimento dell'argento, si è deciso di analizzare un frammento di vernice distaccatasi.

La vernice, osservata al SEM nella parte fatta aderire allo strato riflettente [Fig. 199], presenta l'evidente presenza di residui di argento metallico di tale film.

Fig. 199 - Fotografia al SEM a 80 X, in elettroni secondari di una porzione di vernice protettiva distaccatasi dal vetro, con porzioni del film d'argento adeso ad essa. In rosso è contrassegnata la zona successivamente indagata mediante mappe EPMA-EDS e WDS.

L'analisi dei composti cristallini depositati sulla vernice protettiva (fondo scuro) sono risultati essere solfati e cloruri di argento.

L'analisi mediante EDS di tale zona di vernice ha permesso la creazione di mappe EPMA-EDS, in Fig. 200, le quali permettono una percezione più chiara del tipo di diffusione di tali composti di degrado.

Fig. 200 - Mappa EPMA-EDS di C, O, Ag, S e Cl del campione F8 della zona di campione mostrata in Fig. 199.

Il confronto tra le mappe EPMA-EDS di carbonio, ossigeno, argento, cloro e zolfo in Fig. 200 permette innanzitutto di distinguere le zone in cui è ancora presente l'argento del film riflettente dalle zone in cui è presente la sola vernice protettiva. La presenza di grandi quantità di carbonio e ossigeno sono infatti dovute alla presenza della porzione polimerica della vernice.

É inoltre possibile notare la presenza diffusa su tutta la superficie di cristalli di grandi dimensioni corrispondenti a cloruri di argento, e la presenza di fasce nette in cui invece è presente una grande quantità di solfuri e di argento, attribuibili ad argento solfuro.

La mappa EPMA-WDS della stessa zona [Fig. 201] permette una visione maggiormente chiara della disposizione dei composti di degrado del film riflettente.

Fig. 201 - Mappa EPMA-EDS di Ag, S e Cl del campione F8 della zona di campione mostrata in Fig.199.

Si può notare la presenza di una fascia in cui l'argento appare molto abbondante: tale fascia è riscontrabile anche all'interno delle mappe di zolfo e cloro, per cui è possibile ipotizzare che l'argento identificato sia presente, in tale zona, come solfuri e cloruri.

Confrontando la mappa EPMA-WDS in Fig. 201 con la fotografia allo stereomicroscopio di una porzione degradata del campione F8, in Fig. 202, è possibile supporre che le formazioni concentriche evidenti in tali tipi di specchi siano dovute ad un degrado chimico dello strato riflettente da parte di solfuri e cloruri.

Fig. 202 - Fotografia a 60x di formazioni concentriche formatesi sul film riflettente.

Infine, la mappa EPMA-WDS del campione F3 in Fig. 203 ha permesso di evidenziare la presenza di cretture della vernice del campione, già evidenziate mediante l'uso della microscopia ottica [Figg. 162, 163, pag. 134 e Fig. 174, pag. 136]. La mappa WDS permette di rilevare, in prossimità di tali cretture, sia l'argento sia il silicio degli strati di film riflettente che di vetro sottostanti, mostrando quindi l'inefficienza della vernice stessa nella protezione dello strato metallico. Le fessure della vernice dovute alle cretture mostrano inoltre un'alta percentuale in zolfo, che potrebbe essere dovuto alla solforazione dell'argento del film riflettente, esposto agli agenti atmosferici.

Fig. 203 - Mappa EPMA-EDS di S, Si e Ag, della vernice del campione F3.

Tale indagine ha quindi permesso di formulare l'ipotesi che il ritiro della vernice e le conseguenti cretture di questa possano essere una causa del degrado degli specchi ad argento. Qualora, infatti, la vernice protettiva si trovi in buone condizioni di conservazione, solo raramente lo strato riflettente mostra degrado.

Le vernici utilizzate, che a seconda del periodo possono essere a base terpenica o polimerica (acriliche, epossidiche, poliuretaniche ecc ...), possono alterarsi nel tempo, irrigidendosi e quindi, se stese in uno strato di piccolo spessore, fessurandosi. Lo strato di argento sottostante, rimarrà quindi esposto agli agenti atmosferici, e tenderà a solforarsi secondo la normale reazione di questo all'aria, alterando l'aspetto iniziale del film riflettente [Figg. 162, 163, pag. 134].

STUDI SUI METODI DI ANTICHIZZAZIONE DELLO STRATO RIFLETTENTE

I film riflettenti dei campioni antichizzati (campione F5 e AN) sono stati inizialmente osservati e analizzati mediante SEM-EDS. In seguito tali campioni sono stati studiati mediante EPMA-WDS per la creazione di mappe dei principali elementi riscontrati mediante la precedente analisi.

L'analisi mediante SEM-EDS dei campioni ha infatti permesso di evidenziare le zone interessate da invecchiamento e i prodotti di degrado formati. Le mappe EPMA-WDS hanno in seguito permesso di comprendere la differenza tra i due metodi di antichizzazione e le loro differenti azioni sul film riflettente.

ANTICHIZZAZIONE CON SPECCHI ANTICHI

L'analisi SEM-EDS dello strato riflettente del campione F5, in Figg. 203 e 204, ha permesso di individuare i principali elementi che compongono il vetro (Ca, Mg, Na, O, Si e Al), di argento, componente il film riflettente, e di mercurio, componente base dell'amalgama di stagno utilizzata per l'antichizzazione.

Fig. 203 - Immagine SEM a 50 ingrandimenti dello strato riflettente del campione F5.

Fig. 204 - Analisi EDS dello strato riflettente, evidenzia la presenza di grandi quantità di argento del film riflettente, di Si, O, Ca, Na, Mg e Al, costituenti il vetro, e di Hg attribuibile al metodo di antichizzazione.

Al fine di studiare con maggiore attenzione tale metodo di antichizzazione, e gli effetti dell'amalgama sul film riflettente di argento, il campione F5 è stato studiato mediante mappe EPMA-WDS [Fig. 205].

Gli elementi considerati per l'elaborazione di tali mappe sono stati i principali elementi riscontrati nel film riflettente (Ag e Hg), e gli elementi di cui si ipotizza la presenza, come Sn e S. Lo stagno, infatti, nonostante non sia stato rilevato mediante l'analisi EDS, dovrebbe essere presente all'interno dell'amalgama utilizzata per l'antichizzazione, mentre lo zolfo potrebbe essere presente, reagendo naturalmente sia con l'argento sia con il mercurio, a formare solfuro d'argento e cinabro, nelle zone alterate del film riflettente.

Fig. 205 - Mappa EPMA-WDS di Ag, Sn, Hg e S del campione F5.

È possibile notare l'omogeneità dello strato di argento del film riflettente, che non viene qui del tutto asportato dal mercurio utilizzato come antichizzante. È inoltre possibile notare la presenza di grandi quantità di mercurio e stagno (componenti dell'amalgama di stagno utilizzata per l'antichizzazione) in zone ben delimitate del film riflettente. Confrontando le mappe di Hg e Sn in Figg. 206 e 207 è inoltre possibile notare come sia avvenuta, sul film riflettente, una separazione dell'amalgama di stagno iniziale: il mercurio infatti appare concentrato in zone circolari, centrali e di grandezza inferiore rispetto alla "macchia" dovuta all'antichizzazione, mentre lo stagno è maggiormente presente ai bordi di tali macchie.

Fig. 206 - Mappa EPMA-WDS del mercurio. I valori di concentrazione non sono riportati per questo elemento a causa dell'assenza di adeguati standard di calibrazione.

Fig. 207 - Mappa EPMA-WDS dello stagno.

Le zone ad alta concentrazione di zolfo in Fig. 208 indicano inoltre la presenza di un degrado dello strato d'argento a causa della solforazione di questo.

Fig. 208 - *Mappa EPMA-WDS dello zolfo permette di riconoscere le zone di strato riflettente interessate da degrado.*

ANTICHIZZAZIONE CON FEGATO DI ZOLFO

L'analisi SEM-EDS dello strato riflettente del campione AN, in Figg. 209 e 210, ha permesso l'individuazione dei principali elementi che compongono il vetro (Ca, Na, O e Si), di argento, componente il film riflettente, e di zolfo, utilizzato sottoforma di solfuro di potassio per l'antichizzazione del film d'argento. In particolare, il confronto tra l'analisi effettuata su una porzione di campione in cui l'argento appariva perfettamente riflettente e su una porzione in cui l'argento appariva annerito ha permesso di individuare maggiori quantità di zolfo sullo strato più scuro. Oltre alla maggiore quantità di zolfo, l'analisi EDS ha rilevato maggiori quantità degli elementi che compongono il vetro per la porzione scura, per cui, può essere ipotizzabile un assottigliamento dello strato d'argento metallico dovuto al processo di antichizzazione.

Fig. 209 - Immagine SEM a 1500 x dello strato riflettente del campione AN.

Fig. 210 - Analisi EDS dello strato riflettente, evidenzia la presenza di grandi quantità di argento, dei principali elementi costituenti il vetro (Si, O, Ca e Na), e di S attribuibile al metodo di antichizzazione.

Al fine di studiare con maggiore attenzione il metodo di antichizzazione, e gli effetti di questo sul film riflettente di argento, il campione AN è stato studiato mediante mappe EPMA-WDS [Fig. 211].

Gli elementi considerati per l'elaborazione di tali mappe sono stati i principali elementi riscontrati nel film riflettente (Ag e S), gli elementi principali che compongono il vetro (Si, O e Na), e gli elementi di cui si ipotizza la presenza, come ad esempio il potassio. Il potassio, infatti, nonostante non sia stato rilevato mediante l'analisi EDS, dovrebbe essere presente all'interno del film riflettente antichizzato in quanto la soluzione utilizzata per l'antichizzazione è a base di solfuro di potassio.

La Fig. 211 rappresenta una mappa creata mediante EPMA-WDS dello strato riflettente di uno specchio antichizzato mediante il metodo del solfuro di potassio (campione AN).

Fig. 211- Mappa EPMA-WDS di O, Si, S, Ag, e K del campione AN, evidenzia la tipologia di antichizzazione dello strato riflettente. I valori di concentrazione non sono riportati a causa dell'assenza di adeguati standard di calibrazione.

La mappa EPMA-WDS del campione AN [Fig. 211] permette di ricavare informazioni riguardo al tipo di antichizzazione effettuata sullo strato di argento metallico. In tale campione infatti è possibile notare la perfetta corrispondenza tra le zone ricche in argento, e quelle ricche in zolfo e potassio.

Nell'antichizzazione mediante solfuro di potassio infatti, lo zolfo reagisce con l'argento a formare solfuro d'argento, e il potassio, in seguito all'evaporazione dell'acqua della soluzione, sali di potassio nelle stesse zone interessate dall'antichizzazione.

Inoltre, nelle zone in cui il film di argento è assente a causa di graffi o a causa dell'asportazione da parte dei reagenti utilizzati nell'antichizzazione, è possibile notare la rilevazione di grandi quantità di ossigeno, e silicio, principali elementi componenti il vetro, di tipo *Float*.

7.2.1.4. ANALISI DELLA VERNICE PROTETTIVA

Secondo quanto riferito oralmente da alcuni esperti veneziani, il colore della vernice protettiva può aiutare nella collocazione temporale di un frammento di specchio. Specchi con vernici marroni, rossastre (color mattone), o nere perlopiù stese a pennello sono generalmente risalenti ai primi decenni del '900.

Specchi con vernici azzurre, verdi o grigie stese a spruzzo sono generalmente più recenti.

La Tab. 36 riporta il colore della vernice protettiva di ogni specchio, e la sua presunta collocazione temporale.

CAMPIONE	COLORE	TIPOLOGIA DI SPECCHIO	DATAZIONE
F1	Azzurro	Argento, antichizzato	Contemporaneo
F2	Azzurro	Argento, antichizzato	Contemporaneo
F3	Nero	Argento	1920-1930
F4	Nero	Argento, antichizzato	Contemporaneo
F5	Blu	Argento, antichizzato	Contemporaneo
F6	Marrone	Argento	1950-1960
F7	Azzurro	Argento, artigianale	Contemporaneo
F8	Marrone	Argento	1940-1950
F9	Azzurro	Argento, antichizzato	Contemporaneo
F10	Grigio	Argento, antichizzato	Contemporaneo
F11	Verde	Argento, industriale, bordo corrosivo	Contemporaneo
F12	Nero	Argento, antichizzato	Contemporaneo
F13	Marrone	Argento	1940-1950

Tab. 36 - Datazione, definizione della tipologia di specchio e colore della vernice di ogni campione di specchi all'argento analizzato.

La vernice protettiva degli specchi all'argento (antichi, artigianali e antichizzati) è stata caratterizzata mediante l'uso di diverse tecniche: le tecniche XRF, XRD e SEM-EDS e EPMA-WDS, per possibilità di riconoscere, mediante queste analisi, i pigmenti, i filler e gli inibitori di degrado presenti in essa, e l'analisi FTIR, per la determinazione della tipologia di polimero di cui essa è composta. I risultati ottenuti dall'analisi XRD, in Tab. 37 permettono infatti di identificare i composti a seconda del loro abito cristallino, mentre l'analisi XRF [Tab. 38] permette la quantificazione degli elementi presenti all'interno della vernice.

Composti	Campioni													
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	
TiO ₂ RUTILO	X	X	-	-	X	-	X	-	X	X	X	-	-	
ZnO OSSIDO DI ZINCO	X	X	-	X	-	X	X	X	X	X	X	X	-	
CaCO ₃ CALCITE	X	-	-	X	X	-	X	X	-	-	X	-	-	
MgCa(CO ₃) ₂ DOLOMITE	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	-	
CaSO ₄ •2H ₂ O GESSO	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	-	-	
PbO LITARGIRO	X	X	-	X	-	X	-	-	X	X	-	-	X	
BaSO ₄ BARITE	X	-	-	-	-	-	X	-	-	-	X	-	-	
SiO ₂ SILICE	X	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	-	X	
(Mg,Fe) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈ CLINOCLORO	-	X	-	X	-	-	-	-	X	-	-	X	-	
Fe ₂ O ₃ EMATITE	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	X	
Ag ARGENTO	-	-	X	-	-	X	-	-	-	-	-	-	X	
CaSO ₄ ANIDRITE	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	-	-	

Tab. 37 - Risultati dell'analisi XRD dell'analisi della vernice protettiva degli specchi ad argento.

Composti	Campioni												
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13
F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,19	-	-
Na	-	-	0,56	-	0,22	0,79	-	0,27	-	-	-	1,7	-
Mg	11,0	12,8	0,11	6,6	0,45	2,5	4,2	4,8	8,9	11,0	4,7	5,8	13,2
Al	8,1	11,2	0,20	19,6	1,0	11,0	1,00	2,2	16,2	9,8	0,72	2,2	13,6
Si	18,3	25,0	11,0	32,0	1,6	17,3	6,6	7,9	27,6	22,0	7,6	18,1	31,4
P	-	-	-	-	-	-	-	0,41	-	-	-	-	-
S	1,1	0,69	-	0,48	0,15	1,3	8,6	15,4	1,1	1,2	10,6	1,2	3,1
Cl	-	-	2,1	0,11	0,12	-	-	0,45	-	-	1,1	0,25	-
K	0,42	0,35	0,53	0,97	0,27	0,63	-	0,54	0,49	0,49	-	0,46	0,87
Ca	13,0	8,5	20,5	8,9	70,8	4,0	39,4	25,6	8,0	6,0	42,6	4,6	28,7
Ti	23,2	24,3	0,32	1,0	22,3	-	19,9	0,28	25,3	21,3	11,6	0,13	0,62
Cr	0,18	0,21	-	0,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	-	-	0,27	0,061	-	-	-	0,11	-	-	-	-	-
Fe	4,1	4,2	1,0	7,4	0,89	5,6	1,4	27,9	1,5	3,2	4,2	20,2	1,8
Ni	0,18	-	-	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	0,18	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	3,7	3,2	-	21,7	0,096	-	15,1	12,7	4,4	8,4	12,4	41,9	-
As	-	-	6,4	-	-	-	-	-	-	-	-	0,63	-
Sr	-	-	-	-	0,26	-	0,21	0,24	-	-	0,29	-	-
Zr	-	-	0,15	0,15	-	-	-	0,21	-	-	-	-	-
Ag	0,43	-	1,00	0,08	0,41	2,4	0,41	0,69	0,57	0,27	0,37	2,1	0,33
Sn	0,48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba	0,64	-	-	-	-	-	1,7	-	-	-	2,3	-	-
Hg	1,0	-	-	-	0,76	-	-	-	0,31	-	-	-	-
Pb	13,3	8,2	-	0,25	-	1,2	0,21	-	4,0	15,3	0,18	0,22	5,2

Tab. 38 - Risultati dell'analisi XRF sulla vernice protettiva degli specchi ad argento.

Le analisi XRD e XRF espone in Tab. 37 e Tab. 38 mostrano un generale accordo. L'analisi XRD permette infatti di identificare in maniera univoca i composti formati dagli ossidi quantificati mediante XRF.

La Fig. 212 riporta il diffrattogramma del campione F7 a titolo esemplificativo.

Fig. 212 - Diffrattogramma e relativa interpretazione della vernice del campione F7.

È necessario sottolineare la presenza, in alcuni campioni, di picchi di diffrazione di debole intensità non identificati.

Le analisi rivelano che la parte inorganica delle vernici è generalmente abbastanza simile per tutti i campioni, essendo presenti all'incirca sempre gli stessi composti, anche se in percentuali differenti. L'unico caso che si discosta da questa generale composizione è il campione F3, il quale presenta una vernice ricca in Zolfo e Calcio e Arsenico e nessun composto organico rilevabile mediante XRD.

Le analisi mostrano la generale presenza, all'interno di una stessa vernice, di numerosi composti diversi. Tali composti sono di solito pigmenti bianchi (come TiO_2 , $CaCO_3$, SiO_2 , $BaSO_4$, ZnO , $Mg(CaCO_3)_2$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, PbO e $CaSO_4$) usati come estender e come inibitori della corrosione dell'argento metallico del film riflettente. I colori verdi, blu e grigi delle vernici inoltre sono invece dovuti alla presenza di pigmenti di origine organica: le vernici marroni (campioni F6, F8 e F13) sono invece colorate per la presenza di ematite.

Essi infatti, avendo alto potere coprente, (l'indice di rifrazione del rutilo è di 2,73, quello dell'ossido di zinco è 2,02 e quello della calcite di 1,63), permettono l'opacizzazione dello specchio: il solo film d'argento non permetterebbe infatti la completa riflessione della radiazione incidente.

Le grandi quantità di Calcio, Silicio, Alluminio e Magnesio, presenti in percentuali molto superiori rispetto a quelle riscontrate nell'analisi di composizione del vetro sono dovute alla presenza di cariche come ad esempio CaCO_3 , o $\text{Mg}(\text{CaCO}_3)_2$, SiO_2 o silico-alluminati come il clinocloro.

Il ferro, presente in grande quantità nei campioni F4, F6, F8 e F12, e il piombo, abbondantemente presente nei campioni F1, F2 e F10, sono invece utilizzati come inibitori di corrosione dello strato di argento metallico. Gli ossidi di ferro e di piombo, ossidandosi a stati di ossidazione maggiori, fungono infatti da anodi di sacrificio rispetto all'argento metallico, impedendone l'ossidazione.

A partire dagli anni '90 però il piombo e gli inibitori di corrosione inquinanti all'interno delle vernici sono stati limitati e sempre meno frequentemente utilizzati. Ad oggi si preferiscono sostituire le vernici a base di piombo con vernici a base di sali di stagno. La normativa europea UNI-EN 1036 1,2 (2008) "Vetro nell'edilizia. Specchi a base di vetro *float* argentato per uso in interni" non prevede infatti la possibilità di usare grandi quantità di piombo, molto inquinante, per la produzione degli specchi.

Nonostante la grande diversità delle vernici degli ultimi anni con quelle antecedenti alla normativa, è tuttavia impossibile effettuare una prima datazione mediante il confronto della quantità di piombo, in quanto appare evidente dalle analisi condotte che anche specchi prodotti recentemente possano possedere quantità di piombo elevate.

Dall'analisi mediante XRF della vernice è anche possibile notare la presenza di mercurio nei campioni di specchio antichizzati mediante questa tecnica (campioni F1, F5 e F9) e di quantità di potassio e zolfo confrontabili per i campioni antichizzati mediante l'uso di fegato di zolfo (campioni F2, F4, F10 e F12). La radiazione X penetra fino agli strati sottostanti a questa, fornendo informazioni preziose anche sullo strato di argento metallico. Questo è stato in seguito studiato in maniera più approfondita mediante analisi specifiche, previa rimozione della vernice [v. Cap. 7.2.1.3 pag 145].

Successivamente è stata effettuata l'analisi FTIR della stessa vernice. Questa è stata analizzata sia come tal quale sia come frazione polimerica, in seguito ad estrazione con diclorometano.

Per l'estrazione, qualche milligrammo di polvere di vernice è stato immerso in CH_2Cl_2 all'interno di un contenitore di vetro; dopo riscaldamento su di un piano riscaldante a 60°C per circa 15', il solvente è stato filtrato su filtro di carta e svaporato fino a quasi completa evaporazione. Il residuo è stato travasato in un mortaio contenente circa 10 mg di KBr e trasformato con una minipressa in una pastiglia di diametro 3 mm per essere analizzato in trasmissione.

L'analisi tal quale evidenzia la presenza di composti inorganici e di una porzione organica non identificabile. In Fig. 213 sono riportati gli spettri del campione F2 (in blu lo spettro tal quale, in verde l'estratto). È possibile notare come il campione tal quale (in azzurro) presenti bande principali di assorbimento a circa 1435, 1005 e 870 cm^{-1} , riconducibili alla presenza di carbonati e silicati, e un debole segnale a 2925 e 2855 cm^{-1} , riconducibile alla presenza di sostanze organiche alifatiche, e che l'analisi dell'estratto (in verde) permette invece un miglior esame della parte organica.

Gli spettri non risultano comunque in genere di facile interpretazione, a causa della presenza di miscele di diverse categorie di polimeri. Non è quindi stato possibile identificare univocamente la frazione polimerica delle vernici utilizzate.

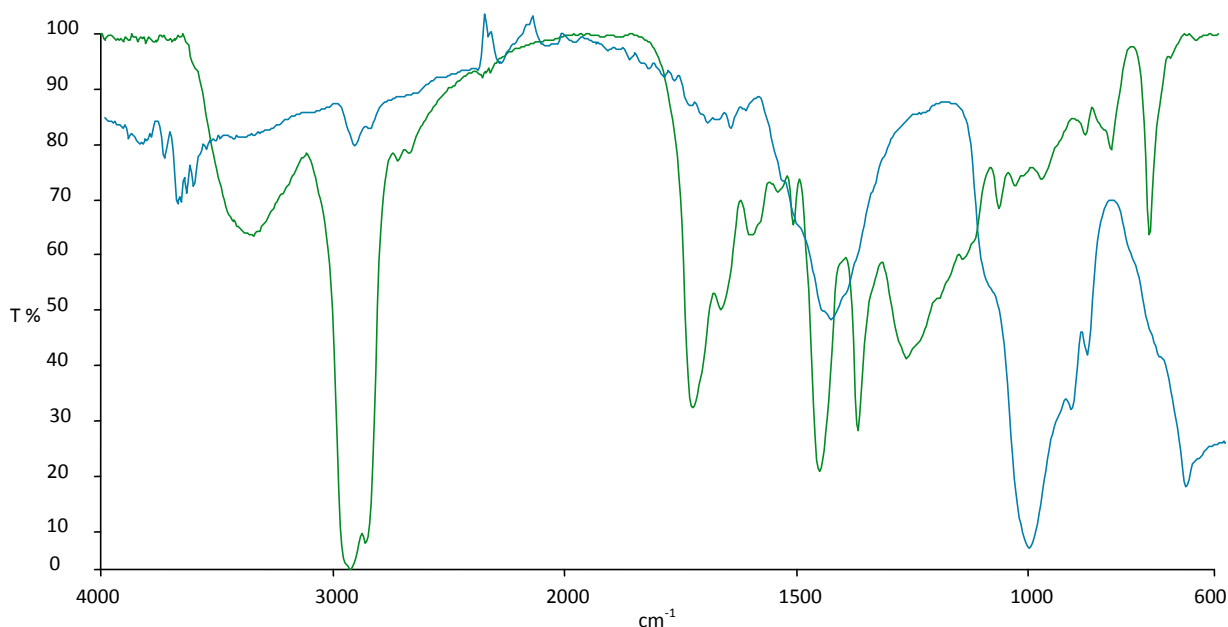


Fig. 213 - Spettro FTIR della vernice del campione F2: in azzurro lo spettro tal quale, in verde l'estratto.

Le vernici dei campioni sono state identificate, ad eccezione della vernice del campione F3, come polimeri alifatici a lunga catena parzialmente esterificati. Gli Spettri FTIR ottenuti dall'estratto di tali campioni presentano infatti bande principali di assorbimento a circa 2925, 2855, 1734, 1460, 1375, 1275 e 730 cm^{-1} , riconducibili a composti alifatici, contenenti gruppi carbonile. In Fig. 214 è riportato lo spettro del campione F10, appartenente a tale categoria, a titolo esemplificativo.

La composizione della vernice del campione F3 è stata invece ipotizzata come a base di composti terpenici.

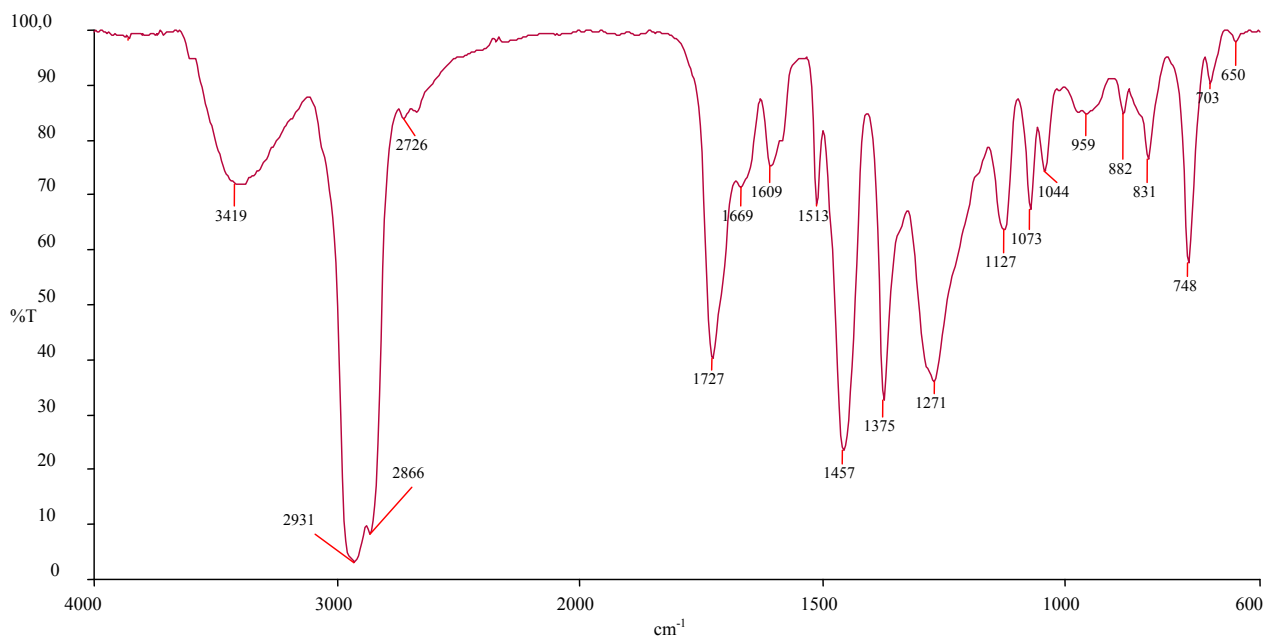


Fig. 214 - Spettro FTIR della vernice del campione F10 dopo l'estrazione.

Gli strati di vernice dei campioni F sono stati inoltre indagati mediante l'uso di un SEM-EDS e di un EPMA-WDS. L'analisi in dispersione di energia ha permesso l'analisi qualitativa generale degli elementi presenti negli strati di vernice, mentre l'analisi in EPMA-WDS è stata utilizzata al fine di creare delle mappe per i principali elementi del vetro e per quelli della vernice determinati mediante XRF e EDS.

L'uso delle mappe è utile come completamento dell'analisi EDS, in quanto quest'ultima fornisce la quantità degli elementi presenti in una zona molto circoscritta di campione, concentrazione che potrebbe non essere rappresentativa di tutta la fase. La mappa EPMA-WDS permette invece una visione globale immediata del campione e di tutte le sue differenti fasi, e permette di comprendere la diversa concentrazione degli elementi rilevati mediante EDS, nei singoli strati.

Mediante l'uso parallelo di tali tecniche sono state analizzati gli strati di vernice del campione F11 (industriale) e F3 (antico).

Essendo la vernice del campione F11 formata da due differenti strati di diverso colore (uno verde-azzurro all'esterno, e uno rossastro all'interno, a contatto con l'argento) [Fig. 190 e 191], di tale campione è stata effettuata una sezione trasversale, in seguito osservata e analizzata mediante SEM-EDS e EPMA-WDS.

La sezione trasversale in Fig. 215 permette di notare la presenza di due strati di vernice omogenei e di pressoché uguale spessore, al di sopra dello strato di argento metallico. È inoltre possibile osservare la presenza di una fessura tra lo strato riflettente e i primi micron di vernice.

Fig. 215 - Fotografia al SEM a 850 ingrandimenti della sezione trasversale del campione F11.

L'analisi EDS semi-quantitativa (*standardless*) dei due differenti strati di vernice [Fig. 216 e Fig. 217] ha permesso di differenziare i due strati per mezzo della percentuale relativa dei principali elementi di essi.

La Tab. 39 riporta i valori semi-quantitativi percentuali per i principali elementi riscontrati nei due strati di vernice del campione F11. Il campione sarà in seguito analizzato anche mediante l'uso dell'analisi EPMA-WDS in mappa, in modo da avere una visione globale della disposizione dei minerali riscontrati.

Elemento	STRATO VERDE	STRATO ROSSO
Mg	6	7
Si	13	11
S	9	1.5
Ca	25	47
Ti	6	1
Fe	2	9
Zn	3	22
Ba	36	1.5

Tab. 39 - *Analisi EDS semi-quantitativa (standardless) dei principali elementi riscontrati negli strati di vernice del campione F11.*

Fig. 216 - *Spettro EDS dello strato di vernice protettiva verde del campione F11.*

Fig. 217 - *Spettro EDS dello strato di vernice protettiva rossa del campione F11.*

I risultati esposti in Tab. 39 permettono di distinguere i due strati in base alle diverse cariche utilizzate in essi: il primo strato (verde) risulta ricco di calcio, zolfo, titanio e bario, probabilmente derivati dall'uso di calcite, rutilo e solfato di bario, mentre il secondo strato (rosso) risulta maggiormente ricco in calcio, zinco e ferro, probabilmente dovuti all'uso di ossido di zinco e da ossidi di ferro. Entrambi gli strati risultano circa ugualmente ricchi in magnesio e silicio.

Al fine di avere una verifica dell'analisi EDS e per poter osservare la differente percentuale delle cariche nei due strati di vernice in maniera globale, la sezione trasversale del campione F11 è stata anche analizzata mediante EPMA-WDS per la creazione di una mappa.

In tali mappe, la scala di quantificazione di ogni elemento è valida solo per quel preciso elemento, per cui i colori assegnati ad ogni mappa sono indicativi solo per quella singola mappa, e non possono essere confrontati con le mappe di altri elementi basandosi sul colore.

La Fig. 218 riporta le mappe EPMA-WDS di Na, Ca, Si, Ti, Mg, Al, S, Zn, Ag, Ba, P e Fe della sezione trasversale del campione F11.

Fig. 218 - *Mappa EPMA-WDS di Na, Ca, Si, Ti, Mg, Al, S, Zn, Ag, Ba, P e Fe della sezione trasversale del campione F11, evidenzia la diversa composizione degli strati di vernice, lo strato di argento e la composizione del vetro. Il campione in sezione è disposto orizzontalmente con il vetro verso il basso.*

Le mappe in Fig. 218 risultano in perfetto accordo con le analisi EDS effettuate in precedenza sui due diversi strati di vernice.

Il confronto dei risultati esposti in Tab. 39 con quelli in Fig. 218 permette di notare il perfetto accordo tra le due tecniche di analisi. Ugualmente all'analisi EDS, infatti, la mappa EPMA-WDS permette di distinguere i due strati in base alle diverse percentuali delle cariche utilizzate in essi.

Particolarmente interessanti al fine dello studio della vernice si rivelano le mappe di titanio, calcio, zolfo, zinco, bario e ferro in Fig. 218. Come si può notare, infatti, tali elementi sono presenti in diverse quantità all'interno dei due strati di vernice presenti. Il titanio, il bario e lo zolfo sono maggiormente presenti nel primo strato di vernice, mentre il calcio, il ferro e lo zinco risultano essere maggiormente presenti nel secondo strato.

In particolare in Fig. 219 vengono riportate le mappe rispettivamente di bario e zolfo: è possibile notare una perfetta correlazione tra le due mappe, indici della presenza di solfato di bario all'interno dello strato di vernice più esterno.

Fig. 219 - *Mappe EPMA-WDS del bario e dello zolfo dimostrano la presenza di solfato di bario in grande quantità all'interno dello strato più esterno di vernice e in piccola quantità all'interno del secondo strato di questa.*

La mappa del calcio in Fig. 220 mostra inoltre la presenza di cristalli ben definiti di CaCO_3 , maggiormente presente nello strato di vernice interno.

Fig. 220 - *Mappa EPMA-WDS del calcio evidenzia la presenza di cristalli di calcite.*

In seguito, è stata studiata mediante mappe EPMA-WDS anche la vernice del campione F3 (antico).

La Fig. 221 riporta la mappa EPMA-WDS di Ag, As, Si e S del campione F3 (visione planare).

Fig. 221- Mappa EPMA-WDS di Ag, As, Si e S del campione F3.

Le mappe in Fig. 221 hanno permesso di dimostrare innanzitutto la presenza di zolfo all'interno della vernice. Lo zolfo, anche rilevato per mezzo della tecnica XRF non è però stato evidenziato mediante l'analisi in Diffrazione ai raggi x in quanto per mezzo di tale analisi non è stato possibile riscontrare composti cristallini di tale elemento. L'analisi XRF della vernice mostrava inoltre la presenza di quantità di arsenico intorno al 6% in peso. Mediante lo studio EPMA-WDS in mappa è stato possibile attribuire la presenza di arsenico alla composizione del vetro e non a quella della vernice, nonostante la quantità di arsenico nel bulk del vetro sia stata quantificata intorno al 1% in peso.

La Fig. 221 ha inoltre permesso di evidenziare la presenza di cretture della vernice del campione, già evidenziate mediante l'uso della microscopia ottica [Figg. 162, 163, pag. 134]. La mappa WDS permette di rilevare, in prossimità di tali cretture, sia l'argento sia il silicio degli strati di film riflettente che di vetro sottostanti, mostrando quindi l'inefficienza della vernice stessa nella protezione dello strato metallico.

Tale indagine ha permesso di formulare inoltre l'ipotesi che il ritiro della vernice e le conseguenti cretture di questa possano essere la causa del degrado degli specchi ad argento.

7.2.2. CARATTERIZZAZIONE DEGLI SPECCHI PRIMA DELL'INVECCHIAMENTO (F)

Per l'invecchiamento artificiale e per le prove di durabilità sono stati utilizzati diverse tipologie di specchio.

Prima di cominciare l'invecchiamento artificiale e le prove di durabilità, i campioni scelti sono stati caratterizzati mediante l'uso di differenti analisi (XRF, FTIR, XRD e SEM-EDS).

CARATTERIZZAZIONE DEL VETRO

I risultati dell'analisi XRF del vetro dei campioni I(1,2,3), NV, NN, AV e AN sono esposti in Tab. 41.

Ossidi	Campioni				
	I(1,2,3)	NV	NN	AV	AN
SiO ₂	71,9	72,4	71,5	72,4	71,5
Al ₂ O ₃	0,80	0,80	1,1	0,79	1,1
Na ₂ O	13,5	13,3	13,9	13,3	14,0
K ₂ O	0,40	0,39	0,024	0,39	0,025
CaO	8,8	8,6	8,8	8,6	8,8
MgO	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
P ₂ O ₅	0,015	0,011	0,023	0,013	0,024
SO ₃	0,16	0,16	0,15	0,19	0,16
Cl	0,01	0,004	0,011	0,009	0,009
Ar	0,009	0,010	0,010	0,011	0,011
TiO ₂	0,037	0,032	0,051	0,032	0,053
Fe ₂ O ₃	0,088	0,090	0,063	0,094	0,061
ZrO ₂	0,008	0,006	0,017	0,006	0,017
SnO	0,009	<0,005	<0,005	-	<0,005

Tab. 41 - Analisi XRF del vetro degli specchi sottoposti a invecchiamento artificiale.

La Tab. 41 permette di considerare i campioni NV e AV, e NN e AN come appartenenti agli stessi tipi di vetro, in quanto presentano percentuali in peso fortemente confrontabili di quasi tutti gli ossidi.

Tutti i vetri analizzati appartengono inoltre alla categoria di vetri *Float*: essi presentano infatti, come evidente in Fig. 222 valori di magnesio e di calcio associabili ai vetri di tale categoria industriale.

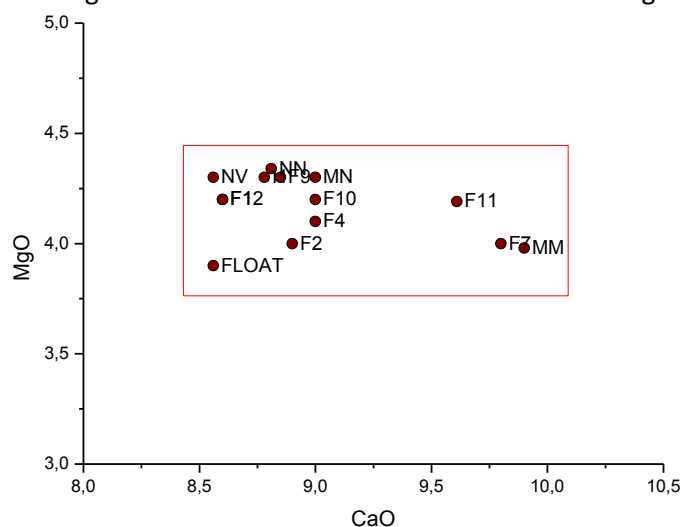


Fig. 222 - Grafico di CaO rispetto a MgO permette di evidenziare i campioni appartenenti alla categoria dei vetri *Float* rispetto allo Standard Reference Material 1830 "Soda-Lime Float Glass (0,1% Al₂O₃)" del National Institute of Standards & Technology. Il rettangolo rosso inoltre è stato ricavato dal valore minimo e massimo esposto in Tab. 29 per tali ossidi.

CARATTERIZZAZIONE DELLO STRATO RIFLETTENTE

Lo strato riflettente dei campioni NN e AN è stato innanzitutto caratterizzato per mezzo dell'analisi XRF in Tab 40.

Ossidi	Campioni	
	NN	AN
Ag ₂ O	0,18	0,043
SiO ₂	76,6	74,1
Al ₂ O ₃	1,0	0,79
Na ₂ O	6,1	10,3
K ₂ O	0,018	0,48
CaO	12,7	10,1
MgO	2,7	3,6
P ₂ O ₅	0,036	0,016
SO ₃	0,24	0,66
F	0,13	-
Cl	-	0,020
TiO ₂	0,092	0,040
MnO	0,003	0,003
Fe ₂ O ₃	0,22	0,13
NiO	0,009	0,005
ZnO	0,088	<0,005
SrO	0,010	0,005
ZrO ₂	0,041	0,009
SnO	0,016	0,010

Tab. 40 - Analisi XRF dello strato riflettente degli specchi sottoposti ad invecchiamento artificiale.

I campioni AN e NN sono stati quindi osservati e analizzati al SEM-EDS. L'analisi mediante microsonda elettronica infatti permette di ottenere informazioni utili al fine della caratterizzazione del metodo utilizzato per l'antichizzazione del film riflettente, e al fine di comprendere a pieno le reazioni che avvengono durante tale processo. Le fotografie dei campioni son riportate al Cap. 7.2.3. pag. 159 come confronto tra il campione iniziale e quello al termine dell'invecchiamento artificiale.

Dalla Tab. 40 è possibile notare che, come per i campioni di specchio all'argento F1-113, lo strato riflettente risulta essere troppo poco spesso, e i dati ottenuti sono abbastanza confrontabili con quelli del vetro degli stessi campioni.

Attraverso questi dati è anche possibile osservare come nel campione AN la quantità di zolfo del campione di strato riflettente sia molto maggiore alla quantità di zolfo riscontrata per il vetro. Questo è in perfetto accordo con il metodo di antichizzazione usato nella preparazione del campione, a base di fegato di zolfo.

CARATTERIZZAZIONE DELLA VERNICE PROTETTIVA

La vernice protettiva degli specchi all'argento successivamente sottoposti ad invecchiamento artificiale e a prove di durabilità è stata caratterizzata mediante l'uso di diverse tecniche: le tecniche XRF, XRD e SEM-EDS, per possibilità di riconoscere, mediante queste analisi, i pigmenti, i filler e gli inibitori di degrado presenti in essa, e l'analisi FTIR, per la determinazione della tipologia di polimero di cui essa è composta.

I risultati dell'analisi XRF sono esposti in Tab. 42, quelli dell'analisi XRD in Tab. 43.

Ossidi	Campioni		
	I(1,2,3)	NV	AV
Mg	5,5	7,4	9,0
Al	0,58	10,2	9,3
Si	8,3	21,5	20,3
P	-	0,14	0,11
S	9,8	2,9	0,9
Cl	1,1	-	-
K	-	0,52	0,44
Ca	42,6	43,7	11,8
Ti	10,9	0,59	23,0
Cr	-	0,14	0,15
Fe	4,6	2,6	3,2
Ni	-	0,10	0,14
Zn	13,1	-	7,9
Ag	0,38	0,71	0,5
Ba	1,9	-	-
Pb	0,14	8,8	12,6

Tab. 42 - Analisi XRF della vernice degli specchi sottoposti a invecchiamento artificiale.

Composti		Campioni		
		I(1,2,3)	NV	AV
TiO ₂	RUTILO	X	-	X
ZnO	OSSIDO DI ZINCO	X	-	X
CaCO ₃	CALCITE	X	X	X
MgCO ₃	MAGNESITE	-	X	-
BaSO ₄	BARITE	X	-	-
(Mg,Fe) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	CLINOCOLORO	-	X	-
PbSO ₄	ANIDRITE	-	X	-
Pb ₂ (SO ₄)O	LANARCHITE		X	X

Tab. 43 - Risultati dell'analisi XRD dell'analisi della vernice protettiva degli specchi ad argento.

Dalle analisi XRF e XRD è possibile confermare la presenza di cariche e inibitori di degrado simili rispetto a quelli riscontrati nelle analisi dei campioni di specchi ad argento (Cap. 7.2.1.4., pag. 147).

L'analisi FTIR dell'estratto mediante diclorometano della vernice dei campioni I, AV e NV ha permesso di ricondurre il tipo di legante utilizzato a composti alifatici contenenti gruppi carbonile, come per i campioni F1-F13.

7.2.3. INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE

I risultati di 20 giorni di invecchiamento artificiale a 80 °C e al 100 % di umidità relativa sono stati valutati sia per mezzo di analisi fotografiche (ortogonali e dei particolari) e al SEM, sia mediante l'utilizzo di tecniche analitiche come il SEM-EDS.

Per questo tipo di campioni non è stato possibile effettuare un monitoraggio del degrado durante l'invecchiamento, in quanto la maggior parte di essi presentano la vernice protettiva al di sopra dello strato riflettente, che non permette l'analisi diretta di tale strato.

ORTOFOTO

I campioni I1, I2, I3, NV e AV (con vernice protettiva) non mostrano alcuna variazione cromatica dopo l'invecchiamento artificiale. Il potere riflessivo non è variato, e la vernice appare saldamente legata allo strato d'argento. Essa inoltre, non tende a fessurarsi, e cretarsi e non appare in nessun modo irrigidita.

I campioni NN e AN, privi di vernice protettiva, al contrario, mostrano grandi variazioni, sia cromatiche, sia nel potere riflessivo [Figg. 223-226].

NN

Figg. 223 e 224 - Ortofoto del campione NN prima dell'inizio dell'invecchiamento (A) e dopo 960 ore (B) a 80° C e umidità relativa del 100%. Lo strato riflettente del campione sottoposto ad invecchiamento tende nel tempo a perdere completamente il potere riflettente e a formare uno strato polverulento prima di colore bianco, e successivamente di colore dorato. Nella fotografia di fine invecchiamento è anche notevole la presenza di una sagoma rettangolare in cui lo strato di argento appare più chiaro. Non essendo tale sagoma riconducibile a danni dovuti all'invecchiamento artificiale è ipotizzabile la presenza, in tale area, di uno strato di minore spessore del film d'argento, causata probabilmente dalla sovrapposizione dei campioni con altri.

AN

Figg. 225 e 226 - Ortofoto del campione AN prima dell'inizio dell'invecchiamento (A) e dopo 960 ore (B) a 80° C e umidità relativa del 100%. Lo strato riflettente del campione sottoposto ad invecchiamento tende nel tempo a perdere completamente il potere riflettente e a formare uno strato iridescente bruno nelle zone interessate da antichizzazione e giallo-bruno nelle zone di argento metallico non antichizzato.

SEM-EDS

I campioni I1, I2, I3, NV e AV (tutti con vernice protettiva) non mostrano alcuna variazione cromatica né alterazione della vernice. Di seguito verranno riportate le fotografie al SEM del film riflettente dei campioni NN e AN [Figg. 227-230], i quali hanno subito trasformazioni cromatiche evidenti. Nelle fotografie, la presenza di graffi diffusi è dovuta alla continua manipolazione dei campioni, in cui il film d'argento, non essendo protetto da vernice, è facilmente graffiabile ed aggredibile.

NN

Figg. 227 e 228 - Immagini SEM a 1500 x dello strato riflettente di specchi ad argento, prima (A) e dopo (B) l'invecchiamento artificiale a 80° C e al 100 % di umidità relativa.

AN

Figg. 229 e 230 - Immagini SEM a 50 e a 45 x dello strato riflettente di specchi ad argento antichizzati mediante il metodo del solfuro di zolfo, prima (A) e dopo (B) l'invecchiamento artificiale a 80° C e al 100 % di umidità relativa.

L'invecchiamento artificiale dei campioni I1, I2, I3, NV, AV, NN e AN ha permesso di verificare l'utilità delle vernici protettive industriali comunemente utilizzate dai produttori di specchi artistici e industriali. I campioni protetti da vernice protettiva industriale, sottoposti ad invecchiamento artificiale, non hanno infatti subito alcuna variazione né alcuna apparente alterazione. I campioni analizzati sono stati quindi solamente i campioni che, non avendo la vernice protettiva, hanno subito alterazioni (campioni NN e AN).

L'analisi visiva dei campioni AN e NN prima e dopo l'invecchiamento artificiale a 80° C e al 100% di umidità relativa ha permesso di osservare la variazione cromatica di questi e la perdita di potere riflettente. Lo strato riflettente di tali campioni tende infatti, con l'invecchiamento, a perdere completamente il potere riflettente e a formare uno strato polverulento prima di colore bianco, e successivamente di colore dorato.

Le fotografie al SEM, permettono di osservare la presenza di uno strato di argento che appare inalterato rispetto a quello iniziale; l'analisi EDS di alcuni cristalli formati su tale strato ha permesso di rilevare la presenza di grandi quantità di cloro e argento.

Essendo il processo produttivo dei campioni sottoposti ad invecchiamento comprendente una fase di attivazione del vetro con cloruro di stagno, è plausibile che, ad alte temperature e ad alti livelli di umidità, l'argento del film riflettente abbia reagito con il cloro depositatosi sul vetro dopo l'attivazione di questo.

Il processo produttivo seguito dagli artigiani di tali specchi non prevede, infatti, il risciacquo della soluzione di cloruro di stagno dopo l'attivazione del vetro. La soluzione di cloruro di stagno utilizzata per l'attivazione, avendo formato un film di ossido di stagno sulla superficie del vetro, permette una maggiore riduzione dell'argento che, depositandosi in maggiore quantità, forma uno strato più spesso. A seguito dell'attivazione, secondo quanto suggerito da Peterson [1982], la superficie del vetro dovrebbe essere adeguatamente sciacquata, in modo tale da asportare completamente gli ioni cloruro della soluzione di SnCl_2 . Qualora la superficie non fosse sufficientemente sciacquata, l'argento del film riflettente potrebbe reagire con gli ioni cloruro derivati dalla soluzione attivante e formare AgCl , di colore bianco.

7.2.5. CONCLUSIONI SUGLI SPECCHI AD ARGENTO

ANALISI DEL VETRO

- L'analisi XRF della composizione del vetro ha permesso la differenziazione dei campioni e la loro parziale datazione. I campioni inizialmente valutati come contemporanei sono stati tutti (tranne il campione F5) individuati come campioni di tipo *Float*, per cui posteriori al 1959, anno di invenzione di tale metodo di produzione. Al contrario i campioni non raggruppabili all'interno della categoria *Float* erano già inizialmente stati identificati (a sola eccezione del campione F5), per mezzo dell'osservazione della vernice protettiva utilizzata, come specchi precedenti al 1960.
- È stato studiato il degrado del vetro: i campioni di vetro *Float* sono risultati tutti in buone condizioni di conservazione. Essi presentano, inoltre tutti valori di rapporto stabilizzanti/fondenti molto vicini ad 1. Il modesto avanzamento del degrado per lisciviazione di questi campioni può essere dovuto, oltre al piccolo tempo di vita, anche all'alto valore di rapporto tra stabilizzanti e fondenti, e all'esposizione agli agenti atmosferici del "lato stagno", maggiormente durevole rispetto al "lato aria" della stessa lastra *Float*.
- Basandosi sulla datazione iniziale dei campioni data dal colore della vernice protettiva, è stato possibile notare un generale e progressivo aumento della quantità di stabilizzanti rispetto a quella dei fondenti all'interno della miscela vetrificabile, probabilmente dovuto all'avanzamento delle conoscenze chimiche nel settore.

ANALISI DELLO STRATO RIFLETTENTE

- I risultati dell'analisi XRF dello strato riflettente non permettono la sua caratterizzazione in quanto le percentuali in peso degli ossidi poco si discostano dai valori ottenuti per il bulk del vetro degli stessi campioni, probabilmente a causa del piccolissimo spessore del film d'argento depositato, che viene facilmente oltrepassato dal fascio di raggi X.
- L'analisi XRF condotta sullo strato di vernice ha permesso una migliore caratterizzazione dello strato riflettente, soprattutto per quanto riguarda i metodi di antichizzazione di questo. Mediante tale analisi è stato infatti possibile notare la presenza di mercurio nei campioni di specchio antichizzati mediante questa tecnica e di quantità di potassio e zolfo confrontabili per i campioni antichizzati mediante l'uso di fegato di zolfo.
- Le mappe EPMA-WDS di campioni di specchi antichi in cui lo strato d'argento risultava degradato hanno permesso lo studio dei composti di degrado e l'avanzamento di ipotesi riguardo alle sue cause. È stato possibile rilevare la presenza diffusa su tutta la superficie di cristalli di grandi dimensioni di cloruro di argento, e la presenza di solfuri di argento, principali prodotti di degrado del film riflettente, ed è stato inoltre possibile formulare l'ipotesi che il ritiro della vernice e le conseguenti cretture di questa possano essere una causa del degrado degli specchi ad argento. Qualora, infatti, la vernice protettiva si trovi in buone condizioni di conservazione, solo raramente lo strato riflettente mostra degrado.
- Le analisi SEM-EDS e EPMA-WDS delle zone interessate da antichizzazione hanno permesso la verifica a livello scientifico dei metodi di antichizzazione accennati dalle fonti orali e la caratterizzazione dei prodotti di degrado formati per ogni metodo.

ANALISI DELLA VERNICE PROTETTIVA

- L'analisi XRF e XRD hanno permesso la caratterizzazione dei principali composti utilizzati nelle vernici come cariche o inibitori del degrado.
- Le grandi quantità, rilevate mediante XRF, di Calcio, Silicio, Alluminio e Magnesio, presenti in percentuali molto superiori rispetto a quelle riscontrate nell'analisi di composizione del vetro, sono dovute alla presenza di cariche come ad esempio CaCO_3 , o $\text{Mg}(\text{CaCO}_3)_2$, SiO_2 o silico-alluminati come il clinocloro.
- La presenza di ferro, zinco e piombo sono invece dovute all'uso di ossidi e sali di questi elementi come inibitori di corrosione dello strato di argento metallico. Gli ossidi di ferro e di piombo, ossidandosi a stati di ossidazione maggiori, fungono infatti da anodi di sacrificio rispetto all'argento metallico, impedendone l'ossidazione.
- L'analisi XRF della vernice permette inoltre di rilevare la presenza di mercurio nei campioni di specchio antichizzati mediante questa tecnica e di quantità di potassio e zolfo confrontabili per i campioni antichizzati mediante l'uso di fegato di zolfo, risultando maggiormente utile per la determinazione del metodo di antichizzazione usato rispetto all'analisi XRF dello strato riflettente.
- L'analisi FTIR dell'estratto delle vernici fornisce spettri che non risultano in genere di facile interpretazione, a causa della presenza di miscele di diverse categorie di polimeri. Non è quindi stato possibile identificare univocamente la frazione polimerica delle vernici utilizzate.

INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE

- I risultati di 20 giorni di invecchiamento artificiale a 80 °C e al 100 % di umidità relativa sono stati valutati sia per mezzo di analisi fotografiche (ortogonali e dei particolari) e al SEM, sia mediante l'utilizzo di tecniche analitiche come il SEM-EDS. Per questo tipo di campioni non è stato possibile effettuare un monitoraggio del degrado durante l'invecchiamento, in quanto la maggior parte di essi presentano la vernice protettiva, che non permette l'analisi diretta di tale strato
- L'invecchiamento artificiale dei campioni ha permesso di verificare l'utilità delle vernici protettive industriali comunemente utilizzate dai produttori di specchi artistici e industriali. I campioni protetti da vernice protettiva industriale, sottoposti ad invecchiamento artificiale, non hanno infatti subito alcuna variazione né alcuna apparente alterazione.
- Le fotografie al SEM dei campioni privi di vernice protettiva, hanno permesso di osservare la presenza di uno strato di argento pressoché inalterato rispetto a quello iniziale; l'analisi EDS di alcuni cristalli formati su tale strato ha permesso di rilevare la presenza di grandi quantità di cloro e argento. Essendo il processo produttivo dei campioni sottoposti ad invecchiamento comprendente una fase di attivazione del vetro con cloruro di stagno, è plausibile che, ad alte temperature e ad alti livelli di umidità, l'argento del film riflettente abbia reagito con il cloro depositatosi sul vetro dopo l'attivazione di questo. Poiché tali campioni contemporanei sono stati prodotti mediante l'uso di metodi industriali e artigianali, sono stati elaborati alcuni consigli pratici di perfezionamento delle tecniche di produzione, al fine di evitare la reazione dell'argento con i cloruri apportati dall'attivazione del vetro con cloruro di stagno.

8. CONCLUSIONI

Lo studio proposto in questa tesi ha permesso la caratterizzazione dei materiali costitutivi e dei composti di degrado di specchi antichi, contemporanei e industriali, mediante l'utilizzo di tecniche di analisi chimico-fisiche.

Infatti, tale tipologia di manufatto, spesso dimenticata a causa della prassi di sostituzione, in Italia non era finora stata studiata, se non su casi specifici antichi, allo scopo di un restauro [Angelini, 2004], [Angelini, 2010]. Non è inoltre presente nessun tipo di studio su manufatti contemporanei con valore artistico, come ad esempio gli specchi utilizzati per la creazione di opere d'arte contemporanee e l'artigianato d'arte.

Le tecniche analitiche utilizzate, come la Fluorescenza a raggi X (XRF), la Diffrazione a raggi X (XRD), la Microscopia Elettronica a Scansione (SEM), la Microsonda Elettronica (EPMA-EDS e EPMA-WDS), la Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FTIR), la Spettroscopia UV-VIS e la Colorimetria, hanno permesso lo studio sia della superficie riflettente delle varie tipologie di specchio, che quello della composizione del vetro e dell'eventuale vernice protettiva.

Tali tecniche analitiche sono state utili anche per la determinazione dei composti di degrado naturali e artificiali delle varie tipologie di specchio indagate. A questo scopo sono stati analizzati sia campioni di specchi antichi naturalmente degradati, sia campioni appositamente preparati, sottoposti ad invecchiamento artificiale.

Il confronto tra i risultati da esse forniti ha inoltre permesso l'individuazione dei metodi di analisi maggiormente adatti allo studio di ogni tipologia di manufatto, essendo quindi un'utile approccio iniziale allo studio di questi.

Poiché i campioni contemporanei sono stati prodotti mediante l'uso di metodi industriali e artigianali, essi hanno reso possibile lo studio dei composti di degrado derivati dal metodo di fabbricazione e soprattutto l'elaborazione di alcuni consigli pratici di perfezionamento delle tecniche di produzione.

Nonostante l'invecchiamento artificiale abbia permesso di giungere ad alcune conclusioni da approfondire, è però necessario sottolineare che non è ancora stato possibile trovare le condizioni adatte ad un invecchiamento accelerato in grado di simulare il degrado naturale, e non sono ancora state chiarite le cinetiche di degrado dei diversi manufatti. Questo potrà quindi essere frutto di un successivo studio maggiormente approfondito per ogni tipologia di specchio.

Questo lavoro è anche stato utile ad un primo studio scientifico del vasto panorama dell'antichizzazione. Basandosi su comunicazioni personali di artigiani e restauratori riguardo ai metodi utilizzati per tale pratica, lo studio condotto su tale tipologia di manufatti ha permesso la conferma delle tecniche di antichizzazione accennate dagli esperti, finora non rese note.

Inoltre, le analisi effettuate in questo studio hanno permesso un confronto tra le datazioni basate sullo spessore delle lastre di vetro, con quelle ottenute dallo studio composizionale di questo. Il confronto tra esse ha permesso di dimostrare che la datazione solitamente espressa mediante la sola valutazione dello spessore delle lastre fornisce molto spesso un'età errata dei manufatti. Mi auspico quindi che questo studio rappresenti un primo passo verso un approccio più scientifico e che le datazioni future dei manufatti non siano effettuate semplicemente sullo studio dello spessore e delle caratteristiche dello specchio, ma anche per mezzo di analisi scientifiche appropriate.

9. BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

1. AA.VV. (2010), comunicazione personale;
2. Anderson M. (2007), *The Book of the Mirror: An Interdisciplinary Collection Exploring the Cultural Story of the Mirror*, Cambridge Scholars Publishing;
3. Angelini E., Grassini S., Corbellini S., Parvis M., Piantanida M. (2010), "A multidisciplinary approach for the conservation of a building of the seventeenth century", *Applied Physics A*, 100, 763-769;
4. Angelini E., Grassini S., Rosalbino F. (2004), "The mirrors of Villa della Regina in Turin: Study of manufacturing and deterioration processes", *Science and Technology for Cultural Heritage*, 13 (1-2), 117-125;
5. Atkins P., De Paula J. (2006), *Physical Chemistry*, Oxford University Press;
6. Aumonier C. (2000), "Histoires de miroirs: Du musée à la technologie", *Verre*, 6, 49-54;
7. F.lli Barbini (2011), comunicazione personale;
8. Barrera J., Velde B. (1989), "A study of french medieval glass composition", *Archéologie Médiévale*, 19, 81-130;
9. Barton J., Guillemet C. (2005), *Le Verre: science et technologie*, EDP Sciences, Le Ulis Cedex A;
10. Blondel N. (1997), "Histoire et évolution des techniques de fabrication des verres du vitrail", *Le matériau vitreux: verre et vitraux*, Edipuglia, 9-41;
11. Cagno S., Mendera M., Jeffries T., Janssens K. (2010), "Raw materials for medieval to post-medieval Tuscan glassmaking: new insight from LA-ICP-MS analyses", *Journal of Archaeological Science*, 37, 3030-3036;
12. Calvini P. F. (2007), *L'invecchiamento artificiale*, Dispense di lezione per il corso di Chimica dei supporti cartacei, Università Ca' Foscari di Venezia, Corso di Laurea in Scienze e Tecnologie per la Conservazione ed il Restauro;
13. Campanella L., Casoli A., Colombini M.P., Marini Bettolo R., Matteini M., Migneco M.L., Montenero A., Nodari L., Piccioli C., Plossi Zappalà M., Portalone G., Russo U., Sammartino M.P. (2007), *Chimica per l'arte*, Zanichelli, 279-338;
14. Ceroni M., Elia G. (2006), *Diagnostica per I Beni Culturali*, Alinea Editrice, Firenze;
15. Chopinet M.H. (2004), "Évolution des alcalins dans les mélanges vitrifiables depuis le 18^{ème} siècle", *Verre*, 9, (6), 38-45;
16. Cooper I. P. (2005), "In vitro veritas, Glassmaking After The Ring Of Fire", *Grantville Gazette*, 5, Publisher Baen;
17. Dauby C. (2000), "Développements récents en matière de production de miroirs", *Verre*, 6, 34-37;
18. Dungworth, D., Degryse, P., Schneider, J., 2009. "Kelp in historic glass: the application of strontium isotope analysis", in Degryse P., Henderson J., Hodgins G. (Eds), *Isotopes in vitreous materials*, Studies in Archaeological Sciences. Leuven University Press, 113-130;

19. Elgat Z., Warschawski J.P. (1991), Protected Silvered Substrates and Mirrors Containing the same, Brevetto americano n° 5.019.458;
20. EN ISO 9227 "Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt spray tests" (1990);
21. Enoch J. M. (2006), "History of Mirrors Dating Back 8000 Years", *Optometry & Vision Science*, 83 (10), 775-781;
22. Falcone R., Nardone M., Sodo A., Sommariva G., Vallotto M., Verità M. (2010), SEM-EDS, EPMA and MRS analysis of neo-crystallisations on weathered glasses, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 7;
23. Fioravanti L. (1567), *Dello specchio di Scientia Universale, dell'eccellente medico et cavalier Leonardo Fioravanti libri tre. Nel primo de' quali, si tratta di tutte l'arti liberali, & mecanic ... Nel secondo si tratta di diuerse scientie... Nel terzo si contengono alcune inuentioni notabili..*, Venezia, app. Andrea Ravenoldo;
24. Fernández Pérez J. (1998), "From the barrilla to the Solvay factory in torrelavega: the manufacture of saltwort in Spain", *Spanish Journal Of History Of Natural Sciences And Technology*, 4;
25. Franceschini F. (1955), *Il vetro, trattato generale di tecnologia vetraria*, Milano, Ultrico Hoepli;
26. Geotti Bianchini F., Preo M., Verità M. (2000), "Contributo analitico alla comprensione del fenomeno della corrosione negli specchi con bordi lavorati", *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 3, 183-191;
27. Hadsund P. (1993), "The tin mercury mirror: its manufacturing technique and deterioration processes", *Studies in Conservation*, 38, 3-16;
28. Herrera L. K., Duran A., Franquelo M.L., Gonzàles-Elipe A.R., Espinós J.P., Rubio-Zuazo J., Castro G.R., Justo A., Peres-Rodriguez J.L. (2008 a), "Study by grazing incident diffraction and surface spectroscopy of amalgams from ancient mirrors", *Central European Journal of Chemistry*, 7 (1), 47-53;
29. Herrera L. K., Duran A., Franquelo M.L., Jimenez de Haro M. C., Justo Erbez A., Perez-Rodriguez J. L. (2008 b), "Studies of deterioration of tin-mercury alloy within ancient Spanish mirrors", *Journal of Cultural Heritage*, 9, e41-e46;
30. Herrera Quintero L. K. (2009), *Doctoral Tesis: Physico-Chemical Research of Cultural Heritage Materials using Micro-analytical Methods*, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, 67-106;
31. Herrera L. K., Justo A., Muñoz-Pàez A., Perez-Rodriguez J. L., Lorf A., Wagner F. E. (2011), "Study of european ancient mirrors using micro diffraction techniques and Mössbauer spectroscopy", *Glass Science in Art and Conservation*, Glassac 11, Bronnbach Monastery, 83-85;
32. Kennedy C. E., Terwilliger K., Jorgensen G.J. (2007), "Further analysis of accelerated exposure testing of thin-glass mirror matrix", *Proceedings of ES2007, Energy Sustainability*, Long Beach, 1-10;
33. Matteini M., Moles A. (1994), *Scienza e Restauro: metodi di indagine*, Firenze, Nardini Editore;

34. National Institute of Standards & Technology, *Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1830, Soda-Lime Float Glass (0,1% Al₂O₃)*, Gaithersburg MD 20899, (1999);
35. Newton R., Davison S. (2006), *Conservation and Restoration of Glass*, 2 edition, Oxford, Ed. Butterworth-Heinemann;
36. Oleari C. (1998), *Misurare il colore: spettrofotometria, fotometria e colorimetria: la fisiologia e percezione*, Milano, Hoepli;
37. Palazzi S. (1995), *Colorimetria: la scienza del colore nell'arte e nella tecnica*, Firenze, Nardini Editore;
38. Pederson L. R., Thomas M.T. (1980), "Characterization of new and degraded mirrors with AES, ESCA and SIMS", *Solar Energy Materials*, 3, 151-163;
39. Pederson L. R. (1982), "Comparison of stannous and stannic chloride as sensitizing agents in the electroless deposition of silver on glass using x-ray photoelectron spectroscopy", *Solar Energy Materials*, 6, 221-232;
40. Porck J. (2000), "Rate of Paper Degradation, The Predictive Value of Artificial Aging Tests", *European Commission on Preservation and Access*, Amsterdam;
41. Rapp G. (2009), *Archaeominerology*, 2° edizione, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Natural Sciences in Archaeology;
42. Rizzato B. (2010), comunicazione personale;
43. Scarnici G., Toninato T., Locardi B. (1977), "Vetri", Casa Editrice Ambrosiana, Milano;
44. Schalm O., Janssens K., Wouters H., Caluwé D. (2007), "Composition of 12 – 18th century window glass in Belgium: Non-figurative windows in secular buildings and stained-glass windows in religious buildings", *Spectrochimica Acta*, Part B, 62, 663-668;
45. Schalm O., Caluwé D., Wouters H., Janssens K., Verhaeghe F., Pieters M. (2004), "Chemical composition and deterioration of glass excavated in the 15th–16th century fishermen town of Raversijde (Belgium)", *Spectrochimica Acta*, Part B, 59, 1647-1656;
46. Sekurit Saint-Gobain Italia (1982), *"Manuale del vetro per auto"*, Savigliano, Editore a cura della Direzione Commerciale SGS;
47. Smith E.R., Fitzgerald J.V. (1956), *Method of Making Silver Mirrors on Glass*, Brevetto americano n°2.762.714;
48. Torge M., Krug S., Buecker M., Feldmann I., Scharf H., Witthuhn H. (2010 a) *Investigation of mercury emissions of historic tin-mercury-mirrors*, BAM Federal Institute for Materials Research and Testing;
49. Torge M., Krug S., Buecker M., Scharf H., Witthuhn H. (2010 b), *Reduction of mercury emission from historical tin-mercury mirrors*, BAM Federal Institute for Materials Research and Testing;
50. Trentini L. (a cura di) (1999), *Atlante del vetro*, Grande Atlante di Architettura, Torino, UTET;
51. Uboldi M., Verità M. (2003), "Italia del Nord: composizione chimica e processi produttivi del vetro tra tarda antichità e medioevo", *III Congresso Nazionale di Archeologia Medievale*, Firenze, 641-648;

52. UNI EN 1036 "Specchi di vetro float argentato per uso in interni" (2008);
53. Velde B., Janssens K., De Raedt I., Veekman J. (2009), "Potassic glass compositions in the Low Countries: 15-17th centuries", *Annales 17^e Congrès AIHV*, Anversa, 7-14;
54. Verità M. (1985), "L'invenzione del cristallo muranese: una verifica analitica delle fonti storiche", *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 15, 17-29;
55. Verità M. (1997), "Le vetrate artistiche, struttura, composizione proprietà chimico-fisiche dei vetri", *Le materiaux vitreux: verre et vitraux*, Edipuglia, 53-73;
56. Verità M., Zecchin S. (2006), "Thousand years of venetian glass: the evolution of chemical composition from origins to the 18th century", *Annales du 17^e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre*, Anversa, 602-613;
57. Vittone E. (2004), Microscopio a scansione elettronica, Dispense di lezione, Università di Torino, Corso di Laurea in Tecnologie e Scienze per i Beni Culturali;
58. Wand C., Lu B., Zuo J., Zhang S., Tan S., Suzuki M., Chase W.T. (1995), "Structural and elemental analysis on the nanocrystalline SnO₂ in the surface of ancient Chinese black mirrors", in *Nanostructured Materials*, 5, (4), 489-496;
59. Wear W.S. (1926), Silver-Glass-Mirror making, Brevetto americano di Unites States Patent Office n° 1.588.510;
60. Woodberry P.T. (1958), *Protective Mirror Coating*, Brevetto americano n° 2.856.818;
61. Yen Y-W, Gröbner J., Hansen S. C., Schmid-Fetzer R. (2003), "Thermodynamic Assessment of the Hg-Sn System", *Journal of Phase Equilibria*, 24, (2), 151-167;
62. Zecchin L. (1987), *Studi sulla storia del vetro: Vetro e Vetrai di Murano*, Venezia, Arsenale Editore, 128-156;
63. Zywitzki O., Nedon W., Kopte T., Modes T. (2008), "Characterisation of baroque tin amalgam mirrors of the historical Green Vault in Dresden", *Applied Physics A*, 92, 123-126;

SITOGRAFIA

1. www.glassway.org
2. www.infovetro.it
3. www.enciclopediadellautomobile.com
4. www.minieredimercurio.it
5. www.salir.it
6. www.spiegelart.com
7. www.vitrium.it
8. www.saint-gobain.com
9. www.assovetro.it
10. www.lartenevetro.com
11. www.Treccani.it
12. www.sinopiarestauro.it

9. APPENDICE 1

10. APPENDICE 2

Ringraziamenti