

Obiettivi e linee strategiche relative alle attività di Terza Missione

Il Dipartimento di Scienze Chimiche persegue da anni una politica volta a favorire ed incrementare le interazioni con il territorio, sia con il mondo produttivo, sia con la cittadinanza.

Con specifico riferimento alle interazioni già esistenti con il mondo produttivo e le associazioni di categoria, il Dipartimento, nelle figure del Direttore e del Coordinatore del Corso di Dottorato in Scienze Molecolari, ha attivamente partecipato alle riunioni del Consiglio Direttivo della Sezione Chimica Gomma Plastica di Confindustria. Nell'ambito di queste riunioni sono state poste le basi per una fattiva collaborazione orientata allo sviluppo di progetti di ricerca di comune interesse ed alla formazione superiore. I risultati di questa interazione si sono concretizzati nel "progetto stage" nonché nell'attivazione di percorsi dottorali in "alto apprendistato".

Parallelamente al rapporto con le organizzazioni di categoria, il Dipartimento è stato ed è un punto di riferimento per aziende che necessitano di analisi non routinarie. Da sottolineare che, nel caso di indisponibilità strumentale da parte del Dipartimento, si è sempre perseguita la filosofia di indicare, se presenti, interlocutori alternativi in Ateneo.

Particolare attenzione è stata rivolta alla divulgazione scientifica nonché ai rapporti con gli istituti di formazione primaria e secondaria. A questo riguardo, il Dipartimento si è attivato con molteplici iniziative rivolte prevalentemente ai giovani e agli insegnanti; sebbene, non siano state infrequenti le attività di divulgazione che hanno coinvolto la cittadinanza.

Consiglio della necessità di coltivare la curiosità verso le materie scientifiche fin dalla più tenera età, il Dipartimento:

- partecipa ad iniziative del comune ("ViviPadova": programmi di itinerari educativi per la scuola dell'obbligo, attivo dall'A.S. 1984/85, che collega il mondo scolastico a quello extrascolastico e universitario favorendo e migliorando il rapporto con il territorio) per le scuole primarie e secondarie di primo grado. Il Dipartimento partecipa all'iniziativa con laboratori, giochi scientifici e presentazioni tematiche;
- contribuisce all'organizzazione di "Sperimentando" (iniziativa per le scuole secondarie e per la cittadinanza): mostra interattiva di fisica chimica e scienze, progettata dalla Sezione di Padova dell'Associazione per l'insegnamento della Fisica in collaborazione con gli insegnanti di alcune scuole secondarie superiori di Padova. Sperimentando è nata nel 2002 e si è sviluppata negli anni grazie al supporto scientifico, organizzativo e finanziario degli Enti locali e delle istituzioni scientifiche presenti sul territorio. Si pone l'obiettivo di avvicinare in modo piacevole, ma rigoroso, giovani e meno giovani alla scienza seguendo la scia dei musei scientifici interattivi che si va diffondendo in tutto il mondo.
- Organizza il Progetto Lauree Scientifiche (laboratori e seminari) rivolto agli studenti delle scuole secondarie di II grado, il Tirocinio Formativo Attivo (TFA per insegnanti), i Percorsi Abilitanti Speciali (PAS per insegnanti), giornate di formazione alla comunicazione della scienza per insegnanti di discipline chimiche.
- Organizza con la SCI i Giochi della Chimica, nati nel 1984 in Veneto e diventati, dal 1987 evento nazionale. I giochi vengono utilizzati per selezionare su base regionale e poi nazionale la squadra italiana per le olimpiadi della Chimica, evento che coinvolge circa una settantina di

paesi in tutto il mondo. I Giochi vengono organizzati dalla Società Chimica Italiana (alla quale sono iscritti i docenti del dipartimento) e si svolgono grazie al supporto operativo delle Sezioni della Società che curano la fase regionale dei Giochi. Il MIUR ha inserito i Giochi della Chimica tra le iniziative di valorizzazione delle eccellenze riguardanti gli studenti delle scuole secondarie superiori. I Giochi regionali vengono effettuati contemporaneamente nelle sedi di Padova, Treviso e Verona. A Padova si svolgono presso il dipartimento di Scienze Chimiche ed il referente è un docente del Dipartimento. (<http://www.chimica.unipd.it/gdc/>).

- Partecipa alla Notte Europea dei Ricercatori, evento organizzato dall'Ateneo.
- Organizza ogni anno, a partire dal 2004, un evento, della durata di 1 intero giorno, di divulgazione scientifica per la cittadinanza: "Non è magia, è Chimica". L'iniziativa, dal 2014, presenta, la mattina, dei percorsi per le scuole di ogni ordine e grado, mentre il pomeriggio è dedicata alla cittadinanza. L'organizzazione dell'evento, suddiviso in più sezioni, coinvolge circa 150 afferenti al Dipartimento. All'evento vengono invitati a partecipare altri Dipartimenti per la sezione "aule tematiche". Le sezioni della manifestazione (alcune su prenotazione, alcune ad accesso libero) rendono possibile, per i partecipanti, la fruizione di laboratori dimostrativi e interattivi e di aule tematiche, la visione di filmati divulgativi preparati dal dipartimento in collaborazione con l'Ateneo, la partecipazione a giochi scientifici messi a punto dal dipartimento o a seminari scientifici divulgativi ed eventi musicali/teatrali. Per il 2014 hanno partecipato circa duemila persone. (www.chimica.unipd.it/chimica-non-magia)
- Partecipa, attraverso alcuni docenti, al Comitato Scientifico della rivista di divulgazione scientifica per bambini "PLaNCK!", che affronta le tematiche scientifiche in maniera divertente, anche attraverso l'utilizzo di articoli, giochi, fumetti. La rivista è biligüe (italiano/inglese).
- Attraverso i suoi docenti partecipa attivamente alla divulgazione scientifica tramite articoli su giornali specializzati (es.: "Sapere" 2014, prof. M. Bonchio, dr. A. Sartorel "Fotosintesi artificiale: il sogno di Verne") e/o interviste o partecipazione a programmi televisivi (es.: 2014 RAI Scuola - Fotosintesi, prof.ssa M. Bonchio; 2014 TG3 Veneto prof.ssa S. Bogialli) e/o partecipazione ad iniziative di divulgazione scientifica esterne all'Ateneo (es.: Festival della Scienza di Genova, prof. R. Bozio; Scienzarteambiente 2014 Pordenone, prof.ssa M. Bonchio).

Si sottolinea inoltre che il Dipartimento, attraverso alcuni gruppi di ricerca ed in collaborazione con lo spin off SILTEA, è stato impegnato in attività di studio, analisi, conservazione e restauro di beni culturali (sul territorio regionale, nazionale ed europeo) che ne favoriscono una migliore e più duratura fruizione da parte della cittadinanza. In allegato gli abstract riguardanti i lavori di restauro dei bronzi della Basilica di S. Marco a Venezia e le analisi sugli oggetti in vetro del Museo di Vienna.

Per quanto riguarda la partecipazione a comitati per la definizione di standard e norme tecniche si segnala che la prof.ssa S. Bogialli è membro della II sottocommissione di studio "metodi analitici" nell'ambito del Comitato Permanente di Studio (ex art. 9, DM 26 marzo 1991) sotto l'Egida dell'Istituto Superiore di Sanità e del Ministero della Salute per la revisione dei "metodi analitici di riferimento per le acque destinate al consumo umano ai sensi del D.L.vo 31/2001".

Investigation of glass corrosion with TOF-SIMS

Monica De Bardi ^{1,2}, Manfred Schreiner ^{1,2}, Renzo Bertoncello³
Herbert Hutter ¹

1: Institute for Chemical Technology and Analytics, Vienna University of Technology,
Austria

2: Institute of Science and Technology in Art, Academy of fine Arts, Vienna, Austria

3 Department of Chemical Sciences, University of Padua, Padua, Italy

TOF SIMS is a valid tool for investigations of glass in the field of cultural heritage. Glass was widely used since the past for the production of artistic objects such as window panels and hollow glasses. Its composition has been varied during the history according to the production technology and to the availability of raw materials and it strongly influences the chemical stability. In particular the low amount of network formers such as silica and alumina, and the high amount of network modifiers (K, Na, Ca etc.) induce the formation of leached layers, cracks and corrosion products when the glass is exposed to acidifying gases or to acidic solutions.

Leaching and weathering tests were performed exposing glass slides to acidic solutions (HNO_3 , H_2SO_4 and HCl) and atmospheres with defined RH and SO_2 contents. SIMS measurements of the treated samples were performed using a TOF-SIMS (ION-TOF, Münster, Germany). No sample preparation was necessary and problems of charging compensation, sputtering and matrix effect were considered.

The results show that it is possible to monitor the ion exchange between the network modifiers (K, Na, Ca etc.) of the glass and the hydrogen ions (H^+ or hydrogen bearing species) from the acidic solution or ambient atmospheres occurring during the leaching tests. The formation of a leached layer takes place and its interface with bulk is clearly visible. With this information it is possible to correlate the time of leaching with the thickness of the leached layer. The dependence of the thickness of the leached layer from both, the type of acid used and the glass composition can be also shown.

The same procedures were also successfully used to test the applicability and the protective effect of a sol-gel silica coating especially formulated for cultural heritage objects (SIOX-5, Siltea S.r.l.).

IRRAS, SEM AND ToF-SIMS FOR GLASS SURFACE ANALYSIS: GLASS LEACHING AND PROTECTION

Monica De Bardi^{1,2*}, Herbert Hutter¹, Manfred Schreiner^{1,2}, Renzo Bertoncello³

¹Institute of Chemical Technologies and Analytics, Analytical Chemistry
Division, Vienna University of Technology, Vienna, Austria

²Institute of Science and Technology in Art, Academy of Fine Arts, Vienna,
Austria

³Department of Chemical Sciences, University of Padua, Padua, Italy

For a good conservation and preservation of medieval stained glass paintings the degradation of potash-lime-silica glass with low chemical stability has to be understood and the weathering/corrosion mechanisms occurring on the glass surfaces studied extensively. This kind of glass is characterized by a low amount of network formers such as silica and alumina, and a high amount of network modifiers (K, Ca etc.) which induce the formation of leached layers, cracks and corrosion products when exposed to acidifying gasses (SO₂, NO_x, ozone etc.) or to acidic solutions. These phenomena might interfere with the resulting colour and transparency of stained glass objects, still nowadays embellishing churches and cathedrals of the medieval periods.

Infra-Red Reflection Absorption Spectroscopy (IRRAS), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Time of Flight Secondary Ions Mass Spectrometry (ToF-SIMS) have been used to study the first corrosion processes taking place on the glass surface of samples weathered and leached under defined conditions. The combination of these techniques allows the development of conservation and restoration interventions:

- IRRAS is sensitive to changes on the vibrational modes of Si-O-Si and Si-O-bonded with other glass components or hydrogen/hydrogen bearing species [1]. The possibility to use a particular self-built set-up [2] allows the acquirement of signals from the surface of the glass sample and moreover in-situ measurements can be performed during weathering: Relative humidity, type and concentration of acidifying gasses can be chosen. In our studies the formation of a leached layer already after a short time of treatment (15 min) in acidic solution could be detected due to the geometry of acquisition adjusted to decrease the beam penetration and consequently increasing the signal from the outmost layers.

- SEM gives information about the morphology (crystal shape, roughness, cracks and corrosion products) and about the differences in composition between bulk and corroded layer: It shows that cracking takes place only in the

leached layer (Fig.1 left) and that, in the area where the flakes are removed, the same composition of the bulk glass has been determined.

- Finally ToF-SIMS has been applied to monitor the K, Na, Mg, Ca ion leaching and the hydrogen ion penetration taking place on glass when treated with acidic solutions. The association of this technique with sputtering allows to monitor the variation of the signal of every element in function of depth (depth profile) [3], as shown in Fig.1, right. The interface between the leached layer and the bulk is clearly visible and its depth as well. With this information it is possible to correlate the time of leaching with the thickness of the leached layer. The dependence of the thickness of the leached layer formed from both the type of acid used and the glass composition can be shown.

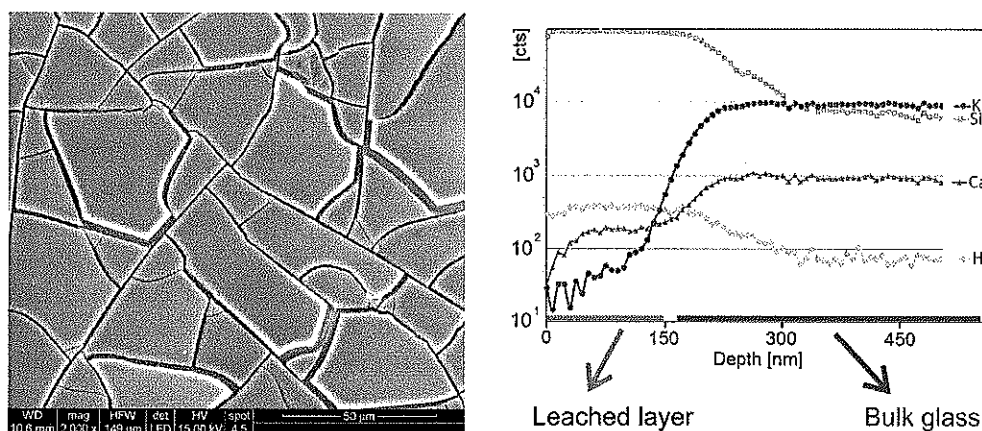


Fig.1: SEM image of a potash-lime-silica glass leached for 60 min in a pH=3 solution (left) and ToF-SIMS depth profile (right).

These tools were also successfully applied to test the applicability and the protective effect of a sol-gel silica coating especially formulated for cultural heritage objects (SIOX-5, Siltea S.r.l.): It is easily applicable and it does not require any heating treatment. A comparison between the resistance to treatments in acidic solutions between coated and uncoated samples was carried out. The coating is not visible to the unaided eye and there are no evidences of damages of the surface even after a long treatment (60 h) that causes severe damages on the uncoated glass surface. The ion migration caused by the application and by further leaching treatments was monitored.

References:

- [1] M. De Bardi, R. Wiesinger, M. Schreiner, Leaching studies of potash-lime-silica glass with medieval composition by IRRAS, *J. Non-Cryst. Solids*, 360 (2013) 57-63.
- [2] C. Kleber, J. Kattner, J. Frank, H. Hoffmann, M. Kraft, M. Schreiner, Design an Application of a New Cell for in Situ Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy Investigations of Metal-Atmosphere Interface, *Appl. Spectrosc.*, 57 (2003) 88-92.
- [3] M. De Bardi, H. Hutter, M. Schreiner, ToF-SIMS analysis for leaching studies of potash-lime-silica glass, *Appl. Surf. Sci.*, 282 (2013) 195-201.

Potash-lime-silica glass: Corrosion mechanisms and protection

Monica De Bardi^{1,2 a*}, Herbert Hutter^{1,b} and Manfred Schreiner^{1,2,c}, Renzo Bertoncello^{3,d}

¹ Institute of Chemical Technologies and Analytics, Analytical Chemistry Division, Vienna University of Technology, Vienna, Austria

² Institute of Science and Technology in Art, Academy of Fine Arts, Vienna, Austria

³ Department of chemical Sciences, University of Padua, Padua, Italy

^a m.debardi@akbild.ac.at, ^b herbert.hutter@tuwien.ac.at, ^c m.schreiner@akbild.ac.at, ^d renzo.bertoncello@unipd.it

Keywords: Potash-lime-silica glass, leaching of glass, coating of glass, sol-gel silica coating.

Abstract. Potash-lime-silica glass was widely used during medieval times for stained glass windows of churches and cathedrals in Northern Europe during medieval time. The low amount of network formers such as silica and alumina, and the high amount of network modifiers are the reasons for its low chemical durability, which entail the formation of leached layers and corrosion products when exposed to atmospheric agents and to air pollution (SO₂, NO_x, ozone etc.). The progress of the corrosion processes leads to the formation of crystals and cracks causing flaking phenomena and changes in their aspect. A good knowledge of the processes occurring on glass surfaces is therefore necessary to understand the degradation processes, to develop strategies to slow down the deterioration and to test methods to protect soda-lime-silica objects.

In this work reference glasses with two different compositions close to the historical medieval stained glass were used. The dependency of leaching on glass composition, on the time and on the nature of acid used (hydrochloric, sulphuric and nitric acid) was tested.

Samples were analyzed using IRRAS (Infra Red Reflection Absorption Spectroscopy) during initial corrosion steps, focusing on the characteristic bands related to bridging and non-bridging oxygens. ToF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) analyses were performed for longer treatments. It was possible to monitor the ion exchange between H and H bearing species (from the solution) and alkali and alkaline earth ions (from the glass).

Moreover the applicability of a silica-gel coating on this particular kind of glass was studied. This coating (SIOX-5) is easily applicable and it does not need any heating treatment for the densification, an important characteristic of a product used in the field of cultural heritage. The protective effect was tested performing leaching experiments and comparing the chemical durability behavior of coated and uncoated samples.

Quantitative analysis of artistic bronze alloys using CF-LIBS/OPC Method

A. Mancuso¹, R. Bertoncello¹, E. Grifoni², S. Legnaioli², G. Lorenzetti², S. Pagnotta², V. Palleschi²

Chemical Sciences Department
University of Padua
Via Marzolo, 1 - 35131 Padova (ITALY)

Applied and Laser Spectroscopy Laboratory
Institute of Chemistry of Organometallic Compounds, Research Area of National Research Council
Via G. Moruzzi, 1 – 56124 Pisa (ITALY)

e-mail: s.legnaioli@pi.iccom.cnr.it
www: <http://www.alslab.net>

In the present work three bronze samples were analyzed, obtained from the restoration laboratories of the Basilica of S. Marco (Venice-Italy). The samples were remains of an old restoration carried out in the seventies of this last century. The purpose of the analysis was the control of the samples, to verify their composition and to predict if some of them might be affected by electrolytic corrosions phenomena. The analysis of the samples was done using a double-pulse LIBS approach in collinear geometry for the acquisition of the spectra that were subsequently analyzed using the Calibration-Free LIBS method, complemented with One-Point Calibration (CF-LIBS/OPC). A OPC curve was built from a sample of known composition (similar to the samples to be analyzed) and then this curve was used to quantify the chemical elements in the unknown samples using CF-LIBS. 55 spectra in 5 different points were acquired for each sample, in order to evaluate the samples' homogeneity; a non-homogeneous sample, in fact, might be affected by internal electrolytic corrosion.