



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE



Dottorato di Ricerca in Ingegneria Industriale

XXXVIII CICLO

Metodologie Innovative per la Rimozione Selettiva di Nichel e Oro da Superfici Metalliche

Settore Scientifico Disciplinare (SSD) ING-IND/22

Dottorando

Dr. Mancini Sandro

Supervisore

Prof. Caporali Stefano

Cosupervisore

Prof. Galvanetto Emanuele

Tutor Aziendale

Zanoboni Fabrizio

Coordinatore

Prof. Governi Lapo

Anni 2022/2025

Dichiaro con la presente che questa tesi è frutto del mio lavoro personale e, per quanto a mia conoscenza e convinzione, non contiene materiale precedentemente pubblicato o scritto da un'altra persona, né materiale che sia stato accettato in misura significativa per l'assegnazione di un altro titolo di studio o diploma presso l'Università di Firenze o qualsiasi altra istituzione educativa, salvo dove esplicitamente citato all'interno della tesi stessa.

Qualsiasi contributo alla ricerca da parte di altri, con i quali ho collaborato presso l'Università di Firenze o altrove, è esplicitamente riconosciuto nella tesi.

Sandro Mancini

22/10/2025

Ringraziamenti

Desidero esprimere la mia sincera gratitudine a Fabrizio Zanoboni e a tutti i miei colleghi della SUPER CROMO per aver reso possibile lo svolgimento di questo progetto di ricerca all'interno dell'azienda. L'opportunità di portare avanti la ricerca in un contesto lavorativo così stimolante è stata per me un'esperienza preziosa, resa ancora più significativa grazie alla disponibilità, alla fiducia e al sostegno che ho ricevuto ogni giorno.

Un ringraziamento speciale va ai miei supervisori, Prof. Stefano Caporali e Prof. Emanuele Galvanetto, per la loro guida, la pazienza e i preziosi consigli che hanno accompagnato tutte le fasi di questo lavoro. La loro attenzione e il loro supporto sono stati fondamentali per la realizzazione di questa tesi.

Desidero inoltre ringraziare Nicola Calisi per il suo prezioso aiuto con le indagini strumentali.

Un pensiero riconoscente va a tutti i miei amici, che con la loro presenza, il loro sostegno e la loro allegria hanno reso più leggero questo percorso. In particolare, desidero ringraziare Alessio, Silvia, Andrea e Cinzia, per la vicinanza e l'affetto dimostrati in ogni momento.

Un grazie di cuore ai miei genitori, Enza e Franco, e a mio fratello Andrea, per essere sempre stati al mio fianco con il loro affetto e il loro sostegno.

Abstract

Durante il processo di galvanostegia può accadere che la qualità del metallo elettrodepositato non sia conforme a quanto richiesto. Ciò può accadere per diversi motivi: i componenti chimici non sono mantenuti nell'intervallo di lavoro, temperatura non ottimale, errori degli operatori. I metodi storici per ovviare a questo problema consistevano in una ulteriore elettrodeposizione (se possibile), oppure asportare meccanicamente il deposito. In questa ricerca si è mirato all'ottenimento di una soluzione in grado di asportare il deposito di metallo (stripping) in maniera selettiva. Sono stati investigati gli stripping di oro e nichel. Riguardo allo stripping dell'oro è stato scelto di cambiare l'isomero di un composto organico noto per essere efficiente per la sua rimozione (da acido m-nitrobenzoico a acido p-nitrobenzoico).

I risultati hanno mostrato che il composto selezionato consente una rimozione efficiente e controllata del deposito di oro, mantenendo una buona selettività verso il metallo base.

Riguardo allo stripping del nichel invece è stata meglio investigata la capacità del 3-nitrobenzensolfonato di sodio di rimuovere il nichel. Purtroppo tutte le fonti trovate in letteratura sono vaghe e poco chiare, perciò è stato pensato di fare

approfondimenti e test in modo da poter sfruttare al meglio tale proprietà.

Le prove sperimentali hanno evidenziato una buona selettività del processo nei confronti del nichel metallico, nonché la possibilità di incrementare la capacità ossidante complessiva della soluzione mediante l'aggiunta di complessanti appropriati.

Nel complesso, i risultati ottenuti contribuiscono a chiarire e integrare dati presenti in letteratura, proponendo soluzioni di stripping chimico potenzialmente applicabili in ambito industriale

Keywords: Nichel, Oro, Stripping, Rimozione, Galvanostegia, Elettrodeposizione

Sommario

Ringraziamenti	III
Abstract	V
Sommario.....	VII
Lista delle figure.....	XI
Lista delle tabelle	XXIII
1 Introduzione	26
1.1 Introduzione alla galvanostegia	26
1.2 Il processo di galvanostegia	28
1.3 Analisi dei bagni e Cella di Hull.....	46
1.4 Errori e difetti dei depositi	50
1.5 Rimozione dei rivestimenti	52
1.6 Stripping dell'oro	54
1.7 Stripping del nichel	68
1.8 Scopo della tesi.....	77
2 Materiali e Metodi.....	79
2.1 Principi dei test di rimozione dell'oro.....	79
2.2 Preparazione delle soluzioni per lo stripping di oro.....	80

2.3	Preparazione dei campioni da sottoporre a nichelatura	82
2.4	Principio della determinazione della velocità di sdoratura.....	88
2.5	Doratura dei campioni	94
2.6	Determinazione del profilo di spessore di doratura	97
2.7	Test di rimozione dell'oro.....	98
2.8	Principi dei test di rimozione del nichel.....	101
2.9	Preparazione delle soluzioni per lo stripping di nichel	101
2.10	Preparazione preliminare dei campioni da sottoporre a nichelatura	102
2.11	Nichelatura e principio della determinazione della velocità di denichelatura.....	103
2.12	Analisi dell'esaurimento delle soluzioni per denichelatura.....	108
2.13	Indagini strumentali	118
2.13.1	Indagine microscopica e profilometria	119
2.13.2	Misura della rugosità superficiale	120
2.13.3	Indagine SEM	120
2.13.4	Indagine SEM-EDS	120

2.13.5	Diffrazione di raggi X (XRD).....	121
3	Risultati e discussioni.....	122
3.1	Stripping dell'oro: risultati ottenuti.....	122
3.1.1	Test effettuati: stripping oro.....	122
3.1.2	Indagine microscopica e profilometrica: stripping oro	143
3.1.3	Misure di rugosità: stripping oro	148
3.2	Stripping del nichel: risultati ottenuti.....	151
3.2.1	Test preliminari (ambiente acido, basico e neutro) 151	
3.2.2	Ulteriori acidi testati: Acido nitrico, acido citrico, acido tartarico, acido p-nitrobenzoico, acido fluoridrico, .	158
3.2.3	Aggiunta di inibitori della corrosione	174
3.2.4	Aggiunta di complessanti e test ad esaurimento .	176
3.2.5	Reintegro e riutilizzo della soluzione di stripping 186	
3.2.6	Test effettuati su metallo base acciaio	188
3.2.7	Prove preliminari con ausilio di corrente elettrica 190	
3.2.8	Indagine microscopica e profilometrica: stripping nichel	192

3.2.9	Misure di rugosità: stripping nichel	196
3.2.10	Indagine SEM: stripping nichel	199
3.2.11	Analisi SEM-EDS dei campioni parzialmente denichelati	205
3.2.12	Diffrazione di raggi X (XRD): stripping nichel ..	214
3.2.13	Implicazioni della denichelatura sulla successiva nichelatura.....	215
4	Conclusioni	217
4.1	Stripping di oro: Conclusioni.....	217
4.2	Stripping di nichel: Conclusioni.....	219
4.3	Sviluppi futuri.....	221
5	Bibliografia	225

Lista delle figure

Fig. 1.1 Illustrazione schematica del processo produttivo galvanico presente in azienda	29
Fig. 1.2 Bagno di sgrassatura elettrolitica in modalità catodica. In questo caso il pezzo da trattare funge da catodo, mentre gli elettrodi laterali sono anodi. Al catodo viene sviluppato idrogeno, mentre agli anodi ossigeno.....	35
Fig. 1.3 Bagno di sgrassatura elettrolitica in modalità anodica. In questo caso il pezzo da trattare funge da anodo, mentre gli elettrodi laterali sono catodi. Ai catodo viene sviluppato idrogeno, mentre all'anodo ossigeno.....	35
Fig. 1.4 Immagine raffigurante la cella di Hull.....	47
Fig. 1.5 Funzioni che descrivono l'equazione di Hull-Mc Intyre per diversi valori di intensità di corrente totale (A). Il grafico mostra la densità di corrente (A/dm^2) in funzione della distanza sulla lastrina (cm).....	49
Fig. 1.6 Acido m-nitrobenzoico.....	63
Fig. 2.1 Pannello sottoposto prima a nichelatura e successivamente a doratura tramite cella di Hull. Le croci contrassegnano i punti dove viene determinato lo spessore tramite spettrometria a fluorescenza X	91

Fig. 2.2 Illustrazione del processo di sdoratura su una lastrina sottoposta a doratura in cella di Hull. Al passare del tempo si può notare l'avanzare di un fronte di sdoratura	92
Fig. 2.3 Illustrazione del principio di determinazione dello spessore in ogni punto dove è arrivato il fronte. (L'immagine superiore è tratta dal libro "Trattato di Galvanotecnica, E. Bertorelle).....	93
Fig. 2.4 a) Raddrizzatore di tensione, b) Cella di Hull (forma trapezoidale)	94
Fig. 2.5 Funzioni che descrivono l'equazione di Hull-Mc Intyre per diversi valori di intensità di corrente (A). Densità di corrente (A/dm ²) in funzione della distanza sulla lastrina (cm). (L'immagine è tratta dal libro "Trattato di Galvanotecnica, E. Bertorelle).....	95
Fig. 2.6 Immagine dello spettrometro a fluorescenza X, Helmut Fischer GMBH Type: XAN 222	97
Fig. 2.7 Illustrazione del test di sdoratura	99
Fig. 2.8 Illustrazione del test per valutare l'effetto della pellicola di ossido di nichel sulla velocità di denichelatura	105
Fig. 2.9 Il grafico mostra i valori di velocità di rimozione del nichel per un tempo totale di 5 minuti, ma suddivisi in più step. I test sono stati complessivamente ripetuti tre volte per poterne determinare la deviazione standard relativa. Soluzione denichelante: 3-nitrobenzensolfonato di sodio 70 g/L; Acido	

solforico 20% m/v; Solvente acqua demineralizzata. Temperatura 45 °C.....	106
Fig. 2.10 Grafico che mostra la dipendenza tra quantità di nichel metallo reagito in funzione del tempo di stripping in una soluzione (basato sulle assunzioni fatte sopra).....	117
Fig. 2.11 Profilometro ottico confocale e interferometrico dotato di nove lenti (standard, APO, ELWD, SLWD e DI). Lo strumento è dotato inoltre di un accessorio per la misurazione degli spessori	119
Fig. 3.1 Tipica curva di risultati dei test di sdoratura per una determinata soluzione a diverse temperature. Idrossido di potassio 20 g/L; Acido citrico 9 g/L; Acido p-nitrobenzoico 30 g/L; Cianuro di potassio 30 g/L.	123
Fig. 3.2 Dipendenza della velocità di stripping dalla concentrazione di acido p-nitrobenzoico a diverse temperature	125
Fig. 3.3 Dipendenza della velocità di stripping dell'oro dalla concentrazione di KOH a diverse temperature.....	127
Fig. 3.4 Dipendenza della velocità di stripping dell'oro dalla concentrazione di acido citrico a diverse temperature. Idrossido di potassio 15 g/L; Acido p-nitrobenzoico 5 g/L; Cianuro di potassio 5 g/L; Temperatura 50 °C.	129

Fig. 3.5 Dipendenza della velocità di stripping dell'oro dalla concentrazione di cianuro di potassio per le temperature di 50 °C e 40 °C.....	131
Fig. 3.6 Dipendenza della velocità di stripping dell'oro dalla concentrazione di nichel cloruro esaidrato a diverse temperature	135
Fig. 3.7 Dipendenza della velocità di stripping dell'oro dalla concentrazione di cloruro di rame (II) a diverse temperature. In alto l'andamento globale. In basso, in dettaglio la regione a basse concentrazioni.	139
Fig. 3.8 Dipendenza della velocità di stripping dell'oro dalla concentrazione di cloruro di potassio a diverse temperature..	142
Fig. 3.9 a) Indagine microscopica su campione di ottone (metallo base, substrato, OT/63; CW508L). Ingrandimento 50x b) Ricostruzione profilometrica su campione di ottone (metallo base, substrato, OT/63; CW508L). Ingrandimento 50x c) Indagine microscopica su campione di ottone (metallo base, substrato, OT/63; CW508L). Ingrandimento 500x d) Ricostruzione profilometrica su campione di ottone (metallo base, substrato, OT/63; CW508L). Ingrandimento 500x.....	144
Fig. 3.10 a) Indagine microscopica su campione nichelato (nichel su ottone). Ingrandimento 50x b) Ricostruzione profilometrica su campione nichelato (nichel su ottone). Ingrandimento 50x c) Indagine microscopica su campione nichelato (nichel su ottone).	

Ingrandimento 500x d) Ricostruzione profilometrica su campione nichelato (nichel su ottone). Ingrandimento 500x...	145
Fig. 3.11 a) Indagine microscopica su campione di oro (campione dorato). Ingrandimento 50x; b) Ricostruzione profilometrica su campione di oro (campione di oro). Ingrandimento 50x; c) Indagine microscopica su campione di oro (campione dorato). Ingrandimento 500x; d) Ricostruzione profilometrica su campione di oro (campione di oro). Ingrandimento 500x.....	146
Fig. 3.12 a) Indagine microscopica su campione sdorato. Ingrandimento 50x; b) Ricostruzione profilometrica su campione sdorato. Ingrandimento 50x; c) Indagine microscopica su campione sdorato. Ingrandimento 500x; d) Ricostruzione profilometrica su campione sdorato. Ingrandimento 500x.....	147
Fig. 3.13 Valori di rugosità media su superficie Sa, per i campioni di: ottone; nichel, oro, post-stripping oro	148
Fig. 3.14 Valori di curvatura media dei picchi Spc, per i campioni di: ottone; nichel, oro, post-stripping oro	148
Fig. 3.15 Valori di deviazione quadratica media delle altezze Sq, per i campioni di: ottone; nichel, oro, post-stripping oro	149
Fig. 3.16 Valori di pendenza quadratica media Sdq, per i campioni di: ottone; nichel, oro, post-stripping oro	149
Fig. 3.17 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla temperatura per diverse concentrazioni %m/v di acido solforico	

(concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10% <i>m/v</i>)	
.....	154
Fig. 3.18 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla concentrazione di acido solforico a diverse temperature (concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10% <i>m/v</i>)	
.....	154
Fig. 3.19 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla concentrazione di 3-nitrobenzensolfonato alle temperature di 20 °C, 30 °C, 40 °C	
.....	156
Fig. 3.20 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla concentrazione di 3-nitrobenzensolfonato alle temperature di 50 °C, 60 °C, 70 °C	
.....	156
Fig. 3.21 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla temperatura, per diverse concentrazioni di acido nitrico (per concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10%)	
.....	159
Fig. 3.22 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla concentrazione di acido nitrico a diverse temperature (per concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10%)	
.....	159
Fig. 3.23 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla temperatura, per diverse concentrazioni di acido citrico (per concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10%)	
.....	163
Fig. 3.24 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla concentrazione di acido citrico alla temperatura di 70 °C (per concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10%)	
.....	163

Fig. 3.25 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla temperatura, per diverse concentrazioni di acido citrico (per concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 20%).....	164
Fig. 3.26 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla concentrazione di acido citrico alla temperatura di 70 °C (per concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 20%).....	164
Fig. 3.27 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla temperatura (per concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 20% e di acido borico 1%).....	166
Fig. 3.28 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla temperatura (per concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 20% e di acido borico 5%).....	166
Fig. 3.29 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla temperatura, per diverse concentrazioni di acido tartarico (per concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10%).....	168
Fig. 3.30 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla temperatura, per diverse concentrazioni di acido fluoridrico (per concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10% m/v)	171
Fig. 3.31 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla temperatura, per diverse concentrazioni di acido fluoridrico (per concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10% m/v).	172
Fig. 3.32 Grafico rappresentativo che riassume l'effetto dei vari additivi testati. 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10 g/L; Temperatura 50 °C; Additivo in questione 15 g/L.	173

Fig. 3.33 Effetto della presenza della Glicerina sull'inibizione del processo di stripping del nichel. 3-nitrobenzensolfonato 50 g/L; Acido nitrico 10% m/v. Metallo attaccato nichel.....	174
Fig. 3.34 Effetto della presenza della Glicerina sull'inibizione del processo di corrosione dell'ottone. 3-nitrobenzensolfonato 50 g/L; Acido nitrico 10% m/v. Metallo attaccato ottone.	175
Fig. 3.35 Immagine del complesso tra EDTA e ione Ni^{2+}	176
Fig. 3.36 Influenza dell' $\text{Na}_4[\text{EDTA}]$ sullo stripping del nichel...	178
Fig. 3.37 Grafico ad esaurimento della soluzione contenente 10g/L di 3-nitrobenzensolfonato di sodio e acido solforico al 20% m/v	180
Fig. 3.38 Grafico ad esaurimento delle soluzioni. 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10 g/L; Acido solforico 10% m/v. Temperatura 70 °C.....	182
Fig. 3.39 Massa rimossa massima (per il tempo che tende ad infinito) di varie soluzioni, al variare della concentrazione di $\text{Na}_4[\text{EDTA}]$. Soluzioni di: 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10 g/L; Acido solforico 10% m/v.....	182
Fig. 3.40 Grafico ad esaurimento delle soluzioni. 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10 g/L; Acido solforico 10% m/v.	184
Fig. 3.41 Massa rimossa massima (per il tempo che tende ad infinito) delle soluzioni, a NaSCN variabile. 3-	

nitrobenzensolfonato di sodio 10 g/L; Acido solforico 10% m/v.	184
Fig. 3.42 Tre cicli di esaurimento a confronto. Soluzione: 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10g/L; Acido solforico 20% m/v, NaSCN 1 g/L.....	187
Fig. 3.43 Effetto della natura del metallo base sulla velocità di stripping. Soluzione: 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10 g/L; Acido solforico 20% m/v.....	188
Fig. 3.44 Effetto della natura del metallo base sulla velocità di stripping. Soluzione: 3-nitrobenzensolfonato di sodio 30 g/L; Acido solforico 20% m/v.....	189
Fig. 3.45 Effetto della corrente elettrica sulla velocità di stripping. Soluzione: 3-nitrobenzensolfonato di sodio 30 g/L; Acido solforico 20% m/v. Temperatura 20 °C.....	190
Fig. 3.46 a) Indagine microscopica su campione denichelato, senza spazzolatura. Ingrandimento 50x; b) Ricostruzione profilometrica su campione denichelato, senza spazzolatura. Ingrandimento 50x.....	193
Fig. 3.47 a) Indagine microscopica su campione denichelato, senza spazzolatura. Ingrandimento 500x; b) Ricostruzione profilometrica su campione denichelato, senza spazzolatura. Ingrandimento 500x.....	193
Fig. 3.48 a) Indagine microscopica su campione denichelato, senza spazzolatura. Ingrandimento 1500x; b) Ricostruzione	

profilometrica su campione denichelato, senza spazzolatura. Ingrandimento 1500x.....	194
Fig. 3.49 a) Indagine microscopica su campione denichelato, con spazzolatura. Ingrandimento 50x; b) Ricostruzione profilometrica su campione denichelato, con spazzolatura. Ingrandimento 50x.....	194
Fig. 3.50 a) Indagine microscopica su campione denichelato, con spazzolatura. Ingrandimento 500x; b) Ricostruzione profilometrica su campione denichelato, con spazzolatura. Ingrandimento 500x.....	195
Fig. 3.51 Valori di rugosità media superficiale S_a , per i campioni di: ottone; nichel, nichel denichelato, nichel denichelato spazzolato.....	196
Fig. 3.52 Valori di curvatura media dei picchi S_{pc} , per i campioni di: ottone, nichel, nichel denichelato, nichel denichelato spazzolato.....	196
Fig. 3.53 Valori di deviazione quadratica media delle altezze S_q , per i campioni di: ottone, nichel, nichel denichelato, nichel denichelato spazzolato.....	197
Fig. 3.54 Valori di pendenza quadratica media S_{dq} , per i campioni di: ottone, nichel, nichel denichelato, nichel denichelato spazzolato.....	197
Fig. 3.55 a) Immagine SEM del campione sottoposto a stripping di nichel senza spazzolatura. Ingrandimento 500x. b) Immagine	

SEM del campione sottoposto a stripping di nichel senza spazzolatura. Ingrandimento 1000x.....	200
Fig. 3.56 a) Immagine SEM del campione sottoposto a stripping di nichel senza spazzolatura. Ingrandimento 1000x b) Immagine SEM del campione sottoposto a stripping di nichel senza spazzolatura. Ingrandimento 2000	201
Fig. 3.57 a) Immagine SEM del campione sottoposto a stripping di nichel senza spazzolatura. Ingrandimento 2000x b) Immagine SEM del campione sottoposto a stripping di nichel senza spazzolatura. Ingrandimento 5000x.....	202
Fig. 3.58 a) Immagine SEM del campione sottoposto a stripping di nichel senza spazzolatura. Ingrandimento 10'000x; b) Immagine SEM del campione sottoposto a stripping di nichel senza spazzolatura. Ingrandimento 10'000x.....	203
Fig. 3.59 Spettro EDS del campione nichelato, parzialmente denichelato e spazzolato. Ingrandimento 250x; fascio elettronico a 15 kV.	206
Fig. 3.60 Spettro EDS del campione nichelato, parzialmente denichelato e non spazzolato. Ingrandimento 250x; fascio elettronico a 15 kV.....	207
Fig. 3.61 Spettro EDS del campione nichelato, parzialmente denichelato e spazzolato. Ingrandimento 250x; fascio elettronico a 5 kV.....	208

Fig. 3.62 Spettro EDS del campione nichelato, parzialmente denichelato e non spazzolato. Ingrandimento 250x; fascio elettronico a 5 kV.....	209
Fig. 3.63 Immagini SEM-EDS del campione parzialmente denichelato non sottoposto a spazzolatura. Potenziale 15 kV. In alto in modalità elettroni retro diffusi (Backscattered Electrons, BSE), in basso in modalità elettroni secondari (Secondary Electrons, SE)	210
Fig. 3.64 Immagini SEM-EDS del campione parzialmente denichelato sottoposto a spazzolatura. Potenziale 15 kV. In alto in modalità elettroni retro diffusi (Backscattered Electrons, BSE), in basso in modalità elettroni secondari (Secondary Electrons, SE).....	211
Fig. 3.65 Spettro XRD (modalità Bragg-Brentano) del campione sottoposto a stripping di nichel senza spazzolatura. I segmenti in rossi sono il confronto con il dato di letteratura (scheda PDF 04-0850, nichel metallo)	214

Lista delle tabelle

Tab. 1.1 Formulazione per un bagno di nichelatura di Watts a pH alto.....	40
Tab. 1.2 Versione modificata della miscela per la preparazione di Acqua Regia.....	55
Tab. 1.3 Condizioni operative per il metodo anodico con cianuro	60
Tab. 1.4 Frasi H di sicurezza per i vari componenti per la soluzione di stripping di oro mediante metodo con acido m-nitrobenzoico	66
Tab. 1.5 Frasi H riferiti alla Tabella precedente	66
Tab. 1.6 Composizione soluzione per metodo anodico ad acido solforico.....	69
Tab. 1.7 Parametri per denichelatura anodica con acido cloridrico.....	72
Tab. 1.8 Parametri per denichelatura con vari acidi.....	73
Tab. 1.9 Proprietà del processo denichelante commerciale sfruttato presso l'Azienda Super Cromo s.r.l.	76
Tab. 2.1 Parametri per il bagno di sgrassatura ad ultrasuoni.....	83
Tab. 2.2 Parametri per il bagno di sgrassatura elettrolitica	84
Tab. 2.3 Condizioni operative per la nichelatura del campione .	86
Tab. 2.4 Parametri per il bagno di attivazione post nichelatura	87
Tab. 2.5 Parametri per il bagno di doratura.....	96

Tab. 2.6 Condizioni operative per la nichelatura del campione. Il tempo da impiegare deve essere sufficiente da generare un deposito sufficientemente spesso da poter sottoporre successivamente a denichelatura (30-60 minuti)	104
Tab. 3.1 Prime soluzioni testate per stripping dell'oro	122
Tab. 3.2 Soluzioni testate. Effetto dell'idrossido di potassio	126
Tab. 3.3 Soluzioni testate. Effetto dell'acido citrico	128
Tab. 3.4 Soluzioni testate. Effetto del cianuro di potassio	130
Tab. 3.5 Soluzioni testate. Effetto del cloruro di nichel	134
Tab. 3.6 Soluzioni testate. Effetto del cloruro di rame	137
Tab. 3.7 Soluzioni testate. Effetto del cloruro di potassio.....	141
Tab. 3.8 Soluzioni testate. Effetto dell'idrossido di potassio	152
Tab. 3.9 Soluzioni testate. Effetto dell'acido solforico.....	153
Tab. 3.10 Soluzioni testate. Effetto dell'acido nitrico	158
Tab. 3.11 Soluzioni testate. Effetto dell'acido citrico.....	162
Tab. 3.12 Soluzioni testate. Effetto dell'acido borico.....	165
Tab. 3.13 Soluzioni testate. Effetto dell'acido tartarico	167
Tab. 3.14 Soluzioni testate. Effetto dell'acido p-nitrobenzoico	169
Tab. 3.15 Soluzioni testate. Effetto dell'acido fluoridrico	170
Tab. 3.16 Soluzioni testate. Effetto dell' $\text{Na}_4[\text{EDTA}]$	177
Tab. 3.17 Soluzioni testate. Effetto di $\text{Na}_4[\text{EDTA}]$. Test ad esaurimento.....	181
Tab. 3.18 Soluzioni testate. Effetto di NaSCN	183

Tab. 3.19	Composizione superficiale % del campione parzialmente denichelato sottoposto a spazzolatura, rilevata mediante EDS (15 kV).....	206
Tab. 3.20	Composizione superficiale % del campione parzialmente denichelato non sottoposto a spazzolatura, rilevata mediante EDS (15 kV).....	207
Tab. 3.22	Composizione superficiale % del campione parzialmente denichelato sottoposto a spazzolatura, rilevata mediante EDS (5 kV).	208
Tab. 3.21	Composizione superficiale % del campione parzialmente denichelato non sottoposto a spazzolatura, rilevata mediante EDS (5 kV).	209

1 Introduzione

1.1 Introduzione alla galvanostegia

L'elettrodeposizione (assieme ad altri trattamenti industriali, come la deposizione da fase vapore) è un importante processo chimico fisico, studiato dalla quarta rivoluzione industriale, e riguarda il settore delle rifiniture metalliche ¹⁻³. Questo processo è utilizzato per una ampia varietà di scopi; dalle applicazioni tecnologiche (per conferire proprietà anticorrosione^{4,5}, oppure impartire ad un materiale determinate caratteristiche di durezza e resistenza⁶⁻⁹), o per scopi decorativi¹⁰⁻¹³ (è possibile ottenere una grande varietà di colori ed effetti^{14,15}).

L'elettrodeposizione può essere definita come la deposizione di una specie metallica, in ambiente acquoso, su un elettrodo polarizzato negativamente (catodo) mediante un processo di elettrolisi.

Una volta che si è applicata una differenza di potenziale tra due elettrodi (anodo e catodo) gli ioni positivi migrano verso il catodo, dove acquistano gli elettroni, e sono depositati in forma zerovalente.

La reazione, invece, che si verifica all'anodo dipende sia dalla natura di quest'ultimo, che dell'elettrolita. Con un sistema ad anodi insolubili, molto probabilmente avremo solo lo sviluppo di ossigeno. Tuttavia, se l'anodo è solubile, si può ossidare e passare in soluzione.

Se tutta la corrente che passa attraverso il circuito è impiegata nella riduzione del metallo, si dice che è presente un'efficienza del 100%. Tuttavia, se possono avvenire altre reazioni al catodo, simultaneamente, l'efficienza sarà inferiore al 100%. Ad esempio, in un bagno acido si può avere la contemporanea riduzione di un metallo e la produzione di idrogeno da ioni H^+ (anch'essa riduzione).

1.2 Il processo di galvanostegia

Essendo questa una tesi di Dottorato in convenzione con un'azienda privata, e dato che lo scopo di queste ricerche hanno il fine primo l'ottimizzazione di più parti del processo produttivo, sembra doveroso prima di tutto descrivere brevemente i vari step che contribuiscono all'ottenimento del prodotto finito.

Nella prossima immagine viene illustrato sinteticamente il processo con i suoi principali step, dal materiale grezzo che viene accolto in azienda, con i vari pretrattamenti, fino agli step finali post elettrodeposizione.

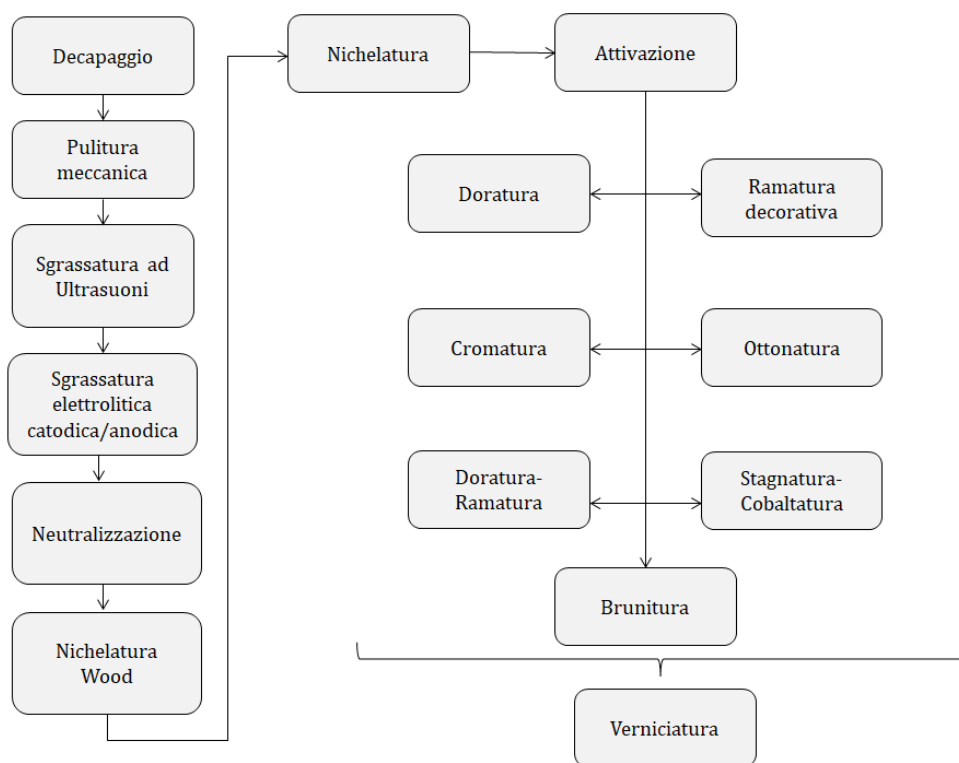


Fig. 1.1 Illustrazione schematica del processo produttivo galvanico presente in azienda

Ovviamente non è mai presente uno schema rigido da seguire, in quanto il tutto dipende dal tipo di materiale, dalle specifiche richieste dal cliente, e da molti altri fattori.

Nelle prossime pagine verranno presi nel dettaglio alcuni degli step più importanti.

Decapaggio^{16,17}

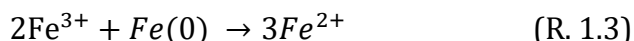
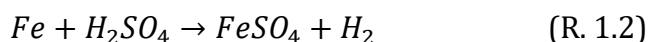
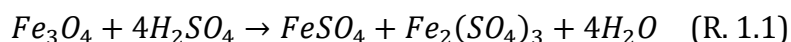
Il processo di decapaggio ha il fine di rimuovere per corrosione chimica lo strato di ossidi ricoprenti il materiale grezzo da lavorare.

Il processo di decapaggio chimico utilizzato in azienda è un decapaggio di tipo chimico, mediante immersione dei pezzi da trattare in soluzione di acidi.

L'attacco delle soluzioni decapanti sulla superficie dei materiali può essere più o meno efficiente a seconda della concentrazione degli acidi utilizzati.

Dopo il processo di decapaggio è necessario effettuare un'abbondante risciacquo con acqua, per eliminare la soluzione rimanente aderente alla superficie dei pezzi, oppure penetrata nei fori.

La chimica del decapaggio coinvolge due tipi di reazioni: la solubilizzazione degli ossidi e la solubilizzazione del metallo.



La Reaz. 1.1 (R. 1.1) descrive l'esempio della solubilizzazione di una scaglia di magnetite. Nella Reaz. 1.2 (R. 1.2) si ha la solubilizzazione del ferro grazie all'azione dell'acido solforico. Nella Reaz. 3 (R. 1.3) il ferro III ossida il ferro zerovalente.

Pulitura meccanica^{16,18-20}

Per sottoporre un materiale al processo di elettrodeposizione è di fondamentale importanza lo stato di lucidatura della superficie. Questo perché il deposito galvanico è sempre l'immagine fedele del suo supporto.

Il processo di pulitura si effettua applicando il pezzo da trattare contro un abrasivo in movimento.

Sgrassatura ad ultrasuoni^{16,21-23}

Prima di passare agli step successivi si devono collegare gli oggetti ai vari supporti (telai, ganci), che servono per il trasporto nelle varie zone dell'azienda, come sostegno e per il passaggio della corrente elettrica nelle varie soluzioni.

Dopo i processi di decapaggio e di pulitura è necessario rimuovere le varie paste abrasive rimaste adese sulla superficie e detergere la superficie metallica, per renderla idonea ai successivi step.

In azienda viene sfruttata una sgrassatura alcalina con detergenti, coadiuvata dall'utilizzo di ultrasuoni.

Questo tipo di sgrassatura, che funziona per semplice immersione comporta l'eliminazione dello sporco dei vari pezzi, grazie all'azione saponificante, emulsionante e deflocculante. I principali componenti sono idrossido di sodio, carbonato di sodio e tensioattivi.

Gli ultrasuoni che vengono attivati in questo bagno creano bolle di cavitazione che smuovono il liquido. L'agitazione che si sviluppa aiuta molto il distacco dello sporco rimasto adeso sulla superficie del pezzo da trattare.

L'utilizzo degli ultrasuoni diventa particolarmente vantaggioso con oggetti da pulire che presentano notevoli anfrattuosità o sagome complicate.

Dopo che il pezzo è stato sgrassato, si deve provvedere anche in questo caso, ad un adeguato risciacquo, per eliminare la soluzione alcalina rimasta a contatto con la superficie.

Sgrassatura elettrolitica^{24,25}

In azienda, oltre allo sgrassaggio in bagno con tensioattivi/ultrasuoni, si effettua un'ulteriore pulizia dei manufatti tramite sgrassatura elettrolitica. In questo caso l'utilizzo di corrente elettrica funge da "facilitatore". La combinazione di questo bagno, dopo il precedente, garantisce una migliore pulizia e prepara la superficie ai successivi processi di elettrodeposizione.

Esistono due tipologie di sgrassatura elettrolitica: anodica e catodica.

In modalità catodica, i pezzi vengono polarizzati catodicamente con produzione di idrogeno al catodo, viceversa, in modalità anodica vengono polarizzati anodicamente, con produzione di ossigeno al catodo. In entrambi i casi, l'effetto sgrassante è dato dalla "spazzolatura" che le bolle di gas sviluppato sul pezzo hanno sul pezzo stesso.

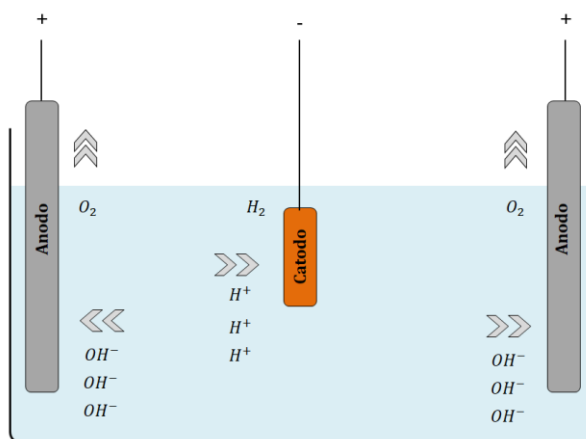


Fig. 1.2 Bagno di sgrassatura elettrolitica in modalità catodica. In questo caso il pezzo da trattare funge da catodo, mentre gli elettrodi laterali sono anodi. Al catodo viene sviluppato idrogeno, mentre agli anodi ossigeno.

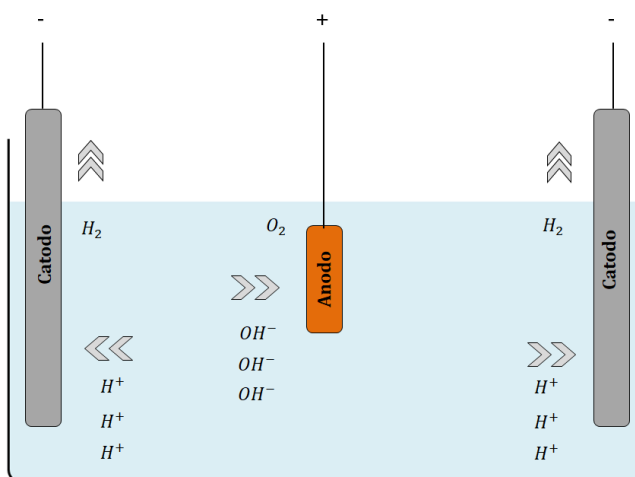


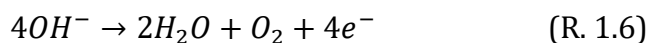
Fig. 1.3 Bagno di sgrassatura elettrolitica in modalità anodica. In questo caso il pezzo da trattare funge da anodo, mentre gli elettrodi laterali sono catodi. Ai catodo viene sviluppato idrogeno, mentre all'anodo ossigeno.

In entrambe le modalità, le reazioni chimiche coinvolte sono le seguenti:

Catodo



Anodo



La differenza di potenziale applicata varia dai 3 ai 23 V, mentre la densità di corrente coinvolta è compresa tra 1 e 15 A/dm². L'intensità di corrente è un parametro fondamentale perché determina la quantità di gas prodotto, la tendenza della superficie del manufatto ad ossidarsi (in modalità anodica), oppure il depositarsi di eventuali impurezze presenti nella soluzione, al catodo.

Tenendo conto che l'effetto "spazzolante" del processo è dovuto alle bolle di gas sviluppato, si deduce che la modalità catodica ha un'efficienza doppia rispetto all'anodica.

Per evitare la deposizione di altri metalli presenti, alla vasca di sgrassatura elettrolitica si aggiungono dei complessanti.

In un processo di sgrassaggio anodico si può correre il rischio di ossidazione e passivazione della superficie, in particolare se applicato per tempi prolungati e con alte densità di corrente. Per questo motivo questa fase viene applicata in modo controllato e per brevi durate. Questo approccio, consolidato nella pratica industriale, consente di limitare gli effetti indesiderati associati alla sola polarizzazione catodica e di ottenere una superficie più idonea ai successivi trattamenti galvanici.

Per quanto riguarda la sequenza degli step solitamente non si fa mai una catodica isolata. Solitamente si opera in sequenza, dove l'anodica è sempre la polarità in uscita (eccetto per i depositi in nichel). Sull'ottone le anodiche devono essere molto brevi, per evitare il processo di dezincificazione.

Neutralizzazione

L'operazione di neutralizzazione ha come funzione principale quella di evitare il trascinamento dei residui delle soluzioni di sgrassatura nei bagni di processo successivi. Inoltre, questo passaggio consente di neutralizzare l'alcalinità residua sulla superficie dei pezzi, favorendo la formazione di una superficie chimicamente attiva e idonea a ricevere i successivi depositi galvanici.

Ad esempio, dopo un pretrattamento in ambiente basico (ad esempio una sgrassatura elettrolitica), dopo il risciacquo, se si desidera effettuare una nichelatura (bagno leggermente acido), è doveroso effettuare una neutralizzazione in ambiente acido (e successivamente un nuovo risciacquo).

Nichelatura Wood

Nel caso in cui il materiale da trattare sia costituito da acciaio inossidabile, si riscontra una certa difficoltà a sottoporlo a nichelatura, in quanto tende facilmente a formare delle pellicole di passivazione costituite prevalentemente da ossido di cromo. La presenza di questo strato passivo, chimicamente stabile e fortemente aderente al substrato, ostacola l'adesione del deposito metallico, determinando una scarsa aderenza del rivestimento.^{16,26}

Per ovviare a questa problematica, si effettua un rapido trattamento tramite nichelatura Wood, costituita da nichel cloruro e acido cloridrico.^{27,28}

La presenza di acido cloridrico consente di rimuovere temporaneamente la pellicola di passivazione, permettendo al nichel di depositarsi e garantendo così una migliore adesione sulla superficie.

Nichelatura lucida

La nichelatura è la più importante operazione di elettrodeposizione per i processi di galvanostegia.

I rivestimenti di nichel presentano molteplici vantaggi^{29,30}:

- Conferiscono un aspetto migliore;
- Impartiscono protezione alla corrosione;
- A seconda dello spessore, donano al materiale una maggiore durezza.

La base per un bagno di nichelatura è costituita dal “bagno di nichel Watts”³¹⁻³³. Vi sono differenti formulazioni di Nichel Watts, quella a pH relativamente alto è la seguente:

Tab. 1.1 Formulazione per un bagno di nichelatura di Watts a pH alto

Bagno di nichelatura Watts	
Solfato di nichel	240 g/L
Cloruro di nichel	45 g/L
Acido borico	30 g/L
Temperatura	40-50 °C
pH	4,5-5,6
Densità di corrente	2-10 A/dm ²
Anodi	Nichel depolarizzato

	insacchettato in una tela di Nylon
Agitazione	Ad aria, a mezzo soffianti

Il solfato di nichel e il cloruro di nichel servono per garantire la conducibilità della soluzione. L'acido borico svolge la funzione tampone, limitando le variazioni di pH³⁴.

A questa formulazione, possono essere aggiunti eventualmente degli antipuntinanti (costituiti da tensioattivi, ad esempio, laurilsolfato di sodio)¹⁹. Non vengono aggiunti ulteriori additivi organici, quindi il deposito di nichel risulta particolarmente puro.

Questo tipo di bagno è facilmente gestibile, ma presenta degli inconvenienti: ha un basso potere penetrante e produce dei depositi opachi. Data la non lucidità dei depositi, in passato era necessario un ulteriore step di lucidatura (o ravvivatura), ciò richiedeva il dispendio di materiali, tempo e manodopera.

Per ovviare a questi inconvenienti è stata ideata la nichelatura lucida.

La nichelatura lucida permette, grazie all'impiego di particolari composti nel bagno detti brillantanti (o anche splendogeni o brighteners) di ottenere direttamente depositi lucidi di nichel²⁶. I componenti di base sono gli stessi del nichel di Watts.

I brillantanti sono composti organici, in grado di modificare la crescita dell'elettrodeposito, in modo da far ottenere superfici lucide³⁵.

I brillantanti detti “primari” hanno lo scopo di conferire lucentezza e livellamento, mentre quelli detti “secondari” servono ad affinare la grana cristallina, ridurre la rugosità superficiale e diminuire le tensioni interne. Se presenti entrambi, i brillantanti primari aiutano a migliorare l'efficienza dei secondari^{34,36}.

Un esempio di brillantante primario è il butindiololo, mentre di secondario è la saccarina³⁷⁻⁴⁰.

Un uso di concentrazioni eccessive di agenti brillantanti può provocare anche effetti negativi, come l'ottenimento di depositi fragili e “tensionati”. Inoltre l'utilizzo di questi additivi può comportare l'accumulo nel bagno di prodotti di decomposizione. In azienda viene utilizzata la nichelatura lucida dove vengono addizionati brillantanti commerciali che non presentano in maniera marcata queste problematiche, producendo un singolo deposito di nichel lucido ed uniforme.

Attivazione

Una volta terminata l'operazione di nichelatura, i pezzi devono essere accuratamente risciacquati (tale vasca di risciacquo

costituisce anche un “recupero” degli elementi asportati via dalla superficie).

Se l’obiettivo finale è la sola nichelatura non sono necessari ulteriori step che coinvolgono bagni galvanici (si dovrà pensare ad altri post trattamenti, come la verniciatura).

Il primo strato di nichel è essenziale per garantire l'adesione ottimale del secondo strato di finitura, come la cromatura, o la doratura. Un altro aspetto importante è che solo il nichel, grazie ai brillantanti può ottenere un aspetto lucido e riflettente. Se venisse applicato un secondo strato di cromatura direttamente sul metallo base, senza un primo strato di nichel, la finitura cromata risulterebbe opaca e meno brillante. Il nichel, infatti, conferisce la lucentezza desiderata, mentre il cromo da solo tende a essere più opaco, soprattutto se applicato direttamente su materiali non trattati.

Se si desidera una diversa finitura finale si deve procedere a rendere “attiva” la superficie appena nichelata ad un successivo step di elettrodeposizione. Infatti, i depositi di brillantante (untuosi) non eliminabili tramite semplice risciacquo danneggerebbero il risultato finale, provocando fenomeni di esfoliazione.

Per ovviare a questo problema sono presenti vasche di attivazione in grado appunto da rendere la superficie nichelata, idonea ad un successivo attacco. Chimicamente questi bagni sono molto simili ai bagni di sgrassatura elettrolitica e funzionano catodicamente. Anche in questo caso, l'effetto "attivante" è dato dalle bolle di idrogeno, con l'effetto "spazzolante".

Doratura⁴¹⁻⁴³

L'elettrodeposizione di oro è utilizzata soprattutto per applicazioni decorative, mentre sono più limitati gli utilizzi a scopo funzionale (ad esempio per i contatti elettrici, per i quali si preferisce bagni per spostamento galvanico).

In azienda viene utilizzato un bagno che conferisce depositi ad alta purezza. Il composto di oro utilizzato è il cianuro di oro e potassio, $\text{KAu}(\text{CN})_2$.

Cromatura⁴⁴⁻⁴⁷

La cromatura, dopo la nichelatura è il processo galvanico più importante e più utilizzato, sia per scopi estetici (cromatura decorativa), che per scopi tecnici (cromatura dura, per conferire ai pezzi una particolare durezza).

In azienda viene adoperata una cromatura decorativa; il cromo viene depositato su superfici lucide di nichel appena uscite dallo step di nichelatura.

Negli ultimi anni i bagni di cromatura utilizzavano cromo esavalente ($\text{Cr}(\text{VI})$), ma recentemente, per motivi di sicurezza e a causa delle restrizioni e delle procedure di autorizzazione previste per il $\text{Cr}(\text{VI})$ dalla normativa REACH, si sta progressivamente diffondendo l'impiego della cromatura trivalente ($\text{Cr}(\text{III})$), soprattutto nel settore decorativo.

1.3 Analisi dei bagni e Cella di Hull

Un bagno galvanico è efficiente quando tutte le variabili (temperatura, densità di corrente, agitazione...) e i suoi componenti chimici sono tenuti in equilibrio tra di loro, all'interno di certi intervalli.

Per garantire un buon mantenimento dei bagni galvanici spesso si ricorre ad analisi chimiche, con lo scopo di verificare che i componenti chimici rientrino negli intervalli desiderati. Le caratterizzazioni effettuate spaziano da semplici analisi titrimetriche a tecniche più moderne e sofisticate.

Purtroppo, a causa di tempi di analisi lunghi e prezzi elevati, effettuare sempre tutte le caratterizzazioni necessarie non è sempre sostenibile per una realtà aziendale.

Inoltre, per i composti organici (come i brillantanti per la nichelatura lucida) spesso non esiste una metodica di analisi (oppure sono composti incogniti protetti da segreti industriali delle aziende fornitrici).

In passato, per ovviare a questa problematica, si effettuavano tante piccole elettrodeposizioni in laboratorio a diverse densità di corrente, in modo da evidenziare eventuali problemi nei depositi ai catodi. Questa strategia (seppur dispendiosa di tempo) permetteva di avere un quadro di insieme senza fare molte analisi chimiche.

Un comodo metodo che permette di effettuare un unico elettrodeposito a differenti densità di corrente è la caratterizzazione in cella di Hull⁴⁸⁻⁵⁰.

La celle di Hull è costituita da un piccolo bagno di elettrodeposizione a forma trapezoidale.

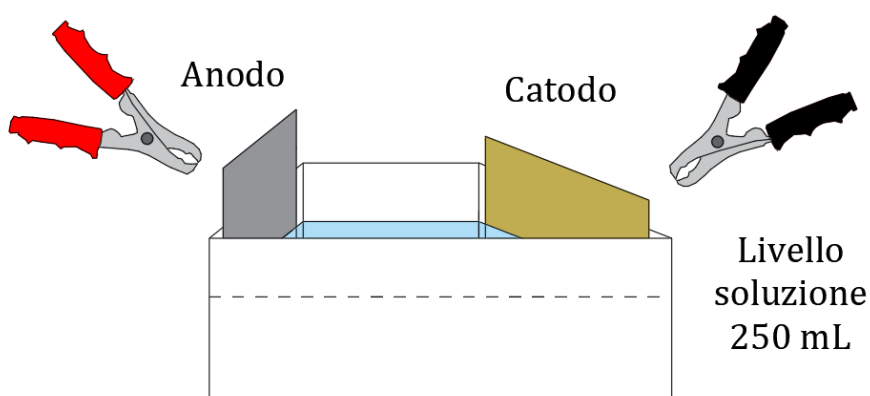


Fig. 1.4 Immagine raffigurante la cella di Hull

Con la forma trapezoidale la distanza tra anodo e catodo varia in modo progressivo, in modo che le zone più vicine all'anodo siano anche quelle soggette a densità di corrente più elevate, mentre le zone lontane dall'anodo risentano di densità di corrente più basse.

Se l'operatore desidera sapere su ogni zona della lastrina di Hull, la densità di corrente coinvolta, deve conoscere la curva di taratura.

Le curve di taratura sono ricavate empiricamente, tabulate per intensità di corrente totale.

Tale relazione matematica si chiama equazione di Hull-McIntyre:

$$D = I(A - B \cdot \text{Log}(l)) \quad (\text{Eq.1.1})$$

D: densità di corrente [$\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$]

I=intensità di corrente [A]

l: distanza [cm]

A: costante empirica

B: costante empirica

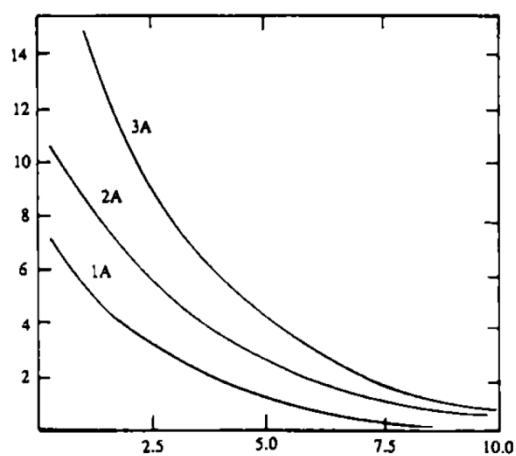


Fig. 1.5 Funzioni che descrivono l'equazione di Hull-Mc Intyre per diversi valori di intensità di corrente totale (A). Il grafico mostra la densità di corrente (A/dm²) in funzione della distanza sulla lastrina (cm)

1.4 Errori e difetti dei depositi

Nel caso in cui tutti gli step precedenti abbiano portato all'ottenimento della finitura desiderata, il prodotto viene verniciato (per conferire una protezione) oppure può uscire direttamente dal processo produttivo.

Sfortunatamente, sono possibili casi in cui il deposito ottenuto non è ottimale. Le cause possono essere molteplici: errori degli operatori galvanici ("bagnini"), concentrazioni dei componenti chimici non mantenute negli intervalli ottimali, errato tempo di trattamento, temperatura non ottimale, problemi ai raddrizzatori di tensione.

Normalmente, sono due le modalità principali per ovviare a queste problematiche:

- Effettuare una spazzolatura del deposito;
- Se possibile, effettuare una seconda elettrodeposizione in modo da coprire i difetti dello strato esterno (ad esempio depositare un secondo strato di nichel su una doratura mal riuscita, per poi dorare nuovamente).

Sfortunatamente, entrambi questi metodi presentano degli svantaggi, come l'impiego di ulteriore tempo nel processo produttivo, e nella perdita di metallo nobile. Inoltre, sfruttare un ulteriore strato di metallo, come nel secondo metodo, può portare a fenomeni di sfogliatura.

Sono stati studiati perciò negli anni dei processi, sia elettrolitici, che chimici, in grado di poter rimuovere lo strato di metallo, in modo da ovviare alle problematiche nei modi migliori.

Nei paragrafi che seguono saranno descritti i metodi presenti in letteratura per lo stripping di depositi di oro e di nichel (sdoratura e denichelatura). Lo scopo di questa ricerca infatti è quello di trovare un innovativo processo di rimozione da applicare in azienda.

1.5 Rimozione dei rivestimenti

Esistono differenti modalità per rimuovere i depositi metallici da una superficie base (stripping):

- Il metodo meccanico: consiste nello “spazzolare” via il deposito grazie all’azione abrasiva. È dispendioso in termini di manodopera e di tempo. Inoltre diventa un’operazione praticabile solo in caso di depositi sottili¹⁶;
- Il metodo chimico: consiste nell’immergere il manufatto da sottoporre a stripping in opportune soluzioni.

Le soluzioni di solito possiedono certi componenti⁵¹⁻⁵³:

- Un agente ossidante per convertire il metallo nello stato ossidato;
 - Un complessante, per aumentare la solubilità del metallo (se l’agente ossidante è un acido, allora questo può formare un sale solubile);
 - Un inibitore (se necessario): per evitare che venga intaccato anche il metallo base.
- Il metodo elettrochimico: consiste di rimuovere anodicamente il deposito, all’interno di un’apposita soluzione. Importanti sono le condizioni di temperatura e di densità di corrente. Di solito, come catodi vengono utilizzati materiali non attaccati dall’elettrolita. Con questa modalità il contributo dell’agente ossidante è dato

dalla differenza di potenziale applicata⁵¹. Usare la corrente anodica è scientificamente vantaggioso in quanto permette ridurre l'impiego di agenti ossidanti, in termini di concentrazione, poiché il processo di stripping è guidato direttamente dalla differenza di potenziale applicata, inoltre fornisce la possibilità all'operatore di controllare il potenziale in modo da ridurre l'attacco al metallo base. Tuttavia presenta lo svantaggio di un continuo controllo, a differenza del metodo chimico.⁵²

Nelle sezioni seguenti verranno illustrati i metodi presenti in letteratura per rimuovere i rivestimenti di oro e nichel.

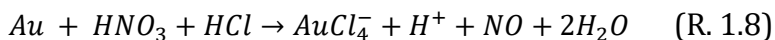
1.6 Stripping dell'oro

Metodo “Acqua Regia”

L'Acqua Regia è una miscela concentrata di acido nitrico e acido cloridrico, conosciuta anche come “acqua reale” per la sua capacità unica di sciogliere l'oro. Sebbene né l'acido nitrico né l'acido cloridrico da soli possano dissolvere l'oro, una miscela composta da circa 1/4 di acido nitrico e 3/4 di acido cloridrico può farlo.

L'acido nitrico, essendo un potente ossidante, dissolve una quantità infinitesimale di oro, formando ioni d'oro trivalenti. Questi ioni reagiscono poi con gli ioni cloruro forniti dall'acido cloridrico, formando anioni tetracloroaurato^{54,55}.

La reazione di dissoluzione è rappresentata dalla seguente equazione:



L'Acqua Regia può raggiungere tassi di estrazione fino al 100% in poche ore, a seconda dei parametri del processo. Oltre all'oro, è capace di dissolvere anche altri metalli nobili come il platino, il rutenio e il rodio, rendendola utile per il trattamento di leghe ad alto contenuto aureo^{56,57}.

Tuttavia, presenta uno svantaggio nel caso si desideri trattare argento, in quanto si avrebbe la perdita di tale metallo dovuta alla formazione di AgCl ⁵⁷⁻⁵⁹.

Alcuni studi⁵¹, per applicazioni industriali suggeriscono di operare tra i 60 e gli 80 °C con una versione modificata di Acqua Regia (Tab. 1.2):

Tab. 1.2 Versione modificata della miscela per la preparazione di Acqua Regia

Acido	Quantità
H_2SO_4	80% m/v
HCl	20% m/v
HNO_3	Quanto necessario

L'acido nitrico è necessario per iniziare la reazione. Se la reazione procede troppo lentamente, aggiungere una piccola quantità, a seconda delle necessità.

La modalità che prevede piccole aggiunte controllate di acido nitrico permette di poter controllare meglio il processo. Questo consente di evitare l'attacco al metallo sottostante e di gestire lo

sviluppo dei fumi sviluppati dal processo, che sono costituiti da ossido di azoto (Reaz. 1.8), composto tossico⁶⁰⁻⁶²

Un metodo per poter mitigare l'attacco al metallo base consiste nell'uso di inibitore della corrosione, come il benzotriazolo e la glicerina⁶³⁻⁶⁵.

Oltre a sviluppare fumi tossici il metodo con acqua regia presenta lo svantaggio legato alla sua instabilità che ne impedisce lo stoccaggio e comporta una rapida degradazione della miscela (e a conseguenti smaltimenti).

Sistema “Iodo-Ioduro”

Lo iodio è un reagente non tossico ampiamente utilizzato in medicina e nella vita quotidiana. La stabilità dei complessi di oro segue l'ordine: $\text{CN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NCS}^- > \text{NCO}^-$ ⁶⁶. Il complesso oro-ioduro è molto stabile, subito dopo il complesso oro-cianuro. I principali componenti di questo sistema sono lo iodio (I_2) e lo ioduro (I^-). In questo sistema, I_3^- (formato da I_2 e I^-) funge da ossidante, mentre I^- funge da complessante.

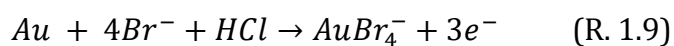
Differentemente, il sistema ioduro-iodato non produce alcun effetto. Se a tale sistema viene aggiunto HCl, lo iodato viene parzialmente convertito in ioduro, perciò inizia la lisciviazione dell'oro⁶⁷.

Lo ioduro I^- , necessario per formare I_3^- , può essere aggiunto direttamente alla soluzione di lisciviazione contenente iodio molecolare, oppure può essere generato in situ per addizione di un agente ossidante, come l'ipoclorito⁶⁸.

Putroppo, dati gli elevati costi, questo processo è limitato alla scala di laboratorio, ed ancora non è stato ancora effettuato uno scale-up industriale^{51,66}.

Metodo con Bromuro

La dissoluzione dell'oro nel bromuro è un processo elettrochimico⁶⁹ descritto dalla seguente reazione:



$$E^0 = 0,87 V$$

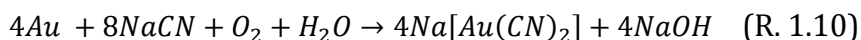
La concentrazione di bromuro, il pH e la differenza di potenziale applicato, sono i parametri che più influenzano il processo⁷⁰.

A causa dell'elevata tossicità del bromo, questo processo non ha applicazioni industriali⁷¹.

Cianurazione dell'oro⁷²⁻⁷⁴

Il processo di cianurazione dell'oro è in realtà un sistema adoperato per estrarre l'oro dai minerali grezzi.

La reazione coinvolta è la seguente:



Essendo l'ossigeno uno dei reagenti della reazione, il suo quantitativo può essere regolato con l'aggiunta di perossido di idrogeno.

Per prevenire la degradazione del cianuro ad acido cianidrico, si opera con soluzioni alcaline per idrossido di sodio o idrossido di calcio.

Purtroppo, a causa delle elevate concentrazioni di cianuro, tale processo presenta problemi di sicurezza.

Metodo anodico con Cianuro⁵¹

Tale metodo consiste nell'operare nelle seguenti condizioni:

Tab. 1.3 Condizioni operative per il metodo anodico con cianuro

Componente/Condizioni Operative	Valore
$K_4Fe(CN)_6$	50 g/L
KCN	15-20 g/L
K_2CO_3	10 g/L
KH_2PO_4	Fino a pH 9
Temperatura	45 °C
Differenza di potenziale	2-6 V

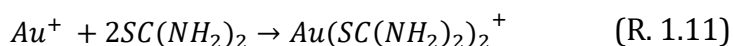
Anche in questo caso, la presenza del sale di cianuro causa problemi per la sicurezza, inoltre è necessario fornire una differenza di potenziale (metodo “non chimico”) per far avanzare il processo.

Metodo con Tiourea

Come possibile alternativa ad i metodi che presentano la problematicità del cianuro, in letteratura si possono trovare studi⁷⁵ che sfruttano la tiourea come agente complessante per la lisciviazione dell'oro. Questo metodo è stato studiato per estrarre l'oro dalle varie risorse minerarie aurifere.

La tiourea ha una tossicità estremamente più bassa rispetto al cianuro, e in presenza di un opportuno ossidante presenta anche una cinetica di lisciviazione maggiore.

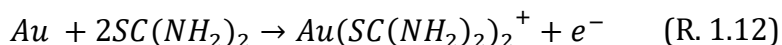
La tiourea $[SC(NH_2)_2]$ è un composto organico, i cui cristalli possono dissolversi in acqua o in una soluzione acida. La forma acquosa della tiourea può reagire con l'oro(I) per produrre un complesso cationico stabile⁷⁶.



$$\beta_2 = 2,0 \cdot 10^{21}$$

Dove β_2 è la costante di complessazione per lo ione Au^+ con due ligandi di tiourea.

Con l'ausilio di ossidanti, la tiourea può dissolvere l'oro. La semireazione anodica per la dissoluzione dell'oro in una soluzione acida è stata suggerita da alcuni studi⁷⁷:



$$E^0 = 0,352 V$$

Ossidanti per la dissoluzione dell'oro, come perossido di sodio, perossido di idrogeno, ione ferrico, ossigeno (ossigeno puro o aria), ozono, biossido di manganese, manganato, dicromato e altri⁷⁸⁻⁸³ sono stati esaminati in studi precedenti. La cinetica della lisciviazione dell'oro utilizzando questi ossidanti in diversi mezzi ha mostrato che lo ione ferrico è il più efficiente.

Purtroppo in queste metodologie, il consumo di urea risulta troppo elevato a causa della sua ossidazione in ambiente acido a formamidina disolfuro.

Per ridurre il consumo di tiourea e migliorare la lisciviazione dell'oro, sono state adottate alcune misure precauzionali, come l'aggiunta di reagenti riducenti (anidride solforosa, solfito di sodio e metabisolfito di sodio) i quali limitano la degradazione ossidativa a formamidina disolfuro, mantenendo la tiourea nella sua forma ridotta attiva.

Metodo con acido m-nitrobenzoico

Uno studio interessante⁸⁴ prende in considerazione la possibilità di utilizzare un composto nitro aromatico per poter effettuare lo stripping dell'oro, in quanto tale classe di composti organici sono degli ottimi agenti ossidanti⁸⁵⁻⁸⁷.

In particolare, in questo studio, il composto nitro aromatico preso in esame è l'acido m-nitrobenzoico.

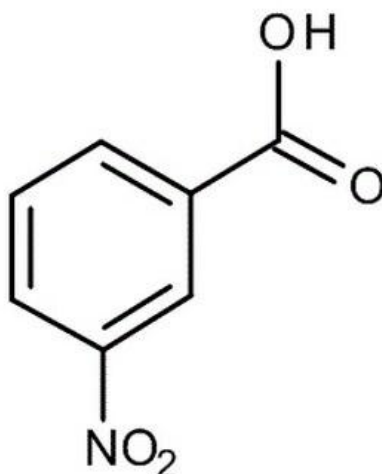


Fig. 1.6 Acido m-nitrobenzoico

Gli altri componenti della soluzione testati sono: cianuro di potassio, citrato di potassio, idrossido di potassio.

Il cianuro di potassio ha la funzione di forte complessante nei confronti dell'oro.

Il citrato ha la funzione sia di complessante che di agente tamponante.

L'idrossido di potassio deve mantenere il pH alcalino per prevenire la protonazione dello ione cianuro ad acido cianidrico (che oltre ad impoverire la soluzione degli ioni cianuro è molto problematico per la sicurezza).

Nello studio la velocità di rimozione dello strato di oro è stata misurata al variare delle concentrazioni dei componenti presenti nella miscela da testare e della temperatura. La misura della velocità è stata fatta nel modo seguente: un campione di area nota su cui è già stato elettrodepositato uno strato di nichel è stato sottoposto a elettrodeposizione di oro. Tale campione è stato introdotto nella soluzione di stripping a temperatura costante per un tempo definito. La massa di oro rimossa dal campione è stata determinata pesando l'oggetto prima e dopo lo stripping.

La velocità di stripping viene calcolata dalla seguente formula:

$$Velocità\ di\ stripping\ [\mu m/h] = \frac{w \cdot 10000 \cdot 60}{d \cdot A \cdot t} \quad (Eq.1.2)$$

Dove:

- w: massa del deposito di oro rimosso [g];

- d: densità dell'oro [g/cm³];
- A: area del campione sottoposta a stripping [cm²];
- t: tempo di stripping [min].

I risultati di questo studio sono che con una soluzione di idrossido di potassio di 8 g/L, cianuro di potassio di 25 g/L, citrato di potassio di 15 g/L e acido m-nitrobenzoico di 30 g/L, ad una temperatura di 50 °C si riesce a rimuovere l'oro elettrodepositato ad una velocità che varia dai 28 ai 30 µm/h.

Questa metodologia presenta il vantaggio di non richiedere l'ausilio di una differenza di potenziale (stripping chimico e non elettrolitico), inoltre, nonostante sia presente lo ione cianuro, la sua concentrazione è comunque ridotta rispetto ad altri metodi elencati prima.

Nella seguente tabella sono riportate le varie frasi H, per la sicurezza dei vari componenti della soluzione:

Tab. 1.4 Frasi H di sicurezza per i vari componenti per la soluzione di stripping di oro mediante metodo con acido m-nitrobenzoico

Idrossido di potassio	H290; H302; H314
Acido m-nitrobenzoico	H302; H314; H319; H335
Citrato di potassio	-
Cianuro di potassio	H300; H310; H330

Tab. 1.5 Frasi H riferiti alla Tabella precedente

H290	Può essere corrosivo per i metalli
H300	Letale se ingerito
H302	Nocivo se ingerito
H310	Letale per contatto con la pelle
H314	Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari
H319	Provoca grave irritazione oculare
H330	Letale se inalato
H335	Può irritare le vie respiratorie

Come si evince dalla tabella, oltre la già nota elevata tossicità data dello ione cianuro, il secondo componente più problematico è dato dall'agente ossidante principale.

1.7 Stripping del nichel

Metodo con acido nitrico^{16,88}

La soluzione più antica utilizzata per lo stripping non elettrolitico del nichel è quella con acido nitrico. È un metodo rapido, ma purtroppo presenta lo svantaggio di adoperare elevate concentrazioni di acido (che sono tanto più elevate quanto maggiore è la velocità di rimozione desiderata).

I vantaggi sono dati dai costi ridotti per preparare la soluzione.

Gli svantaggi sono dati dalla produzione di fumi di ossidi di azoto e dal fatto che una volta rimosso il nichel, l'acido nitrico può danneggiare il metallo base.

Metodo anodico ad acido solforico^{16,88}

Il processo anodico in acido solforico è ben noto e utilizzato per la rimozione di depositi di nichel da vari materiali come ottone, rame, bronzo, leghe a base di zinco e alluminio. Un controllo rigoroso della concentrazione dell'acido è cruciale per minimizzare l'attacco al metallo base.

Tab. 1.6 Composizione soluzione per metodo anodico ad acido solforico

Componente	Quantità
H ₂ SO ₄ 66°Be	2,84 L
Glicerina (non indispensabile)	28,35 g
Acqua	1,70 L

Il processo può essere condotto a qualsiasi densità di corrente con una tensione minima di 6 volt necessaria, ma 10-12 volt sono preferibili per un rapido strippaggio.

La temperatura di processo è quella ambiente.

Per un deposito di nichel di spessore medio di circa 25 µm, il tempo teorico di stripping è di circa 11 minuti a 10,8 A/dm². Tuttavia, il tempo reale può variare fino a 30-40 minuti a causa della distribuzione non uniforme del deposito di nichel.

La fine del processo di stripping è segnalata dalla fine dell'energico sviluppo gassoso di ossigeno che si sollevano dai pezzi da trattare. Gli operatori devono comunque seguire il processo, soprattutto per minimizzare l'attacco al metallo base.

A causa delle alte correnti impiegate, la temperatura della soluzione tende ad aumentare, incrementando il rischio di

attacco al metallo di base. È necessario installare delle serpentine di raffreddamento ad acqua per i serbatoi in uso continuo.

Con l'uso prolungato, il solfato di nichel precipita sulle pareti e sul fondo del serbatoio, richiedendo la rimozione periodica del sedimento mediante svuotamento e risciacquo con acqua calda.

Gli anodi devono essere di piombo, che offre resistenza alla corrosione. Spesso è preferibile usare strisce di piombo separate come catodi anziché il rivestimento della vasca stessa, per facilitare la pulizia.

Per evitare l'attacco al metallo base è possibile aggiungere della glicerina alla soluzione.

La glicerina è stata spesso raccomandata come additivo nei bagni di decapaggio nichel con acido solforico per prevenire l'attacco al metallo di base. Tuttavia, non è stato trovato alcun vantaggio pratico derivante dal suo uso su scala industriale. Recenti esperimenti di laboratorio indicano che la quantità di glicerina da aggiungere è critica. I risultati preliminari suggeriscono che l'aggiunta massima che minimizza l'attacco sul metallo di base senza rallentare eccessivamente la velocità di decapaggio è

dell'1% in volume. Anche con questa quantità, tuttavia, il tempo di decapaggio aumenta di oltre il 40%.

Un'ulteriore funzione della glicerina è quella di evitare eccessivi riscaldamenti.

Metodo anodico ad acido cloridrico^{16,88}

L'uso di acido cloridrico diluito per la rimozione anodica del nichel dall'ottone è molto interessante, poiché, per una determinata densità di corrente, è quasi tre volte più veloce rispetto al processo con acido solforico. Tuttavia, con questo metodo è molto difficile evitare un grave attacco al metallo base.

Tab. 1.7 Parametri per denichelatura anodica con acido cloridrico

Parametro	Quantità/descrizione
HCl	56,7 g
Acqua	4,5 L
Temperatura	Ambiente
Anodi	Grafite

Metodo con miscele di acidi¹⁶

Questo metodo consiste in una combinazione dei precedenti, avviene senza ausilio di corrente elettrica e si opera a temperatura ambiente.

Tab. 1.8 Parametri per denichelatura con vari acidi

Componente	Parti in volume
H ₂ SO ₄ 66°Be	2
HNO ₃ 64,5%	1
HCl 33%	1/16
Acqua	1

Questo metodo presenta i vantaggi di semplicità di preparazione, di non richiedere l'uso di corrente elettrica e di operare a temperatura ambiente. Sfortunatamente, l'azione ossidante della miscela non è selettiva nei confronti del solo rivestimento e, una volta rimosso il nichel, l'attacco può proseguire sul metallo base. Analogamente a quanto osservato per il metodo con Acqua Regia, tale fenomeno può essere mitigato mediante l'aggiunta di opportuni inibitori di corrosione, come il benzotriazolo⁶³⁻⁶⁵.

Metodo con bicromato di potassio¹⁶

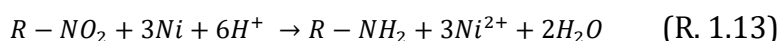
Questa metodologia prevede di utilizzare una soluzione acquosa ossidante composta di 50 g/L di bicromato di potassio e di 100 g/L di acido solforico. Anche in questo caso, bisogna monitorare il processo e non eccedere nel trattamento perché con questo bagno vengono intaccati quasi tutti i metalli sottostanti.

Inoltre, analogamente ai processi di cromatura, i bicromati, contenenti cromo esavalente (Cr(VI)), sono inclusi nella normativa REACH, Allegato XIV, di conseguenza il loro impiego oggi fortemente limitato; ciò rende questa metodologia di scarso interesse per le applicazioni industriali attuali.

Nuovi metodi con composti nitro aromatici

In letteratura sono presenti alcuni studi sul potere ossidante dei composti nitro aromatici nei confronti del nichel zerovalente^{51-53,89}.

La reazione coinvolta è la seguente⁸⁹:



Tuttavia, le ricerche che mirano a un'applicazione pratica per lo stripping industriale sono prevalentemente limitate a brevetti di aziende private. Questi brevetti, purtroppo, non forniscono dettagli esaustivi sulla composizione dei preparati, probabilmente per tutelare la proprietà intellettuale senza divulgare informazioni eccessive.

Per questi motivi, i metodi di stripping che impiegano composti nitro aromatici dovrebbero essere oggetto di approfonditi studi e sperimentazioni.

Additivo commerciale utilizzato in azienda

In azienda viene già utilizzato un processo per rimuovere il nichel metallico dalle superfici. La soluzione di denichelante commerciale si prepara mescolando dei preparati in polvere di composizione non nota. Una volta completata la dissoluzione delle polveri, si porta all'interno dell'intervallo di temperatura. La soluzione finale ha un colore rosso carminio e deve essere esente da torbidità.

Tab. 1.9 Proprietà del processo denichelante commerciale sfruttato presso l'Azienda Super Cromo s.r.l.

Parametro	Intervallo di lavoro
Polvere "Tipo A"	50-60 g/L
Polvere "Tipo B"	20-30 g/L
Cianuro di sodio	100-120 g/L
Agitazione	Consigliata
Temperatura	30-60 °C

1.8 Scopo della tesi

Lo scopo di questa tesi industriale è quello di migliorare alcuni step del processo produttivo all'interno della SUPER CROMO s.r.l. Gli step sono quelli relativi alla rimozione di depositi di oro e di nichel. È stata fatta prima una ricerca in letteratura per determinare lo stato dell'arte. Dopodiché sono state fatte delle considerazioni per migliorare ulteriormente le ricerche.

Per quanto riguarda il processo di stripping dell'oro, in letteratura emerge l'efficacia di alcuni composti aromatici, in particolar modo quella dell'acido m-nitrobenzoico. Tuttavia si deve considerare che la posizione del gruppo nitro sull'anello benzenico può influenzare le proprietà chimico-fisiche del composto, quali polarità, ingombro sterico e modalità di interazione con la superficie metallica.

Per questi motivi, è stato deciso di investigare l'impiego dell'isomero para (ovvero, l'acido p-nitrobenzoico), che presenta degli ulteriori vantaggi: un profilo di pericolosità inferiore (e quindi una migliore gestibilità dal punto di vista della sicurezza), e un minor prezzo. Tutte queste caratteristiche rendono l'acido p-nitrobenzoico di particolare interesse in un contesto industriale, dove devono essere soddisfatte richieste di efficienza e di sostenibilità di gestione.

Per quanto riguarda lo stripping del nichel in letteratura sono presenti scarsi studi relativi all'impiego del 3-nitrobenzensolfonato di sodio, che trattano il fenomeno in maniera qualitativa e non esaustiva. Tuttavia, la struttura di questo composto aromatico suggerisce una buona solubilità in ambiente acquoso; inoltre la presenza del gruppo solfonato indica un potenziale effetto di solubilizzazione del rivestimento. Tutte queste caratteristiche rendono il 3-nitrobenzensolfonato di sodio un buon candidato per applicazioni di rimozione selettiva del rivestimento di nichel.

2 Materiali e Metodi

2.1 Principi dei test di rimozione dell'oro

La parte sperimentale che consente di testare le varie soluzioni si articola in diversi punti:

- Preparazione delle varie soluzioni, variando la concentrazione dei vari componenti, al fine di testare l'effetto di ognuno di essi;
- Preparazione dei campioni (pannelli di Hull) da sottoporre a nichelatura (per la successiva doratura);
- Doratura del pannello tramite cella di Hull, a determinati valori di tempo e intensità di corrente;
- Analisi del profilo di spessore tramite spettrofluorimetria a raggi X;
- Rimozione dell'oro tramite la soluzione preparata;
- Analisi dei dati per determinare la velocità di rimozione dell'oro.

Nei prossimi paragrafi i precedenti punti saranno discussi più nel dettaglio.

2.2 Preparazione delle soluzioni per lo stripping di oro

Le soluzioni da testare per la rimozione dell'oro sono formate da diverse concentrazioni di questi composti principali: acido p-nitrobenzoico, idrossido di potassio, acido citrico, cianuro di potassio.

Altri additivi secondari sono stati aggiunti per testarne il loro effetto sulla soluzione finale.

Al fine di ottenere una soluzione limpida e priva di corpi di fondo o particelle disperse non disciolte si deve operare come descritto sotto. Altre procedure sono state testate, ma purtroppo portano alla formazione di solidi dispersi. Questo è dovuto alla lenta solubilizzazione dell'acido p-nitrobenzoico.

Gli step da seguire sono i seguenti:

- Sciogliere in un recipiente, contenente una piccola aliquota di acqua calda (50 °C) la quantità totale di acido p-nitrobenzoico;
- Sciogliere in un altro recipiente, contenente una piccola aliquota di acqua calda (50 °C) la quantità totale di acido citrico;
- Sciogliere in un terzo recipiente, in una piccola aliquota di acqua (50 °C) la quantità totale di idrossido di potassio;

- Aggiungere alla soluzione di acido p-nitrobenzoico, la soluzione di acido citrico. Si formerà un corpo di fondo, in quanto l'acido citrico sposta a sinistra la dissociazione dell'acido p-nitrobenzoico;
- Aggiungere (sempre a caldo), la soluzione di idrossido di potassio alla precedente dispersione, lentamente, ed aspettare fino a che il corpo di fondo non è del tutto scomparso (si forma p-nitrobenzoato di potassio, sale ossidante solubile). Se i passaggi sono stati eseguiti correttamente, la soluzione ottenuta è basica (l'idrossido di potassio è sempre stato aggiunto in quantità tali da avere un pH finale alcalino) ;
- Lasciare raffreddare in frigo (5 °C) la soluzione risultante;
- Sciogliere, in un quarto recipiente, sotto cappa aspirante, il cianuro di potassio in una piccola aliquota di acqua (temperatura ambiente, 20 °C) e lasciare raffreddare in frigo anche questa soluzione (5 °C). È consigliabile utilizzare, oltre la cappa aspirante da laboratorio chimico, eventualmente anche gli idonei Apparecchi di Protezione delle Vie di Respirazione (APVR);
- A freddo, sotto cappa aspirante, aggiungere la soluzione di cianuro di potassio all'altra soluzione (che deve risultare basica).

2.3 Preparazione dei campioni da sottoporre a nichelatura

Prima di sottoporre il campione alla doratura, è necessario prima rivestirlo di uno strato sottostante di nichel. Non è presente un ulteriore strato sottostante di rame, in quanto per il processo di sdoratura non coinvolge gli strati sotto il nichel e in quanto l'azienda, durante i cicli di lavoro quotidiani, offre ai clienti, finiture in oro senza strati di rame sottostanti al nichel. Perciò questa scelta, oltre che per una maggior semplicità operativa è stata anche presa per rendere i test più rappresentativi nei confronti del processo aziendale.

I campioni da sottoporre a nichelatura sono pannelli per celle di Hull in ottone lucido. Prima dell'elettrodeposizione sono necessari i vari pretrattamenti, che sono analoghi a quelli su scala industriale.

Pulimentatura meccanica

Nonostante i campioni di ottone (OT/63; CW508L) acquistati siano lucidi, per maggiore sicurezza può essere necessario effettuare una pulimentatura meccanica da effettuare tramite spazzole rotanti. Non è invece mai necessario effettuare un decapaggio data la qualità dei pezzi.

Sgrassaggio ad ultrasuoni

Una volta completamente lucidato, il campione viene sottoposto a sgrassaggio in un bagno ad ultrasuoni. L'azione combinata di tensioattivi e ultrasuoni aiuta la detersione della superficie, per la rimozione di eventuali paste abrasive rimaste sul pezzo.

Tab. 2.1 Parametri per il bagno di sgrassatura ad ultrasuoni

Componente/Parametro	Valore
PRESOL 1610 ^a	20 g/L
PRESOL 4510 ^a	7 g/L
Idrossido di sodio	5 g/L
Temperatura	60 °C
Frequenza	100 kHz
Tempo di operazione	60 secondi

^a *Miscele di tensioattivi industriali fornite dall'azienda "Coventya"*

Sgrassatura elettrolitica catodica e anodica

Dopo la sgrassatura ad ultrasuoni, il campione viene risciacquato. Successivamente viene sottoposto ad un ulteriore step di pulizia tramite sgrassatura elettrolitica, prima catodica, dopo anodica.

Tab. 2.2 Parametri per il bagno di sgrassatura elettrolitica

Componente/Parametro	Valore
Idrossido di sodio	35 g/L
Fosfato trisodico	20 g/L
Carbonato di sodio	20 g/L
Silicato di sodio	10 g/L
Cianuro di sodio	7 g/L
Temperatura	Ambiente
Densità di corrente fase catodica	10 A/dm ²
Tempo fase catodica	60 secondi
Densità di corrente fase anodica	10 A/dm ²
Tempo fase anodica	3 secondi

La fase anodica è molto breve, per evitare di intaccare eccessivamente l'ottone.

Dopo la fase anodica, si esegue il risciacquo.

Neutralizzazione

Si effettua per semplice immersione del pezzo uscente dal risciacquo precedente. La soluzione è costituita da acido solforico diluito (1 parte di acido solforico 66°Be in 25 parti di acqua).

Nichelatura

Dopo i vari trattamenti preliminari appena descritti, il campione può essere sottoposto a nichelatura.

Le condizioni del bagno sono indicate nella seguente tabella:

Tab. 2.3 Condizioni operative per la nichelatura del campione

Componente/ Parametro	Valore
Solfato di nichel	240 g/L
Cloruro di nichel	45 g/L
Acido borico	30 g/L
ASTRA 1000 BRIGHTNER ^b	1 mL/L
Temperatura	40-50 °C
Tempo	10-15 minuti
pH	4,5-5,6
Densità di corrente	2-10 A/dm ²
Anodi	Nichel depolarizzato avvolto in carta filtro
Agitazione	Leggera

b: Miscela di brillantanti forniti dall'Azienda "Coventya"

Attivazione dei campioni

I campioni appena nichelati presentano uno strato di nichel, al di sopra del metallo base ottone, distribuito in modo uniforme (il tempo di nichelatura è successivamente breve da rendere trascurabili eventuali effetti ai bordi).

Subito dopo la nichelatura il campione viene più volte risciacquato e attivato in solo fase catodica per rimuovere eventuali impurità lasciate dal bagno di nichelatura.

Tab. 2.4 Parametri per il bagno di attivazione post nichelatura

Componente/ Parametro	Valore
Idrossido di sodio	35 g/L
Fosfato trisodico	20 g/L
Carbonato di sodio	20 g/L
Silicato di sodio	10 g/L
Cianuro di sodio	7 g/L
Temperatura	Ambiente
Densità di corrente	10 A/dm ²
Tempo	20 secondi

Dopo lo step di attivazione, il pezzo viene nuovamente sciacquato.

2.4 Principio della determinazione della velocità di sdoratura

Prima di passare alle sezioni che descrivono la doratura e la successiva rimozione dell'oro, è necessario introdurre il metodo con il quale verrà determinata la velocità di rimozione del metallo.

In letteratura vengono principalmente impiegati due metodi: la misura indiretta tramite la misura della massa e la misura diretta tramite lo spessore, misurato tramite uno spettrometro a fluorescenza di raggi X.

Misura della massa persa

Il campione dorato viene pesato e immerso nella soluzione per stripping. Una volta passato un tempo ben preciso, il campione viene rimosso dalla soluzione, sciacquato e pesato nuovamente. Da questi due passaggi è possibile calcolare la velocità media di rimozione del deposito.

La velocità di stripping viene calcolata dalla seguente formula:

$$\text{Velocità di stripping } [\mu\text{m/h}] = \frac{w \cdot 10000 \cdot 60}{d \cdot A \cdot t} \quad (\text{Eq.2.1})$$

Dove:

- w : massa del deposito di oro rimosso [g];
- d : densità dell'oro [g/cm³];
- A : area del campione sottoposta a stripping [cm²];
- t : tempo di stripping [min].

La formula precedente può essere utilizzata nel caso venga effettuato un solo step di rimozione di oro.

Altri step di stripping/misura, permettono di ottenere una relazione (lineare) tra lo spessore rimosso del deposito e il tempo trascorso.

Il coefficiente angolare di questa retta coincide con la velocità di rimozione del deposito.

Questa metodologia presenta il vantaggio di essere molto semplice, e richiede come strumentazione una semplice bilancia analitica.

Gli svantaggi risiedono nel fatto che è una determinazione indiretta e discontinua, ciò rende tale procedura abbastanza lenta.

Misura dello spessore tramite spettrometro a fluorescenza a raggi X

Con questa metodologia, analogamente alla precedente, consiste in step successivi di stripping e misura, ma in questo caso la misura dello spessore in esame di oro viene determinata direttamente tramite uno spettrometro a fluorescenza a raggi X.

Uno spettrometro XRF può essere utilizzato per determinare lo spessore di uno strato di metallo analizzando la fluorescenza dei raggi X generata dal campione e utilizzando modelli di assorbimento e trasmissione per calcolare lo spessore basandosi su queste misure.

Come nel caso precedente si può prendere un singolo punto, oppure più punti, per avere una misura più affidabile.

Metodologia tramite profilo di Hull

La metodologia utilizzata in questo studio consiste nell'ottenere un deposito di oro dallo spessore variabile. Viene, a tal proposito sottoposto il campione a doratura in cella di Hull.

In questo caso all'estremità sinistra del campione avremo uno spessore massimo, mentre a sinistra tendente allo zero.

Tale campione, con spessore variabile, viene sottoposto a misura dello spessore tramite spettrometria a fluorescenza X in differenti punti:

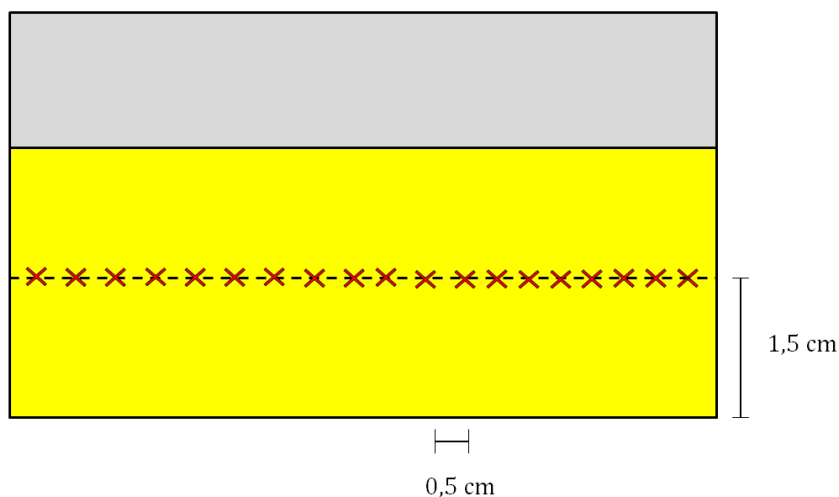


Fig. 2.1 Pannello sottoposto prima a nichelatura e successivamente a doratura tramite cella di Hull. Le croci contrassegnano i punti dove viene determinato lo spessore tramite spettrometria a fluorescenza X

Una volta misurati i vari punti, è possibile effettuare un fitting tramite un foglio di calcolo elettronico, in modo da avere la

funzione che descrive lo spessore in funzione dalla distanza dall'estremità sinistra. Il fitting si basa sull'equazione di Hull-McIntyre.

Una volta immerso il campione nella soluzione, l'oro elettrodepositato inizierà a disciogliersi. Dato il profilo variabile di spessore di oro, si noterà un "fronte di sdoratura" avanzare da destra (zona con spessore minore) verso sinistra (zona a spessore maggiore).

In questo modo, sottoponendo il campione a sdoratura per determinati tempi, seguendo il fronte di sdoratura, è possibile determinare la velocità di stripping dell'oro.

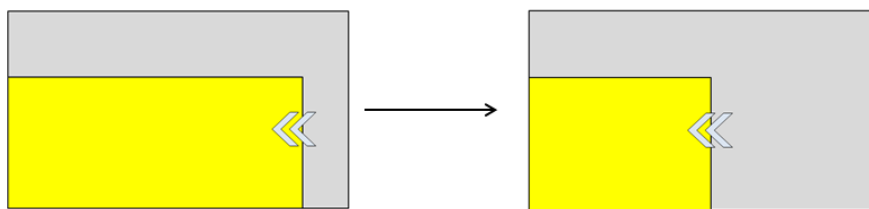


Fig. 2.2 Illustrazione del processo di sdoratura su una lastrina sottoposta a doratura in cella di Hull. Al passare del tempo si può notare l'avanzare di un fronte di sdoratura

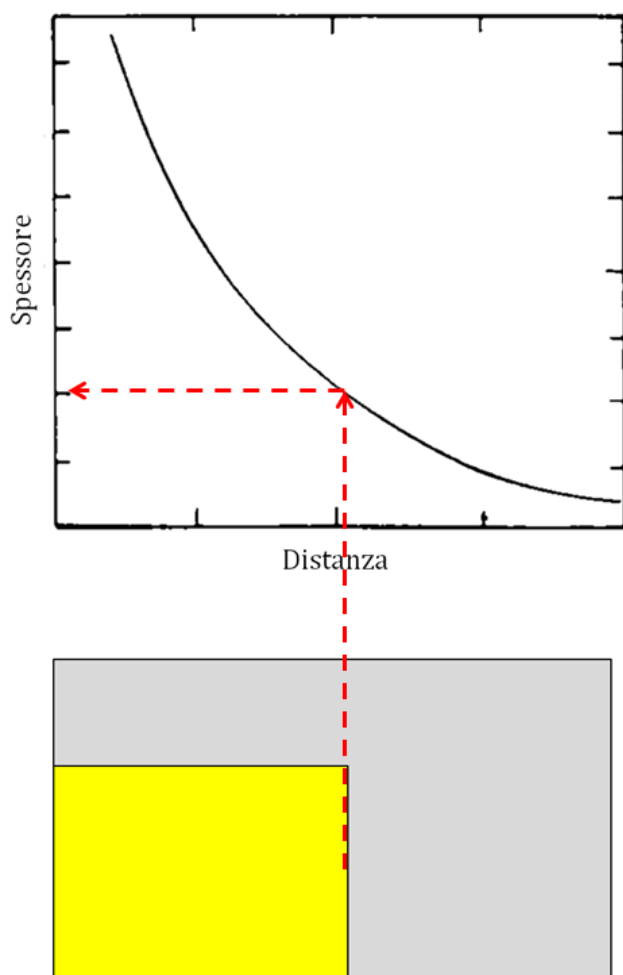


Fig. 2.3 Illustrazione del principio di determinazione dello spessore in ogni punto dove è arrivato il fronte. (L'immagine superiore è tratta dal libro "Trattato di Galvanotecnica, E. Bertorelle).

2.5 Doratura dei campioni

La doratura dei campioni viene eseguita non in un recipiente comune, ma con la strumentazione per analisi in cella di Hull.



a)



b)

Fig. 2.4 a) Raddrizzatore di tensione, b) Cella di Hull (forma trapezoidale)

Come già affermato nel paragrafo precedente, lo scopo di questa scelta è quello di ottenere sul campione, un deposito di oro che segua il profilo descritto dall'equazione di Hull-Mc Intyre (Sezione "Analisi dei bagni e cella di Hull").

$$D = I(A - B \cdot \text{Log}(l)) \quad (\text{Eq.1.1})$$

D: densità di corrente [$A \cdot dm^{-2}$]

I=intensità di corrente [A]

l: distanza [cm]

A: costante empirica

B: costante empirica

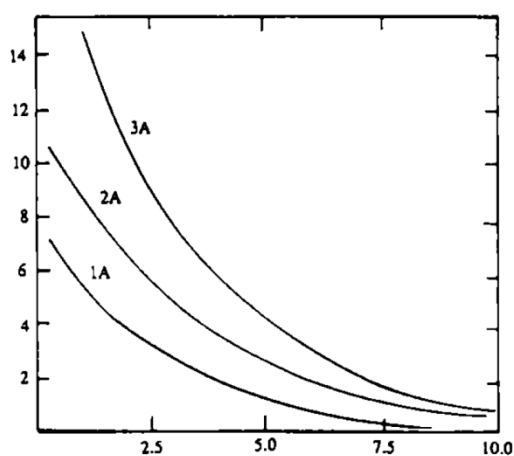


Fig. 2.5 Funzioni che descrivono l'equazione di Hull-Mc Intyre per diversi valori di intensità di corrente (A). Densità di corrente (A/dm^2) in funzione della distanza sulla lastrina (cm). (L'immagine è tratta dal libro "Trattato di Galvanotecnica, E. Bertorelle).

Le condizioni operative per la doratura con cella di Hull sono le seguenti:

Tab. 2.5 Parametri per il bagno di doratura

Componente/ Parametro	Valore
Cianuro di oro e potassio	5 g/L
Cianuro di potassio	50 g/L
Idrossido di potassio	50 g/L
Temperatura	60 °C
Anodo	Titanio/Acciaio inossidabile
Densità di corrente	0,4 A/dm ²
Tempo	60 secondi o più, a seconda delle necessità ^b

b: Se è necessario uno spessore medio maggiore di oro, sarà necessario effettuare un trattamento più prolungato

2.6 Determinazione del profilo di spessore di doratura

L'equazione di Hull-Mc Intyre ci informa dell'andamento dello spessore del campione sottoposto a doratura (decadimento logaritmico).

Il profilo di spessore viene determinato direttamente tramite uno spettrometro a fluorescenza a raggi X, (XRF, Helmut Fischer GMBH Type: XAN 222).

Questa tecnica presenta i vantaggi della velocità e non altera il campione.



Fig. 2.6 Immagine dello spettrometro a fluorescenza X, Helmut Fischer GMBH Type: XAN 222

2.7 Test di rimozione dell'oro

La lastrina dorata viene immersa nella soluzione da testare alla temperatura desiderata. Come già descritto precedentemente, al passare del tempo si può notare l'avanzamento di un fronte di sdoratura, da destra verso sinistra.

A seconda dell'efficienza della soluzione, dopo un determinato periodo di tempo, la lastrina viene velocemente sciacquata e portata a temperatura ambiente. Il fronte si ferma ed è possibile misurare la distanza che ha percorso. Da questa distanza è possibile ricavare lo spessore perso per dissoluzione dalla soluzione sdorante.

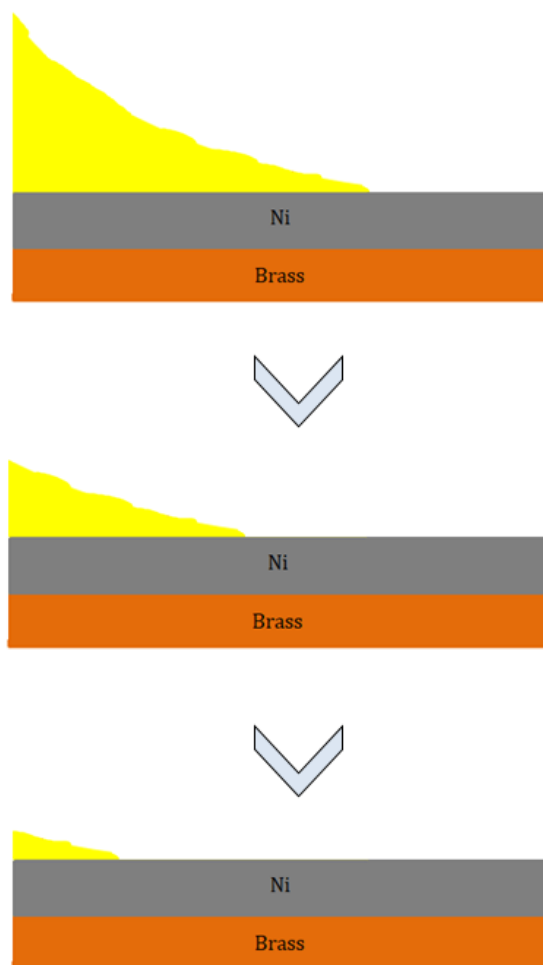


Fig. 2.7 Illustrazione del test di sdoratura

Alternando i vari step di stripping del metallo e di misura è possibile, nel tempo, monitorare l'andamento della sdoratura, e quindi della velocità di rimozione.

Questa tecnica, a differenza di quella che sfrutta la perdita di massa, necessita di una strumentazione più sofisticata, ma consente di operare con misure diretta ed è più rapida.

2.8 Principi dei test di rimozione del nichel

La parte sperimentale che consente di testare le varie soluzioni si articola in diversi punti:

- Preparazione delle varie soluzioni, variando la concentrazione dei vari componenti, al fine di testare l'effetto di ognuno di essi;
- Preparazione dei campioni da sottoporre a nichelatura;
- Nichelatura dei campioni;
- Rimozione del nichel tramite la soluzione;
- Analisi dei dati per determinare la velocità di rimozione del nichel.

2.9 Preparazione delle soluzioni per lo stripping di nichel

Data la letteratura che riguarda lo stripping del nichel e fatte anche le dovute considerazioni industriali (sicurezza, costi, gestione operativa...) le metodologie più interessanti da testare sono quelli che impiegano i composti nitroaromatici come agenti denichelanti, in particolar modo il 3-nitrobenzensolfonato di sodio.

Le varie miscele testate si ottengono tutte semplicemente sciogliendo i componenti in acqua demineralizzata. La dissoluzione non è lenta come per le soluzioni per la sdoratura. Inoltre, a differenza degli additivi commerciali, non vengono impiegati sali di cianuro.

Perciò, a differenza delle soluzioni per lo stripping dell'oro, non è necessaria una rigida metodologia di preparazione ed inoltre sono richieste le classiche prassi di sicurezza industriale (senza richiedere dispositivi di sicurezza avanzati come maschere con filtro pieno facciale oppure autorespiratori).

2.10 Preparazione preliminare dei campioni da sottoporre a nichelatura

Anche in questo caso, come per la sdoratura, il campione (di dimensioni e superficie nota) deve essere prima sottoposto ai vari pretrattamenti: pulimentatura, sgrassaggio in bagno a ultrasuoni, sgrassatura elettrolitica catodica e anodica.

2.11 Nichelatura e principio della determinazione della velocità di denichelatura

Anche in questo caso, in letteratura, i metodi principalmente impiegati per la determinazione della velocità di rimozione del nichel sono due:

- Misura indiretta tramite la determinazione della massa persa durante il processo;
- Misura diretta dello spessore che via via va riducendosi durante il processo.

Purtroppo, a differenza del caso precedente, non è possibile sfruttare il profilo di spessore ottenibile con la cella di Hull per il seguente motivo.

Durante l'attacco della soluzione alla superficie, viene a formarsi un finissimo film pulverulento nero (ossido di nichel) sulla superficie del pezzo. Questa superficie, seppur allontanabile facilmente tramite spazzolatura rende impossibile osservare il "fronte di denichelatura"

Si è optato perciò per il primo metodo, alternando il processo di denichelatura a misure della perdita di massa, in modo da ricavare indirettamente lo spessore di nichel dissolto nel tempo (previa spazzolatura e rimozione del film di ossido di nichel).

La nichelatura viene effettuata rispettando i seguenti parametri:

Tab. 2.6 Condizioni operative per la nichelatura del campione. Il tempo da impiegare deve essere sufficiente da generare un deposito sufficientemente spesso da poter sottoporre successivamente a denichelatura (30-60 minuti)

Componente/Parametro	Valore
Solfato di nichel	240 g/L
Cloruro di nichel	45 g/L
Acido borico	30 g/L
ASTRA 100 BRIGHTNER ^b	1 mL/L
Temperatura	40-50 °C
pH	4,5-5,6
Densità di corrente	2-10 A/dm ²
Anodi	Nichel depolarizzato avvolto in carta filtro
Agitazione	Leggera

^b: Miscela di brillantanti forniti dall'Azienda "Coventya"

Anche in questo caso però si può presentare una problematica. C'è il rischio che durante il processo, lo strato di ossido formato possa fare da "resistenza" alla reazione, fungendo da pellicola

agli strati di metallo non ancora intaccati, riducendo così il contatto con la soluzione

In questo caso, rimuovendo lo strato di ossido, ad ogni step, potrebbe portare ad una sovrastima della velocità di rimozione del metallo.

A tal proposito l'effetto di questo strato di ossido è stato investigato testando una stessa soluzione denichelante con diversi campioni della stessa forma, per un tempo totale di immersione uguale, ma con diversi step che prevedevano la rimozione di tale pellicola limitante.

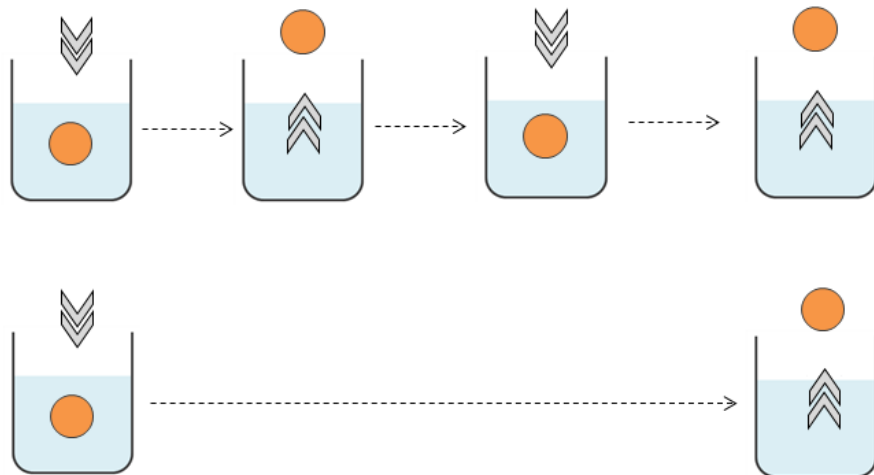


Fig. 2.8 Illustrazione del test per valutare l'effetto della pellicola di ossido di nichel sulla velocità di denichelatura

Sono stati sottoposti diversi campioni, a 5 minuti totali di processo di stripping del nichel, ma con step di pulitura/misura diversi:

- 5 minuti suddivisi in 10 step da 30 secondi;
- 5 minuti suddivisi in 5 step da un minuto;
- 5 minuti suddivisi in 2 step da 2 minuti e 30 secondi;
- 5 minuti suddivisi da 1 step da 5 minuti.

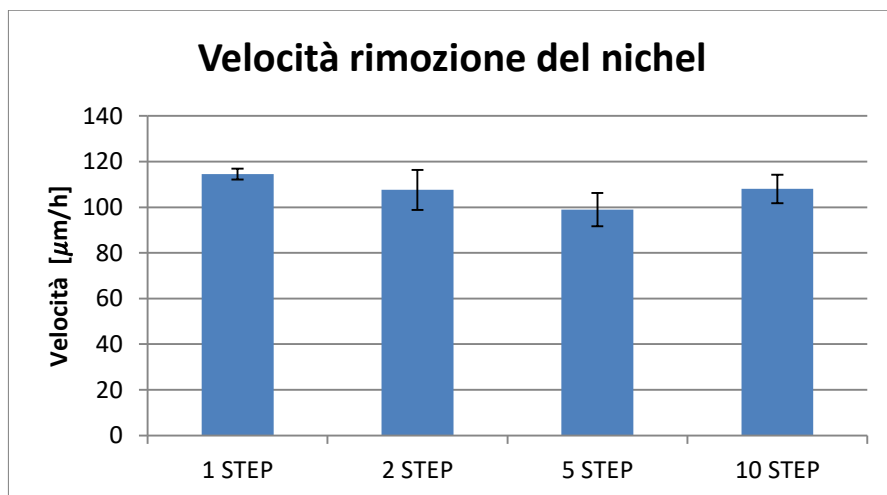


Fig. 2.9 Il grafico mostra i valori di velocità di rimozione del nichel per un tempo totale di 5 minuti, ma suddivisi in più step. I test sono stati complessivamente ripetuti tre volte per poterne determinare la deviazione standard relativa. Soluzione denichelante: 3-nitrobenzensolfonato di sodio 70 g/L; Acido solforico 20% m/v; Solvente acqua demineralizzata. Temperatura 45 °C.

Da questi test è risultato che la rimozione della pellicola di ossido di nichel non porta ad una sovrastima della velocità di asporto del deposito.

2.12 Analisi dell'esaurimento delle soluzioni per denichelatura

Dato che in azienda le rifiniture post nichelatura sono a scopo decorativo, i successivi depositi possono essere considerati dei "*flash*". Queste considerazioni, possono essere fatte soprattutto per i depositi di oro, anche per altre aziende del settore, dato il suo elevato costo. Ciò significa che il processo di rimozione andrà a richiedere tempi ridotti e che influenzerà poco la composizione chimica del bagno.

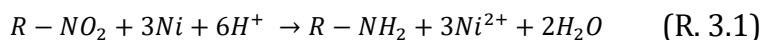
Queste considerazioni non possono essere fatte anche per la rimozione del nichel, che è caratterizzato da uno spessore maggiore.

È stata presa perciò in considerazione la possibilità di studiare, prima teoricamente e poi sperimentalmente, l'andamento della velocità della reazione di rimozione del nichel, dal momento iniziale di contatto tra il pezzo da trattare e la soluzione, al momento finale in cui la soluzione non riesce più ad asportare materiale. Ovviamente ponendo in condizioni di nichel metallo in eccesso, per evitare che la reazione si arresti prima del dovuto (il reagente limitante deve essere fornito dalla soluzione).

Per descrivere il processo di esaurimento della soluzione di stripping sono state fatte delle semplici considerazioni teoriche stechiometriche.

Impostazione teorica

Da un punto di vista stechiometrico la reazione principale coinvolta è:



La velocità di reazione può essere espressa come:

$$v = -\frac{d[Ni^0]}{dt} = \frac{d[Ni^{2+}]}{dt} \quad (Eq. 2.2)$$

Inoltre, può anche essere scritta come:

$$v = k[NBS]^a[H^+]^b\Sigma^{Ni} \prod_i^n [P_i]^e \quad (Eq. 2.3)$$

Dove:

- k: costante cinetica della reazione;
- NBS: 3-nitrobenzensolfonato di sodio;
- Σ^{Ni} : superficie esposta di nichel zerovalente;
- $\prod_i^n [P_i]^e$: contributo dei prodotti di reazione alla velocità di reazione;

Data la complessità del fenomeno, è opportuno fare delle assunzioni:

- I prodotti di reazione non influenzano la velocità di reazione;
- L'acido è ad una concentrazione abbastanza alta da non influenzare la velocità di reazione;
- Andiamo a considerare sempre dei campioni con superficie costante, quindi possiamo considerare l'area inglobata nella costante cinetica;
- L'ordine di reazione relativo al 3-nitrobenzensolfonato è 1.

Fatte queste assunzioni, può essere scritto:

$$v = k[NBS] \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Andiamo ora a considerare la stechiometria di reazione, ignorando il contributo dell'acido e dei prodotti.



Dove a (1) e b (3) sono i coefficienti stechiometrici.

Inizialmente avremo:

- n_0^{NBS} moli di 3-nitrobenzensolfonato di sodio iniziali;
- Una quantità elevata e in eccesso di nichel metallo;

Dopo un certo periodo di tempo avremo che:

- avrà reagito una certa quantità di nichel: Ni^R ;
- La quantità rimasta di 3-nitrobenzensolfonato di sodio sarà pari a: $n_0^{NBS} - (a/b)Ni^R$

Dato che:

$$-\frac{d[Ni^0]}{dt} = \frac{d[Ni^{2+}]}{dt}$$

La legge cinetica può essere scritta come:

$$\frac{d[Ni^R]}{dt} = k[NBS] \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Sostituisco a $[NBS]$ i valori dati dalla stechiometria della reazione:

$$\frac{d[Ni^R]}{dt} = k \frac{n_0^{NBS} - \frac{a}{b}Ni^R}{V_{SOLUZ}} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Sostituisco la definizione di “Concentrazione di nichel reagito”:

$$\frac{d}{dt} \frac{Ni^R}{V_{SOLUZ}} = k \frac{n_0^{NBS} - \frac{a}{b} Ni^R}{V_{SOLUZ}} \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Dato che il volume è mantenuto costante durante la reazione, si può portarlo fuori dal segno di derivata e semplificarlo ad entrambi i membri:

$$\frac{dNi^R(t)}{dt} = k \left(n_0^{NBS} - \frac{a}{b} Ni^R(t) \right) \quad (\text{Eq. 2.9})$$

In quest’ultima relazione viene evidenziato che la quantità di nichel reagito è funzione del tempo.

Impongo i seguenti simbolismi:

$$Ni^R(t) = Ni(t)$$

$$n_0^{NBS} = C$$

$$\frac{a}{b} = D$$

Continuo con la risoluzione dell’equazione:

$$\frac{dNi(t)}{dt} = k(C - D \cdot Ni(t)) \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Eseguo il prodotto al secondo memento:

$$\frac{dNi(t)}{dt} = k \cdot C - k \cdot D \cdot Ni(t) \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Essendo un'equazione differenziale del tipo "a variabile separabili" ci si può concedere il formalismo di moltiplicare per il differenziale dt entrambi i membri, e ottenere:

$$dNi(t) = (k \cdot C - k \cdot D \cdot Ni(t)) \cdot dt \quad (\text{Eq. 2.12})$$

$$\frac{dNi(t)}{k \cdot C - k \cdot D \cdot Ni(t)} = dt \quad (\text{Eq. 2.13})$$

$$\frac{1}{k \cdot C - k \cdot D \cdot Ni(t)} \cdot dNi(t) = dt \quad (\text{Eq. 2.14})$$

$$\int \frac{1}{k \cdot C - k \cdot D \cdot Ni(t)} \cdot dNi(t) = \int dt \quad (\text{Eq. 2.15})$$

Condizioni al contorno: al tempo $t=0$; $Ni=0$

$$\int_0^{Ni} \frac{1}{k \cdot C - k \cdot D \cdot Ni(t)} \cdot dNi(t) = \int_0^t dt \quad (\text{Eq. 2.16})$$

$$\left[\ln|k \cdot C - k \cdot D \cdot Ni| \cdot \left(-\frac{1}{k \cdot D} \right) \right]_0^{Ni} = [t]_0^t \quad (\text{Eq. 2.17})$$

$$\begin{aligned} \ln|k \cdot C - k \cdot D \cdot Ni| \cdot \left(-\frac{1}{k \cdot D} \right) \\ - \ln|k \cdot C| \cdot \left(-\frac{1}{k \cdot D} \right) = t \end{aligned} \quad (\text{Eq. 2.18})$$

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{k \cdot D} \right) \cdot (\ln|k \cdot C - k \cdot D \cdot Ni| \\ - \ln|k \cdot C|) = t \end{aligned} \quad (\text{Eq. 2.19})$$

$$\left(-\frac{1}{k \cdot D} \right) \cdot \left(\ln \left| \frac{k \cdot C - k \cdot D \cdot Ni}{k \cdot C} \right| \right) = t \quad (\text{Eq. 2.20})$$

$$\left(-\frac{1}{k \cdot D}\right) \cdot \left(\ln \left| \frac{k \cdot C - k \cdot D \cdot Ni}{k \cdot C} \right| \right) = t \quad (\text{Eq. 2.21})$$

$$\left(-\frac{1}{k \cdot D}\right) \cdot \left(\ln \left| \frac{k \cdot (C - D \cdot Ni)}{k \cdot C} \right| \right) = t \quad (\text{Eq. 2.22})$$

$$\left(-\frac{1}{k \cdot D}\right) \cdot \left(\ln \left| \frac{C - D \cdot Ni}{C} \right| \right) = t \quad (\text{Eq. 2.23})$$

Adesso volgendo la relazione con Ni in funzione di t:

$$\ln \left| \frac{C - D \cdot Ni}{C} \right| = -k \cdot D \cdot t \quad (\text{Eq. 2.24})$$

Applicando la funzione esponenziale ad entrambi i membri otteniamo:

$$\left| \frac{C - D \cdot Ni}{C} \right| = e^{-k \cdot D \cdot t} \quad (\text{Eq. 2.25})$$

$$C - D \cdot Ni = C \cdot e^{-k \cdot D \cdot t} \quad (\text{Eq. 2.26})$$

$$-D \cdot Ni = C \cdot e^{-k \cdot D \cdot t} - C \quad (\text{Eq. 2.27})$$

$$D \cdot Ni = C - C \cdot e^{-k \cdot D \cdot t} \quad (\text{Eq. 2.28})$$

$$Ni = \frac{C}{D} - \frac{C}{D} \cdot e^{-k \cdot D \cdot t} \quad (\text{Eq. 2.29})$$

$$Ni = \frac{C}{D} (1 - e^{-k \cdot D \cdot t}) \quad (\text{Eq. 2.30})$$

Sostituendo i valori è possibile ottenere:

$$Ni^R(t) = n_0^{NBS} \frac{b}{a} (1 - e^{-k \cdot \frac{a}{b} t}) \quad (\text{Eq. 2.31})$$

Applicando la definizione di velocità di reazione si può ottenere:

$$v = \frac{dNi^R(t)}{dt} = k \cdot n_0^{NBS} \cdot e^{-k \cdot \frac{a}{b} t} \quad (\text{Eq. 2.32})$$

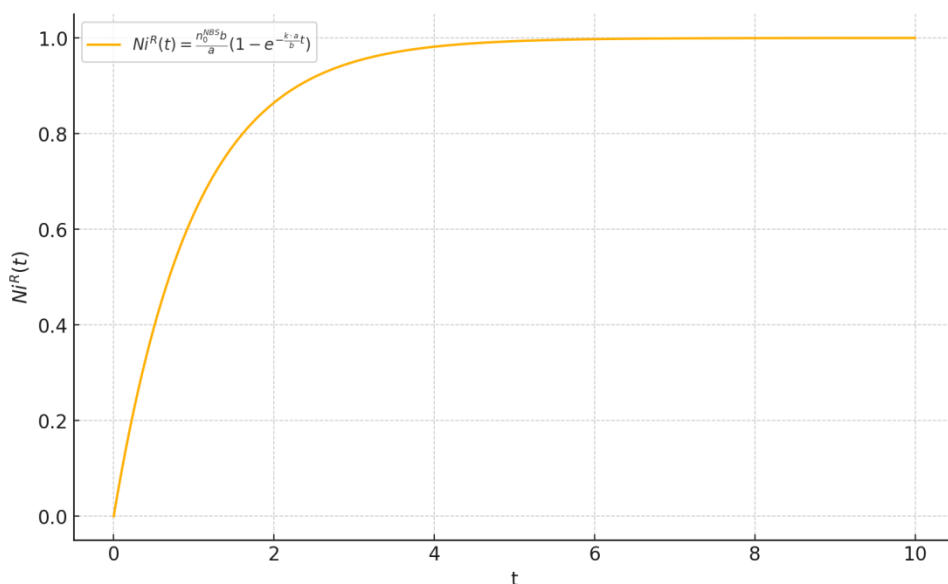


Fig. 2.10 Grafico che mostra la dipendenza tra quantità di nichel metallo reagito in funzione del tempo di stripping in una soluzione (basato sulle assunzioni fatte sopra)

Parte pratica

Sperimentalmente i test ad esaurimento vengono condotti similmente a quelli per la velocità iniziale per le soluzioni fresche, solo che gli step di stripping/misura, si susseguono fino a che la massa di nichel del campione (in eccesso) rimane costante.

2.13 Indagini strumentali

I campioni, durante tutte le varie fasi del processo, subiscono alterazioni sulla superficie. Per questo motivo sono state fatte delle caratterizzazioni strumentali e morfologiche sui campioni per le fasi più rilevanti. I campioni analizzati sono i seguenti:

- Ottone (OT/63; CW508L) (substrato, metallo base);
- Campione nichelato (nichelatura lucida);
- Campione nichelato post-stripping di nichel, senza spazzolatura;
- Campione post-stripping spazzolato;
- Campione dorato;
- Campione dorato post-stripping oro.

Le analisi strumentali effettuate sono le seguenti:

- Indagine microscopica e profilometria;
- Misura della rugosità superficiale;
- Indagine SEM;
- Indagine SEM-EDS;
- Diffrazione di raggi X (XRD).

2.13.1 Indagine microscopica e profilometria

Per ogni campione sono state acquisite due immagini a due diversi ingrandimenti: 50x e 500x.

La ricostruzione profilometria è stata eseguita con profilometro laser Keyence mod VK3000.

Nelle immagini (riportate nella parte “Risultati e discussioni”) i colori freddi si riferiscono alle valli, mentre quelli caldi alle parti in rilievo. In alto a sinistra è presente la legenda dell'altezza in μm .



Fig. 2.11 Profilometro ottico confocale e interferometrico dotato di nove lenti (standard, APO, ELWD, SLWD e DI). Lo strumento è dotato inoltre di un accessorio per la misurazione degli spessori

2.13.2 Misura della rugosità superficiale

Dalle misure profilometriche sono stati ricavati i valori di rugosità:

- Rugosità media su superficie, S_a ;
- Curvatura media dei picchi, S_{pc} ;
- Deviazione quadratica media delle altezze, S_q ;
- Pendenza quadratica media, S_{dq} .

2.13.3 Indagine SEM

Il campione nichelato sottoposto a stripping di nichel, non spazzolato è stato sottoposto ad indagine con microscopio elettronico a scansione (SEM). Lo strumento utilizzato è un Hitachi 2300A: segnale elettroni secondari, accelerazione 10kV. Le immagini sono state eseguite ad i seguenti ingrandimenti: 500x, 1000x, 2000x, 5000x, 10000x.

2.13.4 Indagine SEM-EDS

I campioni nichelati sottoposti a parziale denichelatura, spazzolati e non spazzolati sono stati sottoposti a SEM con spettroscopia a dispersione di energia dei raggi X (SEM-EDS). Lo strumento utilizzato è un Hitachi SU3800.

2.13.5 Diffrazione di raggi X (XRD)

Il campione nichelato sottoposto a stripping di nichel, non spazzolato è stato sottoposto alla caratterizzazione di diffrazione di raggi X (Anton Paar XRDynamic 500). È stato raccolto uno diffrattogramma in modalità Bragg-Brentano.

3 Risultati e discussioni

3.1 Stripping dell'oro: risultati ottenuti

3.1.1 Test effettuati: stripping oro

I test che seguono sono stati eseguiti andando a modificare le concentrazioni dei componenti, monitorando la velocità di stripping. Gli intervalli di concentrazione studiati sono stati selezionati sulla base dei dati presenti in letteratura per l'isomero "meta". Successivamente, sulla base dei test preliminari, i valori che hanno mostrato le prestazioni migliori sono stati mantenuti costanti nelle prove successive.

Le prime soluzioni testate sono le seguenti:

Tab. 3.1 Prime soluzioni testate per stripping dell'oro

KOH [g/L]	Acido citrico [g/L]	pNBA* [g/L]	KCN [g/L]
20	9	10	30
20	9	20	30
20	9	30	30
20	9	40	30
20	9	50	30

20	9	60	30
----	---	----	----

*Acido p-nitrobenzoico

Qui sotto un grafico tipico che illustra per una soluzione di sdoratura (idrossido di potassio 20 g/L; acido citrico 9 g/L; acido p-nitrobenzoico 30 g/L; cianuro di potassio 30 g/L) i vari valori di velocità di stripping a diverse temperatura. L'andamento ha la forma caratteristica di tutte le soluzioni testate: la velocità aumenta all'aumentare della temperatura.

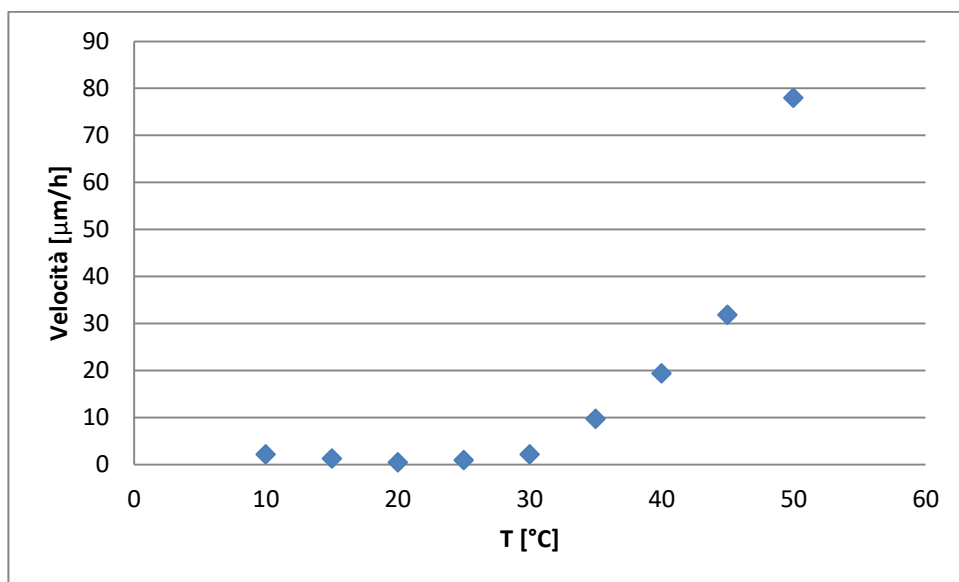


Fig. 3.1 Tipica curva di risultati dei test di sdoratura per una determinata soluzione a diverse temperature. Idrossido di potassio 20 g/L; Acido citrico 9 g/L; Acido p-nitrobenzoico 30 g/L; Cianuro di potassio 30 g/L.

I dati raccolti sono stati elaborati per poter valutare l'effetto dell'acido p-nitrobenzoico sull'efficienza della soluzione.

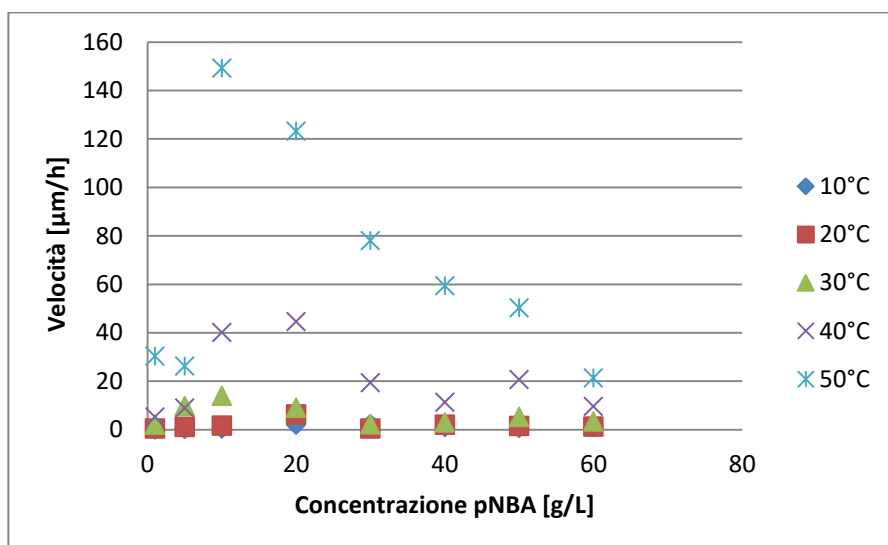


Fig. 3.2 Dipendenza della velocità di stripping dalla concentrazione di acido p-nitrobenzoico a diverse temperature

Come si evince dal grafico, viene confermato l'effetto positivo dell'aumento della temperatura sulla velocità di sdoratura; inoltre si può notare che è presente un massimo di efficienza in funzione della concentrazione di acido p-nitrobenzoico, tale valore si aggira sui 10 g/L. Al di sotto di tale valore l'efficienza della soluzione decresce velocemente, mentre al di sopra diminuisce più lentamente e linearmente.

Successivamente è stato testato l'effetto della KOH sulla soluzione mantenendo costanti tutti gli altri parametri. Queste prove sono indispensabili, in quanto i valori di KOH e di acido p-nitrobenzoico sono correlati: si deve mantenere il pH della soluzione basico (presenza di KCN) pur essendo il composto organico ossidante principale un acido. In tali test i valori di acido sono tenuti ad un valore tale da far risultare la soluzione sempre basica.

Tab. 3.2 Soluzioni testate. Effetto dell'idrossido di potassio

KOH [g/L]	Acido citrico [g/L]	pNBA [g/L]	KCN [g/L]
7.3	9	10	30
12	9	10	30
14	9	10	30
16	9	10	30

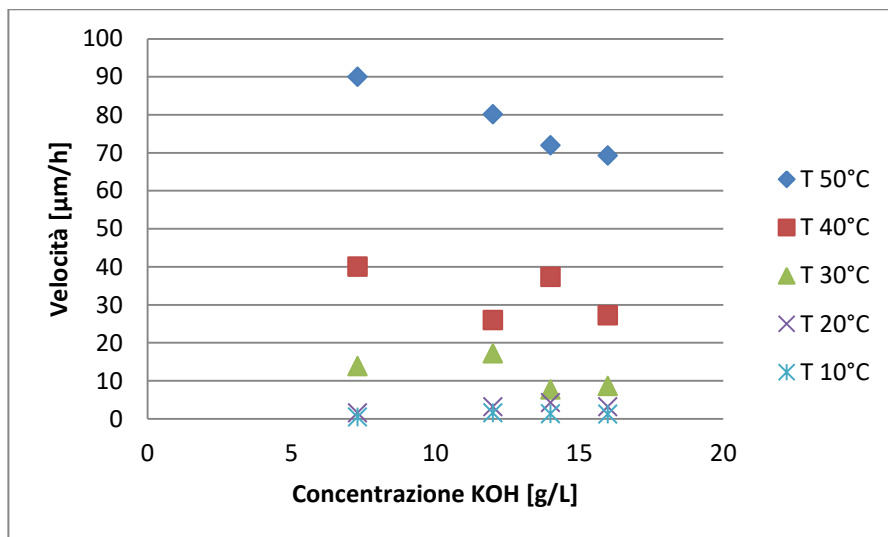


Fig. 3.3 Dipendenza della velocità di stripping dell'oro dalla concentrazione di KOH a diverse temperature

Dall'analisi del grafico non emerge una dipendenza significativa della velocità di stripping dell'oro dalla concentrazione di idrossido di potassio nell'intervallo considerato.

Altri test sono stati effettuati per valutare l'effetto del complessante secondario del processo, l'acido citrico.

Tab. 3.3 Soluzioni testate. Effetto dell'acido citrico

KOH [g/L]	Acido citrico [g/L]	pNBA [g/L]	KCN [g/L]
15	9	5	5
15	10	5	5
15	11	5	5
15	12	5	5
15	13	5	5
15	14	5	5

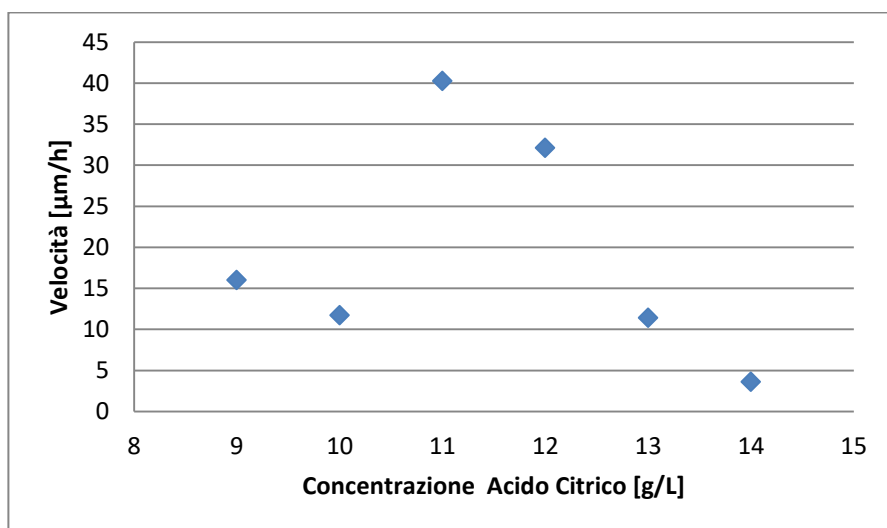


Fig. 3.4 Dipendenza della velocità di stripping dell'oro dalla concentrazione di acido citrico a diverse temperature. Idrossido di potassio 15 g/L; Acido p-nitrobenzoico 5 g/L; Cianuro di potassio 5 g/L; Temperatura 50 °C.

In questo caso, lo studio dell'effetto dell'acido citrico sulle prestazioni del sistema ha fornito risultati molto simili a quelli presenti in letteratura, per gli studi fatti con l'isomero meta del composto nitroaromatico.

Si osserva la presenza di un valore di concentrazione di acido citrico dove l'efficienza del processo risulta massima.

Una possibile spiegazione di questo comportamento può essere ricondotta al ruolo di complessante secondario dell'acido citrico nel processo. A basse concentrazioni contribuisce positivamente al bagno, in quanto complessa gli ioni metallici. Tuttavia a

concentrazioni maggiori, si ha anche un aumento dell'ingombro sterico in prossimità della superficie metallica, il che può portare ad un rallentamento della cinetica del processo.

Secondo questa ipotesi, il punto di massimo trovato sperimentalmente può essere associato a una condizione di equilibrio tra l'effetto di complessazione e l'ingombro sterico, per la quale l'efficienza del processo risulta massima.

Gli altri componenti hanno andamenti simili al composto organico: esiste un valore di concentrazione ottimale per cui la soluzione esplica il maggiore potere asportante.

La tabella ed i dati seguenti invece mostrano l'effetto del cianuro di potassio sulla velocità del processo.

Tab. 3.4 Soluzioni testate. Effetto del cianuro di potassio

KOH [g/L]	Acido citrico [g/L]	pNBA [g/L]	KCN [g/L]
15	11	5	0
15	11	5	1
15	11	5	2
15	11	5	3
15	11	5	4
15	11	5	5

15	11	5	6
15	11	5	7
15	11	5	8
15	11	5	9
15	11	5	10

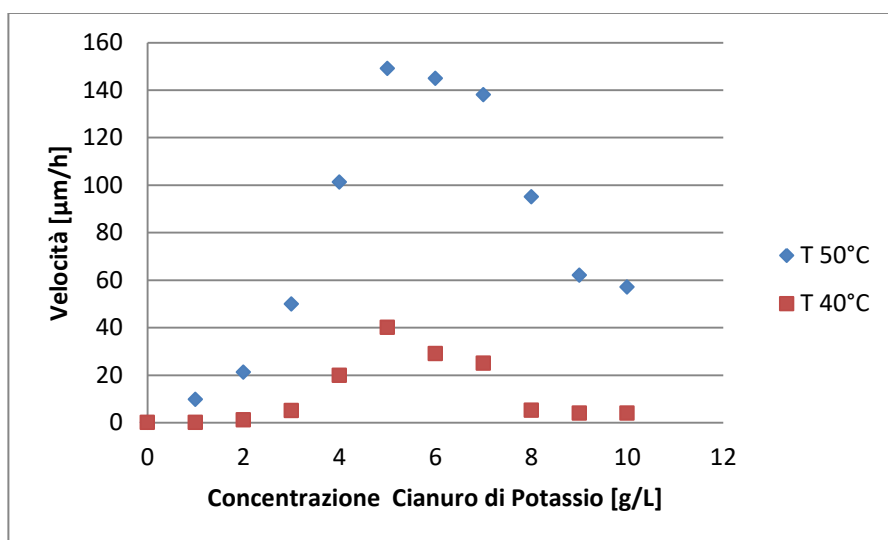


Fig. 3.5 Dipendenza della velocità di stripping dell'oro dalla concentrazione di cianuro di potassio per le temperature di 50 °C e 40 °C

Anche in questo caso si osserva un andamento analogo ai casi precedenti. Per basse concentrazioni di cianuro di potassio non si osservano velocità accettabili per il processo di stripping. Esiste anche in questo caso una concentrazione ottimale (o meglio un intervallo ottimale) dove la soluzione è maggiormente performante. Dopo tale intervallo, ulteriori aggiunte di cianuro di potassio portano ad una riduzione dell'efficienza.

Data la presenza di nichel come metallo sottostante lo strato di oro elettrodepositato, è stata condotta un'analisi per comprendere i possibili effetti negativi che potrebbero causare gli ioni Ni^{2+} sul processo di sdoratura.

Tuttavia, è importante considerare i processi industriali che si svolgono nelle aziende galvaniche, in particolare quelli che impiegano bagni di nichelatura lucida. Questi bagni operano spesso a temperature elevate e sotto intensa agitazione, condizioni che potrebbero favorire la formazione di aerosol contenenti particelle di nichel.

Anche se in quantità molto ridotte, la formazione di tali aerosol potrebbe comportare un rischio di contaminazione incrociata tra i diversi bagni presenti nello stabilimento, inclusi quelli destinati allo stripping dell'oro ("cross contamination"). In un ambiente

industriale, dove diverse soluzioni chimiche vengono utilizzate in prossimità l'una dell'altra, la possibilità di contaminazione attraverso aerosol non può essere esclusa. Questo rischio, sebbene marginale, richiede un monitoraggio costante e l'adozione di misure preventive per evitare che piccole quantità di nichel possano compromettere l'efficacia del processo di sdoratura.

Per approfondire la comprensione dell'influenza del nichel all'interno del sistema, sono stati condotti esperimenti aggiuntivi. In questi test, è stato introdotto nelle soluzioni nichel cloruro esaidrato ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con l'obiettivo di esaminare in dettaglio l'effetto delle diverse concentrazioni di ioni nichel(II) sul comportamento del sistema.

Tab. 3.5 Soluzioni testate. Effetto del cloruro di nichel

KOH [g/L]	HCitr* [g/L]	pNBA [g/L]	KCN [g/L]	NiCl₂·6H₂O [mg/L]
10	9	5	5	1
10	9	5	5	5
10	9	5	5	100
10	9	5	5	500
10	9	5	5	1500
10	9	5	5	2000
10	9	5	5	3500
10	9	5	5	5000
10	9	5	5	6000
10	9	5	5	8000

*Acido citrico

Nel grafico seguente sono illustrati e riassunti gli effetti della variazione della temperatura sulla performance delle soluzioni di sdoratura, in relazione all'aggiunta di nichel cloruro esaidrato ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). L'analisi ha coperto un ampio intervallo di concentrazioni, da 1 mg/L fino a 8 g/L, permettendo di valutare come queste variazioni influenzino l'efficacia del processo di sdoratura.

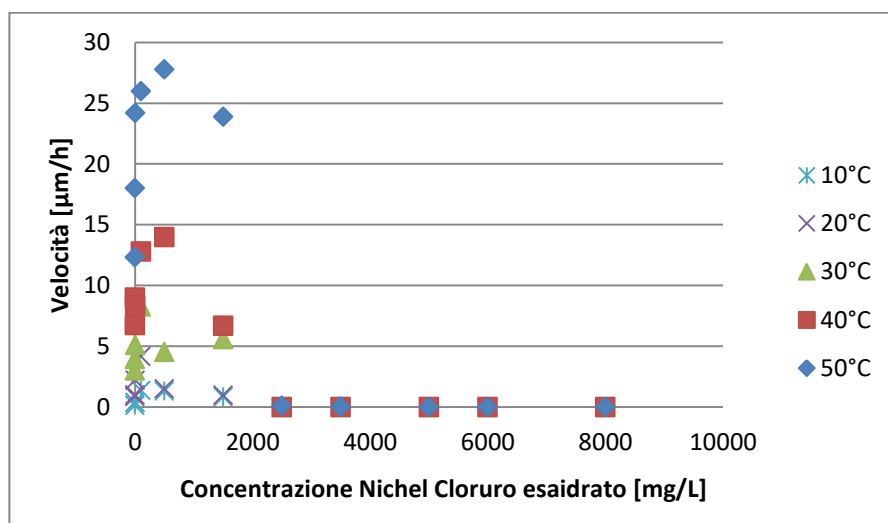


Fig. 3.6 Dipendenza della velocità di stripping dell'oro dalla concentrazione di nichel cloruro esaidrato a diverse temperature

Dall'analisi del grafico emerge chiaramente l'effetto delle concentrazioni di nichel cloruro esaidrato ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sul processo di stripping dell'oro. I dati indicano che concentrazioni superiori a 1500 mg/L dell'inquinante hanno un impatto

negativo significativo sull'efficacia del processo di rimozione dell'oro

Al contrario, per concentrazioni inferiori ai 1500 mg/L, l'aggiunta di nichel cloruro esaidrato mostra effetti positivi. In particolare, i dati indicano un incremento nella velocità di rimozione dell'oro, con un picco massimo di efficienza osservato a una concentrazione di 500 mg/L.

L'andamento anomalo osservato a basse concentrazioni di contaminante potrebbe essere spiegato dall'ipotesi che gli ioni nichel(II) agiscano come catalizzatori nelle reazioni ossidoriduttive coinvolte nel processo. Sebbene non sia certo che il nichel(II) funzioni effettivamente da catalizzatore, è possibile che a basse concentrazioni migliori l'efficienza del processo.

Aumentando la concentrazione di nichel cloruro esaidrato, si osserva che l'effetto catalitico (ipotizzato) positivo inizialmente ottenuto può essere progressivamente superato da effetti negativi. Questa transizione suggerisce che, a concentrazioni più elevate, i benefici associati alla possibile catalisi degli ioni nichel(II) vengono compensati da altre influenze avverse.

Una spiegazione plausibile per questo comportamento negativo potrebbe essere la diminuzione del numero di urti efficaci tra l'agente ossidante e l'oro metallico.

Analogamente a quanto fatto per gli ioni Ni(II), è stato deciso di testare altri possibili agenti inquinanti, come il cloruro di rame(II).

Anche in questo caso sono state fatte delle aggiunte progressive di cloruro di rame(II) ad una soluzione non contaminata per sdoratura.

Tab. 3.6 Soluzioni testate. Effetto del cloruro di rame

KOH [g/L]	HCitr [g/L]	pNBA [g/L]	KCN [g/L]	CuCl₂ [mg/L]
10	9	5	5	0
10	9	5	5	2
10	9	5	5	5
10	9	5	5	10
10	9	5	5	100
10	9	5	5	200
10	9	5	5	500
10	9	5	5	1000
10	9	5	5	2000
10	9	5	5	3000
10	9	5	5	4000

10	9	5	5	5000
----	---	---	---	------

La scelta di questo composto è la solita del caso precedente: nelle azienda galvaniche sono presenti bagni di ramatura, che potrebbero, anche se in minima parte, contaminare gli altri bagni.

I risultati ottenuti sono stati riportati nel seguente grafico.

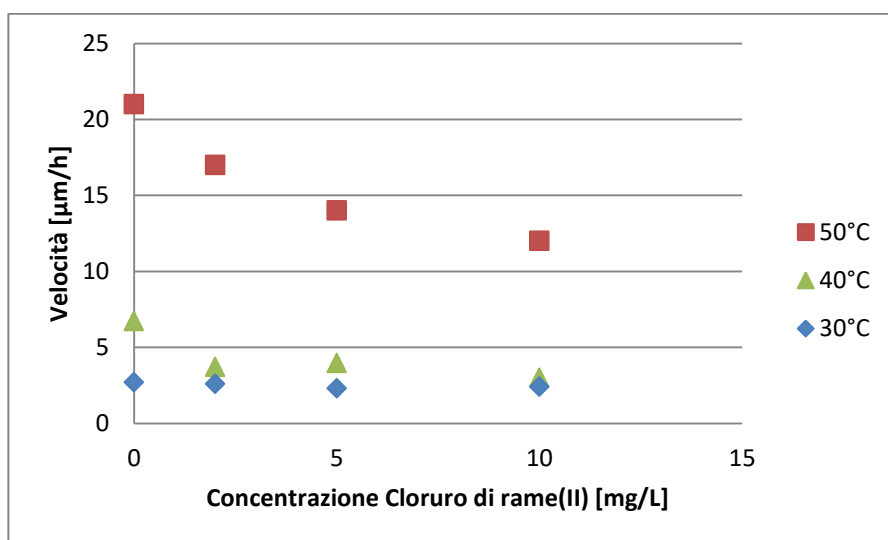
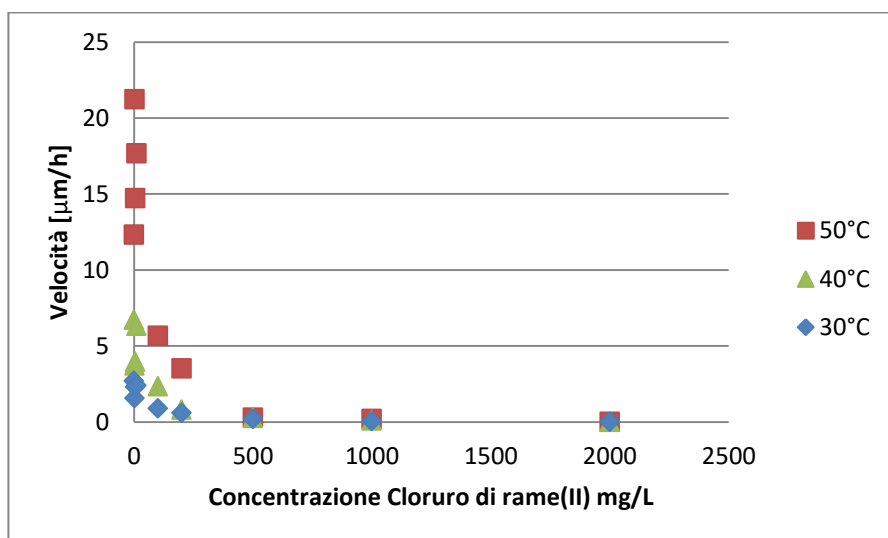


Fig. 3.7 Dipendenza della velocità di stripping dell'oro dalla concentrazione di cloruro di rame (II) a diverse temperature. In alto l'andamento globale. In basso, in dettaglio la regione a basse concentrazioni.

A differenza del caso precedente, il cloruro di rame ha solo effetti negativi. Con una sola aggiunta di 100 mg/L si ha una riduzione dell'efficienza dell'80%.

Un ulteriore agente contaminante studiato è il cloruro di potassio. Questo per testare l'effetto di un sale neutro, che non fornisce idrolisi basica e che non forma complessi.

Tab. 3.7 Soluzioni testate. Effetto del cloruro di potassio

KOH [g/L]	HCitr [g/L]	pNBA [g/L]	KCN [g/L]	KCl [mg/L]
10	9	5	5	0
10	9	5	5	20
10	9	5	5	50
10	9	5	5	100
10	9	5	5	500
10	9	5	5	1000
10	9	5	5	2000
10	9	5	5	5000
10	9	5	5	20000

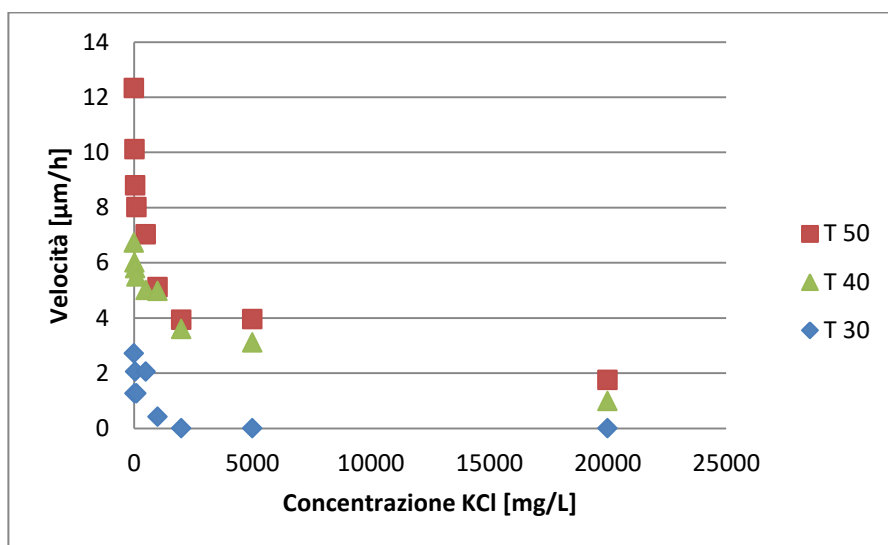


Fig. 3.8 Dipendenza della velocità di stripping dell'oro dalla concentrazione di cloruro di potassio a diverse temperature

In questo caso invece, il cloruro di potassio ha un effetti negativo minore rispetto agli altri additivi testati. Comunque, oltre 1 g/L, l'efficienza si è ridotta più del 50%.

3.1.2 Indagine microscopica e profilometrica: stripping oro

Di seguito sono riportate le immagini acquisite tramite il profilometro.

Per ogni campione sono riportate due immagini a due ingrandimenti: 50x e 500x.

L'estensione delle aree acquisite è di 10 mm² per gli ingrandimento 50x e di 0,1 mm² per gli ingrandimenti 500x.

Il tipo di campione è descritto nella didascalia.

Nelle indagini profilometriche, la barra in alto a sinistra si riferisce alla quota: i colori freddi sono le valli, mentre i colori caldi sono le parti in rilievo.

I campioni soggetti ad indagine sono i seguenti:

- Ottone (OT/63; CW508L) (substrato, metallo base);
- Campione nichelato (nichelatura lucida). Soluzione: 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10g/L; acido solforico 20% m/v; temperatura 70 °C; 10 minuti;
- Campione dorato. Soluzione: cianuro di oro e potassio 5 g/L; cianuro di potassio 50 g/L; idrossido di potassio 50 g/L; temperatura 60 °C 1 minuto;
- Campione dorato post-stripping oro. Soluzione: idrossido di potassio 10 g/L; acido p-nitrobenzoico 10 g/L; cianuro di potassio 5 g/L; acido citrico 11 g/L.

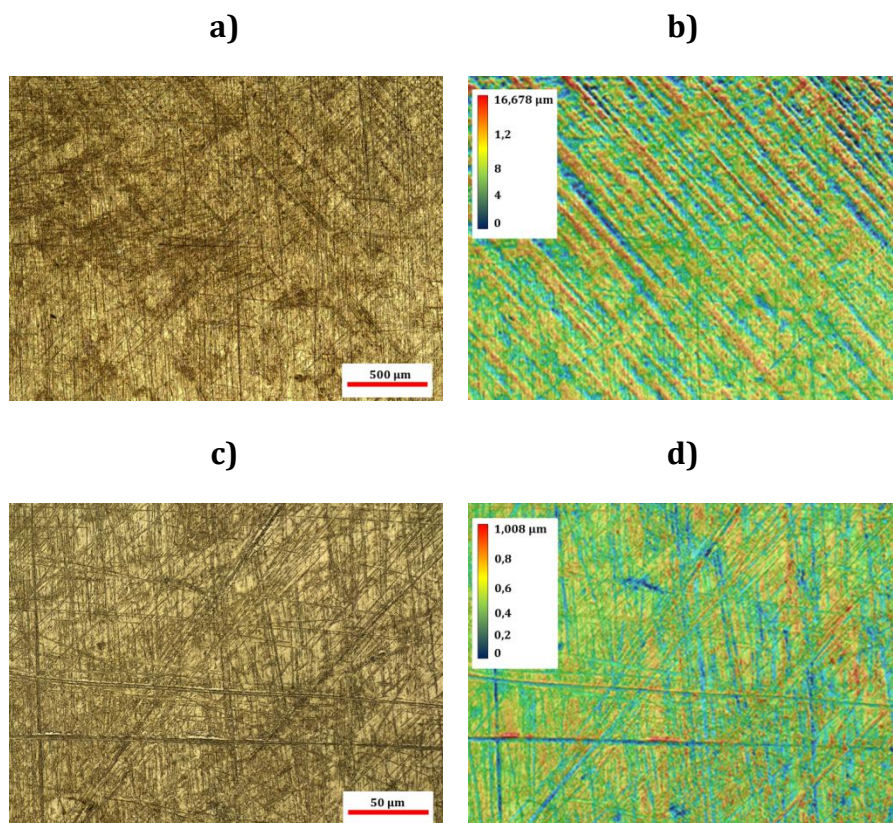


Fig. 3.9 a) Indagine microscopica su campione di ottone (metallo base, substrato, OT/63; CW508L). Ingrandimento 50x b) Ricostruzione profilometrica su campione di ottone (metallo base, substrato, OT/63; CW508L). Ingrandimento 50x c) Indagine microscopica su campione di ottone (metallo base, substrato, OT/63; CW508L). Ingrandimento 500x d) Ricostruzione profilometrica su campione di ottone (metallo base, substrato, OT/63; CW508L). Ingrandimento 500x

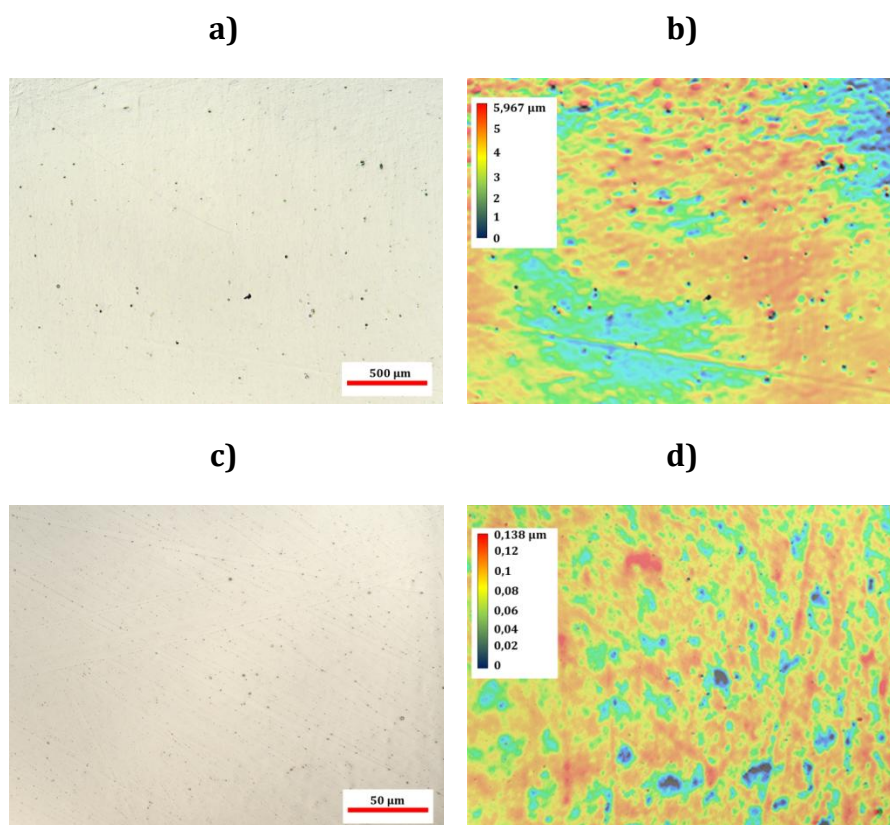


Fig. 3.10 a) Indagine microscopica su campione nichelato (nichel su ottone). Ingrandimento 50x b) Ricostruzione profilometrica su campione nichelato (nichel su ottone). Ingrandimento 50x c) Indagine microscopica su campione nichelato (nichel su ottone). Ingrandimento 500x d) Ricostruzione profilometrica su campione nichelato (nichel su ottone). Ingrandimento 500x

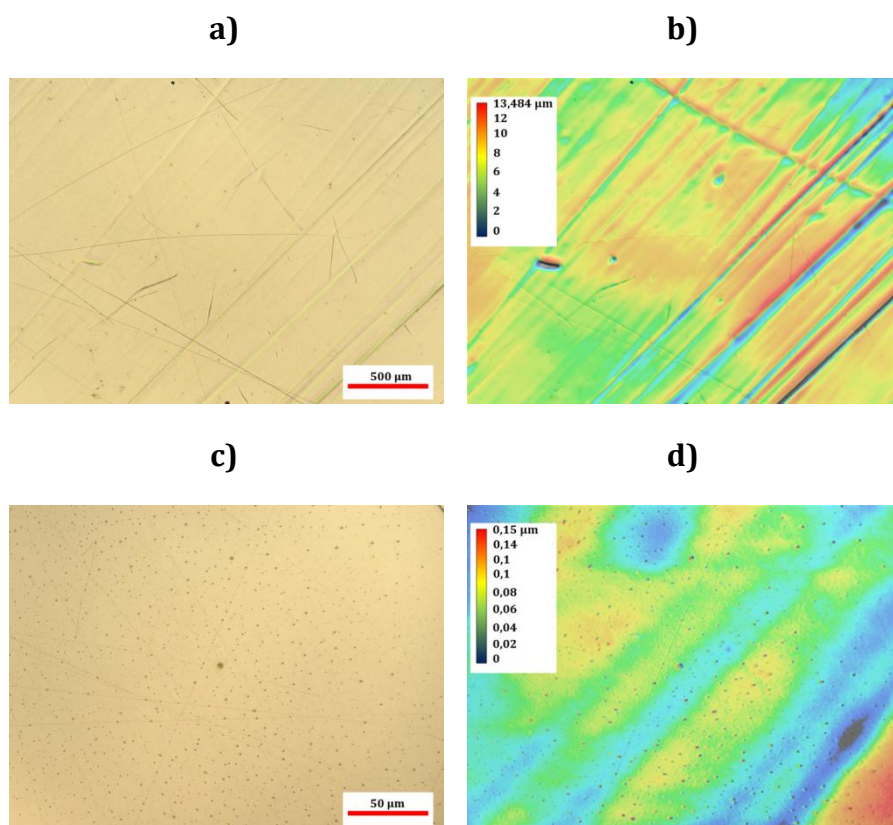


Fig. 3.11 a) Indagine microscopica su campione di oro (campione dorato). Ingrandimento 50x; b) Ricostruzione profilometrica su campione di oro (campione di oro). Ingrandimento 50x; c) Indagine microscopica su campione di oro (campione dorato). Ingrandimento 500x; d) Ricostruzione profilometrica su campione di oro (campione di oro). Ingrandimento 500x

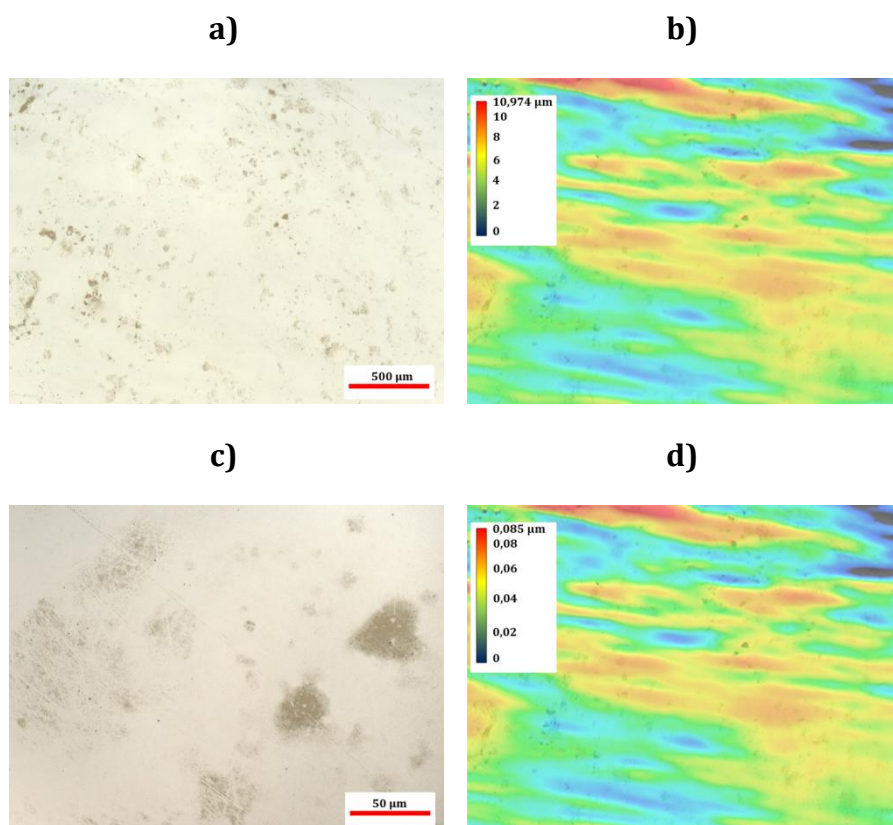


Fig. 3.12 a) Indagine microscopica su campione sdorato. Ingrandimento 50x; b) Ricostruzione profilometrica su campione sdorato. Ingrandimento 50x; c) Indagine microscopica su campione sdorato. Ingrandimento 500x; d) Ricostruzione profilometrica su campione sdorato. Ingrandimento 500x

3.1.3 Misure di rugosità: stripping oro

Dalle caratterizzazioni effettuate al profilometro sono stati estratti i valori di rugosità riportati nei seguenti grafici.

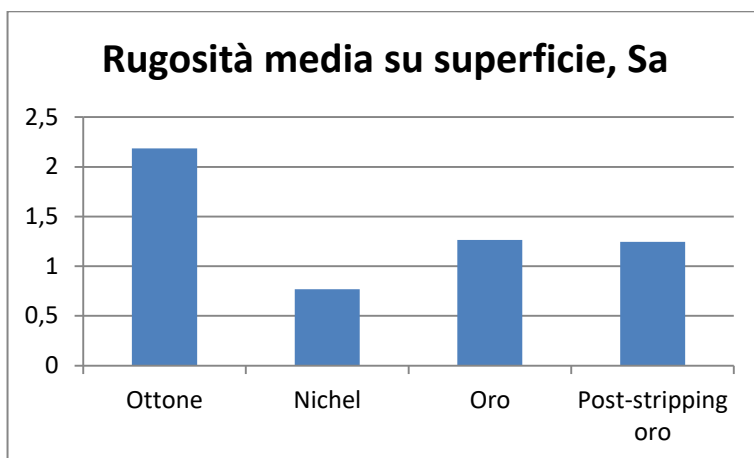


Fig. 3.13 Valori di rugosità media su superficie Sa, per i campioni di: ottone; nichel, oro, post-stripping oro

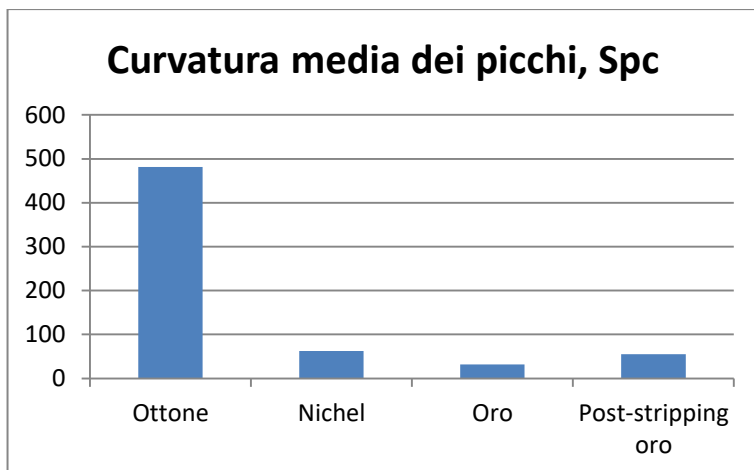


Fig. 3.14 Valori di curvatura media dei picchi Spc, per i campioni di: ottone; nichel, oro, post-stripping oro

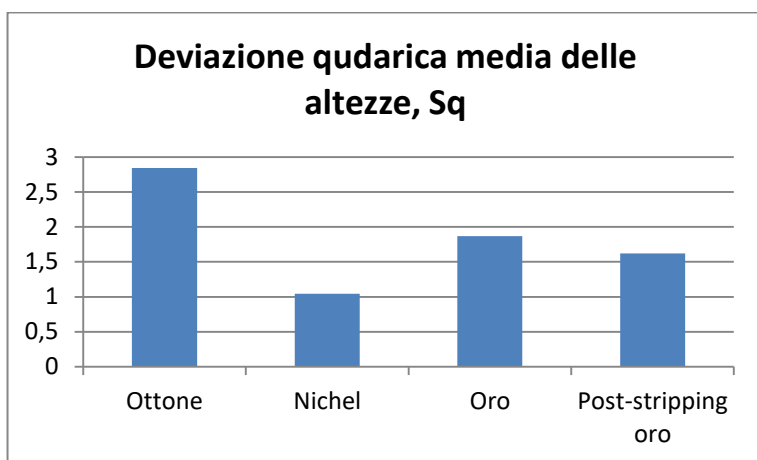


Fig. 3.15 Valori di deviazione quadratica media delle altezze S_q , per i campioni di: ottone; nichel, oro, post-stripping oro

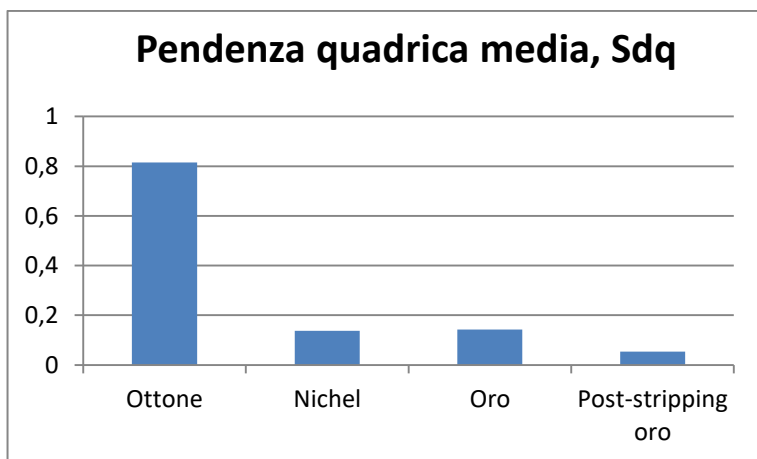


Fig. 3.16 Valori di pendenza quadratica media S_{dq} , per i campioni di: ottone; nichel, oro, post-stripping oro

Come si può notare dai grafici, i campioni che presentano una maggiore rugosità sono quelli di ottone. Dopo il processo di nichelatura lucida, si riscontra una netta riduzione di questa: ciò è probabilmente causato dalla presenza di brillantanti presenti nel bagno, che consentono di ottenere un deposito lucido.

Il bagno di doratura, non contenendo agenti brillantanti, genera in media un leggero aumento dei valori di rugosità del deposito.

Infine, il processo di stripping di oro comporta, nuovamente, una riduzione di questi valori.

3.2 Stripping del nichel: risultati ottenuti

3.2.1 Test preliminari (ambiente acido, basico e neutro)

In questa sezione saranno riportate tutte le varie considerazioni fatte per ottimizzare la formulazione della soluzione denichelante.

Come già riportato nelle precedenti sezioni, il composto organico ossidante principale utilizzato per questa parte dello studio è il 3-nitrobenzensolfonato di sodio.

Data che in letteratura si trovano poche fonti su tali soluzioni di questo composto i primi test sono stati effettuati provando varie formulazioni in ambiente acido e basico.

In ambiente alcalino, sono state testate le seguenti soluzioni.

Tab. 3.8 Soluzioni testate. Effetto dell'idrossido di potassio

3-nitrobenzen solfonato [g/L]	NaOH [%m/v]
10	0
10	1
10	5
10	10
10	20

Purtroppo, nessuna di tale soluzioni, in ambiente sia neutro che alcalino per aggiunta di idrossido di sodio, non ha dato nessun risultato. Tutti i campioni testati non venivano minimamente intaccati dalle soluzioni, in un intervallo di temperatura da 10 °C a 70 °C.

Risultati migliori sono stati riscontrati in ambiente acido. A tale scopo sono stati testati diversi acidi, sia forti, per avere una maggiore concentrazione di protoni liberi, sia acidi deboli solidi da disciogliere nella soluzione, con l'indubbio vantaggio per quanto riguarda la sicurezza nei luoghi di lavoro.

Il primo acido testato è l'acido solforico. Sono state studiate varie soluzioni a diverse concentrazioni di agente ossidante e di acido solforico.

Tab. 3.9 Soluzioni testate. Effetto dell'acido solforico

3-nitrobenzen solfonato [g/L]	H₂SO₄ [% m/v]
10	0
10	1
10	2
10	5
10	10
10	15
10	20

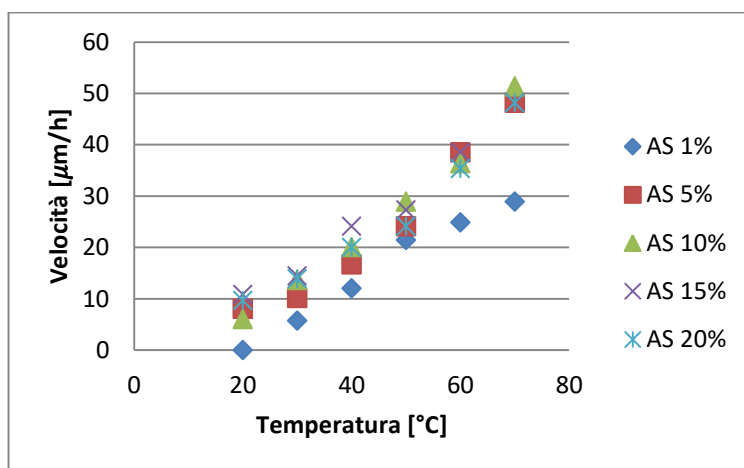


Fig. 3.17 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla temperatura per diverse concentrazioni %m/v di acido solforico (concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10%m/v)

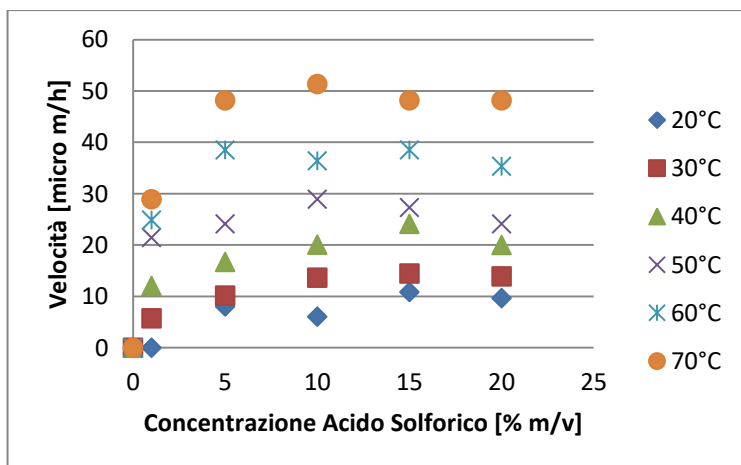


Fig. 3.18 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla concentrazione di acido solforico a diverse temperature (concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10%m/v)

I grafici precedenti, illustrano i dati ottenuti in modo differente, ma ci danno le seguenti informazioni.

L'acido solforico riesce a rendere idoneo il 3-nitrobenzensolfonato di sodio per il processo di ossidazione del nichel.

Come nel caso dello stripping dell'oro, le temperature elevate aiutano il processo.

Esiste una concentrazione soglia di acido solforico, oltre il quale, ulteriori aggiunte di acido non contribuiscono significativamente ad aumentare la velocità di denichelatura. Tale soglia, in questo caso è di 5 %m/v.

Sono stati effettuati anche test a diverse concentrazioni del composto nitro aromatico, per concentrazioni di acido solforico pari al 20%*m/v* (oltre la sua soglia limite).

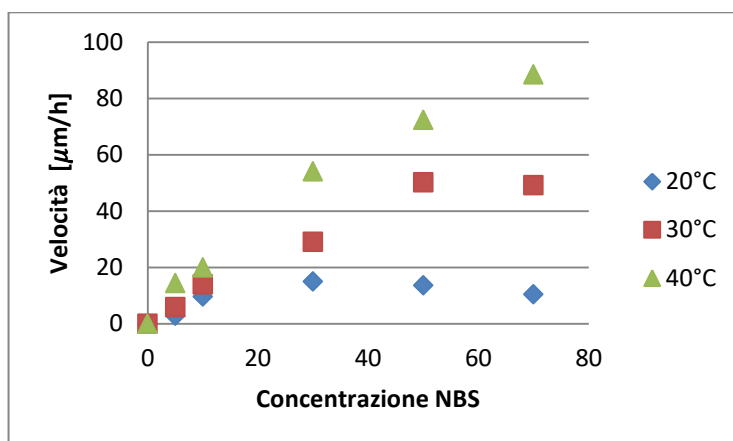


Fig. 3.19 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla concentrazione di 3-nitrobenzensolfonato alle temperature di 20 °C, 30 °C, 40 °C

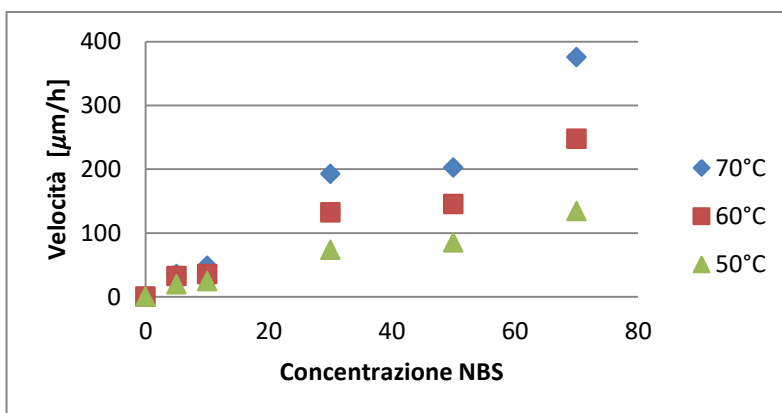


Fig. 3.20 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla concentrazione di 3-nitrobenzensolfonato alle temperature di 50 °C, 60 °C, 70 °C

Per temperature superiori a 40 °C, un aumento della concentrazione di 3-nitrobenzensolfonato di sodio porta a un incremento direttamente proporzionale della velocità di stripping nell'intervallo di concentrazioni testato (0-70 g/L). Tuttavia, al di sotto di questa "soglia termica", si osserva un comportamento diverso: la velocità di stripping raggiunge un picco massimo per poi diminuire con ulteriori incrementi di concentrazione.

Questo fenomeno può essere spiegato considerando che un eccesso di composto organico ossidante potrebbe generare una competizione tra le stesse molecole di 3-nitrobenzensolfonato per interagire con la superficie metallica e con le molecole di acido solforico. Questi effetti diventano particolarmente rilevanti alle basse temperature, dove la mobilità molecolare è ridotta e gli effetti sterici risultano amplificati.

3.2.2 Ulteriori acidi testati: Acido nitrico, acido citrico, acido tartarico, acido p-nitrobenzoico, acido fluoridrico,

Il secondo acido forte testato è l'acido nitrico. Le soluzioni testate sono le seguenti.

Tab. 3.10 Soluzioni testate. Effetto dell'acido nitrico

3-nitrobenzen solfonato [g/L]	HNO₃ [% m/v]
10	0
10	1
10	5
10	10
10	15
10	20

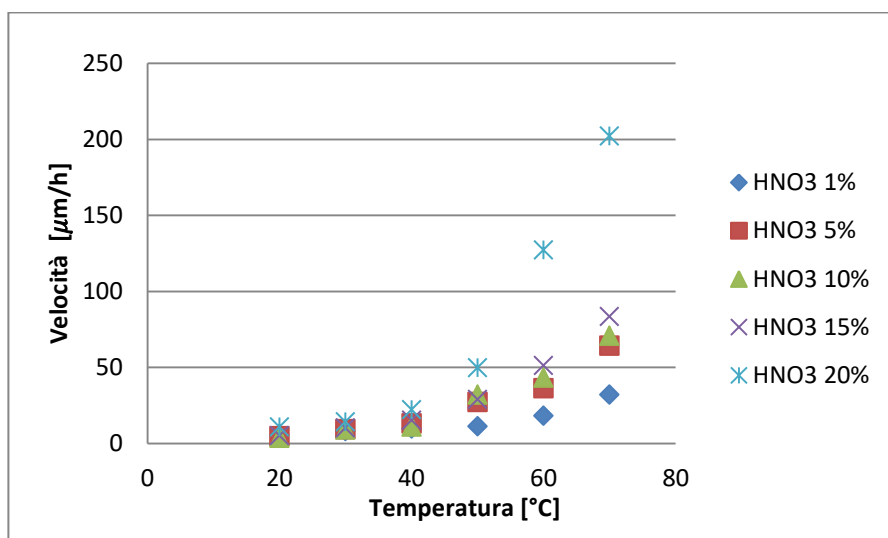


Fig. 3.21 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla temperatura, per diverse concentrazioni di acido nitrico (per concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10%)

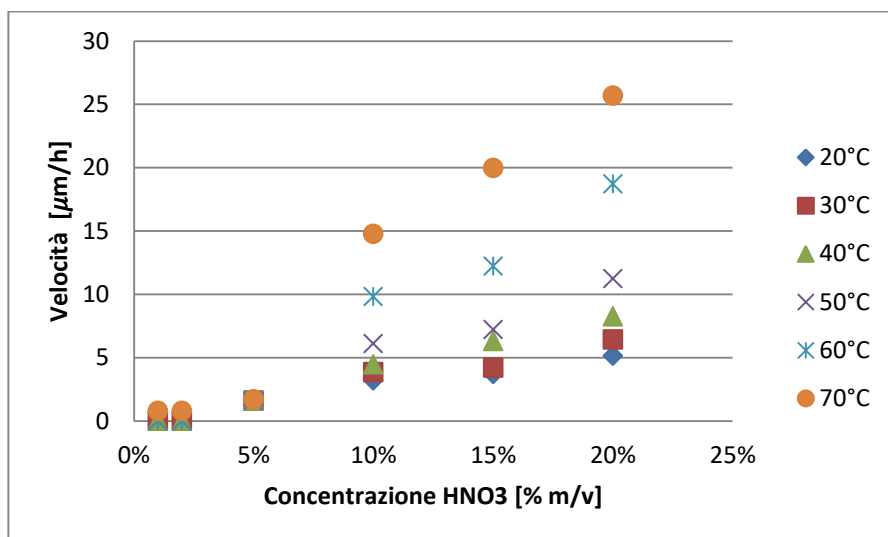
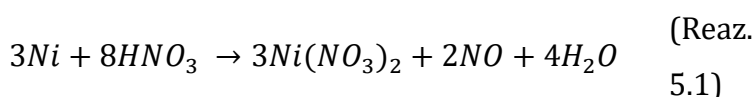


Fig. 3.22 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla concentrazione di acido nitrico a diverse temperature (per concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10%)

Come si deduce dai dati, i test effettuati con acido nitrico presentano un andamento differente. Oltre la soglia del 5% si ha un grande aumento dell'efficienza di stripping. Questo è probabilmente dovuto al fatto che è presente anche una seconda reazione che porta alla rimozione del nichel: la sua ossidazione data dal solo acido nitrico:



L'acido nitrico si è dimostrato altamente efficace nello stripping del nichel elettrodepositato, grazie alla sua potente azione ossidante. Tuttavia, presenta un limite significativo: una volta rimosso completamente lo strato di nichel, la soluzione inizia ad attaccare il metallo base, come l'ottone. Questo processo non solo compromette l'integrità del substrato, ma porta anche alla contaminazione della soluzione con prodotti di ossidazione, principalmente ioni di rame e zinco.

Un ulteriore rischio associato è rappresentato dalla possibile deposizione indesiderata di rame sui manufatti nichelati, qualora la concentrazione di ioni Cu^{2+} nella soluzione raggiunga valori critici.

Successivamente sono stati testati anche altri acidi non forti. Anche se tali acidi forniscono un minor apporto di protoni alla soluzione, essi presentano degli indubbi vantaggi, come una maggior sicurezza nella manipolazione ed il fatto che siano già presenti in azienda per processi diversi (questo aiuterebbe la gestione dello stoccaggio delle materie prime). Gli acidi deboli testati sono: acido citrico, acido borico, acido tartarico, acido para nitrobenzoico, acido fluoridrico.

Tab. 3.11 Soluzioni testate. Effetto dell'acido citrico

3-nitrobenzen solfonato [g/L]	Acido citrico [% m/v]		3-nitrobenzen solfonato [g/L]	Acido citrico [% m/v]
10	0		10	25
10	1		10	30
10	5		10	35
10	10		10	40
10	15		10	45
10	20		10	50

3-nitrobenzen solfonato [g/L]	Acido citrico [% m/v]		3-nitrobenzen solfonato [g/L]	Acido citrico [% m/v]
20	0		20	25
20	1		20	30
20	5		20	35
20	10		20	40
20	15		20	45
20	20		20	50

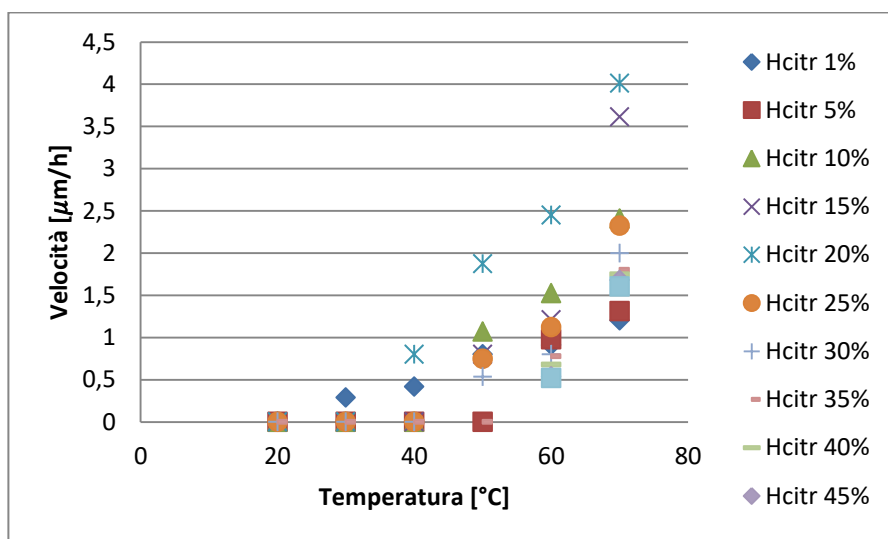


Fig. 3.23 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla temperatura, per diverse concentrazioni di acido citrico (per concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10%)

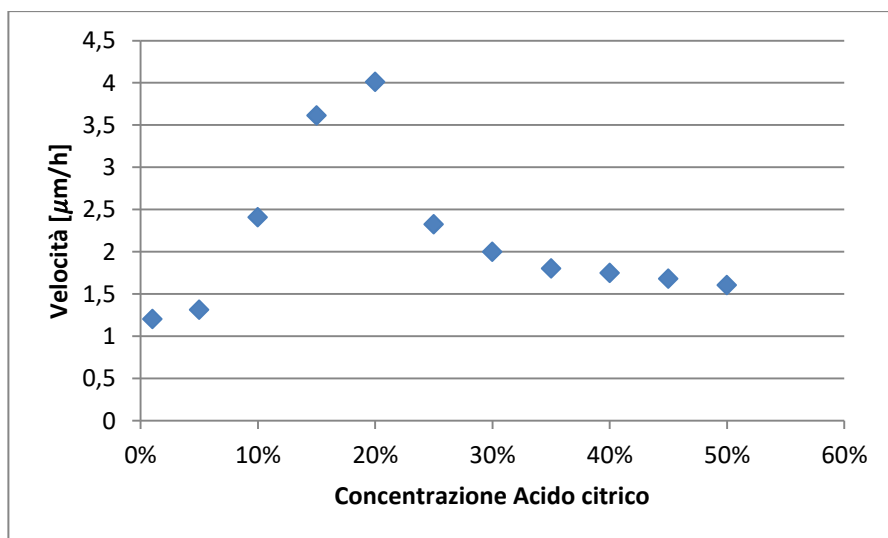


Fig. 3.24 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla concentrazione di acido citrico alla temperatura di 70 $^{\circ}\text{C}$ (per concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10%)

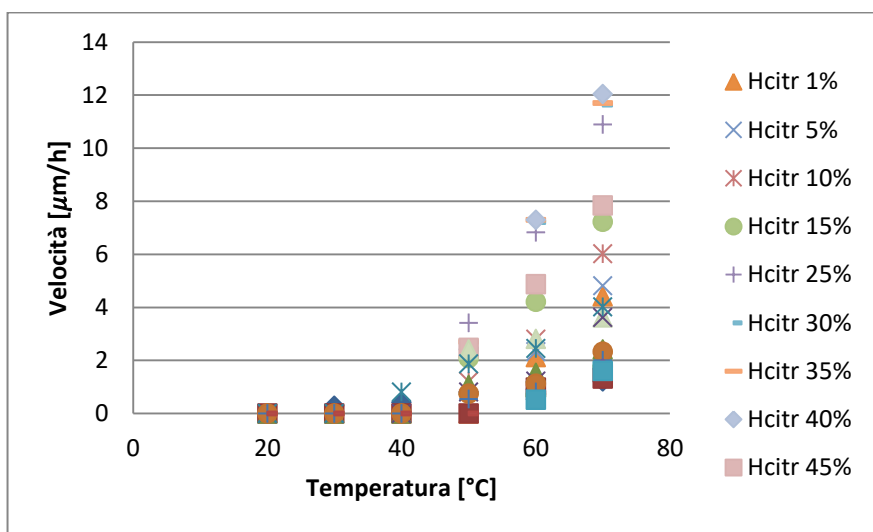


Fig. 3.25 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla temperatura, per diverse concentrazioni di acido citrico (per concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 20%)

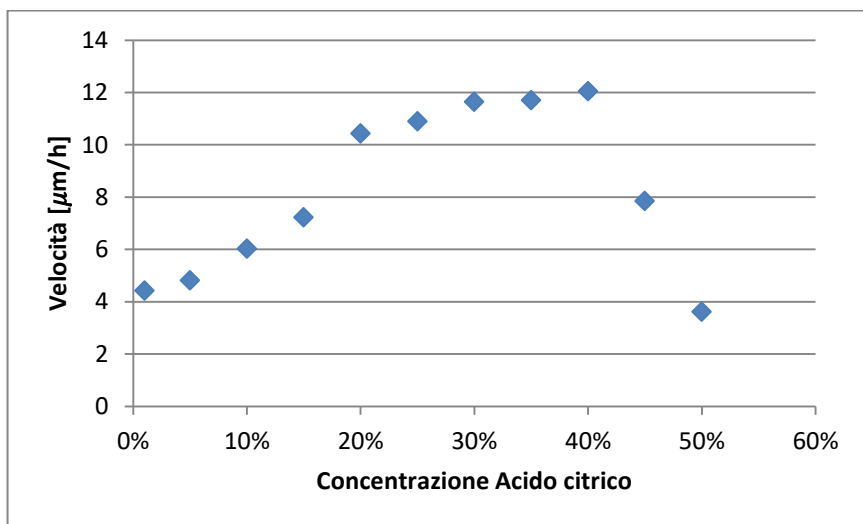


Fig. 3.26 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla concentrazione di acido citrico alla temperatura di 70 °C (per concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 20%)

L'andamento della velocità della rimozione del deposito risulta simile a quello osservato nei test precedenti: un aumento della temperatura aumenta la velocità di rimozione del deposito. L'effetto dell'acido citrico ha un contributo massimo solo per certi valori. Tale soglia aumenta con la concentrazione del composto organico ossidante.

Riguardo ad i test effettuati con acido borico, soltanto concentrazioni comprese tra 1% e 5% hanno dato risultati non nulli, ma comunque non soddisfacenti.

Tab. 3.12 Soluzioni testate. Effetto dell'acido borico

3-nitrobenzen solfonato [g/L]	Acido borico [% m/v]
10	0
10	1
10	5
10	10
10	15
10	20

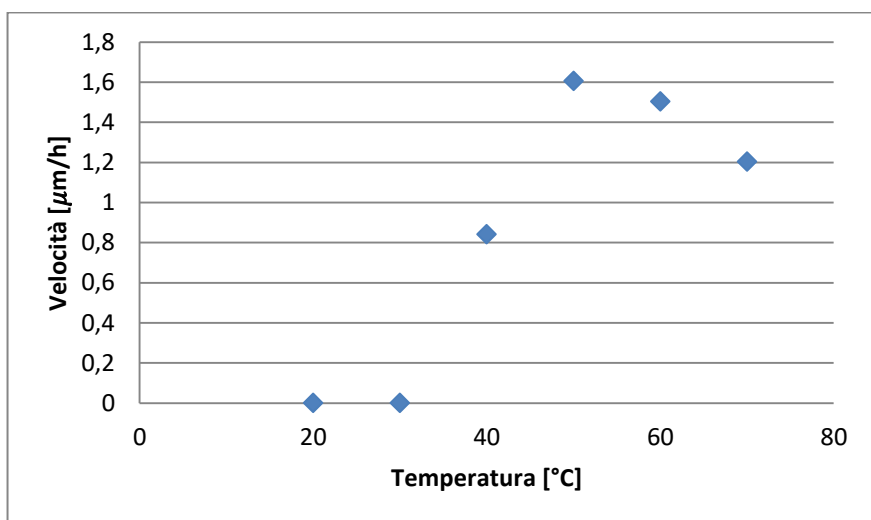


Fig. 3.27 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla temperatura (per concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 20% e di acido borico 1%)

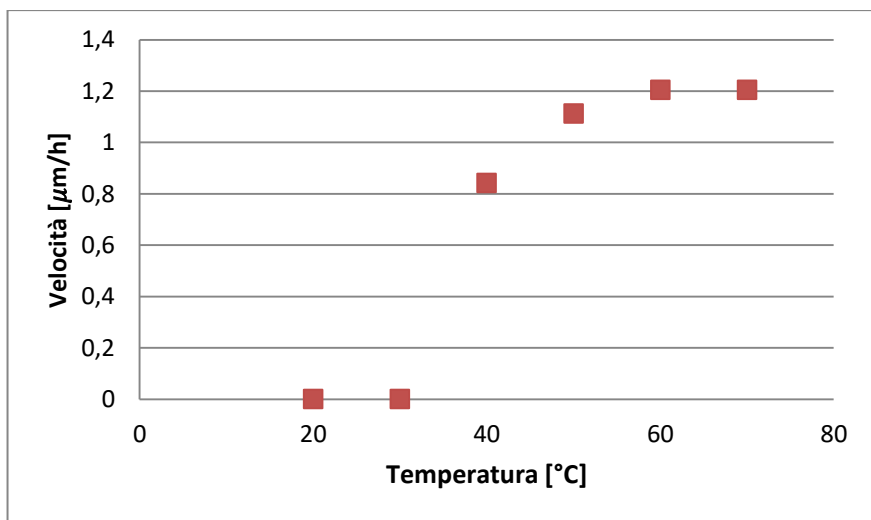


Fig. 3.28 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla temperatura (per concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 20% e di acido borico 5%)

Tab. 3.13 Soluzioni testate. Effetto dell'acido tartarico

3-nitrobenzen solfonato [g/L]	Acido tartarico [% m/v]		3-nitrobenzen solfonato [g/L]	Acido tartarico [% m/v]
10	0		10	55
10	1		10	60
10	5		10	65
10	10		10	70
10	15			
10	20			
10	25			
10	30			
10	35			
10	40			
10	45			
10	50			

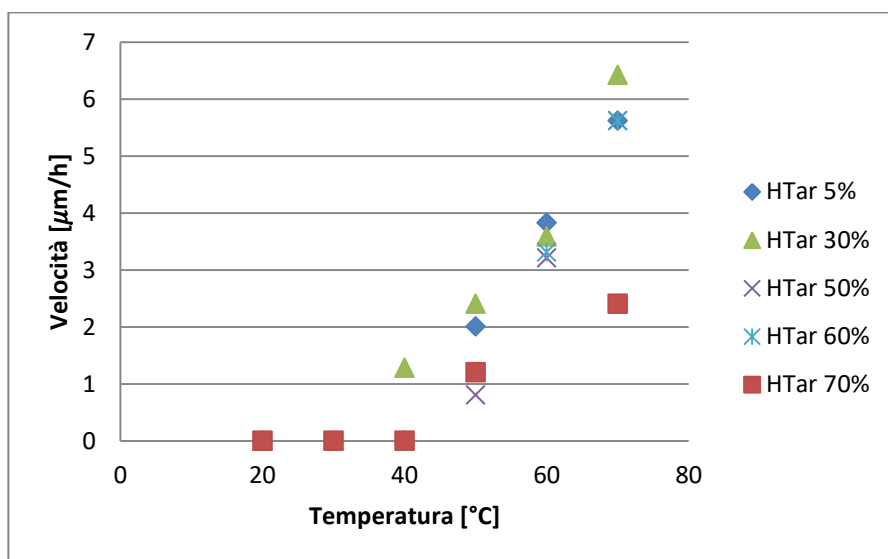


Fig. 3.29 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla temperatura, per diverse concentrazioni di acido tartarico (per concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10%)

Per quanto riguarda l'acido tartarico, si osserva un lieve aumento della velocità di stripping al crescere della concentrazione e della temperatura. Tuttavia, l'effetto è limitato e non significativo.

Dato il suo successo nel processo di stripping dell'oro, è stato deciso di utilizzare l'acido p-nitrobenzoico per testare la rimozione del nichel, accoppiato con il 3-nitrobenzensolfonato di sodio. Ovviamente il pH testato è quello basico, data la maggiore solubilità del sale corrispondente (p-nitrobenzoato di sodio) rispetto all'acido.

Tab. 3.14 Soluzioni testate. Effetto dell'acido p-nitrobenzoico

3-nitrobenzen solfonato [g/L]	Acido p- nitrobenzoico [% m/v]	Idrossido di sodio [% m/v]
10	0	1
10	0.5	1
10	1	1
10	1.5	1
10	2	1

Sfortunatamente questi test non hanno mai dato esiti positivi.

Tutti gli andamenti riportati dai precedenti grafici mostrano forme simili: inizialmente si ha una fase crescente, dove un aumento della concentrazione di acido porta ad un miglioramento della velocità di ossidazione, dopo aver raggiunto

un picco massimo, o un intervallo massimo, si ha una diminuzione dell'efficienza del processo.

La prima fase è data dal fatto che un aumento del contenuto di acido, porta ad una maggiore concentrazione degli ioni H^+ in soluzione, che favoriscono il processo di stripping. Dopo il picco massimo però si ha la predominanza di effetti antagonisti. L'acido debole stesso, oltre un certo limite può portare ad un aumento della viscosità della soluzione e questo può ridurre la diffusione del composto nitro aromatico sulla superficie del nichel metallico. Inoltre, può "sequestrare" (spostando a sinistra l'equilibrio di dissociazione) parte degli ioni H^+ , rendendoli meno disponibili alla reazione di ossidazione.

Tab. 3.15 Soluzioni testate. Effetto dell'acido fluoridrico

3-nitrobenzen solfonato [g/L]	Acido fluoridrico [% m/v]
10	0
10	1
10	5
10	10
10	15

10	20
----	----

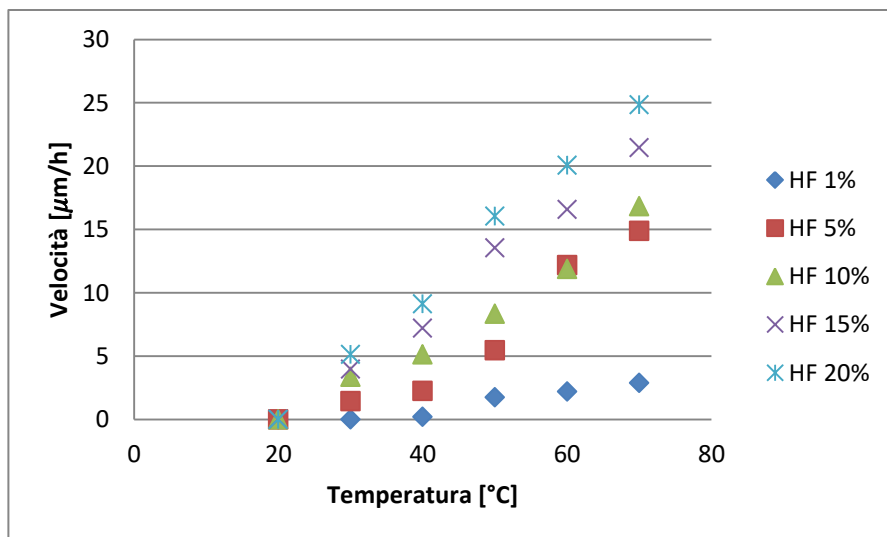
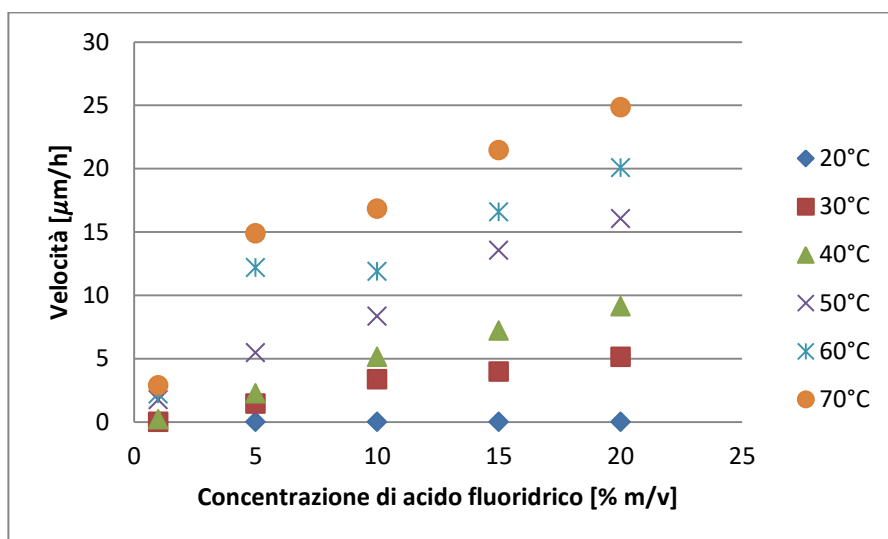


Fig. 3.30 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla temperatura, per diverse concentrazioni di acido fluoridrico (per concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10% m/v)



*Fig. 3.31 Dipendenza della velocità di stripping del nichel dalla temperatura, per diverse concentrazioni di acido fluoridrico (per concentrazioni di 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10%*m/v*)*

L'acido fluoridrico, nonostante sia un acido debole, presenta un comportamento simile a quelli degli acidi forti. Questo può essere dato dal fatto che l'acido fluoridrico ha una costante di dissociazione acida maggiore degli altri acidi deboli testati.

Tutti questi test effettuati con i vari acidi (forti e deboli) sono stati riassunti nel seguente grafico riassuntivo, dove vengono messe in confronto soluzioni a parità di concentrazione di composto nitro aromatico, di acido e di temperatura.

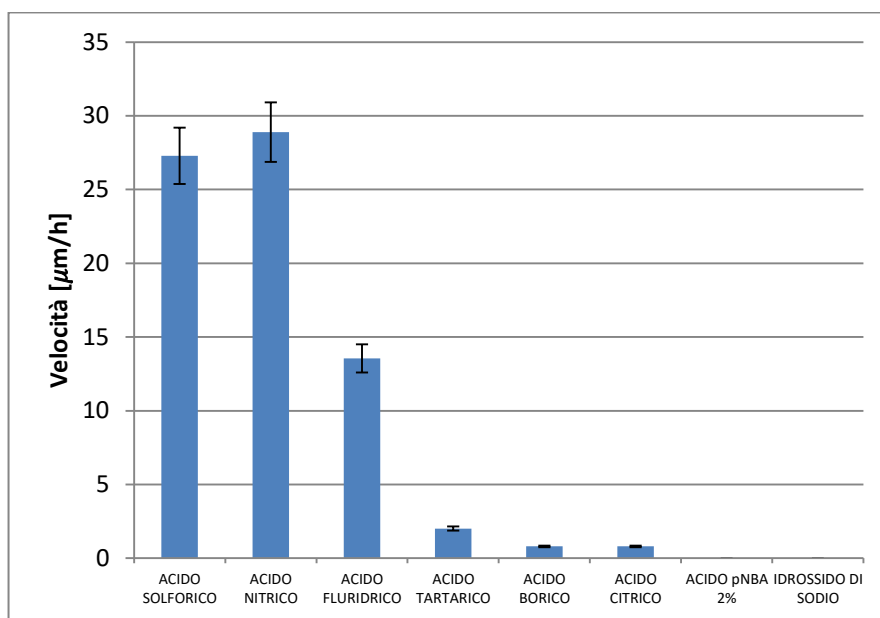


Fig. 3.32 Grafico rappresentativo che riassume l'effetto dei vari additivi testati. 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10 g/L; Temperatura 50 °C; Additivo in questione 15 g/L.

Come si evince dal grafico, gli acidi deboli hanno dato sfortunatamente scarsi risultati. Gli acidi solforico e nitrico invece hanno avuto esiti decisamente migliori.

3.2.3 Aggiunta di inibitori della corrosione

L'effetto dell'acido nitrico sembra promettente; purtroppo però come affermano anche gli studi in letteratura l'utilizzo di questo acido può comportare l'attacco al metallo base. È stato pensato perciò di poter sfruttare degli aditivi inibitori della corrosione⁶⁵.

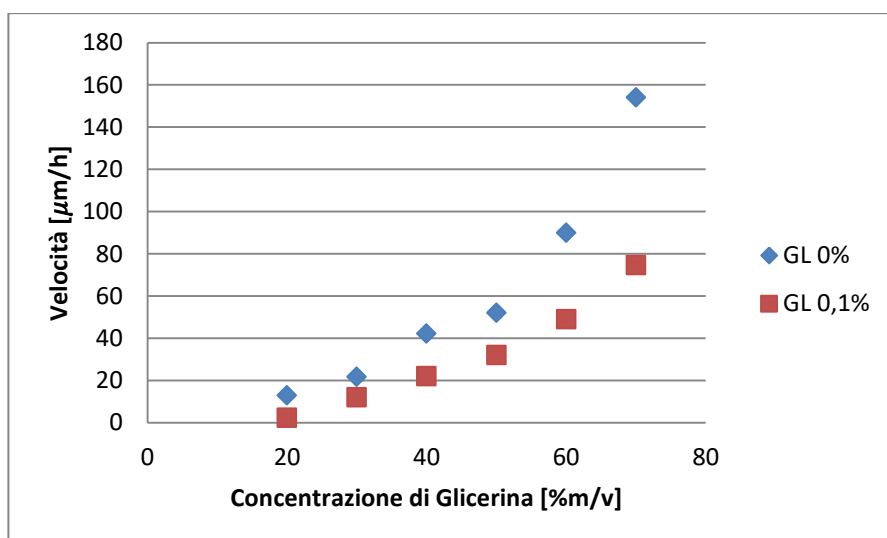


Fig. 3.33 Effetto della presenza della Glicerina sull'inibizione del processo di stripping del nichel. 3-nitrobenzensolfonato 50 g/L; Acido nitrico 10% m/v. Metallo attaccato nichel.

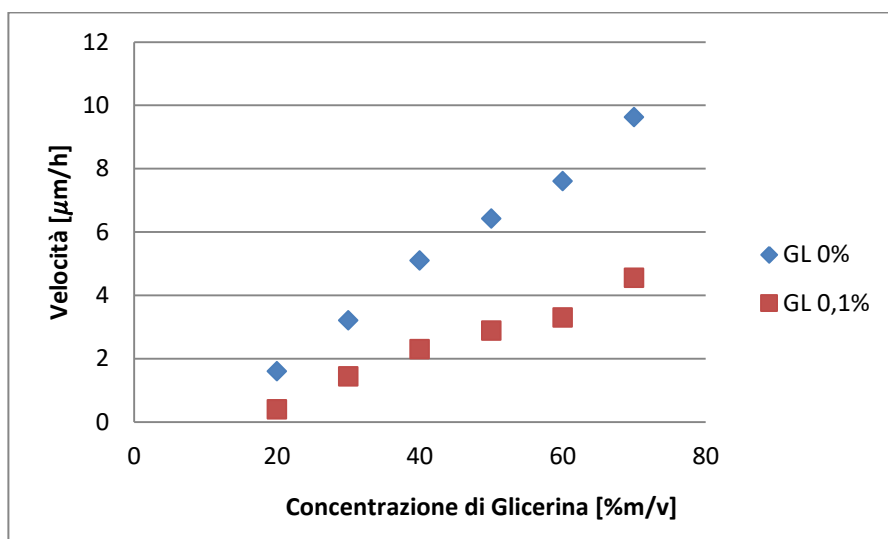


Fig. 3.34 Effetto della presenza della Glicerina sull'inibizione del processo di corrosione dell'ottone. 3-nitrobenzensolfonato 50 g/L; Acido nitrico 10% m/v. Metallo attaccato ottone.

Sfortunatamente, in entrambi i casi, sia per l'attacco al nichel, che all'ottone, un'aggiunta di glicerina pari a 0,1% m/v provoca circa un dimezzamento della velocità di stripping. Questo rende anche la reazione principale non più sostenibile per una realtà aziendale.

3.2.4 Aggiunta di complessanti e test ad esaurimento

La reazione di ossidazione del nichel metallico porta alla formazione di ioni Ni^{2+} .

Questo suggerisce che l'aggiunta di un complessante per il Ni^{2+} che espliciti la sua funzione in ambiente acido, alla soluzione potrebbe migliorare il processo.

Il primo additivo complessante studiato è l'etilendiammino tetraacetato di tetra sodio ($\text{Na}_4[\text{EDTA}]$).

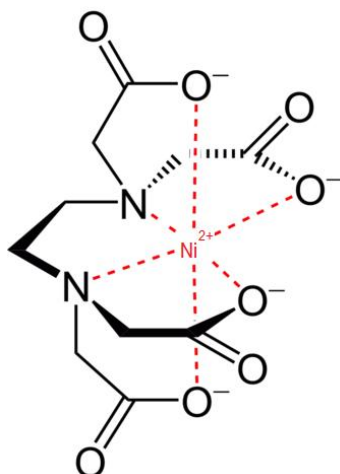


Fig. 3.35 Immagine del complesso tra EDTA e ione Ni^{2+}

Tab. 3.16 Soluzioni testate. Effetto dell'Na₄[EDTA]

3-nitrobenzen solfonato [g/L]	Acido solforico [% m/v]	Na₄[EDTA]
10	10	0
10	10	0,5
10	10	1
10	10	2
10	10	4
10	10	5
10	10	6
10	10	10
10	10	12

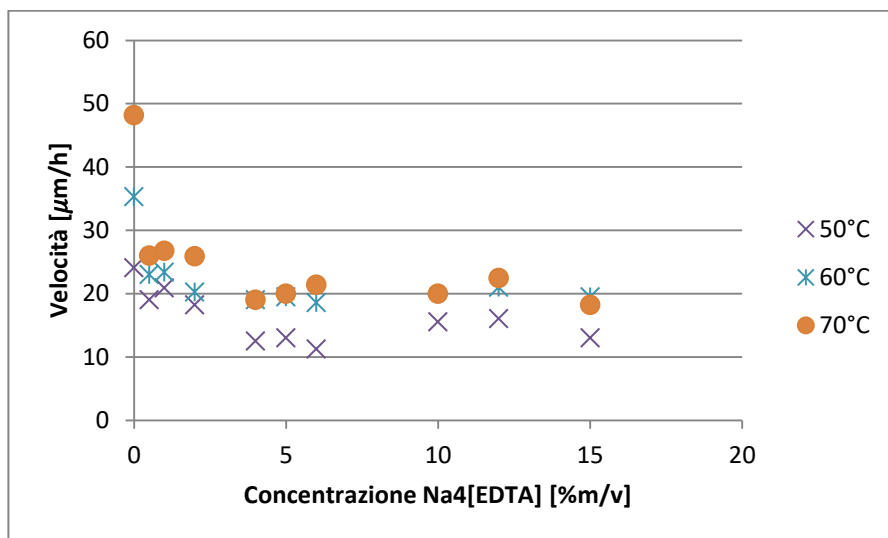


Fig. 3.36 Influenza dell'Na₄[EDTA] sullo stripping del nichel

Le velocità iniziali (quelle illustrate fino ad ora) sembrano risentire negativamente della presenza, anche minima del sale Na₄[EDTA]. Questo può essere spiegato con il minor diffusione di massa di reagenti sul nichel metallico, data l'elevata dimensione della molecola. Na₄[EDTA] ha un maggiore effetto su soluzioni "già in uso", dove è già stata prodotta una certa quantità di ioni Ni²⁺ da dover complessare.

Dato che l'aggiunta di complessanti comporta una riduzione della velocità iniziale di stripping, è stato deciso di monitorare l'efficacia di queste soluzioni durante tutto il loro uso, fino a che non sono più in grado di ossidare il nichel metallico.

All'interno di questo elaborato, tali test saranno chiamati "test ad esaurimento".

Come descritto nella sezione teorica, l'andamento della massa ossidata in funzione del tempo ha un andamento che tende ad un asintoto orizzontale per il tempo di stripping che tende ad infinito.

Ovviamente l'andamento della capacità ossidante dipende anche dalla temperatura e da ulteriori variabili: la sezione del campione metallico a contatto con la soluzione e il volume totale della soluzione da testare. Tutti i test ad esaurimento sono stati effettuati alla temperatura di 70 °C, utilizzando un campione con una sezione di 42 cm², con una soluzione di 100 mL.

Le varie misure sono state prese per diverse tempistiche: 10 minuti, 30 minuti, 1 ora, 2 ore, 3 ore, 4 ore, 6 ore, 8 ore, 10 ore, 15 ore, 20 ore.

Come si può vedere dal grafico riportato di seguito, l'andamento è simile a quello ipotizzato: un andamento che tende ad un asintoto orizzontale per il tempo che tende ad infinito.

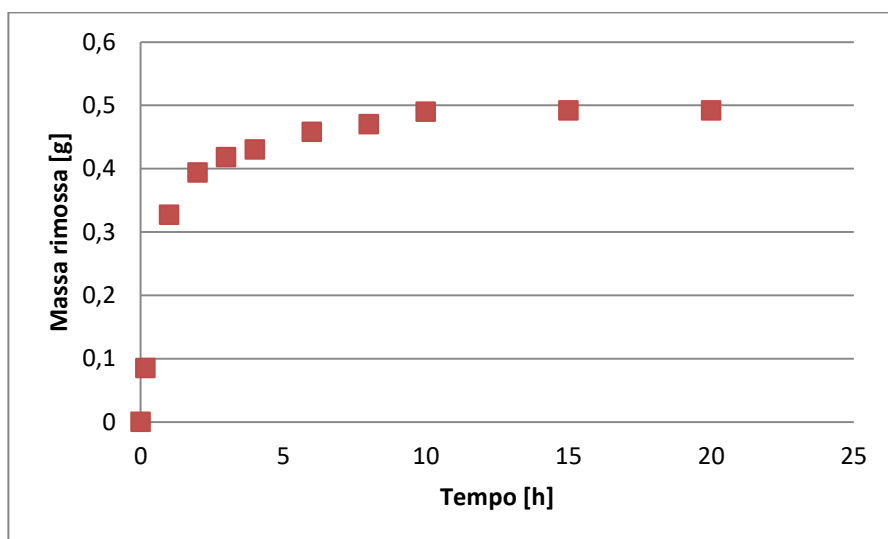


Fig. 3.37 Grafico ad esaurimento della soluzione contenente 10g/L di 3-nitrobenzensolfonato di sodio e acido solforico al 20% m/v

Altre soluzioni contenenti diversi agenti complessanti e in quantità variabili sono state testate.

Tab. 3.17 Soluzioni testate. Effetto di $\text{Na}_4[\text{EDTA}]$. Test ad esaurimento

3-nitrobenzen solfonato [g/L]	Acido solforico [% m/v]	$\text{Na}_4[\text{EDTA}]$ [% m/v]
10	10	0
10	10	0,5
10	10	1
10	10	10
10	10	20
10	10	25
10	10	30

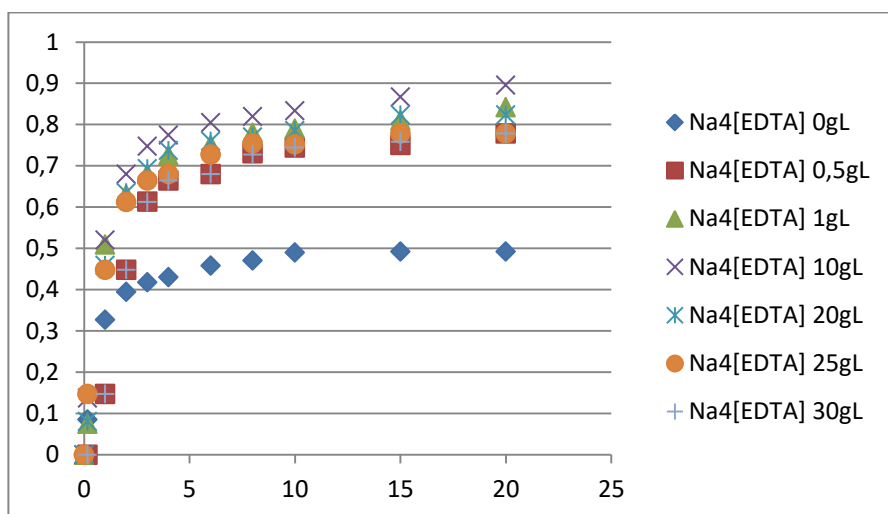


Fig. 3.38 Grafico ad esaurimento delle soluzioni. 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10 g/L; Acido solforico 10% m/v. Temperatura 70 °C

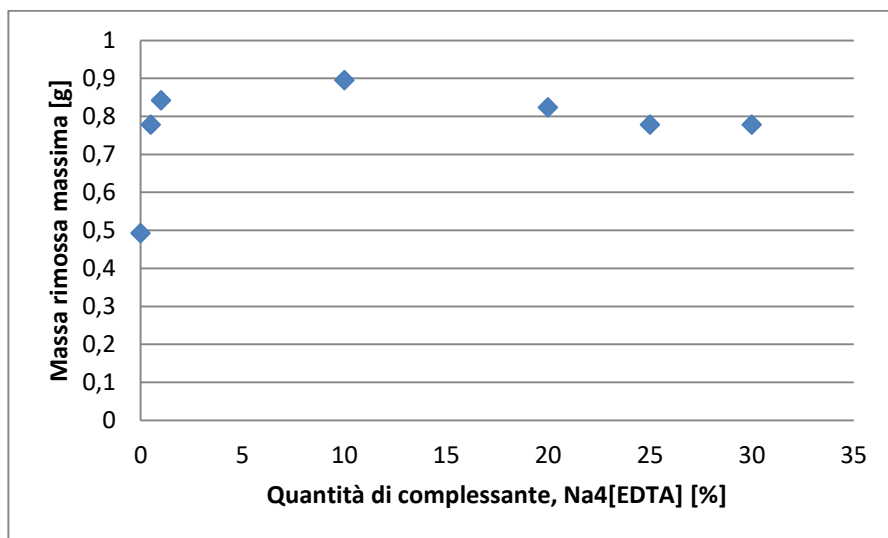


Fig. 3.39 Massa rimossa massima (per il tempo che tende ad infinito) di varie soluzioni, al variare della concentrazione di Na₄[EDTA]. Soluzioni di: 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10 g/L; Acido solforico 10% m/v.

Come si nota dal grafico e dai precedenti test, l'aggiunta del complessante $\text{Na}_4[\text{EDTA}]$, anche se comporta una diminuzione della velocità iniziale di stripping, porta ad una resa maggiore finale di ossidazione.

Una sola aggiunta di 0,5-1% di $\text{Na}_4[\text{EDTA}]$ è sufficiente per aumentare significativamente la resa totale di ossidazione delle soluzioni.

Come ulteriore complessante è stato testato il tiocianato di sodio.

Tab. 3.18 Soluzioni testate. Effetto di NaSCN

3-nitrobenzen solfonato [g/L]	Acido solforico [% m/v]	NaSCN [% m/v]
10	10	0
10	10	1
10	10	5
10	10	10

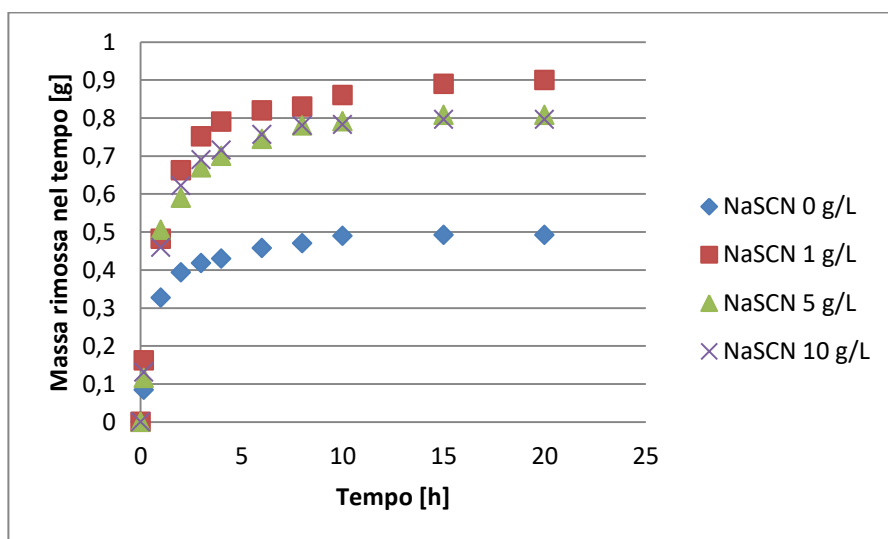


Fig. 3.40 Grafico ad esaurimento delle soluzioni. 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10 g/L; Acido solforico 10% m/v.

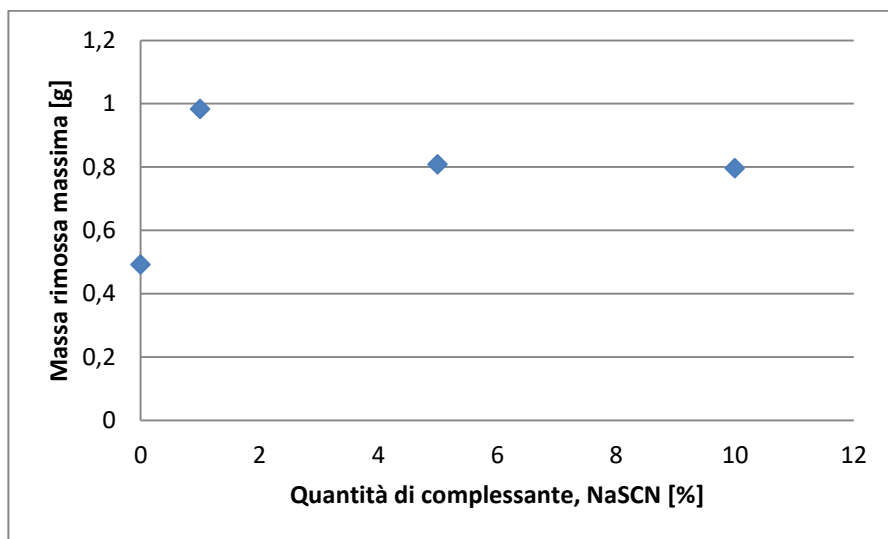


Fig. 3.41 Massa rimossa massima (per il tempo che tende ad infinito) delle soluzioni, a NaSCN variabile. 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10 g/L; Acido solforico 10% m/v.

I risultati ottenuti con l'aggiunta di tiocianato di sodio mostrano un andamento complessivamente simile a quello osservato per $\text{Na}_4[\text{EDTA}]$, con un incremento della massa totale di nichel rimossa. Le differenze tra i due additivi in termini di resa finale risultano contenute e non tali da consentire una discriminazione significativa.

In questo contesto, la scelta del complessante più idoneo non può basarsi unicamente sull'efficacia, ma deve tenere conto anche di aspetti legati alla sicurezza e alla gestione del processo. Il tiocianato di sodio presenta infatti un profilo di rischio leggermente superiore a quello di $\text{Na}_4[\text{EDTA}]$, come si può dedurre da un confronto qualitativo delle schede di sicurezza fornite dai produttori.

Inoltre, il prezzo di mercato del tiocianato di sodio risulta leggermente superiore, rendendolo meno vantaggioso in un'ottica di applicazione industriale.

3.2.5 Reintegro e riutilizzo della soluzione di stripping

Durante i test ad esaurimento si è osservato che mano a mano che l'agente ossidante si consuma, il processo di stripping del nichel tende progressivamente a rallentare, fino ad arrestarsi.

Al fine di prolungare la vita della soluzione e di ridurre la produzione di rifiuti, è stata quindi valutata la possibilità di rigenerare parzialmente la soluzione mediante reintegro dell'agente ossidante, anziché sostituirla integralmente al termine di ogni ciclo.

Evitando la sostituzione completa della soluzione, si limita la quantità di scarto generato, con un conseguente minor impatto ambientale e una semplificazione della gestione dei reflui.

Per verificare l'efficacia di questo approccio, la stessa soluzione iniziale di stripping è stata utilizzata fino ad esaurimento del potere estraente come nelle sezioni precedenti. Dopodiché è stato reintegrato il composto ossidante e monitorato una seconda volta il processo. Tale operazione è stata ripetuta una terza volta.

In Figura sono illustrati tre cicli consecutivi a confronto.

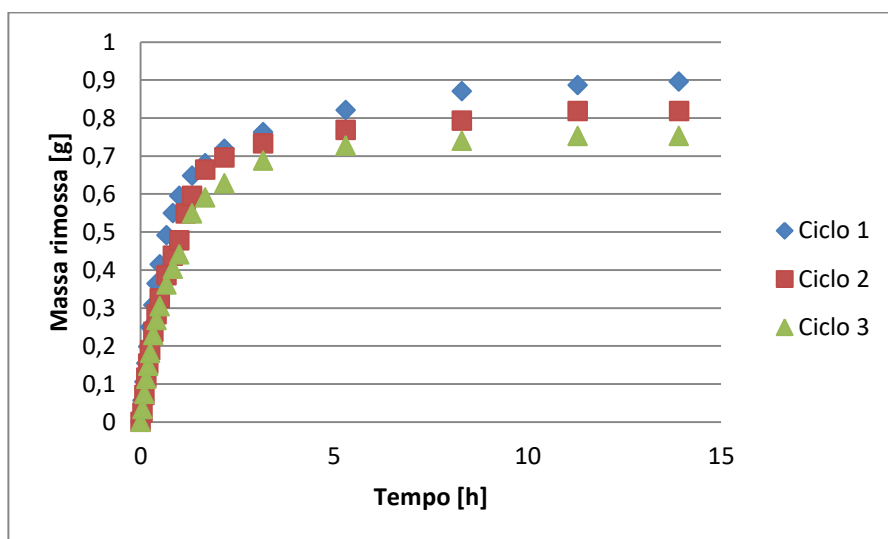


Fig. 3.42 Tre cicli di esaurimento a confronto. Soluzione: 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10g/L; Acido solforico 20% m/v, NaSCN 1 g/L

I risultati mostrano che nonostante il potere ossidante totale diminuisca progressivamente con il numero di cicli (suggerendo un accumulo di sottoprodotti che limitano l'efficacia della soluzione), la miscela mantiene comunque un'attività estraente significativa.

Dopo tre cicli il potere ossidante totale si è ridotto solo del 10%.

3.2.6 Test effettuati su metallo base acciaio

I manufatti che arrivano quotidianamente alla SUPER CROMO sono costituiti prevalentemente di ottone: circa l'80-90% dei pezzi in arrivo è costituito da questa lega. Può però capitare che arrivino anche pezzi di acciaio inossidabile.

Per questo motivo sono stati condotti alcuni test per verificare il potere ossidante anche con quest'altro metallo base.

Nei grafici sottostanti i risultati relativi a medesime soluzioni per stripping di nichel, precedentemente elettrodepositato su ottone e su acciaio inossidabile.

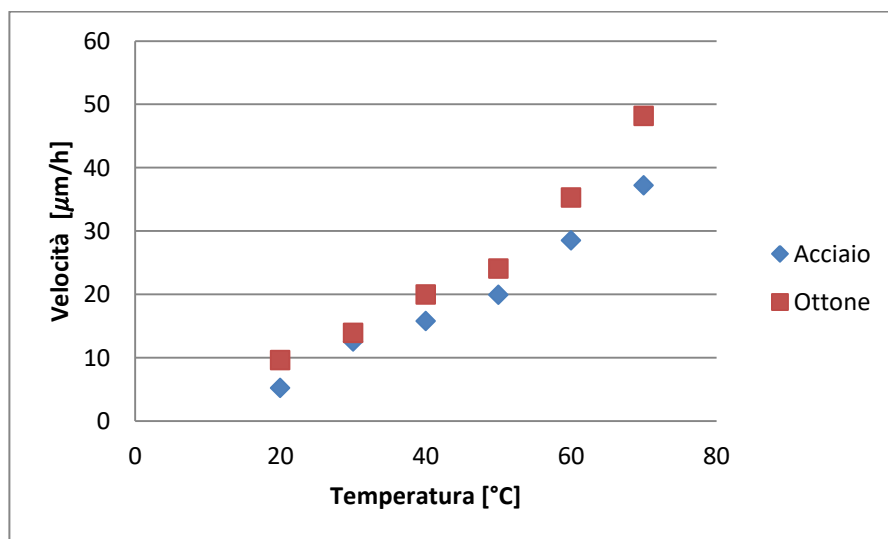


Fig. 3.43 Effetto della natura del metallo base sulla velocità di stripping. Soluzione: 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10 g/L; Acido solforico 20% m/v.

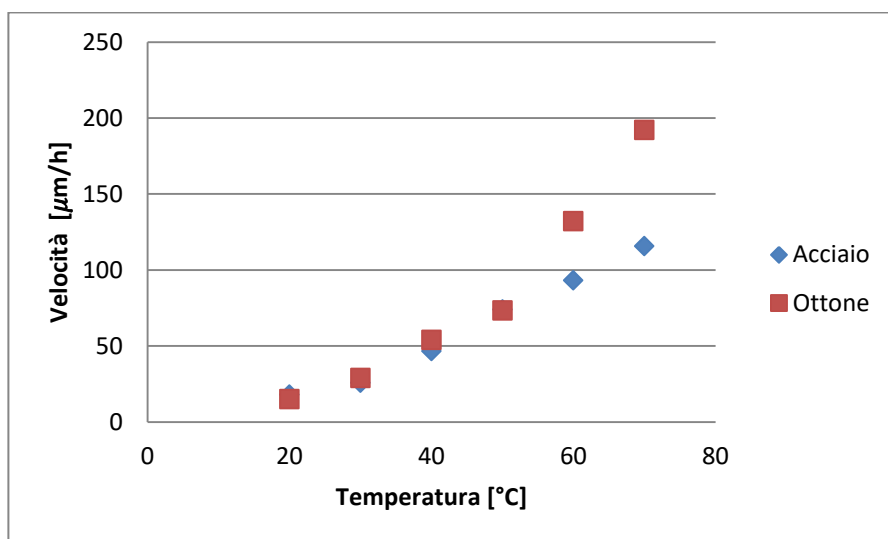


Fig. 3.44 Effetto della natura del metallo base sulla velocità di stripping. Soluzione: 3-nitrobenzensolfonato di sodio 30 g/L; Acido solforico 20% m/v.

Si può notare come quando il metallo base è ottone, la velocità di stripping, specialmente per temperature elevate risulta maggiore.

Un possibile contributo alla differenza di velocità di stripping osservata tra acciaio inossidabile e ottone potrebbe derivare da effetti di interazione galvanica tra il rivestimento di nichel e il substrato. La diversa natura elettrochimica dei substrati può influenzare localmente la distribuzione del potenziale nel sistema, modificando leggermente la cinetica della dissoluzione del nichel.

3.2.7 Prove preliminari con ausilio di corrente elettrica

Infine, sono stati condotti anche alcuni test preliminari con l'ausilio di corrente elettrica in modo da poter rendere più veloce il processo. I test sono stati condotti in modo analogo ai casi precedenti: l'unica differenza consta nell'utilizzo di corrente elettrica fornita da un raddrizzatore di tensione. Come catodo è stata sfruttata una lamina di acciaio inossidabile.

La soluzione è costituita da 30 g/L di 3-nitrobenzensolfonato di sodio e acido solforico al 20% m/v.

Nel grafico seguente è illustrato il test preliminare.

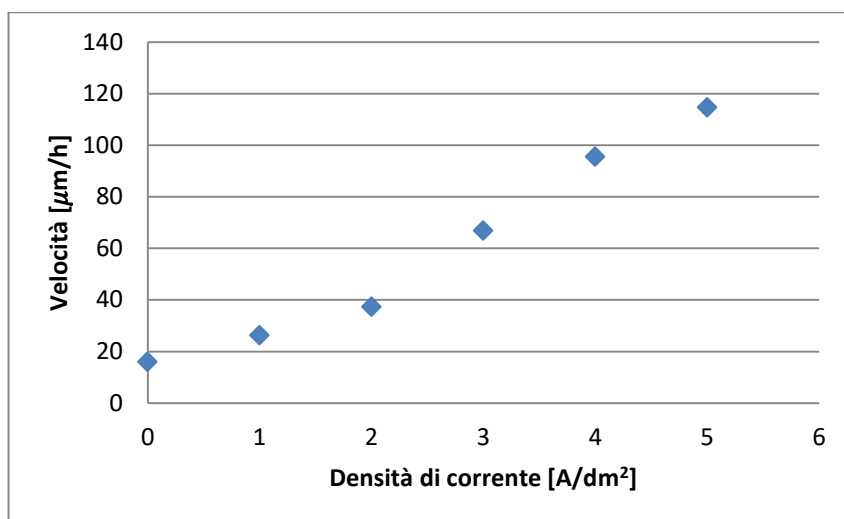


Fig. 3.45 Effetto della corrente elettrica sulla velocità di stripping. Soluzione: 3-nitrobenzensolfonato di sodio 30 g/L; Acido solforico 20% m/v. Temperatura 20 °C.

Come si deduce dal grafico l'effetto della corrente elettrica ha un impatto positivo sul processo e il suo contributo sembra avere una dipendenza lineare.

I test elettrochimici presentati hanno carattere preliminare e sono stati condotti utilizzando le stesse composizioni dei test chimici, al fine di consentire un confronto diretto tra i due approcci. L'eventuale ottimizzazione del sistema elettrochimico, inclusa la possibilità di operare con soluzioni più diluite o meno pericolose, è demandata a sviluppi futuri del lavoro.

3.2.8 Indagine microscopica e profilometrica: stripping nichel

Di seguito sono riportate le immagini acquisite tramite il profilometro.

Per ogni campione sono riportate due immagini a due ingrandimenti: 50x e 500x.

Il tipo di campione è descritto nella didascalia.

Nelle indagini profilometriche, la barra in alto a sinistra si riferisce alla quota: i colori freddi sono le valli, mentre i colori caldi sono le parti in rilievo.

I campioni soggetti ad indagine sono i seguenti:

- Campione nichelato, post-stripping di nichel, senza spazzolatura;
- Campione post-stripping spazzolato.

I risultati per i campioni di: ottone e nichel si trovano nella sezione riferita allo stripping di oro.

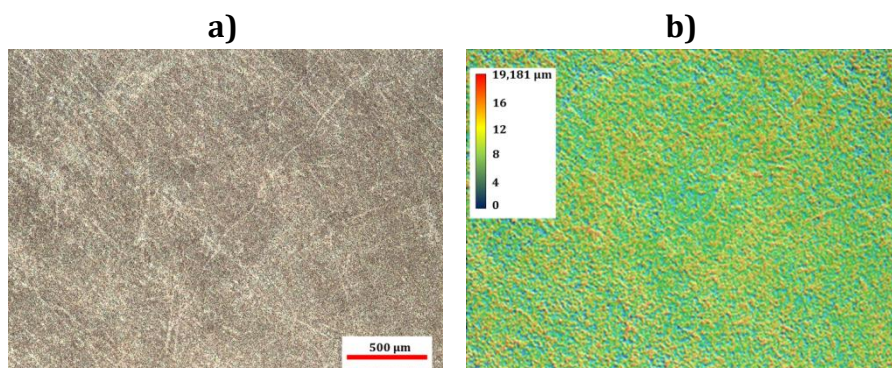


Fig. 3.46 a) Indagine microscopica su campione denichelato, senza spazzolatura. Ingrandimento 50x; b) Ricostruzione profilometrica su campione denichelato, senza spazzolatura. Ingrandimento 50x

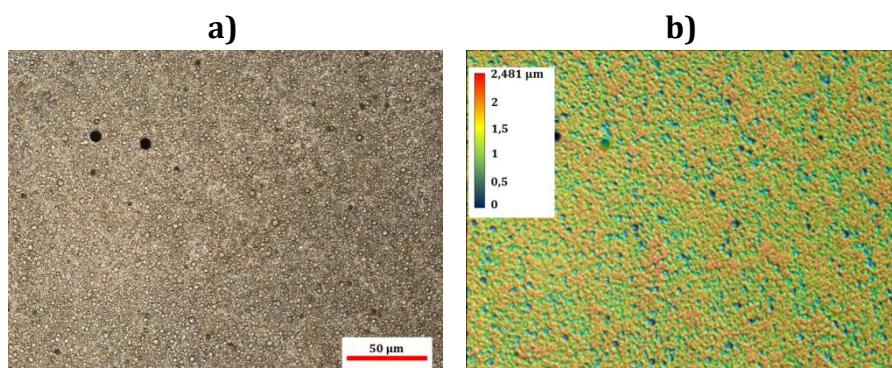


Fig. 3.47 a) Indagine microscopica su campione denichelato, senza spazzolatura. Ingrandimento 500x; b) Ricostruzione profilometrica su campione denichelato, senza spazzolatura. Ingrandimento 500x

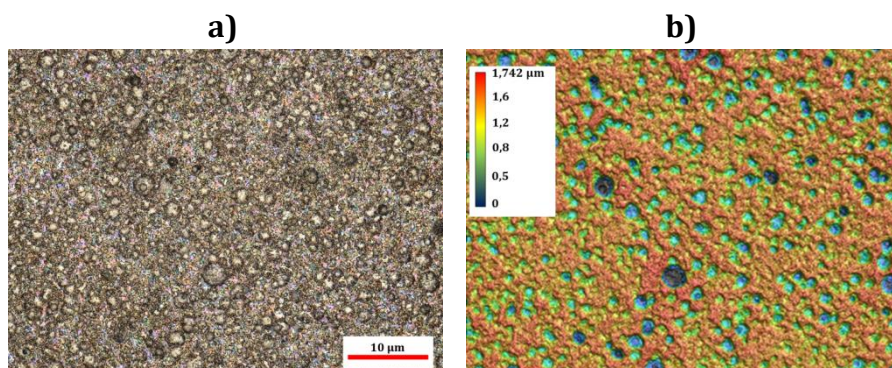


Fig. 3.48 a) Indagine microscopica su campione denichelato, senza spazzolatura. Ingrandimento 1500x; b) Ricostruzione profilometrica su campione denichelato, senza spazzolatura. Ingrandimento 1500x

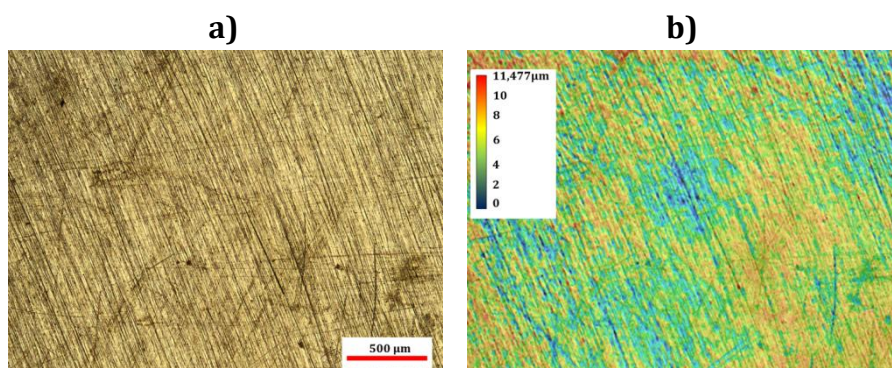


Fig. 3.49 a) Indagine microscopica su campione denichelato, con spazzolatura. Ingrandimento 50x; b) Ricostruzione profilometrica su campione denichelato, con spazzolatura. Ingrandimento 50x

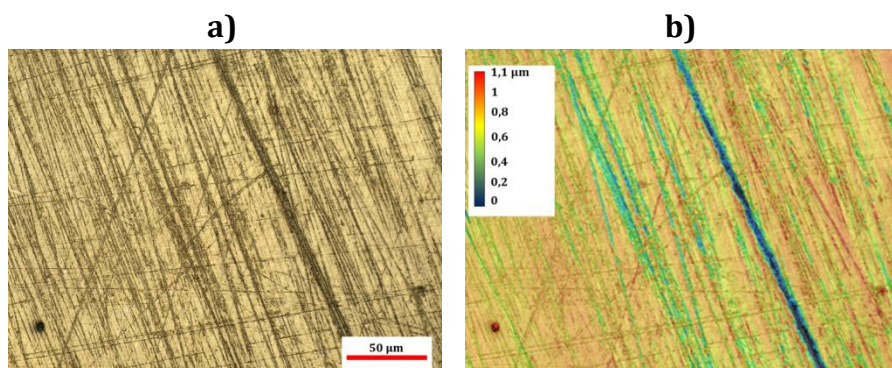


Fig. 3.50 a) Indagine microscopica su campione denichelato, con spazzolatura. Ingrandimento 500x; b) Ricostruzione profilometrica su campione denichelato, con spazzolatura. Ingrandimento 500x

3.2.9 Misure di rugosità: stripping nichel

Dalle caratterizzazioni effettuate al profilometro sono stati estratti i valori di rugosità riportati nei seguenti grafici.

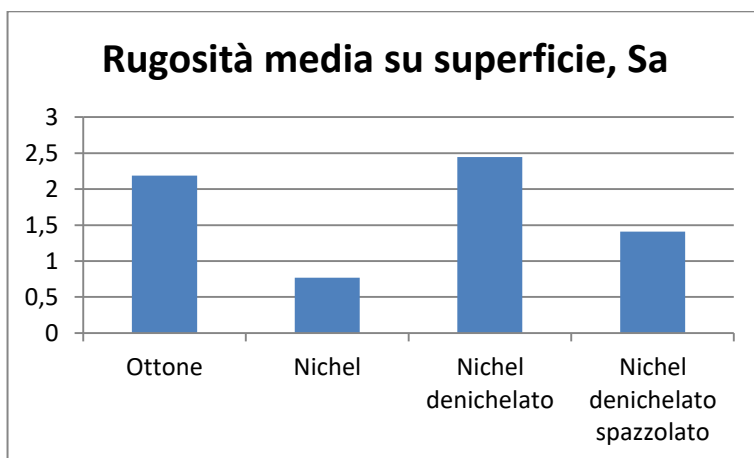


Fig. 3.51 Valori di rugosità media superficiale Sa, per i campioni di: ottone; nichel, nichel denichelato, nichel denichelato spazzolato

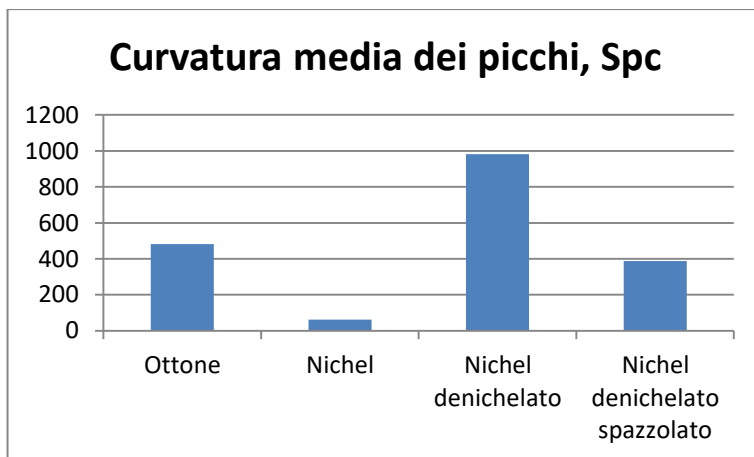


Fig. 3.52 Valori di curvatura media dei picchi Spc, per i campioni di: ottone, nichel, nichel denichelato, nichel denichelato spazzolato

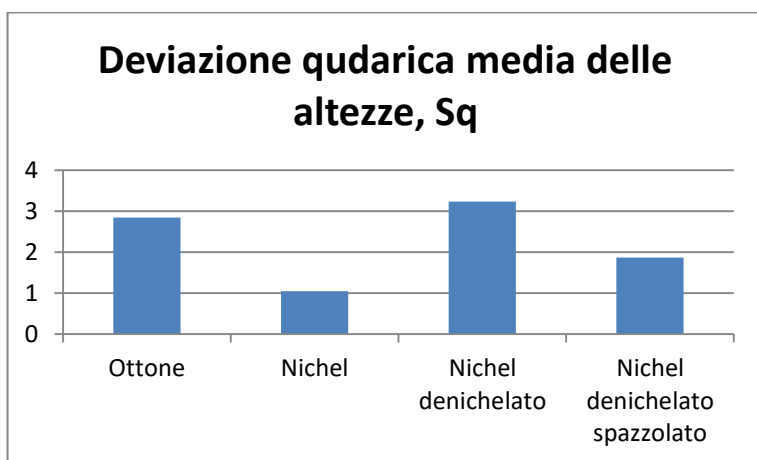


Fig. 3.53 Valori di deviazione quadratica media delle altezze Sq, per i campioni di: ottone, nichel, nichel denichelato, nichel denichelato spazzolato

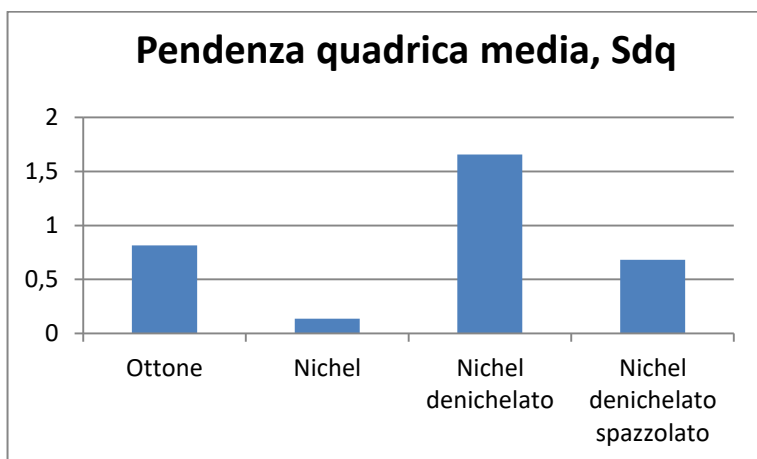


Fig. 3.54 Valori di pendenza quadratica media Sdq, per i campioni di: ottone, nichel, nichel denichelato, nichel denichelato spazzolato

I valori di rugosità dei primi due campioni sono stati descritti nella sezione per lo stripping di oro.

Il campione sottoposto a stripping di nichel, non spazzolato presenta valori nuovamente elevati: si può supporre quindi che il processo di denichelatura non avvenga per strati paralleli, ma che l'attacco avvenga più velocemente in dei punti del deposito rispetto ad altri. La spazzolatura comporta una nuova riduzione dei parametri di rugosità.

3.2.10 Indagine SEM: stripping nichel

Di seguito sono riportate le immagini acquisite tramite le indagini SEM. Il campione in esame rappresenta il materiale sottoposto a stripping di nichel, senza spazzolatura.

Soluzione: 3-nitrobenzensolfonato di sodio 10g/L; acido solforico 20% m/v.

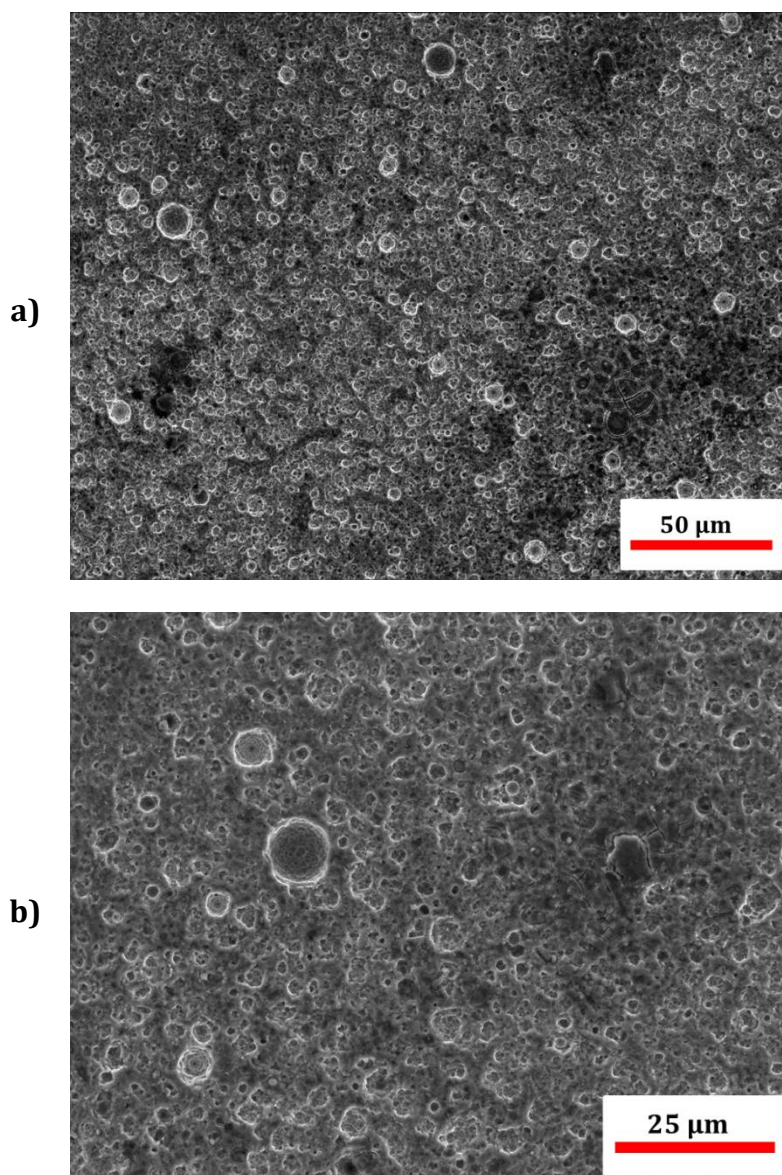


Fig. 3.55 a) Immagine SEM del campione sottoposto a stripping di nichel senza spazzolatura. Ingrandimento 500x. b) Immagine SEM del campione sottoposto a stripping di nichel senza spazzolatura. Ingrandimento 1000x

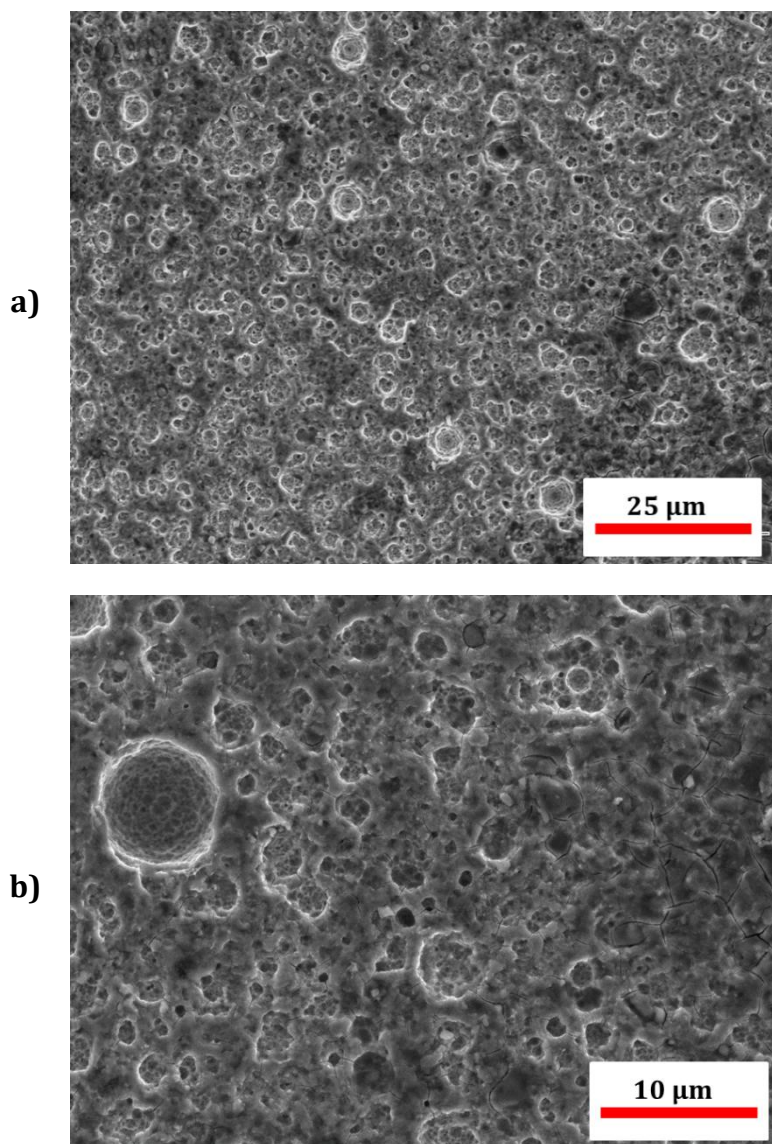


Fig. 3.56 a) Immagine SEM del campione sottoposto a stripping di nichel senza spazzolatura. Ingrandimento 1000x b) Immagine SEM del campione sottoposto a stripping di nichel senza spazzolatura. Ingrandimento 2000

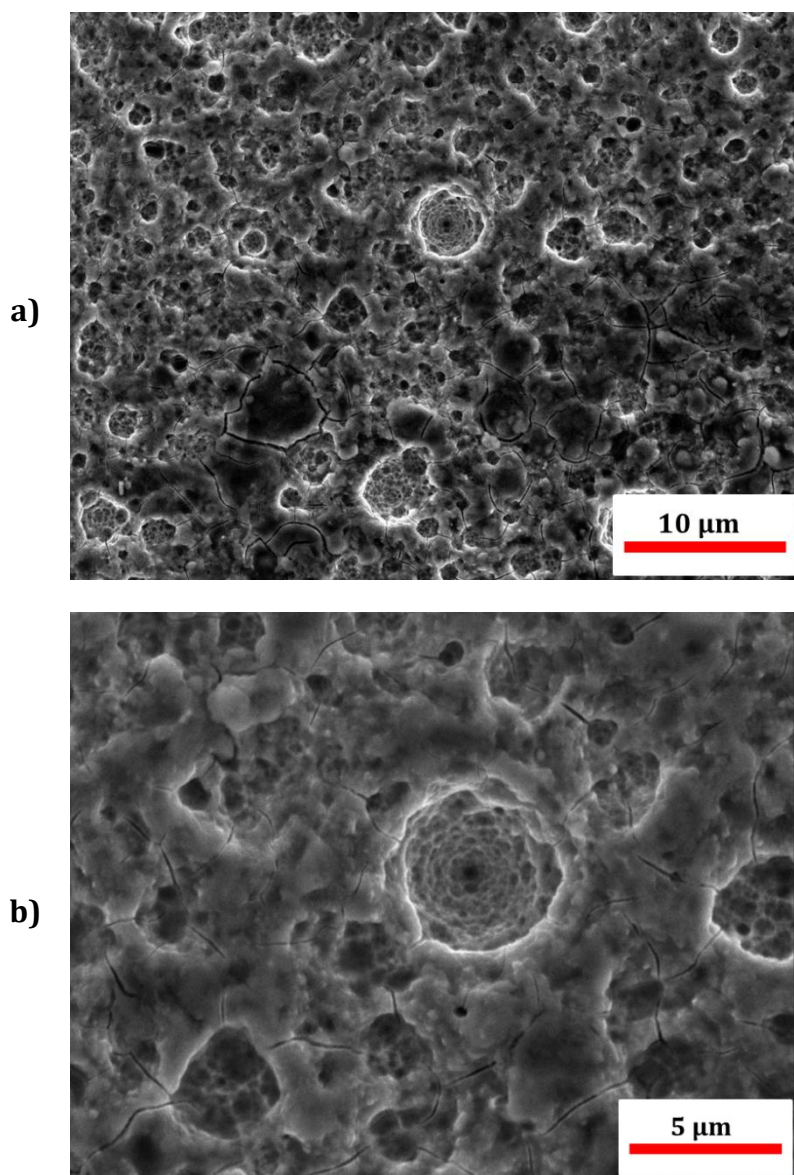


Fig. 3.57 a) Immagine SEM del campione sottoposto a stripping di nichel senza spazzolatura. Ingrandimento 2000x b) Immagine SEM del campione sottoposto a stripping di nichel senza spazzolatura. Ingrandimento 5000x

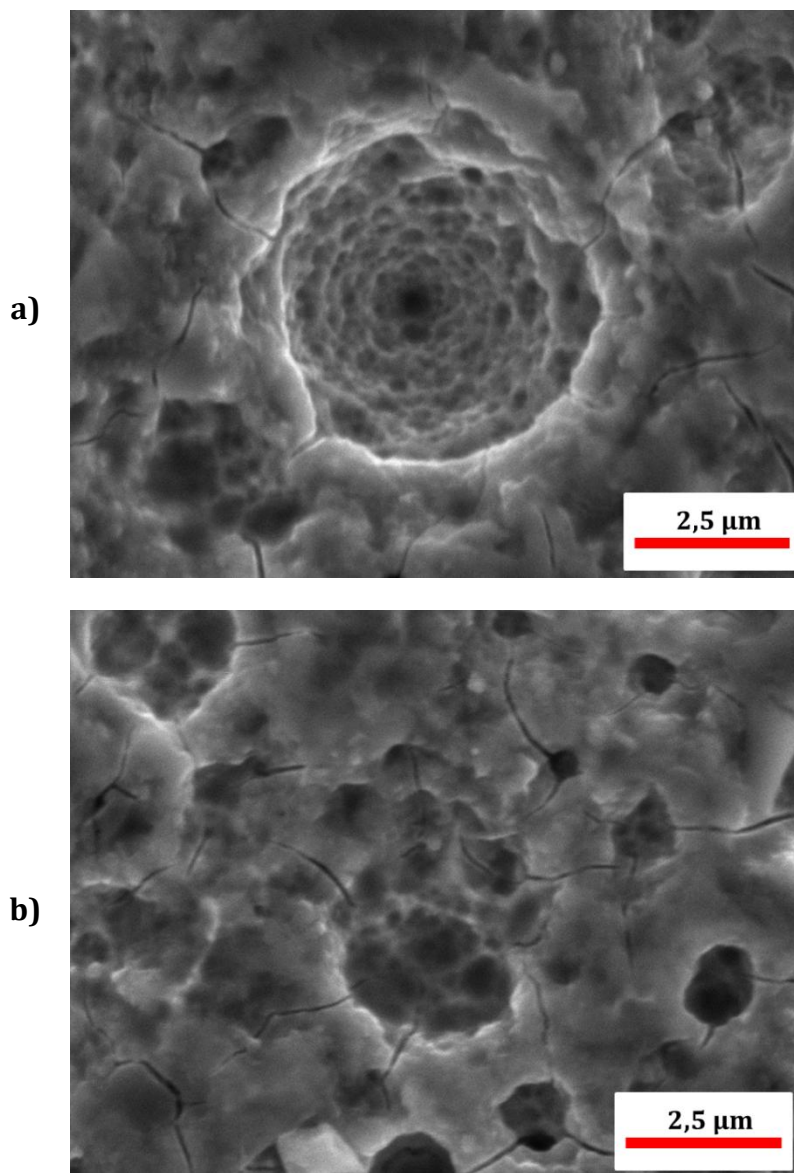


Fig. 3.58 a) Immagine SEM del campione sottoposto a stripping di nichel senza spazzolatura. Ingrandimento 10'000x; b) Immagine SEM del campione sottoposto a stripping di nichel senza spazzolatura. Ingrandimento 10'000x

Le immagini SEM acquisite del campione mostrano una superficie dalla forma complessa e irregolare. Il deposito di nichel appare parzialmente dissolto. Sono presenti strutture globulari, ma soprattutto crateri con forma "cavoliforme". Ciò è riconducibile a un attacco chimico non omogeneo. La struttura è in accordo con le indagini profilometriche, suggerendo che il processo di denichelatura non proceda uniformemente "strato per strato", ma avvenga più rapidamente in alcune zone della superficie rispetto ad altre.

3.2.11 Analisi SEM-EDS dei campioni parzialmente denichelati

Gli spettri EDS dei campioni nichelati e parzialmente denichelati, sottoposti a spazzolatura o lasciati non spazzolati, sono riportati di seguito. Le analisi sono state effettuate su più aree rappresentative di ciascun campione, utilizzando differenti tensioni di accelerazione per valutare sia la composizione complessiva sia quella più superficiale. L'obiettivo è confrontare la distribuzione degli elementi superficiali e verificare l'omogeneità chimica dei campioni dopo la denichelatura e l'eventuale spazzolatura.

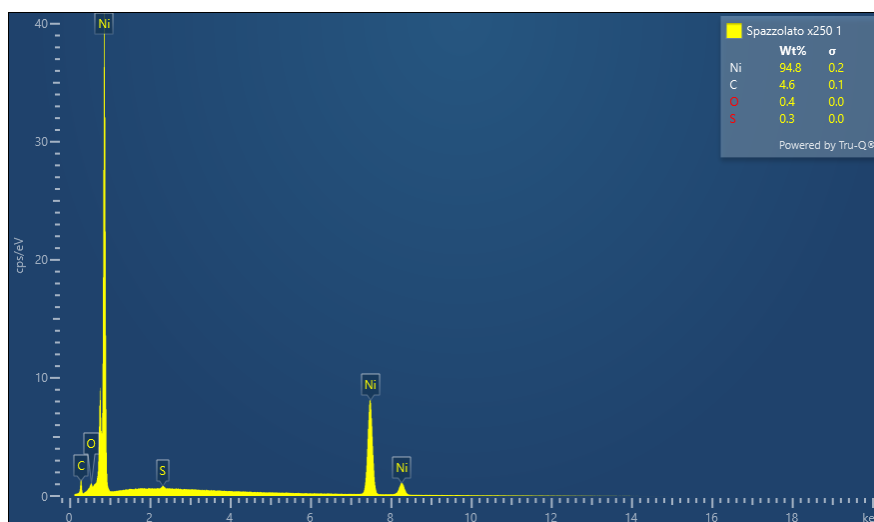


Fig. 3.59 Spettro EDS del campione nichelato, parzialmente denichelato e spazzolato. Ingrandimento 250x; fascio elettronico a 15 kV.

Tab. 3.19 Composizione superficiale % del campione parzialmente denichelato sottoposto a spazzolatura, rilevata mediante EDS (15 kV).

Elemento	Massa %	Atomi %
C	4,58	18,80
O	0,37	1,13
S	0,27	0,41
Ni	94,79	79,66

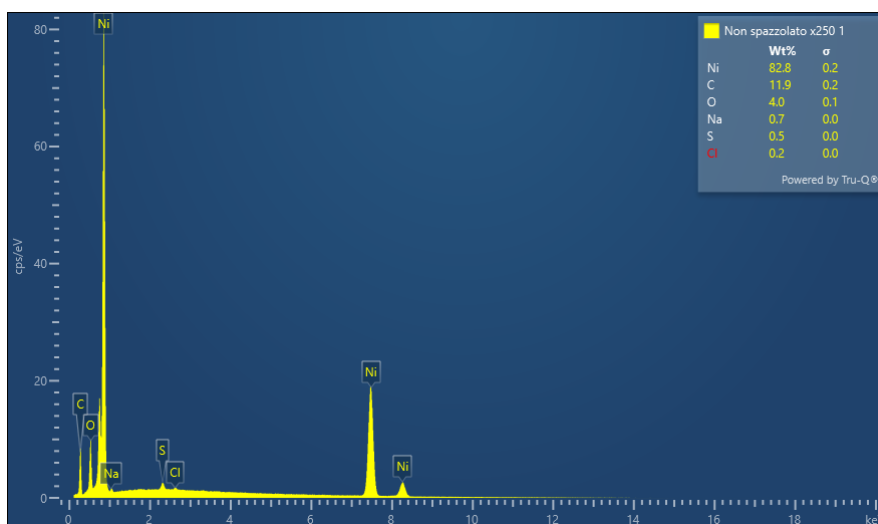


Fig. 3.60 Spettro EDS del campione nichelato, parzialmente denichelato e non spazzolato. Ingrandimento 250x; fascio elettronico a 15 kV.

Tab. 3.20 Composizione superficiale % del campione parzialmente denichelato non sottoposto a spazzolatura, rilevata mediante EDS (15 kV).

Elemento	Massa %	Atomi %
C	11,91	36,71
O	3,99	9,23
Na	0,68	1,10
S	0,50	0,58
Cl	0,16	0,16
Ni	82,77	52,22

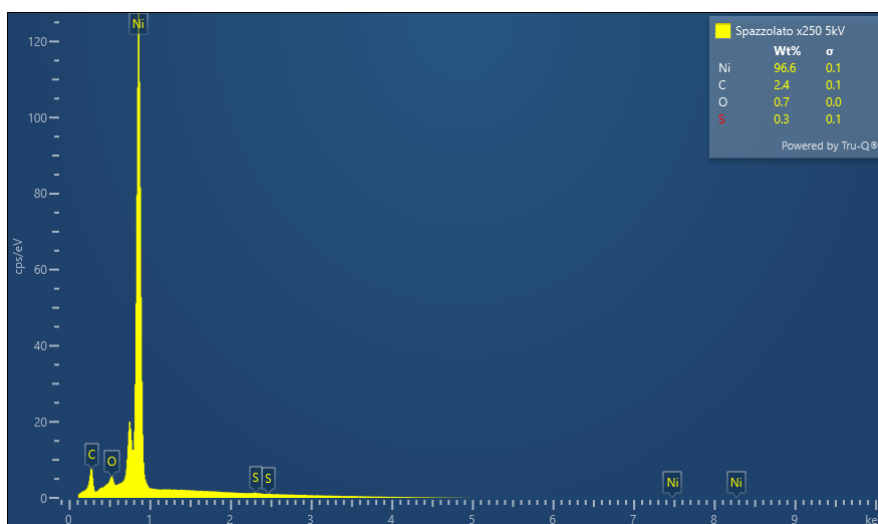


Fig. 3.61 Spettro EDS del campione nichelato, parzialmente denichelato e spazzolato. Ingrandimento 250x; fascio elettronico a 5 kV.

Tab. 3.21 Composizione superficiale % del campione parzialmente denichelato sottoposto a spazzolatura, rilevata mediante EDS (5 kV).

Elemento	Massa %	Atomi %
C	2,36	10,39
O	0,69	2,26
S	0,31	0,52
Ni	96,63	86,83

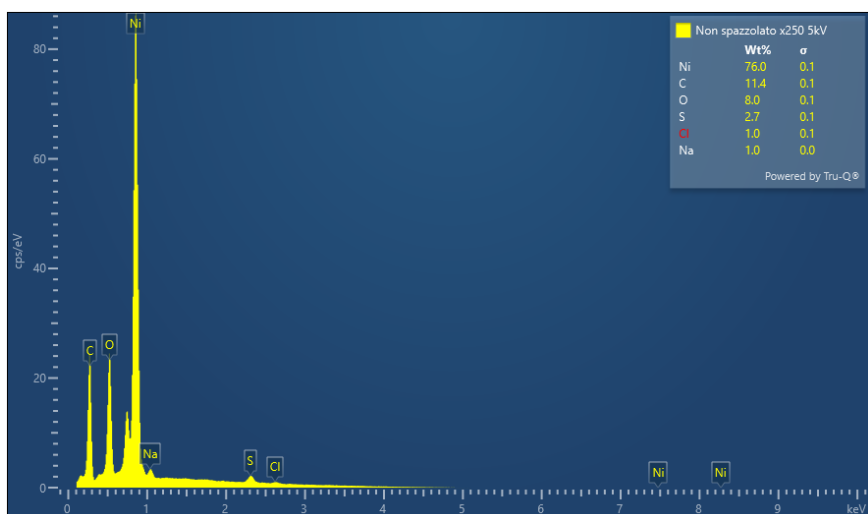


Fig. 3.62 Spettro EDS del campione nichelato, parzialmente denichelato e non spazzolato. Ingrandimento 250x; fascio elettronico a 5 kV.

Tab. 3.22 Composizione superficiale % del campione parzialmente denichelato non sottoposto a spazzolatura, rilevata mediante EDS (5 kV).

Elemento	Massa %	Atomi %
C	11,37	32,73
O	7,96	17,19
Na	0,96	1,45
S	2,72	2,93
Cl	0,96	0,94
Ni	76,02	44,76

Di seguito sono riportate le immagini acquisite presso il SEM-EDS.

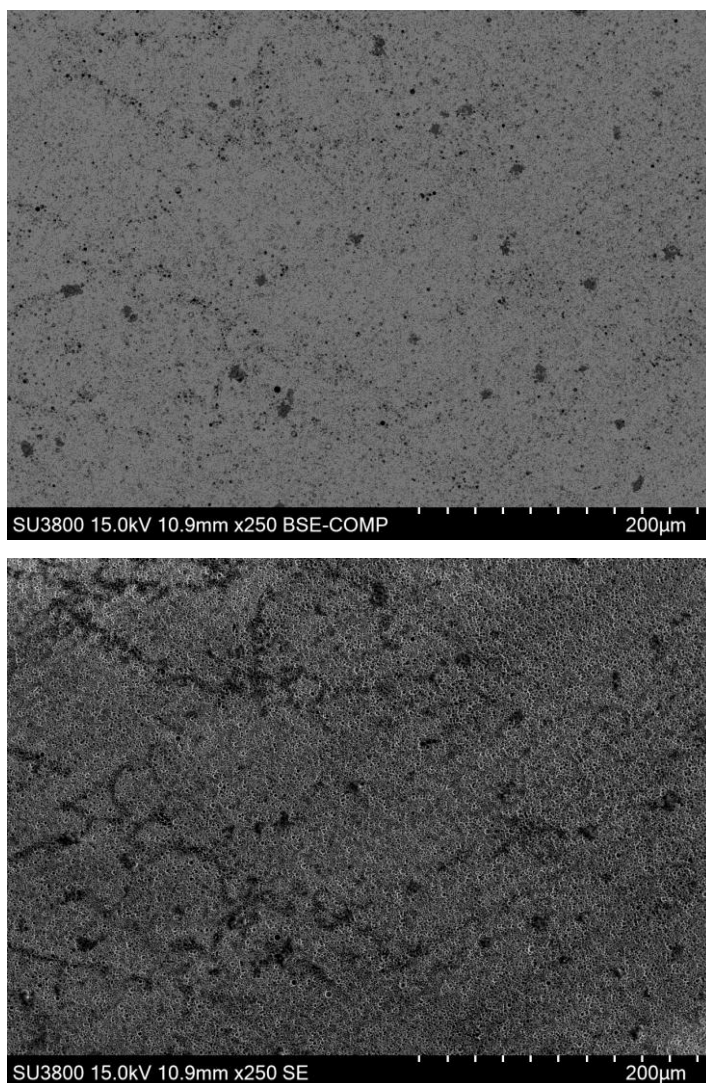


Fig. 3.63 Immagini SEM-EDS del campione parzialmente denichelato non sottoposto a spazzolatura. Potenziale 15 kV. In alto in modalità elettroni retro diffusi (Backscattered Electrons, BSE), in basso in modalità elettroni secondari (Secondary Electrons, SE)

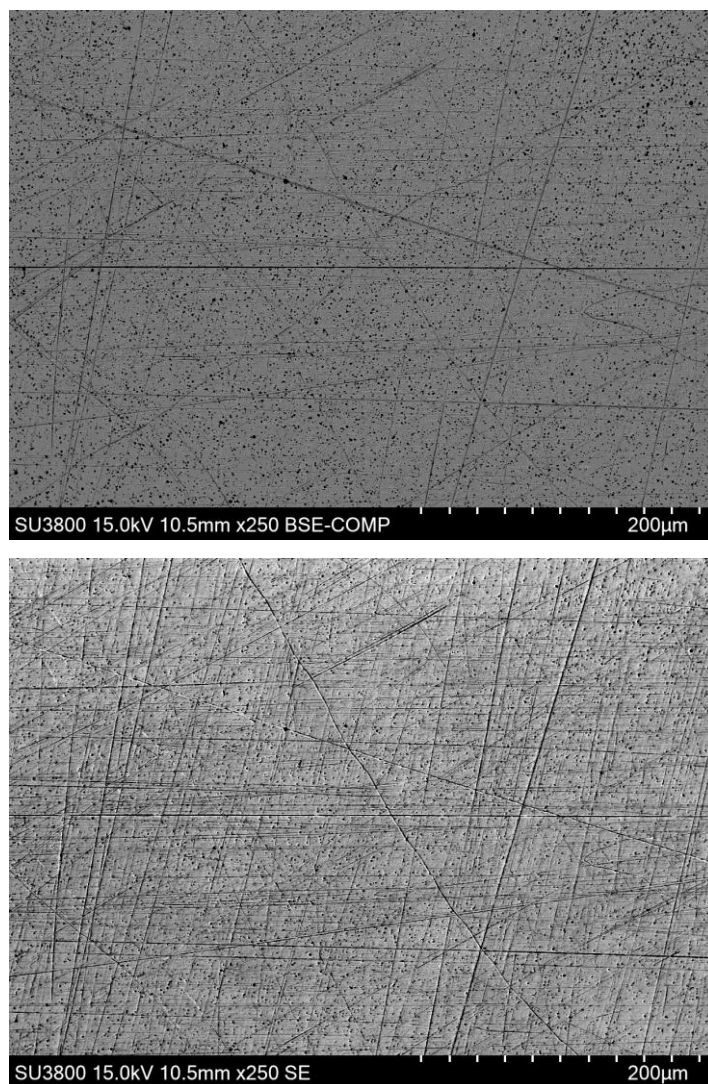


Fig. 3.64 Immagini SEM-EDS del campione parzialmente denichelato sottoposto a spazzolatura. Potenziale 15 kV. In alto in modalità elettroni retro diffusi (Backscattered Electrons, BSE), in basso in modalità elettroni secondari (Secondary Electrons, SE)

Le analisi SEM-EDS effettuate sui campioni nichelati e parzialmente denichelati hanno evidenziato una buona omogeneità chimica all'interno delle aree analizzate per ciascun campione, senza differenze significative tra i diversi punti investigati. Gli elementi principali rilevati risultano essere nichel, carbonio, ossigeno e zolfo.

Il confronto tra i campioni sottoposti a spazzolatura e quelli non spazzolati mostra differenze compositive significative, in particolare per quanto riguarda il contenuto di carbonio e ossigeno. Nei campioni non spazzolati si osserva infatti un arricchimento marcato di tali elementi, attribuibile alla presenza di ossidi e/o idrossidi superficiali di nichel e a residui di natura organica. La spazzolatura successiva alla denichelatura comporta invece una significativa riduzione di questi componenti, indicando una rimozione efficace delle specie superficiali debolmente aderenti.

Le analisi condotte a tensione di accelerazione ridotta (5 kV), maggiormente sensibili alla composizione degli strati più superficiali, confermano ulteriormente questo comportamento. In tali condizioni si osserva un aumento relativo dei segnali di carbonio e ossigeno rispetto alle analisi a 15 kV, soprattutto per il campione non spazzolato, a conferma dell'arricchimento superficiale in specie ossidate e/o adsorbite. In questi spettri superficiali compaiono inoltre segnali attribuibili a sodio e cloro,

probabilmente dovuti a specie adsorbite o depositate sulla superficie durante il trattamento chimico, che risultano assenti o fortemente ridotti nei campioni sottoposti a spazzolatura.

L'assenza di segnali riconducibili a rame e zinco negli spettri EDS indica che lo strato residuo di nichel dopo la denichelatura parziale risulta ancora continuo e sufficientemente spesso da schermare il substrato sottostante.

3.2.12 Diffrazione di raggi X (XRD): stripping nichel

L'immagine seguente rappresenta lo spettro XRD del campione denichelato non spazzolato, acquisito in modalità Bragg-Brentano.

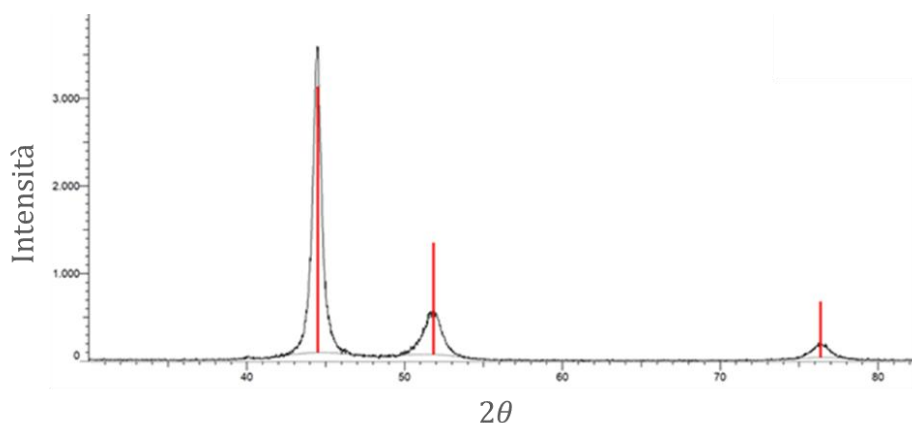


Fig. 3.65 Spettro XRD (modalità Bragg-Brentano) del campione sottoposto a stripping di nichel senza spazzolatura. I segmenti in rossi sono il confronto con il dato di letteratura (scheda PDF 04-0850, nichel metallo)

Lo spettro è caratterizzato da tre picchi di diffrazione distinti. I picchi sono perfettamente corrispondenti al nichel metallico.

3.2.13 Implicazioni della denichelatura sulla successiva nichelatura

Come evidenziato dalle misure di profilometria e dalle indagini SEM riportate nelle sezioni precedenti, il campione sottoposto a rimozione del nichel presenta una morfologia superficiale modificata rispetto al deposito originario. Tale condizione potrebbe, in linea teorica, suggerire una possibile difficoltà nell'esecuzione di una successiva elettrodeposizione di nichel sul campione precedentemente denichelato, sia in modo parziale sia totale.

Per questo motivo sono stati eseguiti test specifici al fine di verificare se la rinichelatura è possibile.

Le prove effettuate hanno mostrato che la rinichelatura risulta sempre possibile, indipendentemente dal fatto che il deposito di nichel sia stato completamente o solo parzialmente rimosso.

In particolare, nel caso dei campioni sottoposti a spazzolatura dopo la denichelatura parziale, la nichelatura avviene senza particolari difficoltà e consente di ottenere un deposito lucido in tempi confrontabili con quelli osservati con il substrato di partenza. Per i campioni non spazzolati, la rinichelatura risulta comunque possibile, ma richiede un tempo di deposizione maggiore per raggiungere un aspetto superficiale lucido, in accordo con i valori di rugosità più elevati osservati nelle indagini profilometriche.

Nel complesso, questi risultati indicano che la presenza di uno strato residuo di nichel, così come una superficie ottenuta dopo denichelatura totale, non preclude la possibilità di una successiva rinichelatura, ma può influenzare i tempi necessari per ottenere le caratteristiche superficiali desiderate.

4 Conclusioni

Questo lavoro di tesi di dottorato è stato eseguito presso l'azienda SUPER CROMO s.r.l., che ha aperto una convenzione per questa ricerca industriale, con lo scopo di individuare processi maggiormente sostenibili da un punto di vista ambientale e industriale, rispetto a quanto fornito dallo stato dell'arte. Nel dettaglio l'attività è stata dedicata a rimuovere strati elettrodepositati non conformi alle specifiche tecniche richieste. Abbiamo preso in esame due tipologie di rivestimento metallico: oro e nichel.

I risultati ottenuti da queste ricerche sono stati positivi, perciò presso la sede aziendale è in fase un'implementazione su scala industriale.

4.1 Stripping di oro: Conclusioni

In questa parte della ricerca è stato deciso di investigare il potere di rimuovere selettivamente l'oro dell'acido p-nitrobenzoico, composto più economico, più sicuro e più ecosostenibile dell'isomero "meta", già noto in letteratura. I test sono stati effettuati andando a modificare le concentrazioni dei componenti a varie temperature. Gli spessori sono stati monitorati tramite uno spettrofluorimetro a raggi X.

Sono stati individuati i parametri migliori da applicare su scala industriale.

L'acido p-nitrobenzoico si è rivelato un ottimo agente per il processo di stripping chimico di oro.

La soluzione più performante è composta da 10 g/L di idrossido di potassio, 10 g/L di acido p-nitrobenzoico, 5 g/L di cianuro di potassio, 11 g/L di acido citrico.

Per questa soluzione, il deposito di oro, alla temperatura di 50 °C può essere rimosso ad una velocità di 149 $\mu\text{m/h}$, che è un risultato notevole per questo tipo di processi.

Tra gli inquinanti testati, il cloruro di rame(II) è quello che influisce in maniera maggiormente negativa, abbattendo l'80% della velocità di stripping per 100 mg/L.

Rispetto al metodo che impiega l'isomero meta, la soluzione ricavata in questo studio presenta i seguenti vantaggi: un utilizzo inferiore del composto nitroaromatico (10 g/L contro 30 g/L di acido m-nitrobenzoico), impiego di una concentrazione minore di cianuro di potassio (5 g/L contro 25 g/L) e una velocità di stripping di oro superiore (149 $\mu\text{m/h}$ contro 30 $\mu\text{m/h}$).

Rispetto ai metodi che impiegano acidi, il metodo studiato presenta il vantaggio di essere selettivo nei confronti del deposito di oro e di essere inerte nei confronti del substrato di ottone, acciaio inossidabile.

4.2 Stripping di nichel: Conclusioni

In questa parte di studio è stato deciso di investigare il potere di rimuovere selettivamente nichel metallico del 3-nitrobenzensolfonato di sodio. I test sono stati eseguiti a concentrazioni differenti del composto, in ambienti acido, basico, neutro e a differenti temperature. Lo spessore di deposito rimosso è stato misurato indirettamente attraverso la perdita di massa.

Il 3-nitrobenzensolfonato di sodio è risultato essere un ottimo agente ossidante applicabile per lo stripping di nichel. I test hanno verificato che tale composto nitroaromatico, in soluzioni acide riesce ad ossidare il nichel metallico a nichel (II). Svitati acidi sono stati testati, ed il migliore per prestazioni ed inerzia nei confronti del metallo base è risultato l'acido solforico. La concentrazione ottimale di acido solforico è risultata del 5% m/v. L'aggiunta di complessanti ($\text{Na}_4[\text{EDTA}]$ e NaSCN) comporta l'aumento della capacità ossidante totale della soluzione.

Una volta esaurita la soluzione è possibile reintegrare il composto ossidante e riutilizzare il bagno per almeno tre cicli consecutivi, mantenendo circa il 90% del potere ossidante totale iniziale della soluzione.

La natura del metallo base influenza la velocità di stripping solo sopra i 60 °C, dove l'ottone ha portato a velocità maggiori.

Rispetto ai metodi in letteratura che impiegano acidi, il metodo proposto, pur basandosi su un acido forte come l'acido solforico, non prevede l'impiego di specie in grado di generare fumi altamente tossici, risultando quindi più facilmente gestibile rispetto ad altri sistemi descritti in letteratura. Inoltre, esso mostra una notevole selettività nei confronti del nichel e un'elevata inerzia verso le tipologie di substrato studiate (ottone e acciaio inossidabile).

Questo studio ha permesso inoltre di investigare meglio l'utilizzo del 3-nitrobenzensolfonato di sodio, comprovando e implementando le fonti poco esaustive disponibili in letteratura.

4.3 Sviluppi futuri

Il lavoro presentato in questa tesi ha utilizzato prevalentemente un approccio “un fattore alla volta” per l’ottimizzazione delle soluzioni di stripping e l’analisi dei parametri operativi. Tale metodologia ha consentito di acquisire una solida base sperimentale e di trarre conclusioni affidabili, pur non permettendo una valutazione quantitativa delle interazioni tra i diversi fattori.

Un naturale sviluppo futuro potrebbe consistere nell’analisi dei dati esistenti, integrata con ulteriori test sperimentali, mediante approcci di progettazione degli esperimenti (DoE), con analisi ANOVA e modellizzazione di regressione. Questo permetterebbe di quantificare l’importanza relativa di ciascun fattore, identificare eventuali effetti di sinergia o antagonismo, e costruire modelli predittivi più accurati per il comportamento delle soluzioni di stripping.

Ulteriori sviluppi includono la sperimentazione di metodi di stripping elettrochimico-chimico basati su isomeri organici alternativi o su sistemi ibridi, con l’obiettivo di esplorare nuovi percorsi per migliorare selettività, efficienza e sicurezza del processo.

Inoltre, studi futuri potrebbero considerare l’effetto dell’agitazione del bagno, attualmente non variata nei test

effettuati, per valutare l'impatto sulla velocità di stripping e sull'uniformità della rimozione del deposito metallico. Parallelamente, sarebbe utile investigare l'evoluzione della rugosità superficiale in più condizioni significative di processo, anziché in una sola condizione rappresentativa, al fine di comprendere meglio l'influenza dei parametri di processo sulla superficie residua e sulla successiva elettrodeposizione.

Questi sviluppi rappresentano una naturale continuazione del programma di ricerca, valorizzando sia i dati già acquisiti sia l'esperienza sperimentale ottenuta in questa tesi, e offrendo potenziali percorsi per ottimizzare ulteriormente i processi di stripping selettivo.

5 Bibliografia

1. Veinthal, R. *et al.* Coatings and surface engineering. Industry oriented research. *Estonian J. Eng.* **18**, 176 (2012).
2. Giurlani, W. *et al.* Electroplating for Decorative Applications: Recent Trends in Research and Development. *Coatings* **8**, 260 (2018).
3. Larson, C. Global comparisons of metal finishing sectors: Part 2, some technology and operational variations. *Transactions of the IMF* **90**, 232–236 (2012).
4. *Metals Handbook*. (American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1978).
5. Presuel-Moreno, F., Jakab, M. A., Tailleart, N., Goldman, M. & Scully, J. R. Corrosion-resistant metallic coatings. *Materials Today* **11**, 14–23 (2008).
6. Wang, Y. *et al.* Microstructure and properties of sol-enhanced Ni-Co-TiO₂ nano-composite coatings on mild steel. *Journal of Alloys and Compounds* **649**, 222–228 (2015).

7. Zhang, W. *et al.* Preparation and properties of duplex NI-P-TiO₂ /NI nanocomposite coatings. *Int. J. Mod. Phys. B* **33**, 1940019 (2019).
8. Guo, P. *et al.* Oxidation Characteristics and Electrical Properties of Doped Mn-Co Spinel Reaction Layer for Solid Oxide Fuel Cell Metal Interconnects. *Coatings* **8**, 42 (2018).
9. Zhou, X. & Ouyang, C. Anodized porous titanium coated with Ni-CeO₂ deposits for enhancing surface toughness and wear resistance. *Applied Surface Science* **405**, 476–488 (2017).
10. Gardner, A. Decorative trivalent chromium plating. *Metal Finishing* **104**, 41–45 (2006).
11. Henning, H. F. CHROMIUM PLATING. *Ann Occup Hyg* **15**, 93–97 (1972).
12. Dennis, J. K. & Such, T. E. *Nickel and Chromium Plating*. (Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 1993).
13. Snyder, D. L. Decorative chromium plating. *Metal Finishing* **97**, 219–226 (1999).

14. Melgosa, M. *et al.* Color-quality control using color-difference formulas: progress and problems. in *Third International Conference on Applications of Optics and Photonics* (ed. Martins Costa, M. F. P.) 56 (SPIE, Faro, Portugal, 2017). doi:10.1117/12.2271956.
15. Byrne, G. & Sheahan, C. Inline Color Vision for Specific Electroplating Defect Identification. *Journal of Manufacturing Processes* **8**, 133–143 (2006).
16. E. Bertorelle. *Trattato Di Galvanotecnica; Metallurgia e Siderurgia*. (Hoepli).
17. Li, L.-F. & Celis, J.-P. PICKLING OF AUSTENITIC STAINLESS STEELS (A REVIEW). *Canadian Metallurgical Quarterly* **42**, 365–376 (2003).
18. Kanani, N. *Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice*. (Elsevier Advanced Technology, Oxford, 2006).
19. Paracchini, L. *Manuale di trattamenti e finiture*. (Tecniche nuove, Milano, 2003).

20. Shahbazi, B., Jafari, M., Parian, M., Rosenkranz, J. & Chehreh Chelgani, S. Study on the impacts of media shapes on the performance of tumbling mills – A review. *Minerals Engineering* **157**, 106490 (2020).
21. Fuchs, F. J. Ultrasonic cleaning and washing of surfaces. in *Power Ultrasonics* 577–609 (Elsevier, 2015). doi:10.1016/B978-1-78242-028-6.00019-3.
22. Awad, S. B. & Nagarajan, R. Ultrasonic Cleaning. in *Developments in Surface Contamination and Cleaning* 225–280 (Elsevier, 2010). doi:10.1016/B978-1-4377-7830-4.10006-4.
23. Mason, T. J. Ultrasonic cleaning: An historical perspective. *Ultrasonics Sonochemistry* **29**, 519–523 (2016).
24. Wendler, B., Wolters, R., Schmidt, B., Holdinghausen, A. & Prade, H. Degreasing bath care in the steel and metal working industry. *Desalination* **250**, 1031–1033 (2010).
25. Chaybany, A. A Chemical Study of Alkaline Cyanide Degreasing and Coppering Baths. *Transactions of the IMF* **13**, 1–8 (1937).

26. Pratesi, S. Sviluppo di un coating per assorbitore solare con tecnologie low cost. (Firenze, 2012).
27. David Hopwood. *Metal Finishing Guidebook*. vol. 111 (Reginald E. Tucker, 2013).
28. *Nickel, Cobalt, and Their Alloys*. (ASM International, Materials Park, Ohio, 2000).
29. *Encyclopedia of Chemical Technology. Index: Index: Volumes 5 to 8, Carbon and Graphite Fibers to Elastomers, Polyethers*. (Wiley, New York, 1994).
30. Tuck, J. R., Korsunsky, A. M., Davidson, R. I., Bull, S. J. & Elliott, D. M. Modelling of the hardness of electroplated nickel coatings on copper substrates. *Surface and Coatings Technology* **127**, 1–8 (2000).
31. *Modern Aspects of Electrochemistry*. vol. 32 (Kluwer Academic Publishers, Boston, 2002).
32. El-Sherik, A. M. & Erb, U. Synthesis of bulk nanocrystalline nickel by pulsed electrodeposition. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* **30**, 5743–5749 (1995).

33. Rusu, D. E., Ispas, A., Bund, A., Gheorghies, C. & Cârâc, G. Corrosion tests of nickel coatings prepared from a Watts-type bath. *J Coat Technol Res* **9**, 87–95 (2012).
34. Sadiku-Agboola, O., Sadiku, E. R., Ojo, O. I., Akanji, O. L. & Biotidara, O. F. Influence of Operation Parameters on Metal Deposition in Bright Nickel-plating Process: *Port. Electrochim. Acta* **29**, 91–100 (2011).
35. Mohanty, U. S., Tripathy, B. C., Singh, P., Keshavarz, A. & Iglauer, S. Roles of organic and inorganic additives on the surface quality, morphology, and polarization behavior during nickel electrodeposition from various baths: a review. *J Appl Electrochem* **49**, 847–870 (2019).
36. Belbah, H. *et al.* Effect of a Natural Brightener, Daphne gnidium L. on the Quality of Nickel Electroplating from Watts Bath. *J. New Mat. Electrochem. Sys.* **19**, 097–102 (2016).
37. Zak, T. Microlevelling During Electrolytic Deposition of Metals. *Transactions of the IMF* **49**, 220–226 (1971).

38. Donten, M., Cesiulis, H. & Stojek, Z. Electrodeposition and properties of Ni-W, Fe-W and Fe-Ni-W amorphous alloys. A comparative study. *Electrochimica Acta* **45**, 3389–3396 (2000).
39. Kardos, O. & Chemicals, T. Current Distribution on Microprofiles. (2016).
40. Doi, T., Mizumoto, K., Tanaka, S., Tanaki, T. & Yamashita, T. Effect of Brighteners on the Deposits in the Nickel Citrate Electroplating. *Journal of The Surface Finishing Society of Japan* **55**, 153–154 (2004).
41. Hunt, L. B. The early history of gold plating: A tangled tale of disputed priorities. *Gold Bull* **6**, 16–27 (1973).
42. Yutaka Okinaka & Masao Hoshino. Some Recent Topics in Gold Plating for Electronics Applications. *Gold Bulletin* **31**, (1998).
43. Honma, H. & Kagaya, Y. Gold Plating Using the Disulfiteaurate Complex. *J. Electrochem. Soc.* **140**, L135–L137 (1993).

44. Dubpernell, G. Chromium Plating. *Trans. Electrochem. Soc.* **80**, 589 (1941).
45. Newby, K. R. Industrial (Hard) Chromium Plating. in *Surface Engineering* (eds. Cotell, C. M., Sprague, J. A. & Smidt, F. A.) 177–191 (ASM International, 1994). doi:10.31399/asm.hb.v05.a0001243.
46. Newby, K. R. Functional chromium plating. *Metal Finishing* **97**, 227–238 (1999).
47. Lausmann, G. A. *Chromium Plating*. (E.G. Leuze, Bad Saulgau, 2007).
48. Gabe, D. R. & Wilcox, G. D. The Hull Cell. *Transactions of the IMF* **71**, 71–73 (1993).
49. Dennis, J. K. *et al.* EXAMINATION AND QUALIFICATION BOARD. *Transactions of the Institute of Metal Finishing* **85**, (2007).
50. Hull R. Apparatus and process for the study of plating solutions.

51. Jones, T. Stripping of precious metal coatings. *Metal Finishing* **102**, 14–21 (2004).
52. Gabe, D. R. Metal strippers: their science and technology. *Transactions of the IMF* **85**, 72–74 (2007).
53. Rosenstein, C. & Hirsch, S. Stripping metallic coatings. *Metal Finishing* **97**, 449–457 (1999).
54. Marsden, J. & House, I. *The Chemistry of Gold Extraction*. (Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, Colo, 2006).
55. Park, Y. J. & Fray, D. J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials* **164**, 1152–1158 (2009).
56. Sheng, P. P. & Etsell, T. H. Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia. *Waste Manag Res* **25**, 380–383 (2007).
57. Figueroa, G., Valenzuela, J. L., Parga, J. R., Vazquez, V. & Valenzuela, A. Recovery of Gold and Silver and Removal of

- Copper, Zinc and Lead Ions in Pregnant and Barren Cyanide Solutions. *MSA* **06**, 171–182 (2015).
58. Behnamfard, A., Salarirad, M. M. & Veglio, F. Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation. *Waste Management* **33**, 2354–2363 (2013).
59. Sparrow, G. J. & Woodcock, J. T. Cyanide and Other Lixiviant Leaching Systems for Gold with Some Practical Applications. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **14**, 193–247 (1995).
60. Khazan, M. & Hdayati, M. The Role of Nitric Oxide in Health and Diseases. *Scimetr* **3**, (2014).
61. Marco Catterin. ABBATTIMENTO DEGLI OSSIDI DI AZOTO IN UN IMPIANTO DI TERMOVALORIZZAZIONE PER RIFIUTI SPECIALI: IL CASO DEL FORNO F3 (CENTRO ECOLOGICO BAIONA RAVENNA). (ALMA MATER STUDIORUM UNIVERSITA' DI BOLOGNA, 2016).

62. *Nitric Oxide in Health and Disease*. (Elsevier, 2023).
doi:10.1016/C2022-0-00520-1.
63. Mamaş, S., Kiyak, T., Kabasakaloğlu, M. & Koç, A. The effect of benzotriazole on brass corrosion. *Materials Chemistry and Physics* **93**, 41–47 (2005).
64. Allam, N. K., Nazeer, A. A. & Ashour, E. A. A review of the effects of benzotriazole on the corrosion of copper and copper alloys in clean and polluted environments. *J Appl Electrochem* **39**, 961–969 (2009).
65. Zubaidi, I. A. *et al.* Crude Glycerol as an Innovative Corrosion Inhibitor. *ASI* **1**, 12 (2018).
66. Liang, C. J. & Li, J. Y. Recovery of gold in iodine-iodide system – a review. *Separation Science and Technology* **54**, 1055–1066 (2019).
67. Baghalha, M. The leaching kinetics of an oxide gold ore with iodide/iodine solutions. *Hydrometallurgy* **113–114**, 42–50 (2012).

68. Davis, A., Tran, T. & Young, D. R. Solution chemistry of iodide leaching of gold. *Hydrometallurgy* **32**, 143–159 (1993).
69. *Metals and Mineral Processing and the Environment in Memory of Dr. Ram Rao: Held at the] COM 2014, Conference of Metallurgists, [September 28 to October 1, 2014, Hyatt Regency Hotel, Vancouver (BC).* (Canadian Inst. of Mining, Metallurgy and Petroleum, Westmount, 2014).
70. Daggar, A. Extraction and Recovery of Gold from Concentrated by Bromine Leaching. *The Minerals, Metals and Materials Society* 227–239 (1988).
71. Sousa, R., Futuro, A., Fiúza, A., Vila, M. C. & Dinis, M. L. Bromine leaching as an alternative method for gold dissolution. *Minerals Engineering* **118**, 16–23 (2018).
72. Leschonski, K. *Characterization of a Classification or Separation Process.* (2010).
73. Loroesch, J., Knorre, H. & Griffiths, A. Developments in gold leaching using hydrogen peroxide.

74. Guzman, L., Segarra, M., Chimenos, J. M., Fernandez, M. A. & Espiell, F. Gold cyanidation using hydrogen peroxide. *Hydrometallurgy* **52**, 21–35 (1999).
75. Li, J. & Miller, J. D. A REVIEW OF GOLD LEACHING IN ACID THIOUREA SOLUTIONS. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **27**, 177–214 (2006).
76. Kulenov, A. S., Andreev, A. I., PANIKOV, G., Kopanov, A. M., Belevantsev, V. I., & Fedorov, V. A. FORMATION OF GOLD (I) THIOUREA COMPLEXES IN AQUEOUS-SOLUTIONS. (1983).
77. Kazakov, V. P., Lapshin, A. I., & Peshchevitskii, B. I. Redox potential of the gold (I) thiourea complex. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* (1964).
78. Fang, Z. & Muhammed, M. Leaching of Precious Metals from Complex Sulphide Ores. On the Chemistry of Gold Lixiviation by Thiourea. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **11**, 39–60 (1992).

79. HUYHUA, J. C.; ZEGARRA, C. R.; GUNDILER, I. H. A comparative study of oxidants on gold and silver dissolution in acidic thiourea solutions. *Precious Metals*.
80. Deschênes, G. & Ghali, E. Leaching of gold from a chalcopyrite concentrate by thiourea. *Hydrometallurgy* **20**, 179–202 (1988).
81. BILSTON, DENIS W.; MILLETT, ROGER N.; WOODCOCK, J. T. The effect of manganese dioxide and sodium sulphite on thiourea leaching of a gold ore. *Research and Development in Extractive Metallurgy*.
82. Chen, C. K., Lung, T. N. & Wan, C. C. A study of the leaching of gold and silver by acidothioureation. *Hydrometallurgy* **5**, 207–212 (1980).
83. Groenewald, T. The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea. *Hydrometallurgy* **1**, 277–290 (1976).
84. Sekar, R., Selvi, T. C., Eagammai, C. & Jayakrishnan, S. Chemical stripping of gold deposits from different substrates. *Transactions of the IMF* **85**, 166–168 (2007).

85. Kabalka, G. W. & Varma, R. S. Reduction of Nitro and Nitroso Compounds. in *Comprehensive Organic Synthesis* 363–379 (Elsevier, 1991). doi:10.1016/B978-0-08-052349-1.00231-6.
86. Orlandi, M., Brenna, D., Harms, R., Jost, S. & Benaglia, M. Recent Developments in the Reduction of Aromatic and Aliphatic Nitro Compounds to Amines. *Org. Process Res. Dev.* **22**, 430–445 (2018).
87. de Qutmica. NITRO-COMPOUNDS AS OXIDIZING AGENTS FOR ALDEHYDE GROUPS UNDER CYANIDE ION CATALYSIS Jose Castells*+, Marcia1 Moreno-Mahas and Ferran Pujol+.
88. Francis-Carter, C. F. COMMERCIAL METHODS OF STRIPPING (with special reference to Chromium, Nickel and Copper). *Transactions of the IMF* **14**, 17–24 (1938).
89. O'grady, J. Electrolytic Stripping of Nickel and Other Metal Coatings From Steel Substrates. *Transactions of the IMF* **59**, 110–112 (1981).

