



Galvanotecnica e nuove finiture

PERIODICO E ORGANO UFFICIALE DI A.I.F.M.
ASSOCIAZIONE ITALIANA FINITURE DEI METALLI

ARGOMENTI: Galvanostegia • Elettroformatura • Trattamenti anodici • Metallocromia • Deposizione chimica • Circuiti Stampati • Processi selettivi • Processi a plasma • Processi al laser • Processi termici • Trattamenti meccanici • Vibrofinitura Elettroforesi • Fosfatazione • Verniciatura • Plastificazione • Trattamenti degli scarichi • Impiantistica • Igiene del lavoro Infortunistica • Normativa • Recensioni e redazionali vari • Prontuari in domande e risposte.

Abstracts pag. 72
Editoriale pag. 73

**La sfida dell'elettrodeposizione su componenti in ghisa /
The challenge of electroplating cast Iron components**
Rainer Paulsen, Enthone Inc pag. 76

**La Spettroscopia Elettrochimica di Impedenza (EIS). Parte V:
risultati di un primo screening per la valutazione del rilascio del Ni
per una nuova normativa europea nel settore occhialeria**
G. Da Cortà¹, F. Guidà², G. Moretti², ¹: R & D Certattica scari - ²: Università di Venezia pag. 85

Elettroliti acidi di zinco-nichel ad alte prestazioni
Birgit Sonntag e Björn Dingwerth Atotech Germania - Norm Irving,
Atotech Canada pag. 94

Spazio Normative _Il rischio elettrico nei luoghi di lavoro
A cura di Dante Melito, Per. Ind. Ing. EurEta. - Istituto Ambiente Europa ... pag. 98

La sicurezza in galvanotecnica
A cura di Marco Miranda - Asso.Mec pag. 104

Stampa estera pag. 108

Resoconti diversi (Conferenza AssiCC su REACH) pag. 110

RUBRICHE

Dalle industrie pag. 112
Fiere e Mostre pag. 117
Seminari e Congressi pag. 120
A.I.F.M. Corsi e Seminari pag. 122
A.I.F.M. Store (Come abbonarsi, associarsi, ecc.) pag. 124

INDICE INSERZIONISTI

Acigraf Pag. 111	Mac Dermid Pag. 102-103
Atotech Pag. 65	Mefiag Pag. 70
Coventya Pag. 125	O.M.G. Pag. 115
Cookson Pag. 79	Panatronix Pag. 74-75
Galvo Service Pag. 71	Plastinox Pag. 87
Glomax Pag. 127	R.C.V. Pag. 107
Helmut Fisher Pag. 67	Simpec Pag. 67
Krüger Pag. 126	Teknomotive Pag. 119
La Fonte Pag. 93	T.G.I. Pag. 66

IN COPERTINA

ATOTECH ITALIA S.R.L.
via Como 19
20020 Lainate (Mi)
Tel.: +39 02 93302300
Fax: +39 02 93302399
www.atotech.it

Direttore responsabile: Prof. Pietro Luigi Cavallotti
Direzione, redazione e amministrazione:
A.I.F.M. (C.F. 10453820150) e Asfimet srl
(PIVA e C.F. 05137640966) - 20133 Milano
Via Renato Fucini, 6 Tel/fax 02/70631970
Comitato di redazione: Francesco Bellucci
(Università di Napoli), Massimiliano Bestetti
(Politecnico di Milano), Pierluigi Bonora
(Università di Trento), Benedetto Bozzini
(Università di Lecce), Romeo Fratesi (Università
Politecnica delle Marche), Giuseppe Giovannelli
(Università di Roma), Elio Lanzoni (Università di
Bologna), Sebastiano Luridiana, Luca Magagnin
(Politecnico di Milano), Maurizio Magrini
(Università di Padova), Tullio Monetta Università
di Napoli), Luca Nobili (Politecnico di Milano),
Emilio Olzi (CNR-ENI, Milano), Gilberto Rossetto
(CNR - ICIS, Padova), Stefano Rossi (Università
di Trento), Gabriella Roventi (Università
Politecnica delle Marche), Vittorio Sirtori
(consulente AIFM e Politecnico di Milano),
Antonello Vicenzo (Politecnico di Milano),
Pierino Zanella (CNR - ICIS, Padova).
Segreteria di redazione: Carlo Monti, Elena
Travaini, Elena Mondani e Giorgio Krüger
Direttore di redazione: Dr. Carlo Monti
Ufficio stampa: Pietro Luigi Cavallotti,
Carlo Monti, Luca Magagnin, Elena Travaini.
Grafica e impaginazione: Elena Travaini (A.I.F.M.)
Equipe Prestampa - Milano
Stampa: Laliotipo s.r.l.
Via Enrico Fermi, 17 - 20019 Settimo M.se (MI).

Questa rivista è recensita da Chemical
Abstracts e da Metals Abstract.

Autorizzazione del Tribunale di Milano N° 570
del 25 luglio 1991 - ISSN 1121-855X
Iscrizione ROC n°15866.



Associata all'Unione Stampa
Periodica Italiana

Abbonamento annuo per l'Italia € 70,00 (IVA inclusa) - Abbonamento annuo per l'estero € 115,00 - L'abbonamento non disdettato un mese prima della scadenza si intende rinnovato. Se il pagamento del canone di abbonamento non avviene entro i primi mesi dell'anno, verrà inviato un fascicolo in contrassegno comprendente le spese postali. Gli abbonamenti si ricevono a mezzo assegno o conto corrente postale n° 71003438, indirizzando a Asfimet srl - 20133 Milano - via Renato Fucini, 6. La collaborazione è aperta a tutti. Agli autori spetta la responsabilità degli articoli. I manoscritti non si restituiscono.

I dati raccolti saranno trattati nell'ambito della normale attività istituzionale di A.I.F.M. Ai sensi dell' art. 130 del D.lgs 196/03 in ogni momento l'interessato ha diritto di verificare, aggiornare o cancellare tali dati. I vostri dati verranno trattati nel rispetto del D.lgs. 30 Giugno 2003 n. 196, garantendo i diritti degli interessati previsti dall' art. 7 del Decreto stesso. Titolare del trattamento dei dati: A.I.F.M., via R. Fucini, 6 20133 Milano; telefax 02 70631970; e-mail: asfimet@tin.it .

La Spettroscopia Elettrochimica di Impedenza (EIS). Parte V: risultati di un primo screening per la valutazione del rilascio del Ni per una nuova normativa europea nel settore occhialeria

G. Da Cortà¹, F. Guidi², G. Moretti²,

¹: R & D Certottica scarl - Istituto

Italiano per la certificazione dei prodotti ottici - Zona Industriale

Villanova - 32013 Longarone (BL);

²: Università di Venezia - Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi -

D.D.S. Marta 2137, I-30123 Venezia

(Per contatti: e-mail: bmor@unive.it)

Keywords: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Test di rilascio del Ni da prodotti dell'industria dell'occhiale, nuova proposta europea di test per le aziende dell'occhialeria.

SOMMARIO

Vengono presentati i risultati relativi a un primo screening relativo al comportamento a corrosione (rilascio di Ni²⁺) in sudore sintetico di una serie industriale di stanghette per occhiali in NiAg trattate con due diversi strati galvanici (Ni lucido + flash di Au 23kt - Ni lucido + flash Gun (Ni-Sn)) e successivamente finite con tre tipi di trattamento (uno strato di vernice epossidica *diluita* - uno strato di vernice epossidica *standard* - uno strato di vernice epossidica *standard* steso su di un primer elettroforetico). I campioni sono stati analizzati con una tecnica, la Spettroscopia Elettrochimica di Impedenza (EIS), che dà informazioni non solo sulle velocità di corrosione, ma anche sull'inizio e sul meccanismo del processo. I primi risultati ottenuti applicando la tecnica EIS ad un sistema di monitoraggio inteso a ottimizzare un test *pass or fail* (al fine di prevedere il rilascio o meno di Ni²⁺ da campioni industriali) sembrano essere del tutto promettenti: malgrado l'immersione diretta in sudore sintetico sia un trattamento fin troppo drastico rispetto al normale utilizzo delle parti metalliche da occhialeria, che prevedono comunque un contatto salutare e/o protetto con la pelle, la tecnica EIS è in grado di distinguere in tempo industrialmente accettabile i campioni che presentano o meno un rilascio di Ni²⁺ al di sotto di 0.5 µg/cm² settimana. I risultati ottenuti richiederanno la valutazione della ripetibilità e riprodu-

cibilità dei dati fin qui ottenuti prima di una proposta di standardizzazione del metodo.

1. INTRODUZIONE

La reazione allergica a sostanze contenute in prodotti e materiali industriali è un problema sempre più sentito sia nel mondo del lavoro che nella vita privata. L'allergia derivante dal contatto della pelle con oggetti metallici di vario genere è un problema ormai noto, in particolare per l'industria galvanica¹⁻⁴.

Attualmente in Europa più di 3.700 sostanze chimiche sono catalogate come allergeni in grado di sviluppare dermatiti più o meno gravi quando vengono a contatto con la pelle, ma soltanto un numero limitato di sostanze è responsabile di vera e propria *sensibilizzazione*: una di queste è lo ione Ni²⁺. Già da alcuni decenni, ormai, è emerso il problema della certificazione del rilascio del Ni da parte di oggetti industriali contenenti questo metallo. Esso provoca - mediamente nel 15-20% della popolazione - reazioni di tipo allergico (eczemi, dermatiti, ecc.)⁵⁻¹². In particolare, sembra che soprattutto la popolazione femminile sia allergica allo ione di questo metallo, probabilmente a causa dell'utilizzo di prodotti di gioielleria e/o accessori di bassa qualità.

Questo problema, naturalmente, è fonte di una certa preoccupazione per quelle piccole e/o medie industrie - galvaniche, ma non solo - i cui prodotti finiti contenenti Ni possono venire in qualche modo a contatto con la pelle e che devono sottostare - attualmente - alla norma EN 1811:1998/A1:2008.

Volendo riepilogare brevemente l'iter che ha portato alla situazione normativa attuale, dal punto di vista legislativo i primi provvedimenti tendenti a limitare l'uso del Ni in oggetti che possono venire in contatto con la pelle sono relativi agli anni 1989 e seguenti: infatti, proprio nel 1989 il ministero dell'ambiente danese impose le prime limitazioni (Min. dell'Ambiente - Dir. N.472 del 27-6-1989). La disposizione non vietava l'uso di Ni, ma già da allora se ne regolamentava la cessione, stabilendo come limite massimo 0.5 µg/cm² settimana, un limite che anche successivamente è stato mantenuto. Sempre nel 1989, in Svezia, il Comitato Nazionale per la Salute ed il Benessere (SOFs Dir. 1989:40) ha posto delle limitazioni nel contenuto percentuale di Ni nella lega depositata (non più dello 0.05%) e nello spessore (non più di 0.01 µ). Negli anni successivi altri paesi hanno emanato leggi, sempre però orientate non a proibire l'uso di Ni, ma a limitarne il rilascio (Germania, Ministero Federale della Salute, Legge 10 Aprile 1992, in vigore 1 Luglio 1993). Il 27 Ottobre 1993 il Parlamento Europeo promulgò una direttiva che fissava a 0.5 µg/cm² settimana il limite massimo di rilascio di Ni. Dopo 5 anni, infine, il CEN approvò la norma EN 1811 che stabiliva i criteri per verificare e certificare il rilascio di Ni da parte di un oggetto che poteva venire in contatto diretto e prolungato con la pelle. Sempre nel 1998 venne proposto un test di usura (draft prEN 12472 - Giugno 1998) che per i prodotti aventi trattamenti di ricopertura della superficie doveva essere effettuato prima della prova al sudore sintetico per simulare un invecchiamento di almeno 2 anni.

Purtroppo fin dall'inizio non era stato possibile definire un ambito specifico per il settore occhialeria: per quanti sforzi fossero stati fatti, quindi, l'industria dell'occhiale - la cui leadership mondiale è italiana - era ed è tuttora ricaduta all'interno di queste normative che non distinguevano il contatto salutare (occhialeria) da quello continuativo e intimo (bigiotteria e gioielleria),

anche perché, contrariamente ad altri settori merceologici, non è stato possibile, per ragioni metallurgiche ed estetiche e solo per alcune produzioni, eliminare completamente l'impiego di Ni nella manifattura delle montature in metallo.

Recentemente lo standard EN1811 è stato rivisto. Durante il recente lavoro di revisione, dove hanno trovato posto anche rappresentanti italiani, le preoccupazioni per quanto concerne gli articoli che hanno un tipo di contatto dermatologicamente definito *open*, hanno trovato rispondenza: finalmente, si è iniziato a distinguere il rilascio di Ni di oggetti in intimo e continuativo contatto con la pelle da quello di oggetti più protetti e comunque con un contatto molto più saltuario, come gli occhiali.

Lo standard nuovo e quello rivisto, infatti, effettuano una simulazione adatta a testare la *penetrating exposure* del *piercing* essendo questa la responsabile prima nell'insorgenza di tale allergia ma, data l'elevata incertezza di misura peraltro tipica di qualsiasi processo di migrazione, il metodo diventa inutilmente penalizzante per molti altri oggetti ed *in primis* per le montature in metallo per occhiali, dove le parti tipicamente in contatto diretto con la pelle sono le alette sul naso e i terminali sulle orecchie che notoriamente o sono realizzati in plastica o la plastica, appunto, li ricopre interamente.

Da tener inoltre sempre presente che la norma EN 1811:1998/A1:2008, anche nella sua versione rivista, comporta un termine non inferiore ai 10 gg per fornire un risultato, dovendo essere preceduta dalla simulazione di corrosione ed abrasione (norma EN 12472:2005/prA1:2008) prevista per tutti gli articoli ove il metallo è rivestito con un film, sia esso galvanico od organico.

Le montature in metallo sono prodotte in centinaia di migliaia di pezzi ogni giorno: l'industria dell'occhiale, quindi, sia essa piccola o grande, ha bisogno di un metodo che le dia la possibilità di discriminare rapidamente ed efficacemente la conformità di un singolo *batch*, in quanto un test che si protrae per così lungo tempo comporta che, quando i risultati del laboratorio siano noti, il prodotto abbia già lasciato i magazzini dello stabilimento; a ciò si aggiungano anche le mutate condizioni della produzione e del commercio internazionale, specialmente per quanto concerne il settore manifatturiero, con la necessità per le autorità ispettive di poter verificare un parametro che coinvolge la salute dei consumatori senza arrecare inutili danni alle aziende con soste forzose della merce.

La Commissione Europea ha recepito tali ragioni ed ha dato mandato che venga stabilito entro 5 anni un metodo specifico, incaricando di ciò il CEN/TC 170 *Ophthalmic optics*, che allo scopo ha istituito un nuovo gruppo di lavoro, il WG8 "*Ni release from spectacle frames*", nel quale i delegati italiani hanno sempre partecipato attivamente.

Il gruppo di lavoro ha individuato dei possibili metodi alternativi a quello utilizzato nella norma EN 1811:1998/A1:2008, sia per quanto concerne la simulazione, sia per il metodo di analisi quantitativo. Infatti un'altra caratteristica peculiare delle montature per occhiali in metallo è che questi prodotti, per la quasi totalità, sono rivestiti con un film protettivo organico ottenuto con vernice liquida trasparente che, se di buona qualità, si è dimostrato in grado di impedire la corrosione e quindi il fenomeno di ossidazione del Ni metallico eventualmente presente in lega o depositato galvanicamente. Ne consegue che un metodo effettuabile *in situ* e in grado di fornire una risposta sull'efficacia e la durabilità del rivestimento protettivo, costituirebbe un ottimo *pre-test* in grado di risolvere una parte di questa

complessa problematica sia per le aziende che per le autorità di controllo.

Nell'ambito della ricerca di un migliore approccio a questa indagine, un *prescreening* è stato fatto nell'anno 2010 da parte dell'Università *Ca' Foscari* - Venezia su incarico degli esperti del CEN/TC 170 WG8. Si riportano qui di seguito i primi risultati ottenuti sul comportamento in sudore sintetico di una serie industriale di stanghette per occhiali in alpacca, trattate con due diversi strati galvanici (Ni lucido + flash di Au 23kt - Ni lucido + flash *Gun* (Ni-Sn)) e successivamente finite con tre tipi di trattamento industriale (uno strato di vernice epossidica *diluita*, uno strato di vernice epossidica *standard*, uno strato di vernice epossidica *standard* steso su di un *primer* elettroforetico).

Fra i metodi selezionati, l'Elettrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) si è dimostrato uno dei migliori in quanto:

1. l'EIS è una tecnica non invasiva, in corrente alternata (AC), che dà la possibilità di verificare la protezione dalla corrosione di un coating organico steso su metallo, anche in oggetti che per simulazione rimangono immersi per lungo tempo in una soluzione standard (in questo caso: sudore sintetico) ¹³⁻¹⁶;
2. tramite l'EIS è possibile seguire efficacemente nel tempo non solo la *performance* a corrosione di serie omogenee di campioni nella medesima soluzione standard, ma è anche possibile stimare l'inizio dei primi cedimenti del *coating* a livello nano-, micro-scopico (quindi anche se *apparentemente* lo strato organico è ancora integro), e - qualora questo evento accada - ipotizzare con ragionevole certezza il meccanismo di innesco ed eventualmente prevedere il procedere della corrosione;
3. come tutte le tecniche elettrochimiche, anche con l'EIS è possibile calcolare la velocità di corrosione nelle condizioni sperimentali usate, con il vantaggio, rispetto alle tecniche elettrochimiche in corrente continua (DC) - quali ad esempio il rilevamento delle curve di Tafel, il metodo della polarizzazione lineare, ecc. ¹³⁻¹⁴ - di poterlo fare più e più volte sullo stesso campione nella medesima soluzione test, senza che la misura perturbi sensibilmente il sistema e anche se la soluzione ha un'alta resistività elettrica.

2. PARTE SPERIMENTALE

2.1 Campioni

I campioni erano costituiti da stanghette per occhiali di dimensioni standard, tutte uguali, del tipo riportato in Fig. 1 in alpacca (20wt% Ni, 20wt% Zn, 60wt% Cu), contenenti, quindi, Ni in percentuale significativa. La

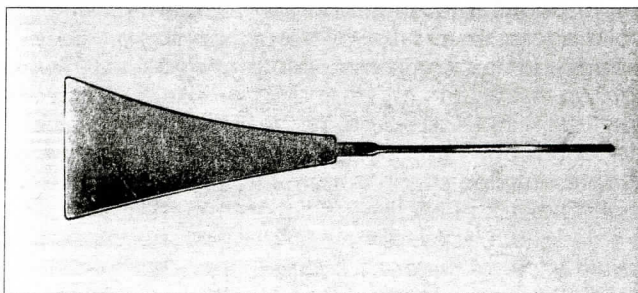


Fig. 1 - Le stanghette per occhiali usate nelle prove: da notare l'incisione al laser per numerare i singoli campioni.

anche perché, contrariamente ad altri settori merceologici, non è stato possibile, per ragioni metallurgiche ed estetiche e solo per alcune produzioni, eliminare completamente l'impiego di Ni nella manifattura delle montature in metallo.

Recentemente lo standard EN1811 è stato rivisto. Durante il recente lavoro di revisione, dove hanno trovato posto anche rappresentanti italiani, le preoccupazioni per quanto concerne gli articoli che hanno un tipo di contatto dermatologicamente definito *open*, hanno trovato rispondenza: finalmente, si è iniziato a distinguere il rilascio di Ni di oggetti in intimo e continuativo contatto con la pelle da quello di oggetti più protetti e comunque con un contatto molto più saltuario, come gli occhiali.

Lo standard nuovo e quello rivisto, infatti, effettuano una simulazione adatta a testare la *penetrating exposure* del *piercing* essendo questa la responsabile prima nell'insorgenza di tale allergia ma, data l'elevata incertezza di misura peraltro tipica di qualsiasi processo di migrazione, il metodo diventa inutilmente penalizzante per molti altri oggetti ed *in primis* per le montature in metallo per occhiali, dove le parti tipicamente in contatto diretto con la pelle sono le alette sul naso e i terminali sulle orecchie che notoriamente o sono realizzati in plastica o la plastica, appunto, li ricopre interamente.

Da tener inoltre sempre presente che la norma EN 1811:1998/A1:2008, anche nella sua versione rivista, comporta un termine non inferiore ai 10 gg per fornire un risultato, dovendo essere preceduta dalla simulazione di corrosione ed abrasione (norma EN 12472:2005/prA1:2008) prevista per tutti gli articoli ove il metallo è rivestito con un film, sia esso galvanico od organico.

Le montature in metallo sono prodotte in centinaia di migliaia di pezzi ogni giorno: l'industria dell'occhiale, quindi, sia essa piccola o grande, ha bisogno di un metodo che le dia la possibilità di discriminare rapidamente ed efficacemente la conformità di un singolo *batch*, in quanto un test che si protrae per così lungo tempo comporta che, quando i risultati del laboratorio siano noti, il prodotto abbia già lasciato i magazzini dello stabilimento; a ciò si aggiungano anche le mutate condizioni della produzione e del commercio internazionale, specialmente per quanto concerne il settore manifatturiero, con la necessità per le autorità ispettive di poter verificare un parametro che coinvolge la salute dei consumatori senza arrecare inutili danni alle aziende con soste forzose della merce.

La Commissione Europea ha recepito tali ragioni ed ha dato mandato che venga stabilito entro 5 anni un metodo specifico, incaricando di ciò il CEN/TC 170 *Ophthalmic optics*, che allo scopo ha istituito un nuovo gruppo di lavoro, il WG8 "*Ni release from spectacle frames*", nel quale i delegati italiani hanno sempre partecipato attivamente.

Il gruppo di lavoro ha individuato dei possibili metodi alternativi a quello utilizzato nella norma EN 1811:1998/A1:2008, sia per quanto concerne la simulazione, sia per il metodo di analisi quantitativo. Infatti un'altra caratteristica peculiare delle montature per occhiali in metallo è che questi prodotti, per la quasi totalità, sono rivestiti con un film protettivo organico ottenuto con vernice liquida trasparente che, se di buona qualità, si è dimostrato in grado di impedire la corrosione e quindi il fenomeno di ossidazione del Ni metallico eventualmente presente in lega o depositato galvanicamente. Ne consegue che un metodo effettuabile *in situ* e in grado di fornire una risposta sull'efficacia e la durabilità del rivestimento protettivo, costituirebbe un ottimo *pre-test* in grado di risolvere una parte di questa

complessa problematica sia per le aziende che per le autorità di controllo.

Nell'ambito della ricerca di un migliore approccio a questa indagine, un *prescreening* è stato fatto nell'anno 2010 da parte dell'Università *Ca' Foscari* - Venezia su incarico degli esperti del CEN/TC 170 WG8. Si riportano qui di seguito i primi risultati ottenuti sul comportamento in sudore sintetico di una serie industriale di stanghette per occhiali in alpacca, trattate con due diversi strati galvanici (Ni lucido + flash di Au 23kt - Ni lucido + flash *Gun* (Ni-Sn)) e successivamente finite con tre tipi di trattamento industriale (uno strato di vernice epossidica *diluita*, uno strato di vernice epossidica *standard*, uno strato di vernice epossidica *standard* steso su di un *primer* elettroforetico).

Fra i metodi selezionati, l'Elettrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) si è dimostrato uno dei migliori in quanto:

1. l'EIS è una tecnica non invasiva, in corrente alternata (AC), che dà la possibilità di verificare la protezione dalla corrosione di un coating organico steso su metallo, anche in oggetti che per simulazione rimangono immersi per lungo tempo in una soluzione standard (in questo caso: sudore sintetico) ¹³⁻¹⁶;
2. tramite l'EIS è possibile seguire efficacemente nel tempo non solo la *performance* a corrosione di serie omogenee di campioni nella medesima soluzione standard, ma è anche possibile stimare l'inizio dei primi cedimenti del *coating* a livello nano-, micro-scopico (quindi anche se *apparentemente* lo strato organico è ancora integro), e - qualora questo evento accada - ipotizzare con ragionevole certezza il meccanismo di innesco ed eventualmente prevedere il procedere della corrosione;
3. come tutte le tecniche elettrochimiche, anche con l'EIS è possibile calcolare la velocità di corrosione nelle condizioni sperimentali usate, con il vantaggio, rispetto alle tecniche elettrochimiche in corrente continua (DC) - quali ad esempio il rilevamento delle curve di Tafel, il metodo della polarizzazione lineare, ecc. ¹³⁻¹⁴ - di poterlo fare più e più volte sullo stesso campione nella medesima soluzione test, senza che la misura perturbi sensibilmente il sistema e anche se la soluzione ha un'alta resistività elettrica.

2. PARTE SPERIMENTALE

2.1 Campioni

I campioni erano costituiti da stanghette per occhiali di dimensioni standard, tutte uguali, del tipo riportato in Fig. 1 in alpacca (20wt% Ni, 20wt% Zn, 60wt% Cu), contenenti, quindi, Ni in percentuale significativa. La

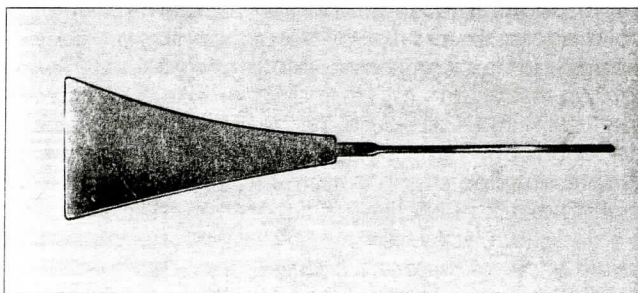


Fig. 1 - Le stanghette per occhiali usate nelle prove: da notare l'incisione al laser per numerare i singoli campioni.

Tab. 1 - Trattamenti di tipo industriale subiti dai campioni.

Trattamento dei campioni NiAg	Ni plating + flash Au 23kt	
	Ni plating + flash Gun (Ni-Sn)	
	NiAg senza ulteriore trattamento	
Tipi di coating organico	1° Set	vernice epossidica diluita
	2° Set	vernice epossidica standard
	3° Set	primer elettroforetico + vernice epossidica standard

parte immersa nelle soluzioni di misura era sostanzialmente un triangolo di base 2.6 cm, altezza 5.0 cm e spessore 0.1 cm.

2.2 Soluzione di sudore sintetico

Per studiare l'eventuale rilascio di Ni nella soluzione standard, ciascuna stanghetta è stata immersa in 800 mL di una soluzione di "sudore sintetico" preparata seguendo la normativa europea EN1811:1998/A1:2008, e cioè sciogliendo 5g di NaCl, 1g di acido lattico e 1g di urea in 1000 ml di acqua bidistillata, e portando poi il pH a 6.5 con una soluzione di NH₃ al 10%.

2.3 Misure in corrente continua (dc) ed in corrente alternata (ac)

Per queste misure sono state usate celle di Green a 4 colli, contenenti ciascuna 800 ml di soluzione di sudore sintetico. La soluzione veniva rinnovata dopo ogni serie di misure. Il campione veniva sospeso nella soluzione e collegato tramite un portacampione allo strumento. Solo la parte triangolare del campione risultava a contatto con la soluzione, quindi con una superficie esposta di 14.3 cm². Un elettrodo a calomelano saturo (SCE) per la misura delle differenze di potenziale ed un contro elettrodo di platino per la misura delle correnti completavano la cella di misura¹³.

2.3.1 Misure in corrente continua (DC): curve di Tafel

Le curve di Tafel, essendo "prove distruttive", sono state registrate tutte dopo una settimana di immersione dei campioni in sudore sintetico al termine delle prove. Per ogni campione è stata effettuata una scansione di potenziale da -400 mV_{SCE} a -50 mV_{SCE}, alla velocità di 0.1 mV al secondo, misurando la corrente con una interfaccia elettrochimica Solartron SI 1287; i dati venivano quindi interpretati tramite il software Corwre e Corview Solartron¹³⁻¹⁶.

2.3.2 Misure in corrente alternata (AC): Electrochemical Impedance Spectroscopy EIS

Prima della misura, i campioni venivano lasciati nella soluzione di sudore sintetico fino allo stabilizzarsi del potenziale di libera corrosione (E_{corr}) per circa 30': subito dopo veniva fatta una scansione in frequenza ad intervalli prestabiliti da 10⁶ a 10⁻² Hz, con ampiezza del segnale ±10 mV e 10 steps per decade, utilizzando un apparecchiatura Solartron Frequency Response Analyzer SI 1260 ed un'interfaccia elettrochimica Solartron SI 1287. I dati ottenuti dagli spettri di impedenza venivano poi processati tramite il software Z-plot e Z-view della Solartron per ipotizzare e verificare il circuito equivalente che meglio interpretasse i risultati e per ottenere quindi i valori dei parametri elettrochimici R_p (resistenza di po-

larizzazione) e C_{dl} (capacità del doppio strato elettrico) caratterizzanti il sistema reale¹³⁻¹⁶ (vedi Fig. 3).

2.4 Misure all'assorbimento atomico

Le misure della concentrazione di Ni²⁺ rilasciato nella soluzione di sudore sintetico sono state anche eseguite mediante Spettroscopia di Assorbimento Atomico (Perkin Elmer Mod. 3100) con fiamma aria/acetilene. La calibrazione e la retta di taratura sono state fatte utilizzando soluzioni standard di Ni in sudore sintetico. Come bianco è stata utilizzata una soluzione fresca di sudore sintetico addizionata con il 5% di acido nitrico. Piccole porzioni (5-10 ml) di soluzione di sudore sintetico provenienti dalle celle in cui erano stati immersi i campioni, sono state analizzate senza ulteriori diluizioni e addizionate del 5% di acido nitrico, immediatamente dopo il prelievo.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

I campioni forniti da Certottica all'Università Ca' Foscari - Venezia per le prove concordate erano distinguibili solamente per numero e non per trattamento (Fig. 1): ciò per simulare l'effettiva risposta di un test "al buio", tipicamente industriale. Occorre precisare fin da subito che solo alla fine - e quindi *dopo* aver fornito i risultati delle prove - sono stati anche comunicati all'Università i codici identificativi dei campioni forniti da Certottica e qui riportati per la miglior lettura dei risultati.

I campioni a disposizione necessariamente non erano molti, e questo - in un certo senso - anche se ha favorito il lavoro di *screening* iniziale, è andato a scapito della ripetibilità e riproducibilità dei dati (non essenziali per lo scopo di questo studio).

Proprio perché "iniziale", l'indagine era tesa a verificare se il metodo EIS poteva essere scelto in vista di un eventuale test per definire la futura normativa europea.

Inizialmente è stato condotto un *pre-screening* - distinguendolo dal vero e proprio *screening* su di un secondo e un terzo set di campioni (cosiddetti *low* e *high protection samples*) riportato successivamente - proprio perché era stato fornito un numero limitato di campioni (vedi Tab. 2), che successivamente era stato implementato da un'altra serie su cui è stato svolto il vero e proprio lavoro.

3.1 Pre-screening test

I campioni utilizzati durante il *pre-screening* sono classificati in Tab. 2. I risultati ottenuti con le prove in DC (curve di Tafel) sono riportati in Tab. 3; i dati EIS e di AA sono riportati in Tab. 4.

Tab.2 - Classificazione del primo set di campioni (pre-screening): il n° di codice di ciascun campione è stato collegato al trattamento subito solo dopo comunicazione dei risultati.

Tipo di trattamento	Campioni n°
vernice epossidica diluita (low protection)	10 - 14 - 18
vernice epossidica standard (medium protection)	11 - 13 - 16
primer elettroforetico + vernice epossidica standard (high protection)	12 - 15 - 17
primer elettroforetico + vernice epossidica standard (high protection)	12 - 15 - 17

Tab.3: Risultati ottenuti con i test in DC (curve di Tafel) nel pre-screening test (soluzione di sudore sintetico a 30°C, dopo 168h (1 settimana) di tempo di immersione con esclusione del Bianco a 24h).

	b_A (mV/dec)	b_C (mV/dec)	E_{corr} (mV _{sce})	i_{corr} (mA/cm ²)	R_{corr} (μ g/cm ² week)
Bianco 1 (24h)	90	-83	-269	14,3080	28,2700
Bianco 2	43	-100	-181	10,3670	20485,00
Campione 10	60	-71	-218	0,0069	20,4850
Campione 11	37	-83	-200	0,0039	0,0077
Campione 12	41	-90	-212	0,0294	0,0582
Campione 13	54	-63	-216	0,0137	0,0271
Campione 14	44	-56	-211	0,0239	0,0472

I campioni sono stati immersi nella bagno di sudore sintetico in celle termostate a 30°C per 168h (1 settimana). Su ciascuno sono state condotte misure in corrente continua (prove in DC, curve di Tafel a 168h in sudore sintetico aerato a 30° - vedi Fig. 2) e in corrente alternata (prove in AC - EIS a 1, 3, 24, 36, 48, 72 e 168h in sudore sintetico aerato a 30° - vedi Tab. 4), rilevando i dati di resistenza alla polarizzazione (R_p) e capacità del doppio strato elettrico (C_{dl}) mediante l'utilizzo del circuito equivalente riportato in Fig. 3. Per il significato e l'interpretazione dei dati EIS si faccia riferimento ai precedenti articoli pubblicati su questa rivista¹³⁻¹⁴.

Dalle curve di Tafel eseguite a fine *pre-screening* non si ricavano ovviamente dati confrontabili: è evidente che da queste poche prove in DC non si possono ricavare comportamenti analoghi in campioni di *ugual* trattamento superficiale di finitura (si confrontino, ad es., i dati relativi ai campioni 10 e 14, o dei campioni 11 e 13, col 12). Si può solamente dedurre un comportamento generale dei campioni trattati, relativamente al fatto che *tutti* si comportano molto meglio dei bianchi (B1).

Quindi anche campioni con trattamenti *low*, in confronto a quelli *medium* o *high*, il comportamento elettrochimico sembra positivo, anche dopo 1 settimana di immersione in sudore sintetico.

I dati elettrochimici ottenuti con le prove EIS durante il *pre-screening test* (Tab. 4) si possono così riassumere:

1. Per il campione senza trattamento (B1- NiAg) si rileva una certa corrispondenza tra valori di R_p (EIS) e misure di rilascio del Ni²⁺ all'AA dopo 168h, nel senso che l' R_p a 168h del campione B1, 159 ohm cm, sono un valore molto basso rispetto, ad es., a valori dell'ordine di 10⁵ ohm cm rilevati in media per tutti i campioni trattati, dopo 168 h di immersione; allo stesso modo, i valori di rilascio di Ni²⁺ del campione B1 misurati all'AA, 1924 mg/cm² week, sono circa 10² - 10³ volte, mediamente, i valori di rilascio dei campioni trattati (mediamente circa 7.9 mg/cm² week). In generale, quindi, alti valori di R_p per un metallo trattato indicano un processo corrosivo attenuato dalla resistenza al passaggio ionico attraverso lo strato organico e quello di ossido, e conseguentemente un basso rilascio di prodotti di corrosione (in

Tab.4 - Risultati ottenuti con i test EIS (in soluzione di sudore sintetico a 30°C a vari tempi di immersione) e con l'AA durante il pre-screening test.

Campione	Tempo di immersione	R_p (ohm cm)	Rilascio di Ni dopo 1 settimana
B1	3h	2097	9
	24h	359	806
	168h	159	1924
10	3h	960200	n.r.
11		16232700	11.19
12		60710	n.r.
13		96660	2.24
14	24h	114650	n.r.
10		487200	n.r.
11		4024000	11.19
12		174810	n.r.
13	168h	115530	2.24
14		306390	2.24
10		87640	6.71
11		1271900	15.66
12	168h	176710	4.29
13		156200	6.71
14		114990	6.29

questo caso Ni²⁺) attraverso i difetti del *coating* organico. A tempi di immersione crescenti, sempre per il campione B1, poiché l'EIS tiene conto di tutti i fenomeni che avvengono all'interfaccia metallo/soluzione, si nota che il valore di R_p si abbassa (da 2100 a 100 ohm cm²): aumenta quindi nel tempo il rilascio di Ni²⁺.

2. Per i campioni trattati, invece, il valore di R_p pur diminuendo, rimane sempre a valori dell'ordine di 10⁵ ohm cm o superiori, indicando, quindi, che il doppio strato elettrico tra la superficie del campione e la soluzione diventa nel tempo più permeabile agli ioni - in quanto la superficie risulta più porosa e meno omogenea - ma comunque la velocità di rilascio di Ni²⁺ resta sufficientemente bassa.
3. I campioni trattati presentano tutti e a qualsiasi tempo di immersione (o di rilevamento del dato) valori di rilascio di Ni sensibilmente minori del campione non trattato, quasi tutti entro lo stesso ordine o tutt'al più entro due ordini di grandezza. Ciò potrebbe far pensare che i tre tipi di trattamento siano *equivalenti* o per lo meno sufficienti a fornire una buona barriera al rilascio di Ni. Questo fatto sembrerebbe attestato da alti valori di R_p , indicativamente superiori a 10⁴ - 10⁵ ohm cm, che dovrebbe rappresentare quindi un valore di *sicurezza* - molto indicativo - nelle misure a lungo termine (168 h).

Si è quindi passati allo *screening* vero e proprio.

3.2 Screening test

Per comodità di confronto, una volta ottenuta l'identificazione dei campioni, i dati relativi allo *screening*

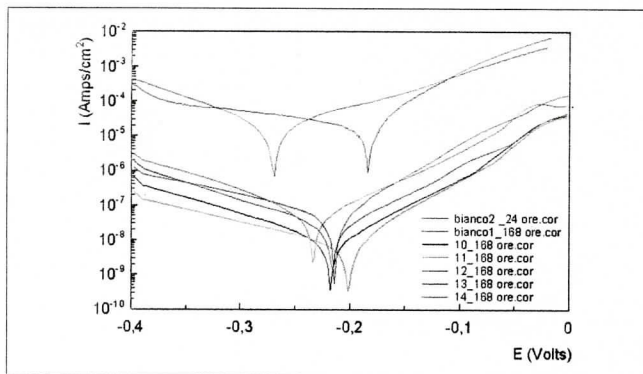


Fig. 2 - Esempio di curve di Tafel tipiche (prove in DC) ottenute con i primi campioni nel pre-screening test (soluzione di sudore sintetico a 30°C dopo 168h (1 settimana) di immersione).

vero e proprio vengono riportati per set di trattamento, cioè per campioni omologhi. Perciò in Tab. 5 si riporta quanto ottenuto con la tecnica EIS sul primo set di campioni, tutti trattati con vernice epossidica diluita - "low protection" (n° 19, 20, 22, 24, 28, 33, 35 e 36) e in Tab. 6 si riporta quanto ottenuto sul terzo set di campioni tutti trattati con primer elettroforetico + vernice epossidica standard - "high protection" (n° 21, 25, 26, 27, 29, 32 e 34). Anche per completezza di informazione, si riportano i giudizi estetici - cioè gli effetti visibili ad occhio nudo - riscontrati sui vari campioni dopo 168h di immersione in sudore sintetico.

I dati EIS relativi al 2° set di campioni hanno dato i seguenti risultati:

1. Dopo 1 settimana di immersione i campioni *low protected* risultavano mediamente di colore metallico, anche se la metà erano viziati da macchioline e striature visibili ad occhio nudo che ne indicavano macroscopicamente l'attacco corrosivo; indicativamente - anche se si poteva presumere che per tutti i livelli di rilascio EIS fossero relativamente bassi - uno solo rivelava un buon comportamento (il n° 33);
2. rispetto ai valori iniziali (1h), la quasi totalità dei campioni (7 su 8) rivelava una diminuzione di un ordine di grandezza di R_p dopo 1 settimana, cosa che comunque non influiva molto sull'effettivo rilascio di Ni²⁺ rilevato all'AA;
3. purtroppo i dati ottenuti all'AA su prelievi di piccole porzioni di soluzione (10 mL) rivelavano per tutti i campioni (anche quelli *high protected*: vedi poi) valori molto alti di rilascio di Ni²⁺: se questo appariva in un certo senso possibile per campioni *low protected*, non altrettanto poteva dirsi ragionevolmente per i campioni *high protected*.

I dati EIS relativi al 3° set di campioni hanno dato i seguenti risultati:

1. Dopo 1 settimana di immersione i campioni *high protected* risultavano mediamente tutti ingialliti: 4 su 7 presentavano anche dei difetti macroscopici (visibili ad occhio nudo) che comunque non avevano attinenza con i relativi comportamenti a corrosione. Indicativamente - comunque, in questo caso, per tutti i campioni i livelli di rilascio rivelati all'AA risultavano al di sopra dei 0.5 g/cm² settimana - uno solo rivelava un comportamento elettrochimico *negativo* o *distante* da quello degli altri (il n° 32);
2. rispetto ai valori iniziali (1h), uno solo dei campioni diminuiva il suo valore di R_p drasticamen-

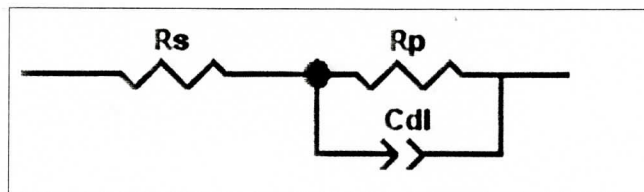


Fig. 3 - Circuito equivalente utilizzato per l'interpretazione dei dati EIS (pre-screening test).

te (ben 2 ordini di grandezza); tutti gli altri, 6 su 7, dopo 1 settimana mantenevano R_p di uno o due ordini di grandezza superiore a quello rivelato mediamente per i campioni *low protected*; anche in questo caso, però, i dati di rilascio EIS non erano supportati, nemmeno come ordine di grandezza, da dati AA effettuati nelle medesime condizioni sperimentali: tutti i campioni davano valori molto alti di rilascio di Ni²⁺ (per quanto mediamente la metà di quelli rilevati per i campioni *low protected*), affatto corrispondenti a quelli ricavati con l'EIS: perciò per quanto la sensibilità del campo di indagine dello strumento fosse relativamente elevata, la troppa diluizione dei campioni non permetteva comunque di evitare errori così determinanti nel responso.

Dal confronto tra i due set di campioni dello screening test, quindi, è possibile ricavare quanto segue:

1. pur restando da verificare la ripetibilità e la riproducibilità del test, per quanto riguarda un eventuale test industriale *pass or fail*, la tecnica EIS permette di verificare con tempi *industriali* se un campione è in grado di rilasciare un valore di Ni²⁺ accettabile. Si è potuto accertare, infatti, che campioni aventi $R_p > 300$ kohm cm dopo 1 settimana sono circa equivalenti a campioni aventi $R_p > 1000$ kohm cm dopo 24h (o anche, per $R_p > 500-1000$ kohm cm per test effettuati a 3 e 6h). Le misure ad una settimana di immersione, quindi, *non sembrano così indispensabili*: si possono trarre le stesse conseguenze eseguendo misure EIS a tempi molto inferiori, sicuramente a 24h: questo rende il metodo EIS molto versatile, considerando la necessità per la produzione di conoscere in tempi molto brevi la qualità del coating protettivo;
2. i campioni *high protected* presentano valori iniziali di R_p relativamente bassi, che via via generalmente aumentano. Tale comportamento non pregiudica la bontà del trattamento industriale. Infatti i campioni *low protected* - se anche inizialmente presentavano valori di R_p più alti - nel tempo, poi, pregiudicano questo comportamento. Ciò è dovuto al fatto che trattamenti diversi hanno capacità elettriche iniziali e "water uptake" diversi, e non del tutto correlabili direttamente alle proprietà del trattamento *di spiegare la sua azione protettiva nel tempo*. Ciò conforta nel dire che effettivamente i dati EIS a 24h potrebbero anche portare a definire un test *pass or fail* che duri anche molto meno (come risulta da test in corso);
3. Nei campioni *high protected* sembra più difficile attribuire con certezza un valore alto di R_p alla mera protezione verso la corrosione ed al conseguente rilascio di prodotti nella soluzione, probabilmente a causa della maggiore complessità della superficie del campione e del tipo di processi chimici a cui potrebbe sottostare.

Tab. 5 - Dati EIS ottenuti con il secondo set di campioni tutti trattati con vernice epossidica diluita - "low protection".

2° set di CAMPIONI			Tempo di immersione in sudore sintetico: 1 ora		Tempo di immersione in sudore sintetico: 1 giorno		Tempo di immersione in sudore sintetico: 1 settimana		Rilascio di Ni dopo 1 settimana
N° campione	Alta probabilità di buon trattamento	Aspetto alla vista dopo l'immersione in sudore sintetico per 1 settimana	R _p (kohm cm ²)	C _{dl} (μFa-rad/cm ²)	R _p (kohm cm ²)	C _{dl} (μFa-rad/cm ²)	R _p (kohm cm ²)	C _{dl} (μFa-rad/cm ²)	(μg/cm ² /week)
19		Metallico, piccole macchie nere sul retro	342	1,4	2383	4,0	23	91,4	2,2
20		Metallico	1123	3,1	1638	1,6	32	14,6	4,5
22		Metallico, macchioline	7515	2,0	1450	0,9	51	11,8	3,4
24		metallico	691	6,3	551	5,2	42	9,3	4,5
28		Metallico striature e macchie	106	1,9	164	4,3	81	4,5	2,8
33	X	Metallico, una macchiolina	1549	0,3	74	1,3	1549	0,3	3,4
35		metallico	461	1,3	247	2,0	84	6,3	< limite ril.
36		metallico	611	1,0	41	6,4	230	3,8	4,5

Tab. 6: Dati EIS ottenuti con il terzo set di campioni tutti trattati con primer elettroforetico + vernice epossidica standard - "high protection".

3° set di CAMPIONI			Tempo di immersione in sudore sintetico: 1 ora		Tempo di immersione in sudore sintetico: 1 giorno		Tempo di immersione in sudore sintetico: 1 settimana		Rilascio di Ni dopo 1 settimana
N° campione	Alta probabilità di buon trattamento	Aspetto alla vista dopo l'immersione in sudore sintetico per 1 settimana	R _p (kohm cm ²)	C _{dl} (μFarad/cm ²)	R _p (kohm cm ²)	C _{dl} (μFa-rad/cm ²)	R _p (kohm cm ²)	C _{dl} (μFa-rad/cm ²)	(μg/cm ² /week)
21	X	ingiallito	474	0,9	1100	3,1	541	1,5	2,8
25	X	Ingiallito, sul retro due ampie zone disomogenee	331	0,5	1500	—	3998	1,0	2,2
26	X	Ingiallito, macchioline	2541	0,0	3981	0,4	5365	0,9	2,2
27	X	Ingiallito, macchie sul davanti	1144	0,7	1464	0,5	713	0,9	2,8
29	X	ingiallito	116	1,4	141	1,2	2971	1,7	2,2
32		Ingiallito, macchioline	1682	0,4	68	15,0	12	13,5	2,8
34	X	ingiallito	1844	0,7	1293	0,9	284	2,4	2,2
36		metallico	611	1,0	41	6,4	230	3,8	4,5

Infatti alcuni campioni presentano alti valori di R_p associati a un indicativo ma consistente rilascio AA di Ni²⁺ (tenuto conto di quanto detto precedentemente a questo proposito). Questo è senza dubbio complicato dal fatto che la misura di R_p tiene conto anche che il trattamento protettivo potrebbe non essere omogeneo, o presentare dei difetti, caratteristiche queste che contribuiscono ad alzare il valore di R_p - anche in presenza di corrosione - a causa della diver-

so contributo capacitivo degli strati di ossidi che parzialmente possono ostruire le porosità o i difetti. In questo senso valori di R_p superiori a 10⁶ ohm cm del campione 11 (1° set - *pre-screening*) sarebbero da attribuire allo strato di ossido isolante conseguente al fenomeno corrosivo e non all'effettivo isolamento della superficie da parte del *coating*¹³. Sembra più verosimile collegare la bontà del ricoprimento ad un trend di valori di R_p che nell'arco delle prime ore di

misura si mantengano tutte entro un limite di 60 - 100 kohm cm. I campioni che presentavano questi valori iniziali di R_p , infatti, hanno continuato a comportarsi bene anche nelle misure a lungo termine: naturalmente occorrerà verificare bene questa ipotesi.

4. CONCLUSIONI

1. I risultati ottenuti applicando la tecnica EIS per un sistema di monitoraggio inteso a ottimizzare un test *pass or fail* al fine di prevedere il rilascio o meno di Ni da campioni industriali, sembrano essere molto promettenti: malgrado l'immersione diretta in sudore sintetico sia un trattamento fin troppo drastico rispetto al normale utilizzo delle parti metalliche da occhialeria, che prevedono comunque un *contatto saltuario e/o protetto con la pelle*, la tecnica EIS è in grado di distinguere i campioni che presentano anche un alto rilascio di Ni^{2+} all'AA, da quelli che risultano effettivamente maggiormente protetti.
2. Considerati i pochi campioni a disposizione risulta impossibile una stima appropriata dell'errore di misura e della riproducibilità della tecnica, che verranno demandate ad ulteriori prove su di un numero di campioni sufficientemente elevato.
3. I trattamenti industriali cui sono stati sottoposti i campioni hanno rivelato dei limiti, com'è giusto che sia, soprattutto per quanto riguarda la stesura degli strati protettivi, risultati a volte - dopo il test effettuato - non omogenei e con difetti visibili non soltanto con la tecnica EIS, ma anche ad occhio nudo.
4. Questo primo *screening* ha accertato in modo definitivo che il test dovrà essere condotto con un volume di soluzione di sudore sintetico *ridotto alla minima quantità possibile* (fatte salve le condizioni elettrochimiche che comunque devono essere rispettate), al fine di minimizzare l'errore nella determinazione del Ni^{2+} , misura che necessariamente dovrà accompagnare ogni singolo test EIS; e questo alla luce soprattutto del fatto che molte industrie che operano nel campo dell'occhialeria - soprattutto per quelle di modeste dimensioni - dovranno essere messe nelle condizioni di operare con strumenti poco costosi e usuali in questo campo.
5. Proprio a tale scopo, attualmente è allo studio la produzione di un sistema EIS *economico*, proprio per risolvere l'eventuale problema dei costi che una piccola azienda dovrebbe affrontare nel caso venisse imposta a livello europeo la normativa ormai in avanzata fase di progettazione.

RIFERIMENTI

1. Cavallotti, P.L., Rivestimenti decorativi su substrati lucidi: il problema dell'allergia da nichel e le possibili soluzioni, *Galvanotecnica*, Anno III (5), 1993, p. 263-270.
2. G. Moretti, A. Gambirasi, F. Stangherlin, G. Capobianco, M. Gajo, "Depositi galvanici decorativi a basso rilascio di Ni", *GalvanoTecnica e nuove Finiture*, Anno IX (3) (1999) p. 156-161.
3. E. Czarnobilska, K. Obtulowicz, K. Wsoek, J. Pietowska, and R. Spiewak, "Mechanisms of nickel allergy" *Przegląd Lekarski* (Medical Review; Polish), 2007;64 (7-8), p. 502-5.
4. F. Augéy, N. Guneraa-Saad, F. Bérard, J.-F. Nico-

las, Ni les tests cutanés ni les tests de provocation ne permettent le diagnostic formel d'allergie ou de sensibilisation aux médicaments. À propos de l'article « Deux médicaments de même imputabilité dans une toxidermie (deux cas): limite des tests épicutanés? » de P. Dellestable et al., *Annales de Dermatologie et de Vénérologie*, Volume 135, Issue 12, December 2008, Pages 867-868.

5. Wall, L. M.; Calnan, C. D. 1980. Occupational nickel dermatitis in the electroforming industry. *Contact Dermatitis* 6, p. 414-420.
6. Veien, N. K.; Menné, T.; Maibach, H. I.; 1990. Systemically induced allergic contact dermatitis. In: Menné, T.; Maibach, H. I., eds. *Exogenous Dermatoses: Environmental Dermatitis*. Boca Raton, Florida: CRC Press. pp. 267-282.
7. NiDI. Nickel Development Institute. 1992. Nickel and nickel alloy articles that come into contact with the skin. *NiDI Status Report*, September. Toronto, Canada: NiDI.
8. Torkil Menné, Quantitative aspects of nickel dermatitis. Sensitization and eliciting threshold concentrations, *Science of The Total Environment*, Volume 148, Issues 2-3, 6 June 1994, Pages 275-281.
9. M. Shah, F. M. Lewis, D.J. Gawkrödger, *Arch. Dermatol.*, 1998, 134, p. 1231-1236.
10. B. Bocca, G. Forte, O. Senofonte, N. Violante, L. Paoletti, B. De Berardis, F. Petrucci, A. Cristaudo, A pilot study on the content and the release of Ni and other allergenic metals from cheap earrings available on the Italian market, *Science of The Total Environment*, Volume 388, Issues 1-3, 15 December 2007, Pages 24-34.
11. Jacob Pontoppidan Thyssena, Torkil Menné and Jeanne Duus Johansena, Nickel release from inexpensive jewellery and hair clasps purchased in an EU country - Are consumers sufficiently protected from nickel exposure?, *Science of The Total Environment*, Volume 407, Issue 20, 1 October 2009, Pages 5315-5318.
12. Jacob Pontoppidan Thyssena, Torkil Menné and Jeanne Duus Johansena, Nickel release from inexpensive jewellery and hair clasps purchased in an EU country - Are consumers sufficiently protected from nickel exposure?, *Science of The Total Environment*, Volume 407, Issue 20, 1 October 2009, Pages 5315-5318.
13. G. Moretti, F. Guidi, R. Canton and A. Bertolotti: "La spettroscopia elettrochimica di impedenza (EIS). Parte I^a: una tecnica per la valutazione della performance di strati anticorrosione e antiusura depositati via PECVD", *GalvanoTecnica e nuove Finiture*, Anno XIII-LIV (4) (2003) p. 214-224.
14. G. Moretti, F. Guidi, R. Canton and A. Bertolotti: "La spettroscopia elettrochimica di impedenza (EIS). Parte II^a: Analisi di vernici su rivestimenti inorganici depositati via PECVD su ottone OT59", *GalvanoTecnica e nuove Finiture*, Anno XIV-LV (1) (2004) p. 10-15.
15. G. Moretti, F. Guidi, T. Friesen, "La spettroscopia elettrochimica di impedenza (EIS). Parte III^a: Comportamento di strati anticorrosione depositati su argento via PECVD", *GalvanoTecnica e nuove Finiture*, Anno XVI-LVII (5) (2006) p. 276-283.
16. D. Fratter, F. Guidi, G. Moretti, "La spettroscopia elettrochimica di impedenza (EIS). Parte IV^a: comportamento in ambiente aggressivo di patine artificiali su rame", *GalvanoTecnica e nuove Finiture*, Anno XVIII-LIX (1) (2008) p. 12-19.