



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA TERRA

Dottorato di ricerca in Scienze della Terra
Curriculum: Scienze applicate per la protezione dell'ambiente e dei Beni Culturali

**ALTERAZIONI CROMATICHE DI MATERIALI LAPIDEI CARBONATICI: STUDIO DELLE
MACCHIE INDOTTE DALLA COESISTENZA CON MATERIALI FERROSI E
METODI INNOVATIVI PER LA LORO RIMOZIONE**

XXVIII Ciclo

Dott. ssa Rita Reale

TUTOR:
Dott.ssa Maria Pia Sammartino

COORDINATORE:
Prof. Giovanni Andreozzi

Settore Scientifico Disciplinare CHIM/12

*“Prendetevi cura solerte dei vostri monumenti,
e non avrete nessun bisogno di restaurali”*

John Ruskin

“Rust never sleeps”

Neil Young

ABSTRACT

Dissertation title: Chromatic alteration of carbonatic stones: study of iron stains and innovative methods for their removal.

Carbonatic stones artifacts, especially those in outdoor environments, undergo chemical, physical, biological and anthropic degradation or at least alteration. A remarkable aesthetic impact rises from the presence of stains based on metal compounds that can be attributed to extrinsic (metal-stone contact) or intrinsic (oxidation of iron minerals in the stone) factors. The iron staining, especially on light-colored stone, is generally considered to be one of the most difficult problem encountered in the cleaning of porous building materials. Here we present a research starting with a preliminary chemical and morphological characterisation of iron based stains, on carrara marble and travertine, and ending with a cleaning procedure by innovative chemical and biological treatments. We used several analytical methods on both ancient artefacts and simulated samples, in order to individuate the iron compounds that are more frequently found. A natural staining was chosen, i.e. the exposition of marble and travertine in contact with iron on a terrace. The most efficient chemical and biological solution were individuated and optimized.

INDICE

Premessa	1
Scopo e riassunto della ricerca	2
Capitolo 1. Introduzione	4
<i>1.1 Il Ferro e i suoi ossidi</i>	4
1.1.1 Il ferro	
1.1.2 Corrosione e speciazione del ferro in fase acquosa	9
1.1.3 Gli ossidi di ferro	11
1.1.4 Meccanismi di dissoluzione degli ossidi di ferro	16
1.1.5 Solubilità degli ossidi di ferro	20
<i>1.2 Marmo e Travertino: caratteristiche chimiche e petrografiche</i>	22
1.2.1 Composizione chimica e mineralogica delle rocce carbonatiche	22
1.2.2 Marmo di Carrara	23
1.2.3 Travertino	25
1.2.4 La pietra di Lecce	26
1.2.5 Porosità delle pietre carbonatiche	27
1.2.6 Solubilità e cinetica di dissoluzione del CaCO ₃	29
<i>1.3 Interazione ferro-lapideo-ambiente: il ferro colloidale e la sua diffusione nelle matrici carbonatiche</i>	32
1.3.1 Colloidi	32
1.3.2 Diffusione e trasporto di fluidi nella pietra	33
1.3.3 Interazione chimico – fisica tra matrice carbonatica e ferro	40
Capitolo 2. La rimozione degli ossidi di ferro	42
2.1 <i>Problematiche degli ossidi di ferro</i>	42
2.2 <i>Stato dell'arte</i>	44
PARTE SPERIMENTALE	
Progettazione della sperimentazione: schema	49
Capitolo 3. Materiali e metodologie	50
<i>3.1 I campioni oggetto di studio</i>	51
3.1.1 Reperti storico-archeologici – campionamento	51
3.1.2 Riproduzione delle macchie artificiali e degli anelli di Liesegang	53
<i>3.2 Metodologie di indagine e procedure utilizzate</i>	56
3.2.1 Assorbimento d'acqua per capillarità e immersione totale	58
3.2.2 Analisi colorimetrica	61
3.2.3 Indagine in microscopia ottica (O.M.)	62
3.2.4 Microscopia elettronica a scansione (SEM) corredata da microanalisi EDS	63
3.2.5 Diffrazione a raggi X (XRD)	63
3.2.6 Spettroscopia μ Raman	64
3.2.7 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)	66
3.2.8 Spettroscopia Mössbauer	71

Capitolo 4. Risultati dello studio su macchie naturali (NS) e artificiali (AS)	76
4.1 Assorbimento d'acqua per immersione totale e capillarità	71
4.2 Colorimetria	78
4.3 Caratterizzazione chimico-mineralogico-petrografica delle matrici carbonatiche	84
4.3.1 Indagine in microscopia ottica (O.M.)	84
4.3.2 Microscopia elettronica a scansione (SEM) con microanalisi EDS	97
4.3.3 Diffrazione a raggi X (XRD)	105
4.4 Spettroscopia μ Raman	109
4.5 Spettroscopia Fotoelettronica a raggi X (XPS)	126
4.6 Determinazione delle fasi minerali del ferro attraverso spettroscopia Mössbauer	143
4.7 Studio sulla diffusione degli ossidi di ferro	157
4.7.1 Simulazione degli anelli di Liesegang in matrice carbonatica	157
4.7.2 Simulazione degli anelli di Liesegang in gel di agar	160
4.7.3 Considerazioni teoriche sulla formazione delle macchie in ambiente carbonatico	163
4.7.4 Modello matematico per la formazione degli anelli di Liesegang in pietre carbonatiche	168
Capitolo 5. Studio esplorativo dei sistemi di rimozione delle macchie di ferro	179
5.1 Scelta dei reagenti per la rimozione degli ossidi di ferro	180
5.2 Materiali e metodi	184
5.2.1 Processo di estrazione dei sali di ferro mediante soluzioni acquose	184
5.2.2 Test di rimozione degli ossidi di ferro mediante microrganismi siderofori	190
5.2.3 ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy)	192
5.3 Risultati	193
5.3.1 Confronto tra diversi estraenti su miscela di ossidi di ferro e carbonato di calcio	193
5.3.2 Test di rimozione delle macchie artificiali- Reagenti chimici	197
5.3.3 Test di riduzione di ossido di Fe(III) () con colture di microrganismi siderofori in batch	210
5.3.4 Test di rimozione delle macchie artificiali – Microrganismi siderofori	211
5.3.5 Analisi delle componenti principali (PCA)	214
Conclusioni	217
Bibliografia	222
Allegati	
A - Elenco dei campioni prelevati dai tre siti	

PREMESSA

È noto che nell'ambito dei Beni Culturali l'impiego dei materiali lapidei ha sempre interessato tanto l'architettura quanto la statuaria di tutti i tempi.

La loro disponibilità in natura, e la presenza di determinati requisiti quali facilità di estrazione, di trasporto, durabilità, lavorabilità e non ultimo l'aspetto estetico, hanno spesso subordinato la scelta del litotipo rispetto alla sua destinazione d'uso.

Così, sin dall'impero romano, l'Italia ha offerto molteplici varietà litologiche che hanno contrassegnato l'architettura e la scultura dei nostri territori.

Carrara diventa sinonimo di marmo, soprattutto statuario, mentre il travertino, indirizzato principalmente al rivestimento ornamentale, è il materiale architettonico che caratterizza la città di Roma.

Nonostante la grande resistenza di questi materiali, la loro trasformazione nel tempo è inevitabile e può essere rappresentativa sia di un deterioramento naturale che antropico.

L'intervento dell'uomo genera infatti fattori di rischio dovuti ad esempio al tipo di lavorazione del manufatto lapideo o alla sua associazione con materiali non compatibili.

Molti di questi fattori, associati all'interazione con gli agenti atmosferici e di conseguenza a meccanismi di tipo chimico, fisico o biologico, sono responsabili di diverse forme di degrado.

Tra queste, di particolare rilevanza sono le alterazioni cromatiche delle superfici dovute alla diffusione dei prodotti di corrosione di elementi metallici. Tali macchie, che possono avere origine sia da componenti interne al materiale lapideo (ad es. minerali secondari come pirite o marcasite), che da componenti esterne, cioè l'elemento che si corrode, provocano un degrado di tipo estetico molto difficile da rimuovere. Anche se questo tipo di macchie sono in teoria ben conosciute, altrettanto non si può dire dei meccanismi di formazione e delle loro interazioni con il materiale lapideo.

SCOPO E RIASSUNTO DELLA RICERCA

L'alterazione cromatica delle superfici carbonatiche dovute alla diffusione dei prodotti di corrosione del ferro, affrontata attraverso lo studio della genesi delle macchie e della loro rimozione, rappresenta il fulcro di questa ricerca.

Lo scopo principale è la conoscenza dei processi che portano alla formazione delle macchie, del loro rapporto con la matrice lapidea, e successivamente l'individuazione di metodologie per la loro rimozione, attraverso procedimenti che siano ecocompatibili, efficienti e soprattutto che non compromettano l'integrità del materiale lapideo.

L'approfondimento e la comprensione dei meccanismi chimico-fisici alla base della suddetta forma di degrado, sono stati ottenuti attraverso lo studio sia di superfici macchiate di manufatti di interesse storico e archeologico (nel seguito definite Natural Stains e siglate come NS), che di campioni macchiati artificialmente (nel seguito definite artificial stains e siglate come AS).

Una delle informazioni principali che si vuole acquisire dallo studio del materiale lapideo macchiato, è lo stato di speciazione in cui il ferro si presenta più frequentemente e le relative forme mineralogiche dei prodotti di corrosione.

Il raggiungimento di questo obiettivo viene ottenuto utilizzando tecniche di caratterizzazione tipiche delle superfici, come microscopia ottica (MO), microscopia elettronica accoppiata a microsonda (SEM-EDS), e specifiche per l'oggetto della ricerca, come μ -Raman, spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) e spettroscopia Mössbauer.

I risultati ottenuti durante questa fase di studio sono stati utilizzati, in collaborazione con l'Istituto per le Applicazioni del Calcolo "M. Picone" (IAC-CNR), per lo sviluppo di un modello matematico atto a descrivere una particolare forma di diffusione dei prodotti di corrosione del ferro all'interno di una matrice carbonatica, caratterizzata da bande colorate ad anelli più o meno regolari, gli *anelli di Liesegang*, che derivano da un fenomeno di precipitazione periodica.

Rispetto alle metodologie di rimozione degli ossidi di ferro, viene invece testata l'efficacia di alcuni sistemi chimici di uso tradizionale nel campo del restauro, e sperimentali, caratterizzati dal gruppo funzionale dei tioli (-SH) o dei loro derivati, attraverso test su provini artificiali simulanti una macchiatura naturale. In questo caso saranno utilizzate oltre alla Spettrocolorimetria, metodologie chimico-fisiche come

misura del pH e del potenziale di ossidoriduzione (ORP) e Spettroscopia di emissione al plasma (ICP-OES).

Una particolare attenzione viene rivolta al possibile utilizzo di metodi biologici che impiegano microrganismi siderofori o enzimi, quali agenti chelanti e/o riducenti nei confronti del Fe(III). La selezione dei microrganismi siderofori e riducenti (Dissimilatory Metal-Reducing Bacteria, DMRB), e i relativi test di pulitura, sono stati effettuati presso i laboratori di Microbiologia e Biotecnologie microbiche dell'UTPRA, ENEA Casaccia.

La scelta del substrato lapideo su cui effettuare le indagini diagnostiche per la comprensione del chimismo delle macchie e la sperimentazione in laboratorio, è ricaduta sulle pietre carbonatiche precedentemente citate, per l'ampia diffusione del loro utilizzo sia nel tempo che in diversi settori.

Un altro materiale oggetto di questo studio, utilizzata per la sua elevata porosità, è la pietra di Lecce, un materiale composto da granuli di calcare costituito da micro e macro-fossili e di cemento calcitico.

La possibilità di campionare "macchie naturali" da manufatti storico – artistici si è avuta sia dall'Istituzione Pubblica della "Provincia di Roma", che dai Musei Vaticani.

1

INTRODUZIONE

1.1 MATERIALI INDAGATI: IL FERRO E I SUOI OSSIDI

1.1.1 *Il ferro*

Evidenze archeologiche suggeriscono l'uso del ferro già nell'età del bronzo, in cui il metallo, impiegato per la realizzazione sia di piccoli strumenti che di gioielleria, era legato allo sfruttamento di ferri meteorici [1].

Sulla crosta terrestre rappresenta il quarto elemento come abbondanza (circa il 34.6%) e, nella tabella periodica viene classificato come metallo di transizione, con numero atomico 26 e configurazione elettronica esterna $3d^64s^2$.

Nei suoi composti presenta numerosi stati di ossidazione: (-II), (I), (II), (III), (IV) e (VI), di cui i principali sono (II) e (III) con configurazione elettronica rispettivamente $3d^6$ e $3d^5$.

Nell'ambiente è raro trovarlo in forma elementare, poiché reagisce facilmente anche a basse temperature con molti non metalli, quali alogeni, zolfo, carbonio e silicio; è inoltre facilmente ossidato dall'ossigeno atmosferico. I composti più comuni quali ematite, magnetite e siderite contengono ossigeno oppure zolfo come nella pirite.

Per poter comprendere le caratteristiche chimico – fisiche e le alterazioni che un manufatto metallico può subire nel tempo, occorre approfondire le peculiarità strutturali tipiche dei metalli [2]. Molti metalli hanno strutture cristalline altamente simmetriche e cristallizzano con celle elementari di tipo piuttosto semplice, mentre relativamente pochi metalli (Ga, In, Sn, Sb, Bi e Hg) mostrano strutture cristalline più complesse.

Un solido metallico è quindi costituito da un reticolo di ioni positivi, disposti con periodicità regolare in tutte le direzioni. L'unità più piccola del reticolo che, ripetuta in

tre dimensioni genera l'intero cristallo, prende il nome di *cella elementare* o *unitaria*. La geometria della cella elementare viene determinata dalle lunghezze dei tre lati intersecantesi e dall'angolo formato tra loro. Sono necessarie tre lunghezze e tre angoli per definire la geometria della cella elementare. Possiamo caratterizzare in questo modo sette celle elementari, ed i relativi reticoli cristallini, in base alle cosiddette costanti di cella, ossia i lati a, b, c (detti anche a_0, b_0, c_0) ed i tre angoli tra di loro generati (α tra b e c , β tra a e c , γ tra a e b).

Sono possibili solo 14 tipi di celle o di reticoli spaziali, detti reticoli di *Bravais*, dal nome del fisico Auguste Bravais che per primo le descrisse. La posizione degli atomi all'interno della cella unitaria, sono definite mediante tre coordinate frazionarie espresse come frazione dei tre parametri di cella (a, b, c) (tab. 1.1). Attraverso gli indici di Miller ($h k l$), è possibile determinare invece l'orientazione dei piani, data dalla direzione di un vettore unitario ortogonale al piano in questione; la costruzione di tale vettore nello spazio si ottiene utilizzando i vettori a, b, c della cella unitaria come base di un sistema di coordinate. La generica direzione sarà allora espressa nella forma $ha + kb + lc$, ed il piano corrispondente individuato dalla terna di indici ($h k l$) (fig. 1.1).

Tabella 1.1 – I 14 tipi di celle o di reticoli spaziali nelle tre dimensioni

<i>Tipo di reticolo</i>	<i>Numeri di reticoli</i>	<i>Relazioni tra i parametri di cella</i>	
<i>cubico</i>	3	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>tetragonale</i>	2	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>ortorombico</i>	4	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>monoclino</i>	2	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
<i>triclino</i>	1	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
<i>trigonale</i>	1	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma > 120^\circ, \neq 90^\circ$
<i>esagonale</i>	1	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$

Il tipo di reticolo cristallino, e quindi di impaccamento degli ioni (Fattore di Compattamento Atomico, FCA), dipende dalla loro massa e dalla loro carica. La maggior parte degli elementi metallici cristallizza durante la solidificazione mediante tre sole strutture cristalline, tutte di tipo compatto: cubica a corpo centrato (CCC), cubica a facce centrate (CFC), ed esagonale compatto (EC) (figura 1.2).

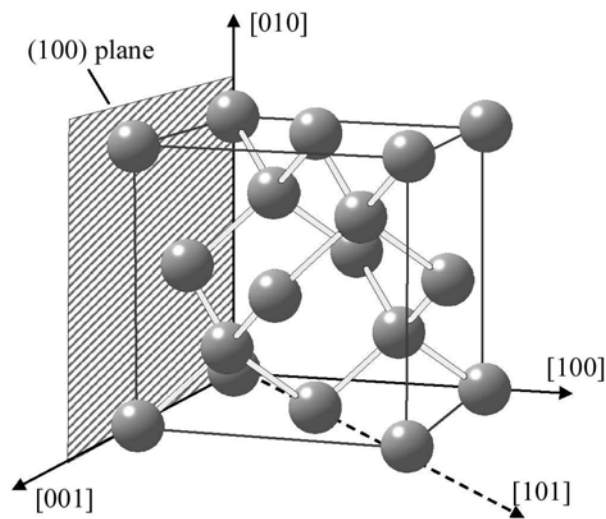


Figura 1. 1 Caratterizzazione dei piani attraverso gli indici di Miller

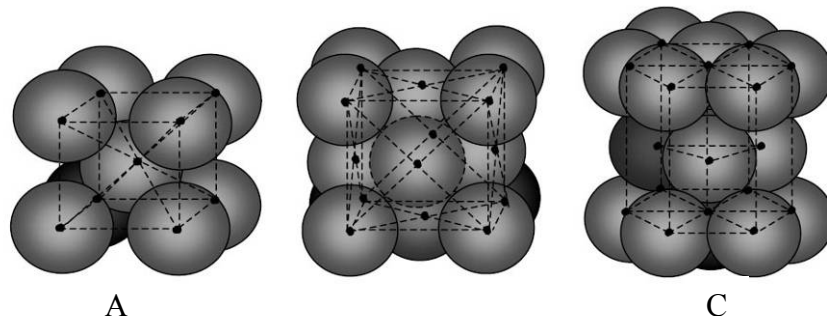


Figura 1.2 Modelli di celle elementari dei metalli: **A**) cella cubica corpo centrato; **B**) cella cubica facce centrate; **C**) cella esagonale compatta.

A. Tipo Cubico a Corpo Centrato (CCC): è tipico di alcuni metalli di transizione, in cui ogni atomo del reticolo coordina atri 8 atomi, disposti secondo i vertici di un cubo. Ciò è probabilmente dovuto alla configurazione elettronica di questi metalli, che richiede per essere stabile la presenza di elettroni con spin opposto, non compatibile con la struttura compatta. Da questa particolarità deriva il comportamento ferromagnetico tipico di molti di questi metalli. Una cella elementare di questo tipo contiene 2 atomi, con un *FCA* del 68%. Formano cristalli di questo tipo *Cr*, gli acciai inossidabili ferritici e il *Fe α*.

B. Tipo Cubico a Facce Centrate (CFC), o Cubico Compatto (CCP): qui ogni atomo del reticolo coordina atri 12 atomi, disposti sui vertici di un cubo e anche al centro di ciascuna faccia. Una cella elementare di questo tipo contiene 4 atomi, con

un $FCA = 0,74$, che è il massimo possibile per tutte le sostanze solide. Cristalli di questo tipo (ad es. *Pb, Al, Cu, Ag, Au, Ni*) tendono ad essere duttili.

C. Tipo Esagonale Compatto (EC): la coordinazione di ciascun atomo del reticolo è di 12 atomi, che si ripetono nelle stesse posizioni secondo uno schema del tipo ABABAB. Una cella elementare di questo tipo contiene 6 atomi, ma ha anch'essa un $FCA = 0,74$. Cristalli di questo tipo (es. *Zn e Ti*) tendono ad essere fragili.

Sia il ferro trivalente che quello bivalente possono formare composti con impaccamento compatto di ioni, in genere a cella esagonale compatta (HCP) o ad impaccamento cubico compatto (CCP) in cui predomina la struttura ottaedrica, dove ogni atomo di Fe è circondato da 6 atomi di ossigeno.

Nel *campo ottaedrico* creato dai sei ossigeni coordinati, i 5 orbitali *d* (*degeneri*, cioè aventi la stessa energia, in un campo a simmetria sferica) si suddividono in due gruppi, rispettivamente di 3 (t_{2g}) e 2 (e_g) orbitali. I 3 orbitali t_{2g} sono degeneri così come lo sono gli e_g ; inoltre gli orbitali e_g hanno energia più alta dei t_{2g} , e la differenza di energia tra i due gruppi viene talvolta indicata con la sigla $10Dq$.

Nel caso del ferro trivalente ($3d^5$) abbiamo due possibilità: 1) un elettrone in ciascuno dei tre orbitali t_{2g} , e due sui due orbitali e_g a più alta energia, oppure 2) oppure tutti sugli orbitali t_{2g} , quindi con 2 coppie di elettroni appaiati. Nel primo caso abbiamo tutti e 5 gli elettroni spaiati, uno per ogni orbitale; tale configurazione si chiama *high-spin* (alto spin). Nel secondo caso abbiamo 5 elettroni negli orbitali t_{2g} (che potrebbero ospitarne fino a 6), di cui 4 distribuiti in due coppie spin-up/spin-down e uno spaiato; questa configurazione si chiama *low-spin* (basso spin). La scelta tra le due configurazioni dipende dal valore della grandezza $10Dq$ comparata all'energia (E) richiesta per l'appaiamento degli elettroni entro un singolo orbitale t_{2g} : se $10Dq$ è più grande di U è più conveniente dal punto di vista energetico appaiare gli elettroni negli orbitali t_{2g} e produrre il basso spin; viceversa, se $10Dq$ è più piccola di E è più conveniente mantenere gli elettroni spaiati e produrre l'alto spin.

A pressioni ordinarie $10Dq$ è più piccola di E e l'ossido che si forma è ad alto spin. A pressioni più grandi la struttura cristallina si contrae, gli ossigeni si avvicinano al ferro, causando un aumento dell'intensità del campo *repulsivo* dei leganti, con maggiore separazione energetica tra gli orbitali t_{2g} ed e_g ; in tal caso $10Dq$ può superare

E causando una transizione dalla configurazione di alto spin a quella di basso spin (fig. 1.3).

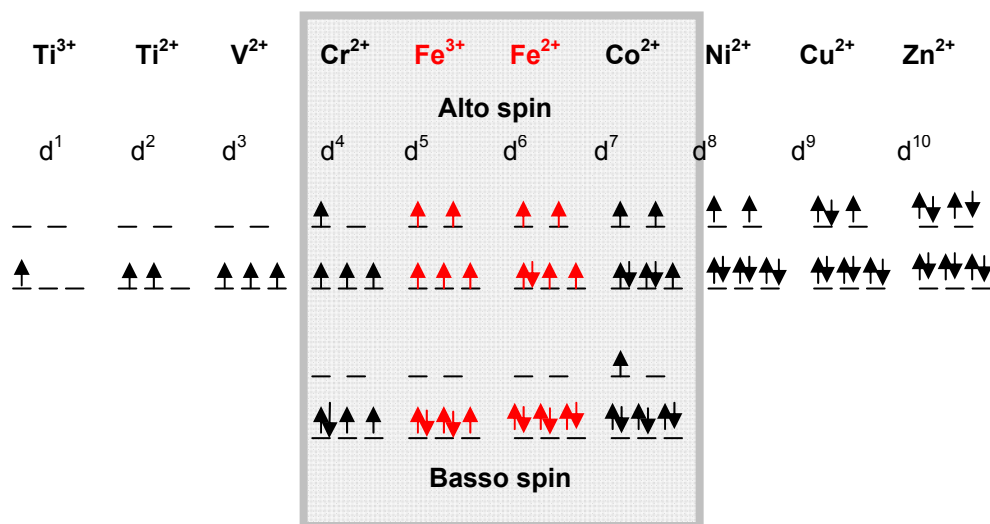


Figura 1.3 Schema delle distribuzioni elettroniche ad alto e basso spin

Un discorso simile vale per l'ossido bivalente che ha 6 elettroni *d*. Qui, ad alta pressione, la forza del campo ottaedrico è in grado di appaiare i 6 elettroni nei tre orbitali t_{2g}, portando a uno spin complessivo nullo. A bassa pressione abbiamo invece 5 elettroni che vanno ad occupare i 3 t_{2g} e i 2 e_g, più il sesto elettrone che deve entrare necessariamente in un t_{2g}, appaiandosi con un altro elettrone (rimangono così 4 elettroni spaiati). Ora, questo sesto elettrone ha in realtà tre possibilità di scelta tra i tre orbitali t_{2g} disponibili, aventi tutti la stessa energia; il 'piazzare' l'elettrone in uno specifico orbitale t_{2g} rimuove però la simmetria del sistema, infatti, avremmo in tal caso un orbitale t_{2g} con due elettroni e gli altri due orbitali con un solo elettrone ciascuno; la *rimozione* della simmetria produce una distorsione del sistema (effetto *Jahn-Teller*). A titolo di esempio: i tre orbitali t_{2g} sono il d_{xy}, il d_{xz} e il d_{yz}, mentre gli e_g sono il d_z² e il d_{x²-y²}, avendo posto gli ossigeni lungo gli assi X, Y e Z dell'ottaedro di coordinazione; poniamo il sesto elettrone nel d_{xy}; in tal caso una distorsione tetragonale dell'ottaedro con gli ossigeni lungo Z che si avvicinano al ferro centrale, e quelli lungo X e lungo Y che se ne allontanano, produce un abbassamento dell'energia del d_{xy} (infatti, diminuisce il campo "repulsivo" dei leganti nel piano XY) e innalza in equal misura l'energia dei due d_{xz} e d_{yz}. In definitiva, l'ordine in energia degli orbitali *d* (nell'ottaedro tetragonalmente distorto) risulta essere:

$$d_{xy} < d_{xz} = d_{yz} \ll d_{x^2-y^2} < d_z^2$$

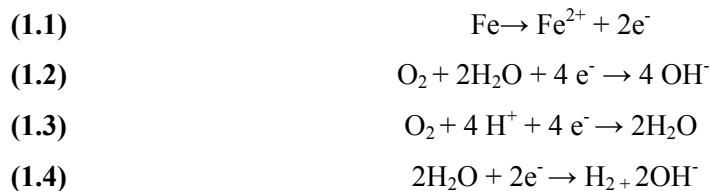
Essendoci due elettroni nel d_{xy} e uno soltanto per ciascuno dei d_{xz} e d_{yz} , questa distorsione produce un abbassamento dell'energia rispetto al sistema non distorto.

I particolari riguardanti le corrette strutture cristallina ed elettroniche dell'ossido di ferro bivalente, e loro dipendenza dalla pressione, non sono comunque oggetto di facili studi [3].

1.1.2 – Corrosione e speciazione del ferro in soluzione acquosa

Il processo di corrosione fa sì che il ferro, da lavorato e raffinato, ritorni al suo stato termodinamicamente più stabile, ossia quello in cui insieme ad altri elementi costituisce i minerali delle rocce dalle quali viene estratto. Per tale motivo il processo di corrosione è anche detto processo di antimetallurgia.

La corrosione del ferro è sostanzialmente un fenomeno elettrochimico, descritto dalle reazioni di ossido riduzione che coinvolgono un agente che si ossida, il riducente, e un agente che si riduce, l'ossidante, secondo lo schema rappresentato dalle seguenti semireazioni:



Entrambi i siti anodici e catodici possono essere localizzati sulla superficie del metallo, e la secondaria reazione che vede il passaggio da Fe (II) a Fe (III) può essere influenzata dalla concentrazione degli ioni Fe^{2+} , O_2 , H^+ e dalla presenza di altri ioni (una trattazione estesa della corrosione viene riportata nel capitolo 4, paragrafo 7.3).

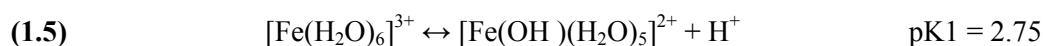
In pratica gli ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} in soluzione avranno molecole d'acqua in stretto contatto (specificamente nella prima sfera di idratazione) e vengono spesso definiti come ioni esa-aquo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ o $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, come descritto in seguito.

Una notevole caratteristica del ferro è, infatti, la tendenza all'idrolisi e alla formazione di complessi in soluzione acquosa, in cui lo stato d'ossidazione più stabile del metallo è il (III), poiché il metallo allo stato d'ossidazione (0) e (II) viene facilmente ossidato dall'ossigeno atmosferico a tutti i pH.

Lo ione Fe (III) in soluzione molto acida (pH >1) inizia a formare complessi con lo ione ossidrile, che a pH più alti idrolizza formando idrossocomposti solubili gialli; fino a pH

3, forma specie colloidali che portano alla formazione di ossidi idrati di colore rosso - bruno. Lo studio dell'idrolisi del Fe (III) è in realtà un argomento alquanto complesso, a causa dell'instabilità delle forme intermedie e della loro tendenza a formare specie polinucleari che tendono a precipitare.

Le specie ossidrilate presenti in soluzione sono $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ e $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ che derivano dalle reazioni acido-base secondo Lewis:



A valori di pH superiori a 2 si ha quindi la formazione di specie mononucleari quali FeOH^{2+} e $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, ma anche quella di specie polinucleari quali $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ e $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$. A $\text{pH} > 3$ inizia la formazione della specie neutra $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\text{pK}_s = 10^{-38}$) che precipita in gel colloidali rosso-bruno, la cui struttura può variare con le caratteristiche chimiche della soluzione e con la temperatura.

Il precipitato $\text{Fe}(\text{OH})_3$ è definito comunemente idrossido ferrico o più correttamente ossido ferrico idrato $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Vi sono comunque pareri discordanti tra diversi autori rispetto alle idrossospecie presenti all'equilibrio. In tabella 1.2 si riporta il prospetto dei valori proposti da Flynn per le costanti di formazione dei prodotti di idrolisi del Fe (III) [4].

Tabella 1. 2 – Costanti di formazioni dei prodotti di idrolisi del Fe (III) e prodotto di solubilità dell'idrossido di ferro (Flynn). I dati si riferiscono alla temperatura di 25°C e a forza ionica 1 M (NaClO_4 .)

Specie	$\log \beta$	pKa
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	-	2.87
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	- 2.8	3.29
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	- 6	6.0
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	- 12.16	10.0
$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	- 22.16	-
$\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$	- 2.9	-
$\text{Fe}(\text{OH})_4^{5+}$	- 6.3	-
$\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$	$\text{pK}_s = 4.1$	-

1.1.3 – Gli ossidi di ferro

Gli ossidi di ferro sono i più importanti, ubiquitari e complessi composti che si presentano nei fenomeni di corrosione o alterazione, nei costituenti della patina, nei componenti del suolo, nei minerali utilizzati per la fusione del ferro, di importanza biologica, ma anche pigmenti usati dalla preistoria ad oggi.

Possono essere presenti come particelle discrete oppure in forma di pellicole ricoprenti altri minerali [5]. In ogni caso, esistono sia come minerali cristallini sia come materiali a scarso ordine cristallino, i quali tendono però, nel tempo, ad evolvere verso stati ad organizzazione strutturale più elevata, caratterizzati da maggiore stabilità. Le forme più comunemente diffuse in natura sono 16, e sono presenti sia come ossidi che idrossidi e ossi-idrossidi.

In molti composti il ferro è in uno stato trivalente, mentre i tre composti FeO , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e Fe_3O_4 contengono Fe II

In genere l'unità strutturale di base degli ossi-idrossidi di ferro è l'ottaedro (fig. 1. 4), in cui l'atomo di Fe^{3+} è circondato da sei atomi di ossigeno: questi possono costituire un ponte tra gli atomi di Fe oppure far parte di gruppi ossidrile, a seconda della posizione rispetto alle superfici esterne ed interne delle particelle. Ciascun ottaedro è poi legato ad altre strutture simili tramite i vertici o gli spigoli, e la diversa disposizione spaziale delle unità di base è la principale caratteristica che differenzia le diverse fasi minerali degli ossidi di ferro (ad esempio HCP, CPC o CCC).

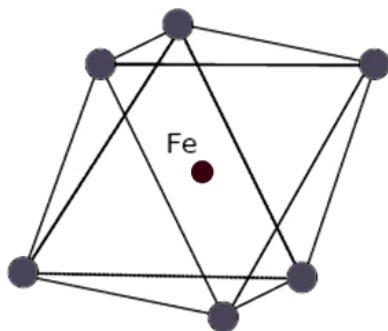


Figura 1. 4 Struttura dell'unità ottaedrica di base degli ossidi di ferro. L'atomo metallico centrale coordina 6 atomi di ossigeno.

L'impaccamento, infatti, può essere a maglie esagonali (fase α) o cubiche (fase γ). La diversa posizione reciproca degli ottaedri e l'espansione nelle tre dimensioni creano delle strutture regolari caratterizzate dalla presenza di piani sovrapposti e di spazi vuoti di dimensioni e forme geometriche diverse, specifiche per ciascun ossido. In base all'identificazione di tali strutture è possibile riconoscere fra loro questi minerali.

Ad esempio, nell'ematite l'ottaedro Fe^{3+} è coordinato dall' O^{2-} e il Fe^{3+} occupa i 2/3 dei siti disponibili dell'ottaedro per rispettare la neutralità di carica. In teoria, né ioni ossidrile né molecole d'acqua possono essere presenti all'interno della massa di ematite. Durante la formazione delle strutture cristalline, può accadere che alcuni ioni presenti nella soluzione vengano incorporati negli interstizi tetraedrici, e possano quindi verificarsi delle sostituzioni isomorfe in cui altri cationi metallici, in particolare l'alluminio, prendono il posto del ferro. Questo fenomeno causa la distorsione del cristallo e, talora, la formazione di cariche elettrostatiche, importanti nel determinare il comportamento dei minerali e le interazioni che essi possono stabilire con le specie disciolte e sospese.

Di seguito vengono descritte alcune caratteristiche delle fasi più importanti, riassunte nella tabella 1.3.

- Wustite (FeO) – Si tratta di una fase a composizione variabile che si può considerare derivata dall'ossido ferroso FeO per eliminazione di una parte degli atomi di ferro. Parte delle posizioni teoricamente occupate dagli ioni Fe^{2+} sono vacanti, il reticolo degli ioni ossigeno resta inalterato e, per mantenere la neutralità elettrica d'insieme, per ogni ione Fe^{2+} mancante due ioni ferrosi passano a ioni ferrici (Fe^{3+}). Il numero di lacune varia in funzione della temperatura e della composizione della fase gassosa con cui la wüstite viene posta a contatto. Si presenta di colore grigio con riflessi verdastri.
- Magnetite (Fe_3O_4) – o anche $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ o $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$, è un minerale di colore nero che può contenere diverse impurità (Mn, Zn, Cr, Al, V). E' molto stabile, con una struttura tipo spinello inverso [6], con cella elementare cubica a facce centrate sulla base di 32 ioni di O^{2-} , con impaccamento CCP lungo [111]. In condizioni molto ossidanti la magnetite cessa di essere stabile e si converte in ematite. In ambiente aerato e esposto all'acqua può verificarsi una leggera alterazione della superficie, che può comparire su oggetti archeologici.
- Maghemite ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) – ha una struttura simile alla magnetite ma se ne differenzia per il fatto che tutto o la maggior parte del ferro è nello stato trivalente. Le vacanze dei cationi sono compensate dall'ossidazione del Fe(II) . La maghemite ha una cella elementare cubica con un valore attualmente accettato di a di 0.834 nm. Otto cationi occupano siti tetraedrici e i restanti sono distribuiti casualmente sui siti ottaedrici.

- Ematite (α Fe₂O₃) – è un ossido cristallino anidro, che può avere origine dal riarrangiamento strutturale della ferridrite. È il componente principale dell'ocra rossa e il suo forte effetto pigmentante conferisce ai suoli la tipica colorazione rossa. Insieme alla goethite è l'ossido di ferro più diffuso, e il più presente come prodotto di corrosione. Uno dei motivi della sua predominanza è dovuto al fatto che negli schemi di trasformazione degli ossidi di ferro, risulta essere il prodotto di corrosione finale e il più stabile. Ha una struttura tipo corindone basata su un impaccamento HCP.
- Amakinite (Fe²⁺, Mg)(OH)₂ – è un minerale idrossido giallo-verde semi trasparente, appartenente al gruppo brucite, scoperto nel 1962. Di solito si trova in forma di chiazze di cristalli anedrali formatisi all'interno di un gruppo o di una struttura in altri minerali o rocce.
- Ferridrite (Fe₁₀O₁₄(OH)₂) – questo ossido è un minerale idrato a scarso ordine cristallino e può evolvere verso altre forme aumentando la sua cristallinità con il tempo. Per questo motivo solitamente non si accumula, ma si trasforma gradualmente in ossidi cristallini. Si presenta in forma di aggregati di particelle sferiche, di colore bruno rossastro, ed è caratterizzata da una grande reattività, dovuta all'elevata area superficiale, che è molto maggiore rispetto a quella degli altri ossidi: i valori riportati in letteratura coprono un intervallo compreso tra i 100 e i 400 m²/g. Esistono due forme di ossidi di Fe idrati a struttura poco ordinata, che è possibile distinguere con l'uso della diffrazione a raggi X, in base al numero di massimi di diffrazione riconoscibili: a *due* e a *sei linee* [7]. Una formula generale potrebbe essere Fe_mO_n(OH)_p, in cui il rapporto Fe:O:H è variabile. La struttura della ferridrite a due linee sembra essere quella più disordinata: le particelle sono fortemente aggregate, così da renderne difficile la risoluzione. La ferridrite a sei linee, invece, riflette un incremento dell'ordine strutturale: presenta particelle distinte di dimensioni tra i 40 e i 60 Å e una disposizione delle unità ottaedriche di tipo esagonale, simile a quella dell'ematite ma con un maggiore contenuto di acqua [8].
- Goethite (α FeOOH) – È l'ossido di ferro più diffuso e si trova ovunque nei suoli, ai quali conferisce una colorazione giallo-bruna. In passato infatti era usato per la produzione del pigmento noto come ocra gialla, che in luce polarizzata appare composta da goethite criptocristallina o lepidocrocite con acqua assorbita spesso mista a componenti argillosi. L'area superficiale di questo minerale è in genere intorno ai 40 m²/g. La cella unitaria è ortorombica, costituita da strati HCP di O e OH disposti lungo la direzione [010] con gli ioni Fe³⁺ distribuiti su metà dei siti ottaedrici dello strato. Gli ioni

ferro sono organizzati in doppie righe separate da doppie righe di siti vuoti. Le superfici di questi siti vuoti appaiono come scanalature.

- Akaganeite (β FeOOH) (e Schwertmannite $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_{z-n}\text{H}_2\text{O}$)¹ – è isostrutturale con l'Hollandite.

Composti con questa struttura hanno una cella unitaria tetragonale o monoclina.

Differisce da tutti gli altri ossidi e idrossidi di ferro in quanto gli anioni sono disposti in una matrice cubica a corpo centrato (CCC anziché HCP o CCP, quindi meno densa). Sul sito ottaedrico si distribuiscono gli ioni Fe (III). La struttura è composta da catene doppie di ottaedri, che si sviluppano parallele all'asse B. Le catene doppie condividono angoli con catene adiacenti dando origine ad una struttura tridimensionale contenente tunnel (con una sezione di $0,5 \text{ nm}^2$) che possono ospitare anioni o gruppi anionici (Cl^- , F^- e SO_4^-)

- Lepidocrocite (γ FeOOH) – è isostrutturale con la Boehmite. A differenza della goethite e akaganeite che hanno una struttura a tunnel, la lepidocrocite è un composto a strati. La struttura è composta da matrici CCP di anioni (O_2 / OH) disposti lungo l'asse [150] in direzione con gli ioni Fe (III) che occupano gli interstizi ottaedrici [9]. La direzione [150] della cella unitaria ortorombica corrisponde alla direzione [111] di una cella cubica distorta e questo rapporto facilita la deidrossilazione ad una fase spinello.

Come goethite e akaganeite, la lepidocrocite è costituita da doppie catene di ottaedri Fe (O, OH) che corrono parallele all'asse C. Le doppie catene condividono bordi con adiacenti doppie catene ed ogni catena è sfalzata di metà, rispetto al suo vicino, formando così strati ondulati di ottaedri. Questi strati sono impilati perpendicolarmente alla direzione [100] e sono separati da doppie file di siti ottaedrici vuoti.

I fogli sono tenute insieme esclusivamente da legami idrogeno. La rottura dei legami OH nella lepidocrocite è facilitata dalla struttura a strati: la facilità di deprotonazione di FeOOH segue l'ordine: lepidocrocite > goethite > akaganeite [10, 11].

- Feroxyhyte (δ FeOOH) – esiste principalmente come minerale sintetico, raramente presente nei suoli e nei prodotti di alterazione di scorie archeologiche. È un minerale rosso – bruno ed è isostrutturale con Fe (OH)₂. Ha una cella unitaria esagonale e la struttura δ FeOOH è basata su un disordinato impacchettamento HCP, con gli ioni Fe^{3+} distribuiti su metà dei siti ottaedrici in maniera ordinata. I composti naturali e sintetici differiscono tra loro per l'arrangiamento dei cationi; il materiale sintetico ha una forma disordinata con i

¹ La Schwertmannite differisce dall'akaganeite nel debole sviluppo cristallografico lungo la direzione [110], inoltre nel tunnel possono essere incorporati solfati invece che cloruri

cationi distribuiti quasi interamente e casualmente negli interstizi [8]. Una rapida ossidazione di Fe^{2+} può produrre feroxyhyte, che può trasformarsi termicamente in ematite. L'alterazione spontanea conduce invece alla formazione di goethite.

- Bernalite ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) – il minerale ossido di ferro verdastro, a cui è assegnata la formula $(\text{Fe}(\text{OH})_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, appartiene al gruppo di minerali definiti come strutture ottaedriche protonate (POF) che consistono in strutture tridimensionali di ottaedri legati per gli spigoli da cationi in cui tutti gli ossigeni sono protonati come gruppi ossidrilici e c'è un ampio legame idrogeno tra gli ottaedri.

- Green rust – sono un gruppo di idrossi / composti che si formano in condizioni anossiche durante la corrosione del ferro. Sono isostrutturali con la pyroaurite, $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$ e costituiti da strati di ottaedri HCP di $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_6$ (struttura $\text{Fe}(\text{OH})_2$), nei quali alcuni Fe^{II} sono sostituiti da Fe^{III} ; il rapporto $\text{Fe}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}}$ è tra 0.8 e 3.6. Gli ioni di Fe^{III} creano uno strato di cariche positive bilanciate da anioni localizzati tra gli strati di ottaedri.

Tabella 1. 3 – Alcune proprietà degli ossidi e idrossidi di ferro

Nome	Formula	Sistema cristallino	Colore
Wustite	FeO	Cubico	Nero
Magnetite	Fe_3O_4	Cubico	Nero
Maghemite	$\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$	Cubico	Rosso – Marrone
Amakinite	$\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}(\text{OH})_2$	Esagonale	Giallo – verde
Ematite	$\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$	Trigonale	Rosso – marrone
Ferridrite	$\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$	Esagonale	Rosso – marrone
Goethite	αFeOOH	Ortorombico	Giallo – marrone
Akaganeite	βFeOOH	Monoclino	Giallo – marrone
Lepidocrocite	γFeOOH	Ortorombico	Arancio
Feroxyhyte	δFeOOH	Esagonale	Rosso – Marrone
Bernalite	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Ortorombico	Nero – verde
Green rust	$(\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{CO}_3^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O})$	Esagonale	Verde

1.1.4 Meccanismi di dissoluzione degli ossidi di ferro

La dissoluzione è il processo chimico attraverso il quale gli ossidi di ferro vengono solubilizzati in un liquido.

Nel caso di solidi cristallini la dissoluzione comporta la disintegrazione della loro struttura con il conseguente rilascio di atomi, ioni o molecole; i meccanismi e la cinetica attraverso i quali avviene sono stati ampiamente studiati da diversi autori [8,12,13,14]. In particolare i meccanismi possono dipendere da diversi fattori quali struttura del minerale (es. distribuzione delle dimensioni delle particelle) [15,16], chimica della soluzione (es. pH, potenziale redox e concentrazione del solvente) e proprietà del sistema (es. temperatura e condizioni di illuminazione), che possono essere considerati, in qualche misura, come variabili nel processo di dissoluzione [17,18]. Nelle tabelle 1.4 e 1.5 vengono riportate alcune proprietà degli principali ossidi.

Tabella 1. 4 – Proprietà selettive di ossidi di ferro cristallini (da Schwertmann e Cornell, 1991)

Minerale	Sistema cristallino (gruppo spaziale)	Struttura relativa	ΔG° [kJ(molFe ⁻¹)]	Solubilità a pH 7 (25°C) (-log C _{Fe})	E° _{H+} a pH 7 (V)
Ematite (αFe ₂ O ₃)	R3c	HCP	371.4	12.5	-0.48
Maghemite (γ Fe ₂ O ₃)	P4 ₁ (p4 ₃)	CCP	363.7	≅10	-0.38
Fe III Goethite (αFeOOH)	Pbnm	-	489.0	13.5	-0.52
Akaganeite (βFeOOH)	-	CCP	-	-	-
Lepidocrocite (γFeOOH)	Aman	CCP	476.5	≅10	-0.35
Fe II/ III Magnetite (Fe ₃ O ₄)	Fd3m	CCP	338.1	2	-0.59
Wustite (FeO)	Fm3m	CCP	251	0.8	-
Fe II Amakinite (Fe(OH) ₂)	Fm3m (Fd3m)	CCP	492	0.7	-

Tabella 1. 5 – Proprietà degli ossidi di ferro poco cristallini (da Schwertmann e Cornell, 1991)

<i>Stato di ossidazione</i>	III			II
<i>Nome</i>	Ferrihydrite	Feroxyhydrite	Spiro ball ¹	Green rust
<i>Composizione approssimata</i>	Fe ₅ O ₁₂ H ₉	δ-FeOOH	Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) ₁₂ (SO ₄) ₂	Fe _x O _y (OH) _z Y · xH ₂ O Y=CO ₃ ²⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻
<i>Caratteristiche strutturali</i>	Trigonal <i>a</i> = 0.508 <i>c</i> = 0.940	Hexagonal <i>a</i> = 0.293 <i>c</i> = 0.460	Tetragonal <i>a</i> = 1.065 <i>c</i> = 0.604	Hexagonal

¹ piccoli cluster di Fe (III) legati da ponti ossidi e idrossidi (tipo nucleo di ferritina) (Chemistry of Iron, J. Silver, 1993)

La dissoluzione del ferro si basa fundamentalmente su tre reazioni principali che possono avvenire contemporaneamente o in sequenza e portano ad un effetto sinergico:

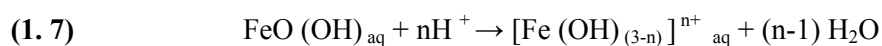
1. PROTONAZIONE

2. RIDUZIONE

3. CHELAZIONE

1. Protonazione

La Protonazione è una reazione che consiste nell'aggiunta di un protone (H⁺) all'ossidrile dell'ossido di ferro con conseguente espulsione di una molecola di acqua; in pratica si tratta di una reazione acido-base:



Nel meccanismo proposto da Stumm e Furrer [13], la reazione ha inizio in superficie, dove un atomo di Fe è coordinato ad una coppia OH/OH₂ neutra. Il gruppo OH assorbe un protone, cambiando così il gruppo FeOHOH₂ neutro, in un gruppo carico positivamente, Fe^{III} (OH₂)²⁺. Altri due protoni vengono adsorbiti, promovendo la polarizzazione e il conseguente indebolimento del legame Fe-O. Una volta che il legame è abbastanza debole, il Fe si stacca dal reticolo [16]. L'adsorbimento di protoni sulla superficie dell'ossido è generalmente molto veloce e il distacco del ferro dal reticolo costituisce il fattore limitante.

2. Riduzione

In condizioni ambientali, la dissoluzione riduttiva è di gran lunga il meccanismo di dissoluzione più importante in quanto ha luogo sia in sistemi biotici che abiotici [8].

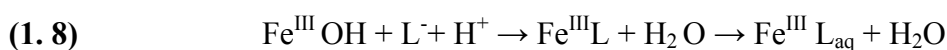
Come per la protonazione, l'entità della riduzione può essere fortemente influenzata dal ligando e dal numero di protoni che possono essere adsorbiti sulla superficie dell'ossido [8]. Il meccanismo di indebolimento dei legami strutturali tra gli atomi degli ossidi di Fe, studiato da diversi autori, comporta la riduzione del Fe(III) a Fe(II) [8,19]. Tale processo richiede il trasferimento di un elettrone, che può avvenire sia attraverso l'adsorbimento di un donatore di e^- , attraverso polarizzazione catodica di un elettrodo di supporto, o tramite trasferimento di elettroni da un complesso ternario di superficie.

Di conseguenza, la riduzione è leggermente più complicata rispetto agli altri due meccanismi di dissoluzione, e non può essere descritta mediante una semplice equazione di reazione. Quando il Fe(III) viene ridotto a Fe(II), la diminuzione della carica destabilizza la sfera di coordinazione facilitando il distacco del Fe(II) dal reticolo. Il distacco di Fe(III) è facilitato dalla protonazione del sito metallico. Poiché il legante riducente è di solito una specie carica, il pH, attraverso il suo effetto sull'adsorbimento del ligando, avrà una forte influenza sulla velocità della dissoluzione riduttiva. La velocità di dissoluzione sarà funzione sia del pH che della concentrazione di legante in soluzione.

È prevedibile che la dissoluzione riduttiva degli ossidi di Fe diventi più veloce all'aumentare dell'attività del riducente, cioè più è basso il potenziale redox (Eh) del sistema acquoso, più è veloce la dissoluzione. Additivi organici e inorganici che spostano il potenziale redox verso una direzione più negativa saranno in grado di accelerare la dissoluzione degli ossidi di Fe [20].

3. Complessazione

La complessazione mediante due leganti organici ed inorganici con i gruppi funzionali superficiali può accelerare, ritardare, o persino bloccare la dissoluzione degli ossidi di ferro; tuttavia, come illustrato in figura 1.5, i ligandi possono aumentare notevolmente la velocità di dissoluzione. La reazione generale per la dissoluzione promossa dal ligando può essere scritta come segue:



Il ligando viene assorbito sulla superficie dell'ossido di Fe, indebolendo i legami Fe-O degli atomi confinanti, e di conseguenza conducendo al distacco del complesso Fe^{III} [8].

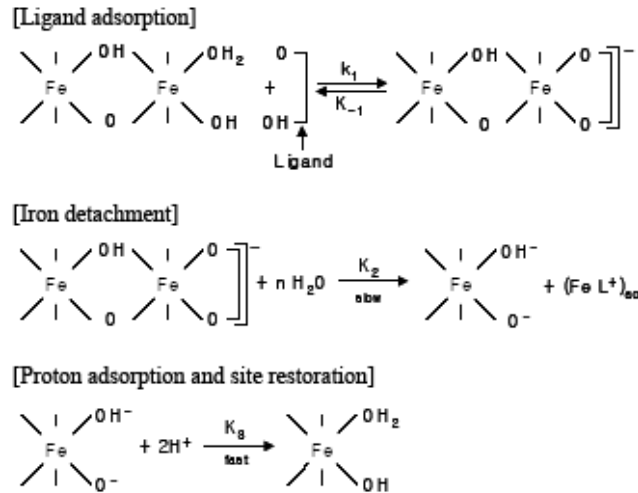


Figura 1. 5 Sequenza delle reazioni che portano alla dissoluzione degli ossidi di Fe(III) oxide in presenza di leganti organici: assorbimento del legante, distacco del Ferro e assorbimento di protoni (ripristino del sito) (Stumm and Furrer, 1987)

La figura 1.6 mostra l'effetto indotto dall'ossalato nella dissoluzione della goethite, ematite e ferridrite, nell'intervallo di pH 3-5; in assenza del ligando la dissoluzione allo stesso pH è essenzialmente zero [13, 21].

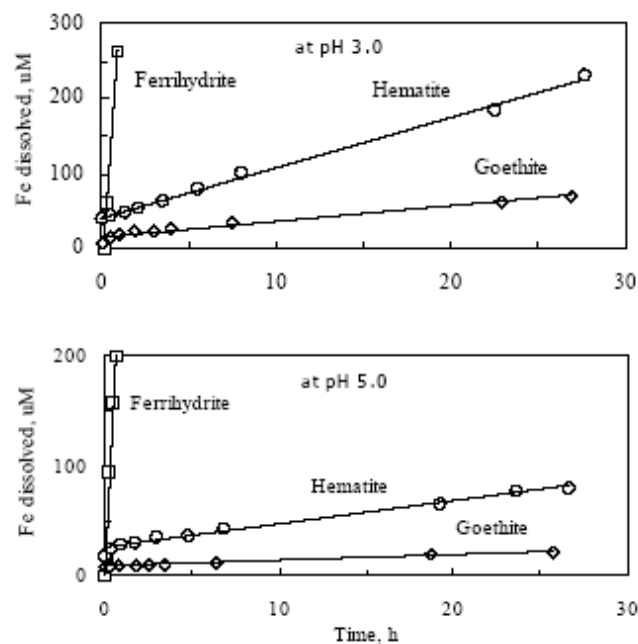


Figura 1. 6 Stadio iniziale della dissoluzione di ferridrite ed ematite in presenza di ossalato 10⁻³M a pH 3.0 and 5.0 (Stumm et al., 1985).

1.1.5 Solubilità degli ossidi di ferro

La solubilità degli ossidi di ferro è determinata dall'energia libera di dissoluzione, come ad esempio la differenza tra l'energia del reticolo cristallino del solido, e l'energia di idratazione dei suoi ioni. In generale la formazione e la stabilità termodinamica di tali precipitati dipende dal pH e dal prodotto delle concentrazioni delle specie coinvolte, che deve superare il prodotto di solubilità (gli idrossidi di Fe possono formarsi in matrici alcaline, ma il loro andamento può essere differente al variare del pH).

Costanti di idrolisi e prodotti di solubilità (K_{ps}) descrivono l'effetto del pH sulla concentrazione di ioni Fe(III) e Fe(II) in soluzione, e sono note per ossidi di ferro come goethite, ematite e ferridrite.

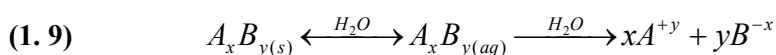
Le proprietà adsorbenti di questi ossidi dipendono, oltre che dal pH, anche dalla natura dei solidi, dal grado di cristallinità, dalle dimensioni dei cristalli e dalla carica superficiale. L'adsorbimento è maggiore per materiali la cui struttura è parzialmente disordinata, e quindi aumenta per le forme di ossido scarsamente cristalline, caratterizzate da una più ampia superficie specifica.

La diminuzione delle dimensioni dei cristalli può invece fare aumentare di alcuni ordini di grandezza il K_{ps} . Ad esempio una goethite con dimensione dei cristalli di 5 nm potrebbe raggiungere la solubilità di una ferridrite.

La trasformazione degli ossidi cristallini in ossidi a scarso ordine cristallino può avvenire naturalmente in seguito a variazioni delle condizioni ambientali, quando queste portano all'idratazione del minerale; la trasformazione inversa porta le forme a scarso ordine cristallino in forme termodinamicamente più stabili e può avvenire con il trascorrere del tempo [5].

Il prodotto di solubilità, o K_{ps} , può essere definito come la misura della dissoluzione di un sale, attraverso l'equilibrio che si stabilisce tra il solido e la concentrazione dei suoi ioni in una soluzione satura.

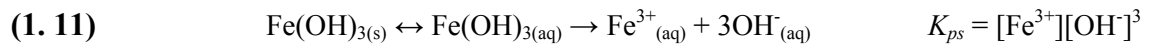
Per un elettrolita poco solubile si ha la seguente reazione di dissoluzione:



regolata dal prodotto di solubilità

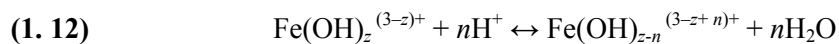
$$(1.10) \quad K_{ps} = a_{A^{+y}}^x \cdot a_{B^{-x}}^y$$

Nel caso dell'idrossido ferrico ad esempio si ha:



Lo ione Fe^{3+} in soluzione acquosa, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, come visto precedentemente, rappresenta la specie predominante solo a bassissimi pH. Quando il pH diventa maggiore di 1, tale complesso si idrolizza portando alla formazione di specie contenenti entrambi gli ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} .

L'equilibrio tra l'ossido solido e le sue varie idrosso-specie in soluzione è rappresentata dall'equazione:



Quindi la concentrazione totale del ferro totale disciolto, (Fe_T), a qualsiasi pH è data dalla somma delle concentrazioni del ferro libero e di tutte le specie solubili idrolizzate, ad esempio:

$$(1.13) \quad \text{Fe}_T = (\text{Fe}^{3+}) + (\text{FeOH})^{2+} + (\text{Fe(OH)}_2)^+ + 2(\text{Fe}_2(\text{OH})_2)^{4+} + (\text{Fe(OH)}_4) = \text{Fe}^{3+} \sum (\text{Fe(OH)}_n)^{(3-n)+}$$

Il diagramma di solubilità in figura 1.7 indica che per le specie prese in considerazione, esiste una regione con un minimo di solubilità, intorno a pH 7-8, che corrisponde circa al punto di carica zero (PZC), ovvero il pH in corrispondenza del quale le cariche positive e negative di un materiale si equivalgono.

Siccome gli ossidi di ferro sono anfoteri, si dissolvono in ambiente acido per formare idrosso-specie cationiche, e in ambiente alcalino, per formare idrosso-specie anioniche. Di conseguenza la solubilità aumenta con il pH, allontanandosi in entrambe le direzioni dal PZC.

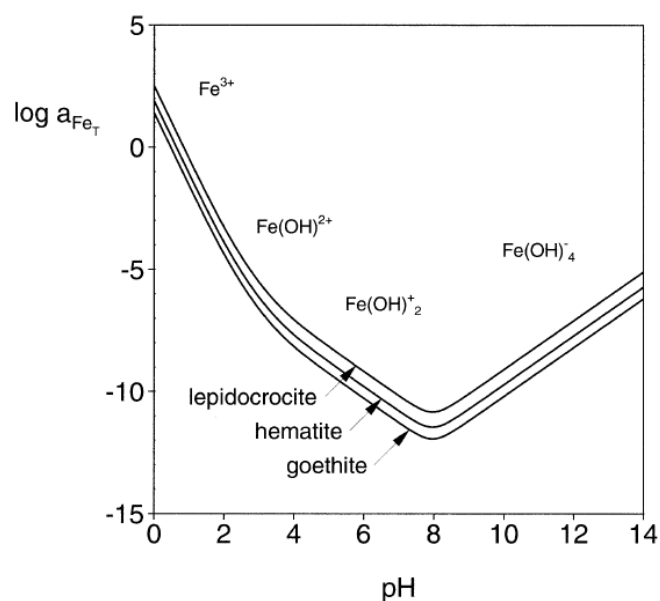


Figura 1.7 Solubilità di lepidocrocite, goethite ed ematite in funzione del pH ("Soil Fe" da Lindsay, 1979)

L'energia libera, o potenziale chimico, è la forza che guida la reazione, e aumenta fino a che il sistema non è all'equilibrio. In ogni caso la situazione di equilibrio non è una situazione statica in quanto non si ha una fine del processo che sta avvenendo: in condizioni di equilibrio il processo continua ad avvenire, ma avviene contemporaneamente ed alla stessa velocità anche il processo inverso.

1.2 MARMO E TRAVERTINO: CARATTERISTICHE E REATTIVITÀ CHIMICA

1.2.1 Composizione chimica e mineralogica delle rocce carbonatiche

Le rocce carbonatiche devono la loro origine a sedimenti carbonatici soprattutto di origine biologica. Chimicamente sono essenzialmente composte da CaCO_3 e da $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. I più comuni minerali che formano i sedimenti carbonatici sono la calcite, l'aragonite, e la dolomite. Pur avendo il Ca^{2+} raggio ionico più grande di Mg^{2+} , è possibile che nel reticolo cristallino della calcite (fig. 1.8) ci sia un contenuto variabile di magnesio (fino a oltre il 4% di MgCO_3) che dà luogo alla metastabile e disordinata calcite magnesiaca.

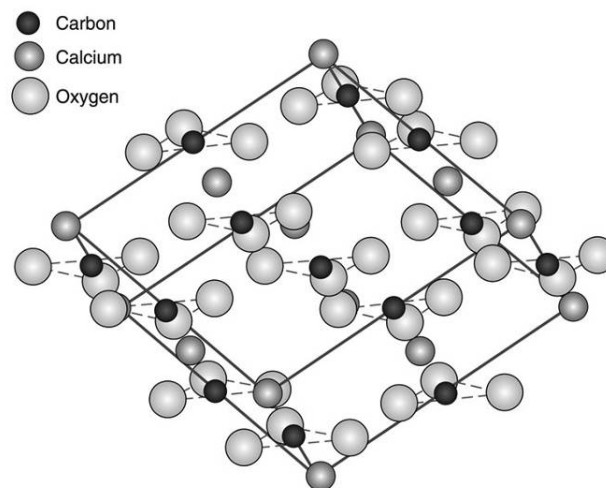


Figura 1.8 Struttura cristallina della calcite

Dal punto di vista petrografico esse sono comunemente costituite da un materiale di base finemente cristallino, solitamente caratterizzato da una piccola porosità di matrice, la quale può poi essere interessata da una porosità secondaria (o indotta), che sarà illustrata nel seguito.

1.2.2 Il Marmo di Carrara

La Normativa ‘UNI 8458 - Prodotti lapidei - Terminologia e Classificazione’, definisce genericamente i marmi “Rocce compatte, lucidabili, da decorazione e da costruzione” (durezza Mohs 4).

L’Enciclopedia dell’Arte Antica [22] definisce il marmo come “Roccia calcarea (calcite) a struttura cristallina e grana piuttosto uniforme più o meno grossa (granuli da mm 0,2 a 0,5), talora definita come saccaroide per la somiglianza con lo zucchero in pani, che è stata preferita nella scultura classica (Grecia e Roma) per le sue qualità di compattezza e media durezza che consentono una lavorazione nitida e delicata, per la sua trasparenza e luminosità e la facilità con la quale può assorbire una policromia o essere levigata e lucidata”.

Nella terminologia corrente vengono chiamati marmi i calcari cristallini metamorfici con struttura granulare, saccaroidi derivati per metamorfismo regionale, o per metamorfismo di contatto da calcari.

Il litotipo comunemente utilizzato in Italia dal periodo romano è il marmo di Carrara, la varietà più rappresentativa e conosciuta delle Alpi Apuane.

Il termine generale “marmo di Carrara” ricopre infatti un numero di varietà merceologiche con caratteristiche meccanico – estetiche diverse, utilizzate in diversi settori, come edilizia, arte sacra e funeraria e arredo urbano.

Elemento chiave, oltre all’aspetto estetico, sono i parametri meccanico – fisici insieme alla disponibilità e uniformità del materiale.

La composizione media dei marmi Apuani e del marmo di Carrara è riportata nelle tabelle 1.6 e 1.7.

Tabella 1. 6 - Composizione media del marmo di Carrara (da Coli, 1995, e ERTAG, 1980 modif.)

CaCO ₃	~ 98%
CaMg(CO ₃) ₂	1.76 %
MgO	1.32 %
SiO ₂	0.71 %
Sr	114 – 160 ppm
Residuo	1.37 %
Dimensione dei grani	100 – 800 μm
Densità	27.05kN/m ³

Tabella 1.7 - Marmi delle Alpi Apuane: Elementi maggiori (wt %) ottenuti con analisi XRF (bdl=below detection limit) (E. Cantisani et al., 2004)

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	MnO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5
<i>M.T.1</i>	1.61	0.08	0.66	0.28	0.10	0.04	54.1	0.02	0.21	bdl
<i>M.T. 2</i>	0.40	0.06	0.12	0.06	bdl	0.06	55.8	0.02	0.02	bdl
<i>M.T. 3</i>	1.00	0.13	0.32	0.16	bdl	0.16	55.2	0.02	0.06	bdl
<i>A.M.4</i>	0.41	0.04	0.12	0.07	bdl	0.06	55.6	0.02	0.02	bdl
<i>M.T. 5</i>	0.51	0.06	0.19	0.07	bdl	0.07	55.6	0.01	0.05	bdl
<i>M.T. 6</i>	1.23	0.17	0.37	0.19	0.24	0.21	54.6	0.12	0.07	bdl
<i>M.T. 7</i>	0.45	0.06	0.17	0.08	bdl	0.08	56.0	0.01	0.03	bdl
<i>M.T. 8</i>	1.73	0.20	0.61	0.39	bdl	0.32	54.6	bdl	0.10	bdl
<i>M.T. 9</i>	1.19	0.16	0.35	0.20	1.55	0.25	53.9	0.06	0.06	bdl
<i>M.T. 10</i>	0.90	0.15	0.28	0.15	0.45	0.17	55.0	0.21	0.05	bdl
<i>M.T.11</i>	2.51	0.36	0.80	0.39	bdl	0.46	54.5	0.11	0.15	0.05
<i>M.T. 12</i>	2.04	0.26	0.76	0.28	bdl	0.31	54.3	0.15	0.14	bdl
<i>M.T. 13</i>	1.53	0.10	0.85	0.28	bdl	0.08	54.1	0.02	0.02	bdl
<i>M.T. 14</i>	2.07	0.30	0.65	0.30	bdl	0.39	54.0	0.08	0.11	bdl

Dal punto di vista microscopico, numerosi studi considerano i marmi Apuani come un esempio di materiale che ha subito un completo processo di ricristallizzazione statica post-deformazione. A ciò è dovuta la tipica struttura granoblastica poligonale ricca di giunzioni triple, con debole o assente orientazione cristallografica preferenziale, come evidente in figura 1.9 [23].

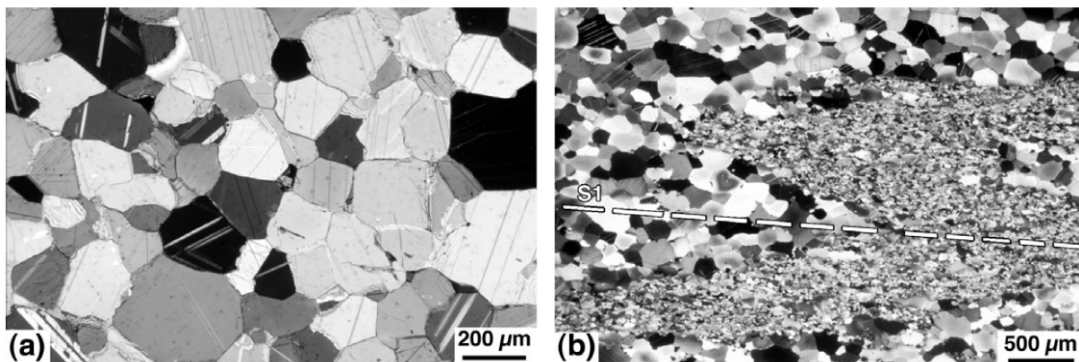


Figura 1.9 (a) Esempio di microstruttura granoblastica nel marmo delle Alpi Apuane. Si notano le giunzioni tra i granuli che formano tra loro angoli di circa 120° (Carrara). (b) Piega isoclinal nei marmi. I cristalli di calcite hanno una microstruttura statica non orientata (da: Carta giacimentologica dei marmi delle Alpi Apuane).

È presente comunque una certa variabilità, collegata ad un aumento nella granulometria dei cristalli di calcite che varia da 80 a 300 μm in relazione alla temperatura di formazione [24].

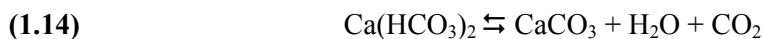
1.2.3 Il travertino

La famiglia delle rocce classificate come travertini individua una categoria di litotipi abbastanza omogenei, il cui la variabilità e differenziazione interna è relativa a fattori di cromia e giacitura sedimentaria.

La norma ‘UNI EDL 0083 - Caratteristiche tecnico-prestazionali’, definisce il travertino come una “roccia calcarea sedimentaria di deposito chimico con caratteristica struttura vacuolare, da decorazione e costruzione”.

In realtà il nome deriva dal termine latino “lapis tiburtinus”, ovvero pietra di Tibur, l’attuale Tivoli vicino a Roma, dove è presente uno dei principali e più antichi giacimenti di questa pietra [25].

I depositi di travertino si formano quando acque ricche in bicarbonati cedono anidride carbonica (CO₂) all’atmosfera e agli organismi vegetali fotosintetici. Il riequilibrio di questa reazione chimica (denominata “fenomeno carsico”) implica la precipitazione del carbonato di calcio:



La precipitazione dà luogo ad ammassi, che crescono con velocità variabili, fino a qualche millimetro/anno; strutture complesse, formati in tempi lunghi, possono avere estensione di chilometri e spessori superiori al centinaio di metri.

Sotto il profilo genetico si riconoscono due tipi principali: i travertini “termali”, tipici dell’area laziale (utilizzati per la sperimentazione) e quelli formati da acque a temperatura ambiente.

I travertini termali si formano in conseguenza della precipitazione di sali a partire da acque mineralizzate calde circolanti nei terreni vulcanici nell’ultimo periodo di attività delle forze endogene. Il raffreddamento di queste acque e la diversa pressione di CO₂ tra l’atmosfera ed il sistema acquifero termale determinano intensi fenomeni di precipitazione in prossimità delle sorgenti, con formazione di placche di travertino molto estese (fino a qualche chilometro) e molto spesse (anche centinaia di metri). L’eventuale ruolo della vegetazione è quello di impalcatura per la precipitazione del carbonato di calcio. I resti vegetali e animali che rimangono inglobati nel sedimento durante la precipitazione del carbonato, si decompongono successivamente, conferendo al travertino la peculiare caratteristica porosa [26].

Analisi chimiche hanno mostrato che il travertino è composto per il 90% da CaCO_3 . Le dimensioni dei cristalli variano dal micron ai 0,5 mm; le altre sostanze presenti sono: ossidi di ferro e di manganese, carbonato di magnesio, dolomite, alluminosilicati e silice. Le piccole quantità di ferro sono responsabili della notevole variazione che si ha nella colorazione; si passa infatti dal bianco latte al nocciola, al rosso-bruno.

Nella tabella 1.8 sono riportate le caratteristiche del giacimento di travertino romano - lapis tiburtinus.

Tabella 1.8 – Caratteristiche del travertino. Studio condotto dal Centro di Studio di Geologia tecnica C.N.R (1984)

Caratteristiche		Valori		
		Medio	Max	Min
Peso specifico reale	(Kg/m ³)	2.69	2.74	2.65
Peso specifico apparente	(Kg/m ³)	2.47	2.55	2.38
Grado di compattezza		0.92	0.96	0.87
Coefficiente di porosità	(%)	8.26	13.38	3.99
Peso di H ₂ O di imbibizione della roccia (in % del volume di materiale, dopo 1400 h di immersione)		0.85	1.07	0.77
Peso di H ₂ O di imbibizione della roccia (in % del peso del materiale secco, dopo 1400 h di immersione)		2.09	2.64	1.90

1.2.4 La pietra di Lecce

La pietra di Lecce, è un calcare argillo – magnesifero, depositatasi nel miocene, costituita da sabbie di rocce calcaree ed elementi di origine organica, in particolare frammenti fossili di specie bentoniche e planctoniche (scheletri di mammiferi, frammenti di coralli e diversi animali marini microscopici), immersi in un cemento calcitico. La porosità è rilevante, ed è dovuta fondamentalmente alle camere vuote dei foraminiferi.

Petrograficamente nella classificazione di Dunham questa pietra è denominata *wackstone*, e nella classificazione di Folk come biomicrite.

Oltre agli elementi calcarei si rinvengono granuli e frammenti di glauconia (silicato di ferro e di magnesio), una sostanza giallastra dovuta principalmente ad avanzi organici, grani piccolissimi di ossido di ferro e una quantità variabile di silice in parte derivante della decomposizione di glauconia.

Le percentuali di glauconite, quarzo, feldspato, muscovite, fosfati e minerali di argilla sono responsabili della variazione del suo carattere. La pietra di Lecce può essere infatti dura o morbida e più o meno fragile, con grani di diverse dimensioni e di colore variabile dal bianco al giallo paglierino.

Di conseguenza per identificare l'esatta tipologia del materiale coltivato bisogna fare riferimento a specifiche caratteristiche fisiche e proprietà meccaniche, come peso dell'unità di volume della parte solida, peso dell'unità di volume del secco, coefficiente di imbibizione, porosità, grado di compattezza, resistenza a compressione monoassiale e resistenza a trazione ricavata da una prova a flessione, riportati nella tabella 1.9 [27].

Tabella 1.9 – Caratteristiche fisiche e proprietà meccaniche della Calcarenite di Gravina e della Pietra Leccese riscontrabili in letteratura (da C. Cherubini, A. Reina, D. Bruno, 2007)

PIETRA LECCESE	Peso dell'unità di volumi della parte solida (KN/m ³)	Peso dell'unità di volumi della parte secca (KN/m ³)	Porosità %	Coefficiente di imbibizione %	Resistenza a compressione (MPa)	Resistenza a trazione (MPa)
Leccisu	18.9	14.9	42	16.6	9.22	-
Piromafu	27.5	16.2	41	20.3	15	0.8
Cucuzzara	27.6	17.8	35.5	12.1	16.71	7.02
Dura	27.1	18.6	31.3	11.6	19.86	6.25
Bianca	27.5	17.4	36.6	14.4	24.05	5.33
Dolce	27.1	16.6	38.7	16.2	12.52	4.86
Saponara	27.7	15.7	44.8	20.7	16.53	4.79
Gagginara	27.3	15.7	42.4	19.1	16.28	5.57

1.2.5 Porosità delle pietre carbonatiche

Poiché influenzata da diversi fattori (diverse strutture e tessitura della roccia, fratture, fenomeni diagenetici ecc.) la porosità nelle pietre carbonatiche si configura come una caratteristica molto complicata da classificare; da un punto di vista petrofisico, può essere classificata in base all'origine dei pori, distinguendo una porosità primaria ed una porosità secondaria.

La porosità primaria, detta anche singenetica, deriva dai vuoti interposti tra i frammenti dei minerali al momento della deposizione; essa viene distinta in intergranulare (spazi esistenti fra i grani, tipica di formazioni clastiche), intercrystallina (spazi esistenti fra i cristalli, tipica della matrice delle formazioni carbonatiche), ed a struttura oolitica, quest'ultima presente solo in particolari formazioni di tipo carbonatico (fig. 1.10).

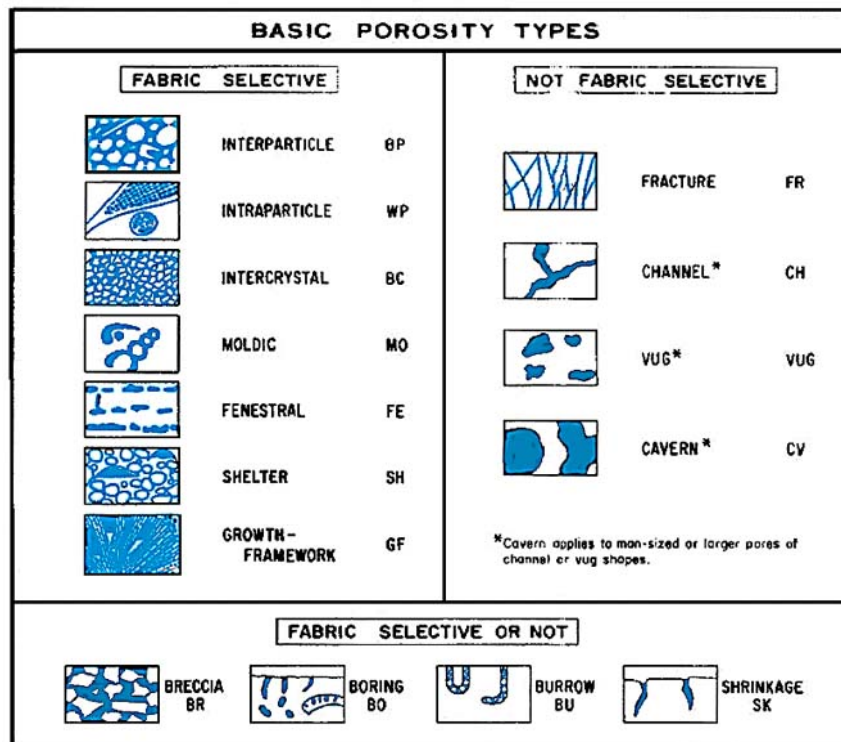


Figura 1. 10 Classificazione della porosità nel sistema Chroquette and Pray (1970)

La porosità secondaria è invece associata a variazioni del volume poroso successive alla sedimentazione, oppure a fenomeni che portano alla creazione di fratture.

Tali variazioni comportano spesso una modifica nella struttura e composizione del mezzo, e sono per lo più dovute a fenomeni fisici (variazioni di temperatura e di pressione) oppure a fenomeni chimico-fisici.

Esempi di porosità secondaria sono la porosità per fratturazione (microfratture o macrofratture), la porosità vacuolare (per dissoluzione) e la porosità per ricristallizzazione (per silicizzazione o dolomitizzazione).

Nelle rocce la porosità supera raramente il valore di $\phi = 0.45$ ⁽²⁾.

I carbonati compatti, quali i calcari e le dolomie, e le formazioni evaporitiche possono presentare porosità di matrice con valori vicini allo zero.

² La porosità Totale $\phi = 1 - \left(\frac{V_R}{V_A} \right) = 1 - \frac{\rho_A}{\rho_R}$ è un rapporto compreso tra zero e uno, che può essere espresso

anche in percentuale del volume poroso o in unità di porosità (Porosity Units, P.U.): ad esempio, se $\phi = 0.45$ è uso comune affermare che la porosità è pari al 45% oppure a 45 P.U.

1.2.6 Solubilità e cinetica di dissoluzione del CaCO_3

I materiali naturali e artificiali di natura carbonatica, a causa della loro composizione risultano vulnerabili alla dissoluzione operata da agenti acidi.

La reazione fondamentale per la dissoluzione della calcite è quella che porta alla formazione del bicarbonato, un sale circa cento volte più solubile del carbonato.

La dissoluzione dei carbonati ha pertanto delle notevolissime implicazioni sulla conservazione delle opere realizzate con questi. In realtà, lo studio dei fenomeni dissolutivi dei carbonati è molto più complesso di quanto possa apparire in quanto legato alle reazioni idrolitiche che coinvolgono sia il sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (reazioni 1.15-1.17) sia il sistema acqua-carbonato di calcio regolato dal prodotto di solubilità del sale (reazione 1.18) e dalla sua idrolisi (reazioni 1.19-1.20, basica). Questo implica, infatti, l'esistenza di equilibri simultanei, studiati in maniera approfondita da Sjöberg in figura 1.11 [28], legati alle seguenti reazioni:

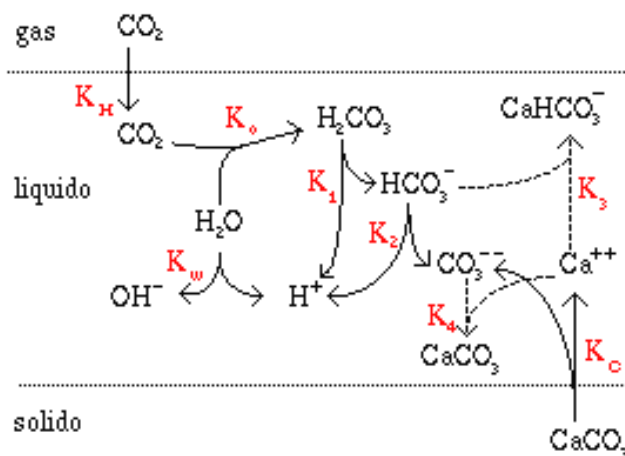
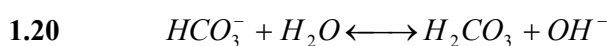
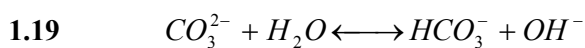
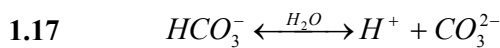
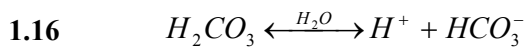
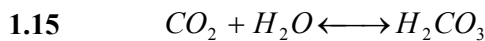


Figura 1. 11 Reazioni di equilibrio tra le specie $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3$ (da E.L. Sjöberg, 1976)

La solubilità della calcite e i suoi aspetti cinetici sono stati studiati da diversi autori: la solubilità in acqua del minerale è piuttosto bassa (circa 13 mg/l a 25°C), ma influiscono

sulla solubilità anche parametri microstrutturali quali la natura cristallina del cemento, della matrice, i relativi rapporti quantitativi, il grado d'*interlocking* tra gli elementi elastici o cristallini, la porosità e la superficie specifica [29].

Le suddette reazioni evidenziano soprattutto una forte dipendenza della solubilità del carbonato di Calcio dall'acidità che, a sua volta, dipende dalla pressione parziale della CO₂ atmosferica che ne determina la concentrazione disciolta nell'acqua in accordo alla legge di Henry:

$$C = K \cdot \text{Pressione Parziale}$$

Gli idrogenioni prodotti nelle reazioni 1.16-1.17, neutralizzando gli ioni ossidrili derivanti dall'idrolisi del sale (reazioni 1.19-1.20) e ne spostano a destra l'equilibrio; la conseguente diminuzione di carbonato provoca lo spostamento a destra della reazione 1.18 ossia una ulteriore solubilizzazione del sale richiesto, per mantenere costante il prodotto di solubilità.

La tabella 1.10 riporta i dati di solubilità in acqua per differenti pressioni parziali di CO₂. Considerando le costanti di tutte le reazioni su scritte, ed operando per approssimazioni successive, si ottiene il valore del pH di una soluzione acquosa di acido carbonico in equilibrio con la CO₂ atmosferica, che per i valori tipici di un ambiente non inquinato, risulta pari a 5.7 ma diminuisce all'aumentare della concentrazione provocando, in base a quanto su detto, un aumento della solubilità del carbonato.

Temperatura (°C)	CO ₂ disciolta (mg/litro) in relazione al contenuto di CO ₂ in atmosfera				
	CO ₂ atm.	0.03%	0.04%	0.05%	0.06%
0		1.0	1.3	1.7	2.0
10		0.7	0.9	1.2	1.4
20		0.5	0.7	0.9	1.0
30		0.4	0.5	0.6	0.8
40		0.3	0.4	0.5	0.6

Il carbonato di calcio è considerato una specie relativamente poco solubile (solubilità di CaCO₃ a 25°C = 13 mg/l; K_s (CaCO₃) = [Ca²⁺] [CO₃²⁻] = 2.0 x 10⁻⁸) ma all'aumentare degli ioni H⁺ in soluzione predomina lo ione bicarbonato (vedi diagramma logaritmico in figura 1.12), con una solubilità circa 100 volte maggiore (1,1 g/L) del carbonato.

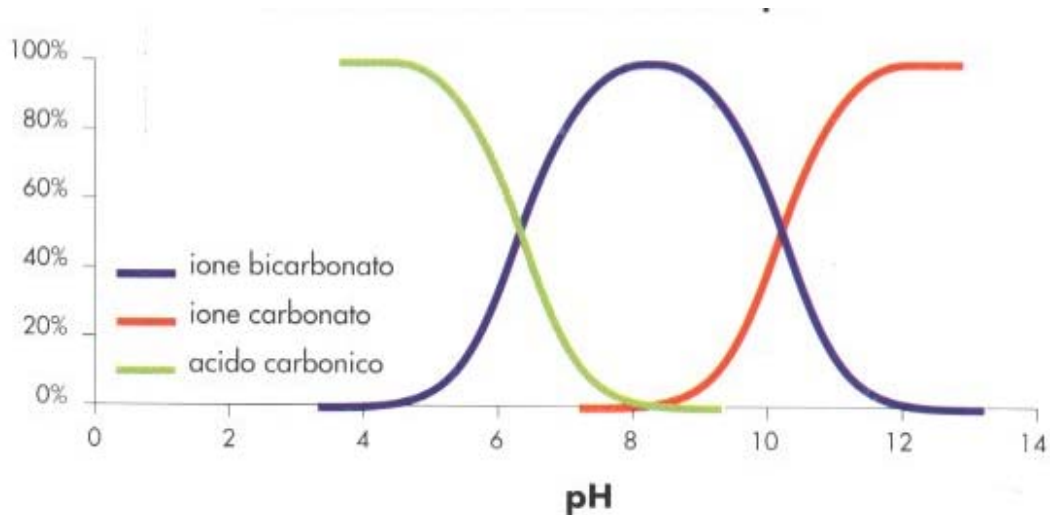


Figura 1. 12 Percentuale di acido carbonico, ioni bicarbonato e ioni carbonato a differenti pH

Concorrono, quindi, ad aumentare il valore della solubilità del carbonato tutti i fattori che determinano:

- un aumento della P_{CO_2} ,
- una diminuzione della temperatura che aumenta la solubilità della CO_2 in acqua,
- una decomposizione di particolari sostanze organiche che tendono ad acidificare i sistemi,
- un aumento generale di acidità dell'ambiente (inquinanti, piogge e nebbie acide).

Concorreranno viceversa a diminuirlo tutte le cause che agiscono in senso opposto.

La velocità di dissoluzione della calcite è inoltre linearmente dipendente dalla sua superficie specifica; pertanto materiali carbonatici che manifestano una particolare microstruttura (elevata microporosità, superfici con scabrezza micrometrica elevata, etc.) sono più rapidamente aggredibili.

In presenza di composti acidi il processo di solubilizzazione si innesca in genere in corrispondenza dei bordi di grano, che sono le aree più reattive del sistema. Si può anche assistere alla solubilizzazione e microcariatura di singoli grani in condizioni di maggiore severità dell'attacco acido. Il risultato di tale decoesione intergranulare si manifesta inizialmente con irruvidimento e perdita della lucentezza delle superfici. A queste manifestazioni macroscopiche è associato l'incremento della superficie specifica, legato all'aumento della microporosità (porosità secondaria), che comporta una maggiore capacità di assorbimento e di cattura di materiale esterno coinvolto nei meccanismi della deposizione secca e umida) [30].

1.3 INTERAZIONE FERRO-LAPIDEO-AMBIENTE: FERRO COLLOIDALE E SUA DIFFUSIONE NELLE MATRICI CARBONATICHE

1.3.1 Colloidi

Gli idrossidi di ferro sono i componenti principali di sistemi colloidali naturali. La carica e l'elevata area superficiale di cui sono dotati sono importanti nel determinare i fenomeni di dispersione, aggregazione e precipitazione che si verificano al variare delle condizioni ambientali.

In particolare è l'energia libera superficiale (dell'ordine delle decine di kJ mol^{-1}) di queste superfici atomiche a governare il sistema colloidale. Le reazioni all'interfaccia tra ossido di ferro e soluzione influenzano la stabilità di questi composti, i processi di cristallizzazione, dissoluzione e le loro interazione con le specie assorbenti, oltre alle proprietà reologiche.

Lo stato colloidale è caratterizzato da particelle di dimensioni maggiori di quelle di atomi e molecole. Le loro dimensioni sono comprese tra 1 e 10^7 nm, e sono legate o unite tra loro in vari modi.

I sistemi che tali particelle formano possono esistere come dispersioni di una sostanza in un'altra o come singole sostanze. Nei sistemi a due componenti ad esempio, la fase interna o dispersa costituita dalle particelle di ferro, è suddivisa in unità di dimensioni colloidali disperse nella seconda fase, ovvero l'acqua.

All'interno del sistema colloidale le molecole d'acqua si dissociano dando luogo ad una superficie ricoperta da gruppi ossidrilici coordinati dall'atomo di ferro centrale. Questa reazione di idrossilazione è molto veloce, ed è seguita da un ulteriore assorbimento di molecole d'acqua alla superficie dei gruppi OH, attraverso legami idrogeno.

Le proprietà degli strati d'acqua adsorbiti sono diverse da quelle della massa d'acqua; La densità dei legami idrogeno appare maggiore di quella della massa d'acqua circostante, e la costante dielettrica, che è molto basso nel primo strato di acqua, aumenta con il crescere del numero di strati d'acqua adsorbita.

I gruppi ossidrilici di superficie (siano essi derivanti da assorbimento di acqua o da OH strutturale) sono i gruppi funzionali degli ossidi di ferro, e sono le entità chimicamente reattive del solido in ambiente acquoso [6]. Possono essere coordinati da uno, due o tre atomi di ferro, denominati rispettivamente tipo *A*, *B* e *C*, e influenzano in modo diverso

l'acidità e quindi la reattività dei diversi gruppi ossidrilici. Si forma in questo modo un *doppio strato elettrico*, e il relativo potenziale associato prende il nome di *potenziale zeta* (ζ), o potenziale elettrocinetico, e definisce il comportamento dei sistemi dispersi: infatti, poiché la carica intrinseca sulla superficie della particella è schermata da quelle degli ioni che la circondano, le interazioni con altre particelle saranno regolate proprio da tale potenziale [31].

Nel caso degli ossidi e idrossidi di ferro, e in generale dei materiali colloidali, il potenziale Zeta è il Punto di Carica Zero (PZC), con il quale si indica il pH dove le cariche positive e negative di un materiale si equivalgono, e la specie considerata è complessivamente neutra. A valori di pH inferiori rispetto al PZC, sulle superfici delle particelle prevalgono le cariche positive, mentre a pH superiori quelle negative.

Negli ossidi e idrossidi di Fe, la carica superficiale dipende soprattutto dalla presenza dei gruppi OH legati agli atomi di Fe. Gli ossidrilici, al variare delle condizioni di pH, possono trovarsi in forma dissociata, con carica negativa -1.

Dal punto di vista strutturale le proprietà più importanti di ossidi e idrossidi di ferro sono state discusse da numerosi ricercatori, come ad esempio Bernal, Dasgupta, Mackay et al. Nella maggior parte dei casi si può concludere che lo studio delle fasi coinvolte sia direttamente correlato alla capacità del colloide di fornire informazioni chiaramente interpretabili alla diffrazione dei raggi X.

Queste scarse forme cristalline possono essere ottenute in diversi modi, e il metodo più comune è quello di aggiungere una base solubile ad una soluzione di sale ferrico. Il precipitato risultante (spesso chiamato idrossido ferrico) è costituito da particelle estremamente fini, di dimensioni medie di 50Å [32].

L'ossidazione di un elemento in ferro può condurre allo stesso risultato; gli strati di ruggine infatti sono formati da depositi colloidali di ossidi o idrossidi di ferro, accumulatisi sulla superficie.

1.3.2 Diffusione e trasporto di fluidi nella pietra

La trattazione del fenomeno in esame necessita di un modello che descriva al meglio la diffusione della soluzione colloidale all'interno della matrice carbonatica, in cui le principali caratteristiche prese in considerazione sono la viscosità del fluido, la porosità del mezzo e la sua permeabilità.

- Viscosità

La trattazione più semplice dal punto di vista analitico, viene fatta assumendo che la viscosità del fluido penetrante sia regolata dalla legge di Ostwald – De Waele o legge di potenza:

$$1.21 \quad \tau_{xy} = -\mu_0 \left| \frac{\partial u_x}{\partial y} \right|^{n-1} \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} \right)$$

Dove τ_{xy} rappresenta il valore dello sforzo tangenziale, μ il coefficiente di viscosità dinamica del fluido, n è un numero il cui valore dipende dalla natura del fluido; in particolare, per $n = 1$ si ottiene la legge di Newton, per $n < 1$ si ottengono i fluidi a comportamento pseudoplastico, per $n > 1$ quelli a comportamento dilatante.

Per quanto riguarda la dipendenza dallo stato fisico, c'è da dire che in genere la pressione ha poca influenza sul valore di n mentre assume una certa importanza la sua dipendenza dalla temperatura: in linea di massima, si può affermare che al crescere della temperatura il valore di n cresce per i gas e cala per i liquidi.

Di solito i fluidi sono considerati newtoniani, e cioè la viscosità viene considerata costante.

- Porosità

I mezzi porosi sono materiali ad alta superficie specifica, con una struttura fisica molto difficile da rappresentare. Di conseguenza, a causa di questa loro peculiarità, risulta complicato descrivere il flusso di un fluido al loro interno. Il tutto viene reso più difficile dal fatto che, in genere, tali mezzi sono non omogenei ed anisotropi, e quindi alcune proprietà dipendono dalla direzione del mezzo in cui le si osserva.

La somma totale degli spazi vuoti è chiamata porosità, e definisce la quantità di spazi vuoti contenuti nel volume di un mezzo poroso. È una grandezza di natura scalare che esprime la capacità dello stesso mezzo di contenere fluidi al suo interno, ed è definita dal rapporto tra la percentuale di spazi pieni rispetto agli spazi vuoti, e può essere espressa come:

$$1.22 \quad \phi = 1 - \left(\frac{V_R}{V_A} \right) = 1 - \frac{\rho_A}{\rho_R}$$

dove ϕ è la porosità, V_A = Volume Totale del solido o volume apparente, V_R = Volume reale del solido.

La porosità definita in questo modo è denominata in genere porosità totale.

Tuttavia, alcuni pori non sono idraulicamente interconnessi tra loro e non giocano un ruolo significativo nei movimenti dell'acqua all'interno del materiale: per questo motivo, nella pratica si è soliti distinguere tra porosità totale ϕ , detta anche porosità assoluta, cui contribuisce il volume di tutti i pori della roccia, e porosità effettiva o utile o cinematica ϕ_e , cui contribuisce solo il volume dei pori interconnessi V_{pi} .

La definizione della porosità effettiva è quindi la seguente:

$$1.23 \quad \phi_e = \frac{V_{pi}}{V_b}$$

dove V_{pi} è il volume dei pori interconnessi contenuti nel volume V_b .

La porosità effettiva rappresenta il volume del mezzo poroso occupato da fluidi mobili, ed è chiaramente inferiore o pari alla porosità assoluta.

La porosità è maggiore quando i grani sono uniformi e diminuisce all'aumentare delle classi granulometriche presenti nel mezzo poroso.

Per quanto riguarda la forma dei grani, la porosità diminuisce man mano passando da grani a spigoli vivi a grani arrotondati fino a grani piatti a parità di distribuzione granulometrica.

A parità di dimensione e forma dei grani la porosità dipende anche dalla disposizione dei grani stessi.

La capacità di assorbire acqua è comunque una caratteristica molto variabile, dipendente sia dalla struttura del materiale stesso che dalle condizioni ambientali in cui questo è inserito, come descritto nella tabella 1.11 [33].

Tabella 1. 11 – percentuale di acqua assorbita in relazione alla porosità in differenti litotipi. (da G.G. Amoroso, M. Camaiti, 1997)

Litotipo	Porosità (P* %)	% H ₂ O assorbita
Marmo dolomitico	4	0.2 – 0.7
Pietra di Lecce	45	21
Travertino	5 - 25	5 – 8

*porosità % determinata con un picnometro ad elio;

- Permeabilità

La permeabilità, espressa in Darcy (d), è la predisposizione di un mezzo poroso a lasciarsi attraversare da un fluido, ed è una caratteristica indipendente dal fluido

impiegato³. Essa dipende, come osservato precedentemente, sia dai fattori che influiscono sulla porosità (forma, disposizione e dimensione dei grani, presenza di cemento o di argilla all'interno dei pori, presenza di fratture nel mezzo poroso), sia dalle condizioni dinamiche a cui è sottoposto il fluido.

Analogamente a quanto si è esposto sulla porosità, è possibile identificare una permeabilità primaria, riferita alla possibilità di avere un moto entro lo spazio intergranulare, ed una permeabilità secondaria, tipica del moto entro fratture o spazi vuoti dovuti a porosità secondaria.

Contrariamente alla porosità, la permeabilità è una grandezza vettoriale, in quanto dipende dalla direzione lungo cui è misurata e quindi dovrebbe essere espressa attraverso nove componenti, cioè è un tensore del secondo ordine in uno spazio a tre dimensioni. Questo spiega il perchè nei mezzi porosi esistano delle direzioni preferenziali lungo le quali il fluido scorre con la minima o con la massima facilità. Da un punto di vista applicativo, solitamente si fa riferimento alle sole permeabilità orizzontali e verticali. La prima è in generale maggiore della seconda, a causa della forma, della distribuzione e delle dimensioni dei grani che, nelle formazioni naturali, tendono a stratificarsi orizzontalmente lungo la parte appiattita (formazioni sedimentarie) facendo diminuire la resistenza al passaggio lungo questa direzione. Il caso contrario si ha in presenza di fratture verticali.

Poichè l'acqua in una roccia può essere presente sia come liquido che come vapore, la descrizione dei fenomeni di diffusione e trasporto deve considerare sia i fenomeni generati dai gradienti di pressione che quelli dovuti al gradiente di concentrazione, due differenti casi, il primo regolato dalla legge di Darcy, e il secondo dalla legge di Fick.

La legge di Darcy, che descrive il moto di un fluido in un mezzo poroso, può essere utilizzata in tutte quelle applicazioni che contemplano l'interazione puramente fisica⁴ di un fluido in movimento laminare entro un mezzo poroso, ed è descritta dalla seguente equazione:

³ La permeabilità si esprime in Darcy (d), definito come la permeabilità di un mezzo poroso avente sezione pari a 1 cm^2 e lunghezza pari a 1 cm , che viene attraversato da un fluido monofase incompressibile, che satura completamente i pori, avente viscosità pari a 1 cP , con una portata di $1 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, sotto l'applicazione di un gradiente di pressione pari a 1 atm . Nel Sistema internazionale l'unità di misura è il m^2 , ed è immediato dimostrare che 1 d equivale a $0,987 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$.

⁴ Si assume cioè, che nessuna interazione di natura chimica avvenga tra il fluido e la matrice solida.

$$1.24 \quad q = -\frac{k(s)}{\mu l} (\nabla P_c(s) - \rho l g)$$

con $P_c = P_c (\mu l / n)$ la pressione capillare, k la permeabilità della matrice porosa, μl la viscosità del fluido e $s = \mu l / n$.

Nella legge di Fick il flusso della materia è direttamente proporzionale al gradiente della materia, per cui matematicamente si ha:

$$1.25 \quad J = -D \text{grad } N$$

Dove D è il coefficiente di diffusione, N la concentrazione della materia che si diffonde e $\text{grad } N$ è il gradiente di materia, cioè la variazione della concentrazione della materia in funzione della posizione nello spazio.

L'equazione di diffusione (1.26) descrive come la concentrazione, alla posizione x , cambi in funzione del tempo.

$$1.26 \quad \partial C_i(x,t) / \partial t = D_i \partial^2 C(x,t) / \partial x^2$$

Nel caso delle soluzioni colloidali contenenti ferro, si ha che la loro diffusione dalla sorgente (ad es. un perno) alla massa lapidea circostante, avviene spesso con forme particolari, come ad esempio gli *anelli di Liesegang* (fig. 1.13). Questi derivano da un fenomeno di precipitazione periodica, osservato sia in sistemi chimici simulati, costituiti da ioni dispersi in un mezzo colloidale allo stato di gel, che in sistemi naturali (rocce sedimentarie), che comporta la formazione di bande colorate ad anelli più o meno regolari. Questi schemi periodici sono dovuti alla reazione delle sostanze coinvolte (elettroliti) e ai loro prodotti di precipitazione. g



Figura 1. 13 Formazione degli *anelli di Liesegang* su un manufatto lapideo

Il loro studio, intrapreso in collaborazione con l' Istituto per le Applicazioni del Calcolo "M. Picone" (IAC-CNR), per la realizzazione di un modello descrittivo degli anelli di Liesegang in matrice carbonatica, può essere di aiuto per la comprensione dei processi di diffusione e precipitazione che si innescano durante la formazione delle macchie contenenti ferro.

Dagli inizi del secolo, la comunità scientifica ha sviluppato diverse teorie con l'intento di descrivere sia le leggi di spaziatura che le caratteristiche morfologiche delle bande di Liesegang [34], come ad esempio *Teoria della precipitazione periodica* di W. Ostwald (1897), la cui particolarità è come primo step, la precipitazione del materiale in dispersione colloidale; *Modello competitivo di crescita delle particelle* (Lifshitz-Slyozov), causato dalle dimensioni non omogenee delle particelle; la *Teoria dell'adsorbimento*, che dà una visione dal punto di vista pratico, molto semplice ma credibile, per la periodicità spazio-temporale del modello, secondo cui la comparsa di spazi vuoti e impoveriti è causata dall'assorbimento di elettroliti sulle superfici delle particelle di precipitato; la *Teoria della diffusione dell'onda*, dove si assume la presenza di almeno una fase di reazione autocatalitica nel meccanismo di precipitazione; il fenomeno della *Decomposizione spinodale* proposto di recente da Zoltán Rácz, dove due elettroliti formano un prodotto metastabile che può muoversi nel sistema per diffusione, e quando la sua stabilità cessa, si decompone in un precipitato immobile; il *Modello reticolare di Boltzmann* (LBM) sviluppato di recente da Chopard e altri, dove l'equazione di Boltzmann viene risolta per simulare il flusso di un fluido newtoniano mediante modelli di collisione, successivamente ai quali si forma una fase immobile (precipitato), per giungere infine alla *Teoria della prenucleazione e post nucleazione*, adottata dopo gli anni '80, dove si è convenuto che le precipitazioni periodiche suggerite dai diversi modelli, si dividono perlopiù in due gruppi, i cosiddetti modelli "postnucleation" e "prenucleation".

I meccanismi "postnucleation" partono dal presupposto che si formi all'inizio un *sol* omogeneo di particelle solide. In seguito a variazioni delle condizioni la stabilità di questo *sol* cessa, e attraverso un meccanismo di focalizzazione (precipitazione di Ostwald) si formano, da una iniziale distribuzione disomogenea, degli schemi regolari [35]. Questo processo di maturazione per le particelle colloidali, include l'instabilità e la teoria della crescita competitiva. In due dimensioni dello spazio, il modello proposto,

che descrive le dinamiche delle particelle colloidali e comprende gli effetti di nucleazione, non solo presenta anelli, ma anche schemi a spirale.

Nel “prenucleation” il modello è il risultato di un'onda di sovrasaturazione, che porta alla precipitazione. Sulla base di questo modello, e quindi sull'idea di supersaturazione, è stato proposto da Keller e Rubirow un modello di reazione-diffusione [36], utilizzato in questa tesi (capitolo 4.7.4) per la modellizzazione degli anelli di Liesegang in matrici carbonatiche.

Gli esperimenti numerici per questo modello mostrano chiaramente bande unidimensionali che soddisfano la legge di spaziatura [37].

In teoria in un dominio spaziale Ω è presente un reagente immobile B , con una concentrazione uniforme b_0 . Partendo da un tempo iniziale $t=0$, il confine $\partial\Omega$ si porta in contatto con un diverso reagente A , che penetra all'interno di Ω attraverso un processo diffusivo. All'interno di Ω , A e B reagiscono per produrre una terza sostanza, C . Quest'ultima sostanza mentre da una parte diffonde in Ω , dall'altra cristallizza (precipita) per formare un prodotto immobile D . Questo processo di precipitazione ha luogo quando la concentrazione c di C supera un certo valore critico $C_s > 0$; si pensa che la velocità di precipitazione dipenda linearmente da c . Nel luogo dove D si è formato, il processo di precipitazione continua fino a quando c si mantiene positivo [38]. Il processo, in uno spazio monodimensionale, può essere descritto dal seguente sistema di reazioni di diffusione:

$$1.27 \quad \begin{cases} a_t = D_a a_{xx} - kab, \\ b_t = D_b b_{xx} - kab, \\ c_t = D_c c_{xx} - kab, \\ d_t = P(c, d), \end{cases}$$

Dove D_a , D_b e D_c sono rispettivamente la diffusività di A , B e C .

$P(c, d)$ è il termine di precipitazione che include un effetto di supersaturazione. Esso è dato dalla seguente espressione:

$$1.28 \quad P(c, d) = \begin{cases} 0 & \text{Se } c < C_s \text{ e } d=0 \\ \lambda(c - c^*)^+ & \text{Se } c \geq C_s \text{ o } d > 0 \end{cases}$$

Dove C_s e c^* ($C_s > c^*$) sono rispettivamente le concentrazioni di supersaturazione e saturazione; λ è la velocità costante di precipitazione $C \rightarrow D$. L'apice $^+$ indica la parte non negativa.

1.3.3 Interazione chimico – fisica tra matrice carbonatica e Ferro

La presenza di liquidi in varie forme, come ad es. pioggia, umidità relativa, nebbia, ecc., può condurre, attraverso le reazioni precedentemente citate con il ferro, ad una interazione, sia fisica che chimica, con la matrice carbonatica.

Dal punto di vista fisico, l'ossidazione dei minerali ferrosi all'interno della matrice cristallina, come ad esempio la pirite, porta ad un incremento di volume degli strati superficiali, dovuto alla penetrazione dell'ossigeno nel reticolo cristallino.

Nel caso di un perno in ferro, l'espansione di volume induce il ferro metallico ad estrudere atomi dallo strato superficiale, per formare un nuovo strato.

Le forze che originano da queste reazioni, possono arrivare ad esercitare pressioni estremamente elevate sulle aree circostanti, con conseguente formazione di fessurazioni e polverizzazione del materiale.

Calcolare la dilatazione volumetrica dei prodotti di corrosione da ferro metallico, è di per se molto difficile, perché la maggior parte degli ossidi appena formati è ancora in fase amorfa.

Un tentativo è presentato in tabella 1.12 per il computo dell'espansione teorica dei volumi di ferro metallico, pirite, marcasite e goethite. La vera stima di espansione è in realtà una correzione dei valori di espansione dell'idrossido ferrico amorfo in forma cristallina [39].

Il coefficiente di espansione risulta essere quindi correlato alle specie mineralogiche presenti, la cui formazione può essere influenzata da fattori ambientali quali umidità e presenza di ioni come Cl^- , SO_4^{2-} e NO_x [40].

Tabella 1. 12 – Espansione di volume nella trasformazione da ferro e ossidi di ferro a ruggine (E. M. Winkler, 2013)

Materiale d'origine della ruggine	D (g/cm ³)	Espansione di volume a ematite D = 5.26	Espansione di volume a goethite D = 4.37	Stima della vera espansione a ruggine
Ferro puro	7.88	114 %	186 %	200 – 250 %
Acciai strutturali	7.5	97 %	164 %	150 – 250 %
Pirite	5.02	- 36 %	- 15 %	20 – 50 %
Marcasite	4.89	- 38 %	- 17 %	20 – 50 %

Nel campo dei beni culturali dal punto di vista chimico sull'argomento in particolare "macchie di ferro" non esistono studi approfonditi, se non alcuni in cui vengono

analizzati i principali fattori responsabili delle macchie, trattamenti preventivi e metodi di pulitura [41,42]. Molto più ricca è invece la letteratura in campo geologico, dove l'interazione tra calcite e ferro risulta ampiamente studiata. Clarke et al. (1984) ad esempio, indagano la reazione di sali di ferro che reagiscono prontamente con la calcite in ambienti calcarei ossidanti, per produrre una fase solida di ossidi di ferro [43]. Loeppert e Clarke invece nell'analisi dei suoli calcarei individuano una reazione stechiometrica tra il sale di ferro e la calcite, ovvero 2 e 3 equivalenti di calcite vengono consumati rispettivamente per mole di Fe^{2+} e Fe^{3+} [44]. Kremenetskaya et al. studiano invece l'effetto che hanno minerali a base di carbonato di diversa composizione, sulla precipitazione del ferro da solfato ferrico, utilizzando come approccio metodologico prodotti di idrolisi polinucleari, scoprendo che l'effetto di neutralizzazione della soluzione acida avviene più velocemente con la calcite che con la dolomite [45].

Altri studi riferiti ai materiali a base di carbonato di calcio, sottolineano come questi siano altamente efficaci nella rimozione del ferro ferroso da acque sotterranee o potabili [46, 47], ponendo in evidenza l'affinità tra questi due materiali.

In questo contesto una caratteristica di importanza rilevante è rappresentata dalla predisposizione della superficie ad essere macchiata, cioè quanto la soluzione colloidale riesca a penetrare nel mezzo poroso. Ad esempio marmi "cosiddetti sani", poco inclini a lasciarsi permeare, possono aumentare la loro sensibilità all'acqua in presenza di composti acidi che inducono fenomeni di solubilizzazione della calcite.

2

LA RIMOZIONE DEGLI OSSIDI DI FERRO

2.1 PROBLEMATICHE DEGLI OSSIDI DI FERRO

Il valore di antichità e di autenticità di un'opera è dato, secondo Ruskin, dalla patina che la ricopre, segno del tempo che testimonia la sua vita e la sua individualità materiale [48].

Il dibattito sul concetto di patina ad oggi non si è certo esaurito, ma la definizione universalmente accettata è quella di una “alterazione strettamente limitata a quelle modificazioni naturali della superficie dei materiali non collegabili a manifesti fenomeni di degradazione e percepibili come una variazione del colore originario del materiale”.

Questa la definizione nelle *Raccomandazioni Normal 1/88* prima, e nella sostitutiva *UNI 11182* (Descrizione della forma di alterazione - Termini e definizioni) poi, con l'estensione del termine anche alle superfici lapidee.

Si delimita quindi una netta distinzione tra patina, testimone del tempo, e le incrostazioni, sporco o macchie dovute all'incuria dell'uomo.

In quest'ultimo caso subentra la pulitura, ovvero quel processo che attraverso la rimozione delle alterazioni artificiali o accidentali, conduce alla rivalutazione della patina nobile.

Si può ben capire come in questo contesto le macchie da composti metallici risultino uno dei problemi maggiormente sentiti nel campo della conservazione.

Questo tipo di alterazione cromatica, che frequentemente si riscontra in presenza di elementi metallici, viene definita dalle *Raccomandazioni Normal* come: «Variazione naturale a carico dei componenti della pietra dei parametri che definiscono il colore. È generalmente estesa a tutto il litotipo interessato; nel caso l'alterazione si manifesti in modo localizzato è preferibile utilizzare il termine macchia ».

La definizione di macchia risulta invece come: « Variazione cromatica localizzata della superficie, correlata sia alla presenza di determinati componenti naturali del materiale (concentrazione di pirite nei marmi) sia alla presenza di materiali estranei (ad esempio acqua, prodotti di ossidazione di materiali metallici, sostanze organiche, vernici, microrganismi) ».

Nella suddetta norma, il termine *alterazione* sta ad indicare una modificazione del materiale che non denota necessariamente un peggioramento delle sue caratteristiche sotto il profilo conservativo, contrariamente al significato del termine *degradazione*.

I fenomeni di degrado vengono invece raggruppati in sei classi, a seconda dell'azione che essi esercitano sul materiale lapideo.

Quindi nella *Classe 1, Degrado senza peggioramento delle condizioni*, rientra la nostra *alterazione cromatica*.

In realtà, da quanto osservato nel precedente capitolo, le problematiche connesse alla presenza degli ossidi di ferro sul materiale lapideo non riguardano il solo aspetto estetico, ma spesso anche un degrado chimico-fisico del substrato.

Infatti, alcune forme di degrado riconducibili alla presenza del ferro, possono essere definite, sempre secondo le *raccomandazioni Normal (UNI 11182)*, come “fratturazioni”, “fessurazioni” e “decoesione”, conseguenti alla variazione di volume dei prodotti di corrosione, che risulta essere maggiore del metallo in origine [49].

2.2 STATO DELL'ARTE

La rimozione delle macchie di ferro non è oggetto di molti studi recenti, ma la problematica, affrontata già dagli anni '50, continua a suscitare un evidente interesse nel campo della conservazione dei beni culturali. Precorsi dai lavori di Plenderleith, realizzati nel 1955 sull'utilizzo del Versenol (EDTA), sono stati pubblicati nei decenni successivi una serie di studi sulla sperimentazione di agenti chelanti, sali alcalini di acidi organici idrossicarbossilici (acido gluconico, citrico e tartarico) o acidi come acido fluoridrico, acido ortofosforico e ossalico, o i loro sali come ad esempio bifluoruro di sodio o ammonio, ecc.

La parte carente di questi lavori si riscontra invece nello studio dei prodotti di corrosione che si vengono a formare durante il processo di macchiatura, e delle loro interazioni con la matrice carbonatica.

Una lista dei trattamenti di rimozione è riportata nelle tabelle 2.1 e 2.2, dalla quale si evince un'importante variabile, il pH utilizzato, che dovrebbe attestarsi a valori compresi tra 7 e 9, ossia compatibili con le caratteristiche basiche delle pietre carbonatiche, ma non sempre con le condizioni di reazione ottimali per i reagenti utilizzati. Un altro fattore da considerare è il tipo di supportante da utilizzare, poco valutato in questi studi e circoscritto in massima parte all'impiego della polpa di cellulosa, anche se lavori recenti hanno introdotto l'aggiunta a questa di piccole percentuali di sepiolite⁵ [50], o l'utilizzo del gel di agar⁶ [51], o ancora sostanze gelificanti come il Vanzan⁷ [52].

⁵ La Sepiolite è un' argilla naturale con elevate caratteristiche di assorbimento nei confronti di tutti i liquidi. Viene utilizzata nella sua forma naturale. Dal punto di vista chimico si tratta di un fillosilicato idrato di magnesio. Nel campo del restauro è utilizzata come carica inerte nella preparazione di impacchi per la pulitura di superfici lapidee ed affreschi, ai quali conferisce proprietà supportanti ed assorbenti.

⁶ L'agar-agar è un polisaccaride usato come gelificante naturale e ricavato da alghe rosse appartenenti a diversi generi (tra i quali *Gelidium*, *Gracilaria*, *Gelidiella*, *Pterocladia*, *Sphaerococcus*). Dal punto di vista chimico è un polimero costituito principalmente da unità di D-galattosio (è quindi detto *poligalattoside*). Il galattosio è uno dei due componenti del lattosio, lo zucchero presente anche nel latte; infatti il lattosio è per definizione un disaccaride formato da una molecola di α -glucosio e una di β -galattosio. Nel campo del restauro, la sua capacità a formare gel rigidi acquosi e termo reversibili, lo rende un materiale idoneo per la pulitura su policromie, carta, stucchi, gessi e materiali lapidei.

⁷ Il Vanzan (nome commerciale della gomma di Xantano) è un polisaccaride estratto da batteri (*Xanthomonas campestris*) attraverso un processo di fermentazione anaerobica. La sua struttura molecolare è simile a quella della cellulosa, ma con la differenza di derivare dalla catena laterale del trisaccaride sulle unità di zucchero alternate. Questa catena è composta da un sale dell'acido glucuronico tra avetato di mannosio un' unità di Mannosio terminale. I gruppi acidi e acido piruvico glucuronico sulle catene laterali danno alla gomma di xantano il suo carattere anionico.

Un'importante fonte di riferimento è rappresentata dalle ricerche condotte nello studio dei suoli, dove la dissoluzione degli ossidi di ferro viene affrontata sia dal punto di vista elettrochimico (potenziale applicato), sia considerando, come nel nostro caso, le proprietà delle soluzioni e delle superfici trattate.

La dissoluzione degli ossidi di ferro può infatti avvenire, come precedentemente descritto, attraverso diversi meccanismi, quali protonazione, complessazione e riduzione. È infatti nota l'azione di agenti complessanti quali ossalati, citrati ed EDTA, la cui efficienza è strettamente dipendente dai valori di pH, mentre assume grande importanza nei sistemi naturali la mobilizzazione del ferro da parte dei siderofori, esosenzimi prodotti dai microrganismi quali funghi e batteri per la chelazione del ferro. Le loro componenti attive sono idrossammati, acidi carbossilici (es. acido β -idrossiaspartico o acido citrico) e fenolati, capaci di formare complessi stabili con il ferro. Sempre in questo campo alcuni riducenti studiati sono: ditionito di sodio, acido tioglicolico, tiocianato, idrazina, acido ascorbico, idrochinone, H_2S , H_2 , tris (picolinato) VII, acido fulvico, fruttosio, saccarosio e biomassa/batteri. Sotto appropriate condizioni la dissoluzione riduttiva⁸ può essere effettuata anche fotochimicamente come nel caso dell'ossalato [8].

In campo industriale i processi relativi alla dissoluzione degli ossidi di ferro riguardano la lisciviazione dei minerali ferrosi, la rimozione dei prodotti di corrosione, l'ottenimento dalla stabilità degli strati di passivazione ecc, in cui si impiegano generalmente acidi forti o soluzioni complessanti e metodi elettrochimici. Tali prodotti, individuano come reagenti acidi organici ed inorganici, i loro sali, composti organici dello zolfo, ditionito di sodio e sodio metabisolfito tamponati con carbonato di calcio e magnesio, complessi amminici di acidi idrossicarbossilici, acido fosforico, perossido di idrogeno, acido ossalico, bifluoruro di ammonio, idrossido di sodio (vedi tab. 2.3).

Un punto di riferimento interessante è rappresentato inoltre dalle ricerche condotte in campo medico nella terapia ferro-chelante per il trattamento del sovraccarico cronico del ferro, che individuano chelanti sintetici come la Dereroxamina e i Deferiprone [53, 54, 55, 56].

Nel campo del restauro è ampiamente utilizzato come agente di controllo reologico per sistemi acquosi, capace di dare gel pseudoplastici stabili fino a 60°C. data la loro capacità di trattenere fortemente l'acqua, possono essere utilizzati per la pulitura di superfici sensibili all'acqua.

⁸ La presenza di Fe^{2+} accelera i processi di dissoluzione

Tabella 2.1 – Rassegna della letteratura sui trattamenti utilizzati per la rimozione degli ossidi di Ferro nel campo della conservazione.

ANNO	AUTORE	TITOLO	TRATTAMENTO
1955	H. J. Plenderleith	The restoration of Mitral Head	Versenol (EDTA)
	Stombolov	In “The treatment of stone”	acidi carbossilici incluso acido citrico e sali, sodio citrato, trisodio citrato pH 8, acido ossalico, ammonio tiosolfato, sodio tiosolfato EDTA
1968	Carter		EDTA disodico
	Stombolov and Van Rheeden	Note on the Removal of Rust from Old Iron with Thioglycolic Acid	Acido tioglicolico, Ammonio tiosolfato, Sodio Gluconato pH 6
1971	H. J. Plenderleith	The conservation of antiquites and works of art: treatment, repair and restoration	EDTA
1974	Hovie		Acido tioglicolico
1975	S.Z.Lewin, E.J.Rock	Chemical consideration in the cleaning of stones and masonry	Ammonio fosfati, ammonio salicilato
1976	Rinne		acido ossalico, acido citrico, EDTA
1979	Mac Leod and North		Acido citrico pH3
	L. L. St. Clair, M. R.D. Seaward	Biodeterioration of Stone Surfaces: lichens and biofilms as weathering agents of rocks and cultural heritage	Sodio ditionito pH 9
1981	O.P. Agrawal	Cleaning Techniques of Stone Objects: Problem and Future Research	Review
	Gilberg	The alkaline sodium sulphite reduction process for archaeological iron: a closer look	Sodio ditionito pH 9
1982	Gale		Ammonio citrato pH 6.5
	G.G. Amoroso, and V. Fassina	Stone decay and conservation	Sodio citrato
1983	Windholz		Ammonio tioglicolato pH 8
1984	Alessandrini et Al.	The technical examination and conservation of the portal of St. Aquilino’s chapel in the basilica of St. Lorenzo, Milan”	EDTA pH 4
	Barov		Sodio ditionito pH 9
1987	Mac Leod		Acido citrico pH 3
1988	Bone		EDTA disodico
1990	Edos		Sodio Gluconato pH 6
1993	Thorn	The Impact of Disodium EDTA on Stone	EDTA disodico pH 11
	Matero and Tagle	Cleaning, Iron Stain Removal, and Surface Repair of Architectural Marble and Crystalline Limestone: The Metropolitan Club	Ammonio citrato pH 9
2005	Thorn		Ammonio tioglicolato
2008	D. Vella, A. Hadj , A. B. Chetcuti	A preliminar investigation of the removal of rust stains from Globigerina limestone surfaces using coupled chelating-reducing systems	Sodio ditionito-triammonio citrato, ammonio tioglicolato
2009	S.Lyndsie, S.Tse	The chemistry of sodium dithionite and its use in conservation	Sodio ditionito

Tabella 2.2 – Rassegna della letteratura sui trattamenti innovativi utilizzati per la rimozione degli ossidi di Ferro

ANNO	AUTORE	TITOLO	TRATTAMENTO
2002	R.A. Doong B. Schink	Cysteine-Mediated Reductive Dissolution of Poorly Crystalline Iron(III) Oxides by Geobacter Sulfurreducens	Cysteine by Geobacter sulfurreducens
2006	Matt Cushman	A New Method for the Treatment of Iron-Stained Architectural Marble: in situ reduction of iron(III) using photovoltaic polymers and the introduction of a new chelating agent for conservation	N, N, N', N'-tetrakis-(2-pyridylmethyl)ethylenediamene
2009	H.C. Hatcher, R.N. Singh, F.M. Torti, S.V. Torti	Synthetic and natural iron chelators: therapeutic potential and clinical use	Future Med Chem. 2009 December ; 1(9)
2011	F.Giansanti, L. Leboffe, G. Pitari, R. Ippoliti, G. Antonini	Physiological roles of ovotransferrin	Conalbumina
2011	Anna Simanova	Molecular Perspectives on goethite dissolution in the presence of Oxalate and Desferrioxamine-B	Oxalate - desferrioxamine-B (DFOB)
2014	J.D. da Silva Aguiar	Analysis, Testing and Development of Safe Cleaning Methods of Rusted Stone Material	Sodio ditionito, sodio esametfosfato, ammonio citrato
2014	Leah Poole	Testing the Use of Medical Chelating Agents to Remove Iron Stains on Marble	Acetohydroxamic acid, cysteine, maltol, picolinic acid, and ammonium citrate
2016	S. Spile, T.Suzuki, J.Bendix and K. Pilkjær Simonsen	Effective cleaning of rust stained marble	Cysteine and sodium dithionite
2016	A.Macchia, S. A. Ruffolo, L.Rivaroli, M. F. La Russa	The Treatment Of Iron-Stained Marble: Toward A "Green" Solution	Ammonium thioglycolate; Ammonium citrate; L-cysteine; DL methionine

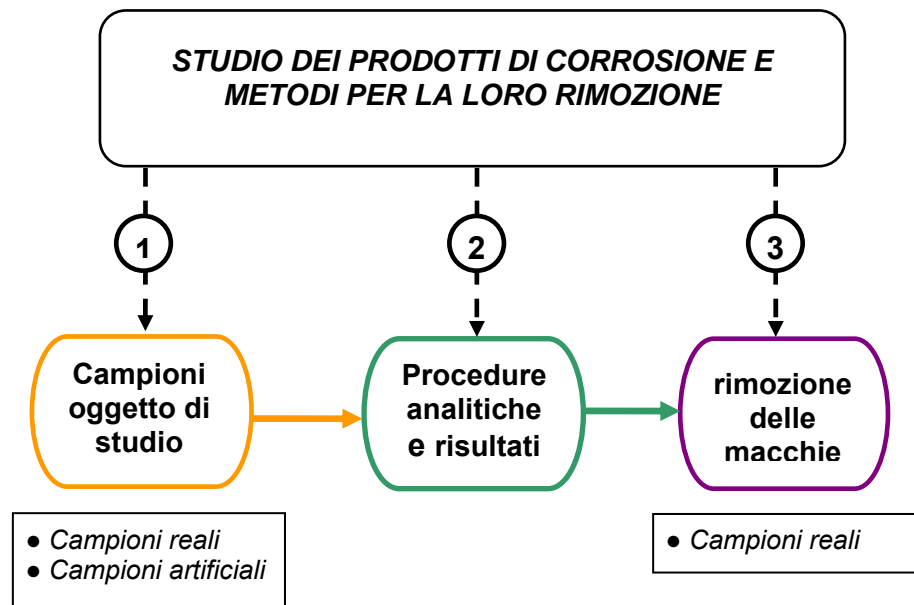
Tabella 2.3 – Rassegna della letteratura sui prodotti industriali utilizzati per la rimozione degli ossidi di ferro

Distributor Name	Identification	Chemical Family
Alpha Professional Tools	Rust Stain Remover Gel (RSR-2000)	Ammonio tioglicolato
Alpha Professional Tools	Rust Stain Remover (Poultice)	Carbonato di calcio/magnesio, Sodio idrosolfito Sodio metabisolfito
BIOX Ltd	Rust Stain Remover liquid or gel	Liquido biologico(?)
Bellinzoni	Mangia Ruggine “Rust Eater”	organic, N.O.S. Ammonio tioglicolato
Tile Doctor ®	Reduxa stain remover	Perossido di idrogeno
HG International b.v.	HG rust and oxidation (stain) remover	Composti organici solforati
Star brite	Star brite Super Heavy Duty Brake Fluid DOT 3	Polyethylene glycol monomethyl borate ester
Pro Products LLC	Rid O' Rust Liquid Stain Remover	Acido ossalico
CRC Industries, Inc.	Mary Kate Rust Stain Remover	Ammonio bifluoruro Nonylphenoxypolyethyleneoxy Ethanol surfattanti anfoteri, acqua00
Talas	Renaissance Metal De-Corroder	Amine complex of hydrocarboxylic acid in aqueous solution.
TNT Rust Remover	TNT Rust Remover	
Cortec Corporation	Bull Frog Rust Remover 94236	Organic acid-based rust remover in gel form.
Boeshield	Boeshield Rust Free Rust Removal	Phosphoric acid, Isopropanol, Ethoxilated Alcohol
Betterbilt Chemical	Rust Remover Aerosol	Phosphoric Acid
CORROSION	CorrosionX Rust & Concrete Remover	Organic Acid Salt
Dumond	Safe n' Easy Masonry Rust Remover	Ammonium bifluoride Phosphoric acid
Laboratorios Coastwide	Rust Remover TM	Hidróxido de sodio Hidróxido de potasio Metasilicato sodico

PARTE SPERIMENTALE

Studio dei prodotti di corrosione costituenti le macchie di ferro

Il progetto di sperimentazione è stato sviluppato con l'intento di identificare cause e costituenti delle macchie a base di ferro e metodologie per la loro rimozione, attraverso un percorso analitico diviso in tre parti, la prima riguardante il reperimento di campioni con "macchie naturali" (NS) e la realizzazione di quelle artificiali (AS), la seconda le procedure e tecniche analitiche utilizzate per lo studio della formazione dei prodotti di corrosione su materiale carbonatico, e la terza lo studio esplorativo di sostanze ecocompatibili per la rimozione delle stesse.



3

MATERIALI E METODOLOGIE

La rimozione degli ossidi di ferro da matrici altamente porose e con grande superficie specifica, come ad esempio le pietre carbonatiche degradate, può risultare a volte un'operazione molto difficoltosa ma anche pericolosa per l'integrità del supporto stesso, a causa dei legami chimici che vengono ad instaurarsi tra i due materiali.

La conoscenza dei prodotti che precipitano come materiale da rimuovere è in questo caso di fondamentale importanza, in quanto ci aiuta a realizzare dei sistemi di pulitura efficaci nei confronti delle macchie, e poco aggressivi nei confronti della pietra.

Come riportato infatti da Cornell e Shwertmann [8] i fattori che influenzano la velocità di dissoluzione degli ossidi di ferro sono numerosi, e riguardano sia le proprietà del sistema (es. temperatura, luce UV, ecc) sia la composizione della fase liquida (ad esempio, pH, potenziale redox, concentrazione di acidi, riducenti, agenti complessanti) sia le proprietà dell'ossido (ad esempio area specifica, stechiometria, cristallografia, abito cristallino e la presenza di difetti o ioni ospiti).

Come già osservato in precedenza, nel campo dei Beni Culturali non esistono studi di caratterizzazione specifici sull'argomento, ma si può fare comunque riferimento alle tecniche analitiche utilizzate in casi simili in ambito mineralogico.

In questo caso, la necessità di utilizzare alcune tecniche rispetto ad altre nasce dalla specificità dell'obiettivo dell'indagine. Se da una parte la caratterizzazione elementare tramite microsonda EDS può rappresentare l'elemento cardine di alcune situazioni specifiche, altre situazioni richiedono invece la capacità analitica di individuare le forme chimiche nelle quali i costituenti tendono a strutturarsi, come ad esempio nell'analisi XPS. Si può andare incontro però alcuni fattori limitanti. Ad esempio la spettroscopia Mössbauer necessita di quantità elevate di campione, mentre utilizzando tecniche di estrazione chimica non si può escludere l'alterazione dello stato chimico del campione durante l'analisi [57, 58]. Un ulteriore motivo di incertezza può inoltre riscontrarsi

quando il campione disponibile è facilmente degradabile o alterabile come ad esempio le possibili transizioni di fase degli ossidi di ferro che possono avere luogo utilizzando parametri errati nella spettroscopia Raman.

Il più delle volte quindi, sondare un campione con una sola tecnica analitica porta all'ottenimento di informazioni qualitative poco attendibili sul rapporto tra le varie forme con cui gli elementi presenti sono in relazione tra loro, in quanto ad esempio con tecniche di superficie il loro stato di ossidazione potrebbe essere non rappresentativo del bulk.

Le tecniche strumentali utilizzate sono dunque principalmente finalizzate alla caratterizzazione dei prodotti di corrosione costituenti entrambe le tipologie di macchie, Naturali (Natural Stain, NS) e Artificiali (Artificial Stain, AS) su marmo di Carrara e travertino.

3.1 I CAMPIONI OGGETTO DI STUDIO

3.1.1 Reperti storico-archeologici

I frammenti oggetto di studio sono stati classificati e trattati conformemente a quanto disposto dalle raccomandazioni *UNI Normal 11182* (Descrizione della forma di alterazione - Termini e definizioni) [59], e *Normal 3/80* (Campionamento) [60].

I campioni raccolti, 12 in totale, provengono da manufatti in marmo bianco conservati presso differenti siti, l'area archeologica di Palazzo Valentini, e i magazzini dei Musei Vaticani.

Non è stato possibile invece reperire un numero sufficiente di campioni in travertino, di cui l'unico esempio è rappresentato da un frammento prelevato da una colonnina all'interno della città universitaria "Sapienza".

Ogni singolo prelievo è stato effettuato mediante l'impiego di mezzi meccanici, quali bisturi o scalpello. Per ciascun campione è stata acquisita un'immagine del punto di prelievo e del frammento stesso, riportate nell'allegato A.

Per l'acquisizione delle immagini dei frammenti "tal quale" è stato utilizzato un microscopio ottico Leica M205, a diversi ingrandimenti.

Nella tabella 3.1 vengono elencati i campioni con alcune informazioni relative alla loro tipologia, provenienza e cronologia.

Tabella 3.1 – breve descrizione dei campioni “naturali”

Campione	Descrizione	Provenienza	Datazione
NS 1 (29 A)	Base di busto		
NS 2 (MV 59638 3.3)	Frammento di lastra con iscrizione	Musei Vaticani	XIX sec
NS 3 (36 A)	Frammento di lastra		
NS 4 (US 504)	Frammenti di lastra marmorea	Domus Romane Palazzo Valentini (Ambiente 5)	IV sec. d.C.
NS 5 (US 504)			
NS 6 (US 746)			
NS 7	Frammento di travertino	Sapienza Università	XX sec
NS 8 (US 504)			
NS 9 (US 746)	Frammenti di lastra marmorea	Domus Romane Palazzo Valentini (Ambiente 5)	IV sec. d.C.
NS 10 (US 876)			
NS 11 (US 488)			
NS12s (MV 31525)	Frammento di sarcofago	Musei Vaticani	IV sec. d.C.

Sui campioni che presentavano un'elevata concentrazione di ferro è stata estratta, attraverso la dissoluzione di calcite per attacco acido, la componente ferrosa.

Le estrazioni del ferro dai campioni di marmo saranno utilizzate per valutare, attraverso altre tecniche d'indagine, le fasi mineralogiche presenti.

Il metodo estrattivo utilizza un sistema di filtraggio costituito da un apparato della Millipore, accoppiato ad una pompa ad acqua (fig. 3.1) e filtri di acetato di cellulosa⁹ con diametro di 25 mm e pori da 0.45 µm.

Il procedimento può essere riassunto nei seguenti passaggi:

- Macinazione del campione in mortaio d'agata
- Asciugatura in stufa, ½ ora, a 60 °C
- Dissoluzione delle polveri in acido acetico (CH₃COOH) 0.3 Mol, 1g/100 mL
- Filtrazione con apparato Millipore, filtri di acetato di cellulosa da Ø 25mm, e pori 0.45 µm.
- Asciugatura e pesata del residuo.



Figura 3.1 procedura di estrazione degli ossidi dai campioni di marmo

⁹ Sartorius AG 0.45 µm - Mod. 11106—47----N Germany.

3.1.2 Riproduzione di macchie artificiali e degli anelli di Liesegang

Per l'alterazione cromatica dei provini si è proceduto con due diverse modalità; utilizzando sali di ferro o facendo ossidare elementi in ferro puro a contatto con la superficie lapidea. Lo stesso procedimento è stato applicato per la simulazione degli anelli di Liesegang, per i quali sono stati riprodotti degli esperimenti in laboratorio, utilizzando le reazioni chimiche prodotte in due ambienti diversi, ovvero la pietra di Lecce a contatto con elementi in ferro puro nel primo caso, e utilizzando gel di agarosio e sali di ferro nel secondo.

Per la realizzazione delle macchie con elementi in ferro si è proceduto nei seguenti modi:

a) per la simulazione degli anelli di Liesegang utilizzando la pietra di Lecce come ospite, sono stati impiegati 10 blocchetti delle dimensioni 30x50x20 mm, opportunamente scanalati lungo il centro del lato superiore per l'inserimento dell'elemento in ferro (comune filo di ferro da carpenteria, da 3 mm di diametro).

I blocchetti così allestiti sono stati posti su una griglia sospesa sui bordi di un recipiente contenente sul fondo 500 ml di H₂O deionizzata (fig. 3.2). Il contenitore è stato successivamente chiuso con un coperchio forato per consentire la circolazione dell'aria, e posto in un incubatore alla temperatura di 30 °C; in tale condizione è stata raggiunta un'umidità dell'80% dopo 24 ore.



Figura 3.2 Allestimento e posizionamento dei campioni di Pietra di Lecce nel contenitore

Ogni 5 giorni è stato estratto un singolo blocchetto, sul quale è stato effettuata una sezione di taglio circa 3.5 mm di spessore, seguita dal suo riposizionamento nel

contenitore. In questo modo è stato possibile confrontare la cinetica di formazione degli anelli sia sul medesimo campione sia tra campioni diversi.

b) in laboratorio, una serie di provini (6 Carrara e 6 travertini) sono stati posti su una griglia sospesa all'interno di un recipiente contenente un volume di 500 ml di H₂O deionizzata, per la durata di un mese, utilizzando come materiale ferroso dei vecchi chiodi (fig. 3.3a).

c) attraverso l'ossidazione di cubetti di dimensioni 10x10 mm, per esposizione all'aperto; su 48 blocchetti di marmo di Carrara e travertino delle dimensioni di 50x50x20 mm, precedentemente levigati con carta abrasiva (numero di grana 150), spazzolati e lavati con acqua corrente e asciugati in stufa a 50 °C, sono stati posti dei cubetti di ferro (10x10x10 mm); per esposizione all'aperto, l'ossidazione favorita dalla pioggia e dalla presenza di umidità atmosferica, ha dato luogo alla formazione di macchie sulla loro superficie (fig. 3.3b). Come luogo per l'esposizione si è scelto il terrazzo del dipartimento del vecchio edificio di chimica S. Cannizzaro .

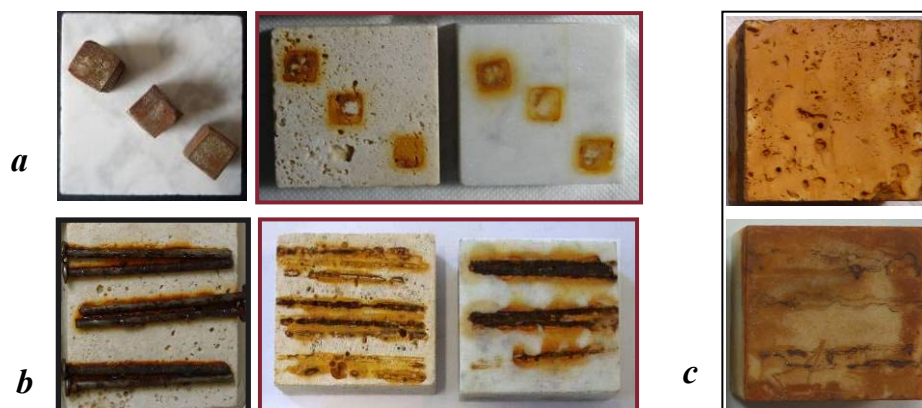


Figura 3.3 a) macchie da contatto con cubi di ferro b) macchie da contatto con chiodi di ferro c) macchie da precipitato di sali di solfato ferroso

L'esposizione è iniziata ponendo all'esterno 12 provini di ogni litotipo, sulla superficie dei quali erano fissati, mediante filo di nylon, 3 cubetti in ferro. A cadenza trimestrale tre campioni, sempre per ogni litotipo, venivano recuperati e 12 nuovi campioni esposti. Complessivamente l'esposizione si è protratta per 2 anni consecutivi ed ha consentito di valutare gli effetti della macchiatura sia per singola stagione, che per loro successive combinazioni. Dall'esposizione totale sono state ottenute 16 combinazioni stagionali, e globalmente si è potuto disporre di 144 aree macchiate per litotipo (tab. 3.3 e fig. 3.4).

Combinazioni stagionali				N° Campioni per Combinazioni stagionali	Campioni per litotipo
EAIP	AIPE	IPEA	PEAI	3	12
EAI	AIP	IPE	PEA	3	12
EA	AI	IP	PE	3	12
E	A	I	P	3	12
Tot. 16					Tot. 48

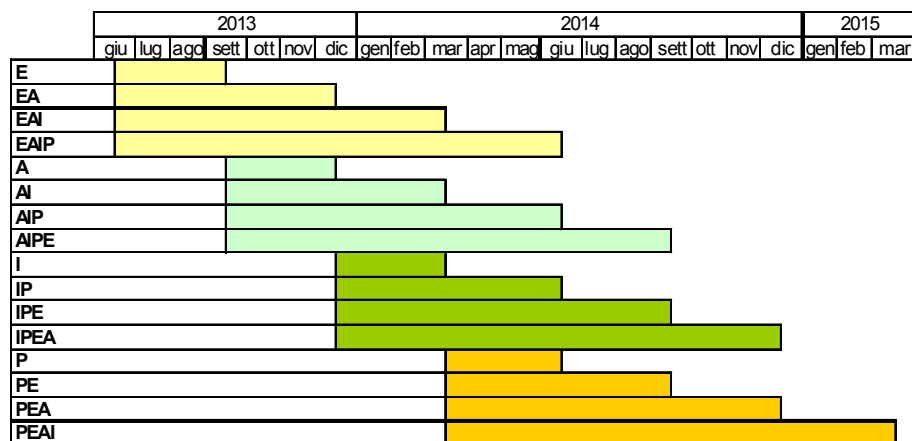


Figura 3.4 Cronologia di esposizione dei campioni

a₁) per la simulazione degli anelli di Liesegang in gel di agar, sono state utilizzate delle soluzioni con concentrazioni 0.1 e 0.2 molare di entrambi i reagenti $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99%) e NaOH (Sodium hydroxide, pellets Carlo Erba).

Con ognuno dei 2 reagenti, sono state preparate 2 soluzioni al 4% di agar; successivamente versate in due capsule petri del diametro di 60 mm, per preparare due dischi dai quali, a raffreddamento avvenuto, è stato ritagliato al loro interno un foro di 20 mm. Nei fori così ottenuti è stato colato il gel di agar preparato con il reagente opposto. In questo modo si sono ottenuti due sistemi: il primo costituito da agar - FeSO_4 0.2 M (pH ~5) all'esterno e agar - NaOH 0.1 M (pH 12) all'interno, il secondo da agar - NaOH 0.2 M (pH ~ 12.3) all'esterno e agar - FeSO_4 0.1 M (pH ~ 5.4) all'interno [61]. I risultati sono stati documentati dopo 8 e 24 ore.

a₂) Per la macchiatura con i sali di ferro è stata utilizzata una soluzione 1 molare di $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) con la quale sono stati imbibiti diversi strati di carta da filtro, e su cui successivamente è stata poggiata una faccia dei provini, per la durata di una settimana (fig. 3.3c).

3.2 METODOLOGIE DI INDAGINE E PROCEDURE UTILIZZATE

Con particolare riferimento allo studio in generale dei marmi antichi, le tecniche analitiche maggiormente impiegate riguardano indagini invasive, distruttive e non (chimiche e petrografiche) o semi-invasive. Nel determinare l'iter diagnostico quindi, il primo punto da prendere in considerazione è l'interazione della tecnica con il campione. Nel nostro caso, trattando anche reperti "preziosi" dal punto di vista storico, sono state scelte delle tecniche semi-invasive non distruttive (SEM, μ Raman) che hanno permesso il riuso del medesimo campione nell'utilizzo di più tecniche.

Il caso in particolare riguarda i campioni prelevati dai manufatti storici, utilizzati per condurre diverse analisi. Sui prodotti ferrosi estratti dalla matrice calcarea sono state infatti effettuate misure di colore, Raman e Mossbauer.

In alcuni casi la scelta di una tecnica rispetto ad un'altra, è stata invece dettata dalle caratteristiche stesse del campione. Non è stato infatti possibile utilizzare la Diffrazione dei Raggi X sulle polveri dei campioni tal quale contenenti ferro, a causa dell'alto contenuto di calcite che ne occultava il segnale.

L'elenco delle tecniche strumentali utilizzate per la caratterizzazione delle matrici carbonatiche e dei prodotti di corrosione viene riportato di seguito.

Assorbimento d'acqua per capillarità (UNI EN 15801:2010)

Assorbimento d'acqua per immersione totale (Racc. Normal 7/81)

Misure colorimetriche (UNI EN 15886:2010)

Indagine in microscopia ottica (O.M.) con allestimento delle Sezioni Sottili e

Lucide (UNI 10922-2001)

Diffrazione dei raggi X (XRD) (Racc. Normal 8/81)

Microscopia elettronica a scansione (SEM) corredata da microanalisi EDS

Spettroscopia RAMAN

Spettroscopia MÖSSBAUER

Spettroscopia XPS

Tabella 3.4 – Tecniche analitiche impiegate sui campioni artificiali da ambiente esterno e interno.

Campione	Colore	MO	SEM EDS	Raman	XPS	Mossbauer
E	X				X	X
EA	X					
EAI	X		X			
EAIP	X					
A	X		X		X	
AI	X					
AIP	X					
AIPE	X					
I	X					
IP	X					
IPE	X					
IPEA	X					
P	X	X	X	X		X
PE	X	X	X	X		X
PEA	X	X	X	X		X
PEAI	X	X	X	X		X
Campioni artificiali da ambiente interno	X			X	X	X

Tabella 3.5 – Tecniche analitiche impiegate sui campioni reali.

Campione	Residuo estratto	Colore	MO	XRD	SEM EDS	Raman	XPS	Mossbauer
NS 1	X	X	X	X	X	X	-	X
NS 2	-	-	X	-	-	-	-	-
NS 3	X	X	X	X	X	X	-	-
NS 4	X	X	X	X	-	X	-	-
NS 5	-	-	X	-	-	-	-	-
NS 6	X	X	X	X		X	-	-
NS 7	-	-	X	-	-	-	-	-
NS 8	X	X	X	X	X	X	-	X
NS 9	-	-	X	-	-	-	-	-
NS 10	-	-	X	-	-	-	-	-
NS 11	X	X	X	X		X	-	-
NS12s	-	-		-	-	-	-	X

3.2.1 Prove di assorbimento d'acqua per capillarità (UNI EN 15801:2010) e assorbimento totale (Racc. Normal 7/81)

Poiché la porosità rappresenta una caratteristica capace di influenzare le proprietà fisico-meccaniche dei materiali lapidei, in base a quanto stabilito in ambito europeo la caratterizzazione dei litotipi utilizzati nella sperimentazione è stata effettuata attraverso prove “normate”, in grado di stabilire massa, porosità e indice di assorbimento dei materiali utilizzati. Questi infatti, pur essendo simili dal punto di vista chimico – mineralogico, presentano strutture porose nettamente diverse.

Il marmo di carrara ad esempio, se “sano” possiede una porosità trascurabile, mentre il travertino al contrario mostra una elevata porosità, determinata principalmente dalla presenza di macropori, ossia da vuoti di notevoli dimensioni, ma con una matrice composta da micrite, microsparite e sparite, che gli conferiscono una elevata resistenza a livello strutturale¹⁰.

La pietra di Lecce è invece un materiale molto poroso composto da granuli calcarei di origine organogena (in prevalenza resti di foraminiferi planctonici e bentonici e frammenti di macrofossili), dove nei vuoti interstiziali è presente abbondante frazione fine, rappresentata prevalentemente da calcite micritica, che può raggiungere un grado di porosità anche del 40%.

I metodi impiegati in questo studio sono l'assorbimento d'acqua per capillarità (UNI EN 15801:2010) [62] e l'assorbimento d'acqua per immersione totale (Normal 7/81) [63].

I campioni indagati, tre per ogni litotipo, di dimensioni 50x50x20 mm per la capillarità, e di 50x50x50 mm nel test per l'assorbimento totale, prima della prova sono stati opportunamente essiccati in stufa a una temperatura di $50 \pm 5^\circ\text{C}$, fino al raggiungimento per pesatura di massa costante, e successivamente raffreddati in essiccatore.

- Assorbimento d'acqua per capillarità

L'assorbimento d'acqua per capillarità consente di valutare la cinetica del processo di suzione capillare spontanea da parte di un campione di materiale lapideo avente una superficie regolare e nota, a contatto con un supporto imbibito di acqua deionizzata. Il

¹⁰ Il travertino, a differenza di altri litotipi quali marmi e arenarie, possiede una elevata porosità, costituita per la maggior parte da mesopori, ossia da pori di notevoli dimensioni. All'interno di tale macroporosità, i cristalli di neoformazione per precipitazione dei sali solubili e i cristalli di ghiaccio hanno a disposizione spazio sufficiente per accrescersi, senza esercitare pressioni sulle pareti dei pori. Di conseguenza vengono meno i processi degradativi legati all'aumento di volume.

test viene svolto all'interno di un contenitore munito di coperchio, onde evitare l'evaporazione dell'acqua.

La quantità d'acqua assorbita dal campione, per unità di superficie al tempo t_i , M_j , è stata calcolata secondo la seguente formula:

$$3.1 \quad M_j = \frac{m_i - m_o}{S}$$

dove m_j = massa del campione bagnato al tempo i , m_o = massa iniziale del campione essiccato (g), S = superficie del campione in contatto con il supporto poroso (cm^2).

Dall'elaborazione dei dati di prova si ricavano, per ciascun campione, le curve di assorbimento in funzione del tempo, il valore asintotico M^* , secondo la seguente formula:

$$3.2 \quad M^* = \frac{M_i - (M_i - 1)}{M_i} \cdot 100$$

dove M_i e M_{i-1} sono la quantità di acqua assorbita dal campione per unità di superficie (g/cm^2) tra due misure successive, e il coefficiente di assorbimento capillare CA , con la formula:

$$3.3 \quad CA = \frac{M^*}{\sqrt{t^*}} \cdot 100$$

dove M^* è il valore asintotico della quantità d'acqua assorbita dal campione per unità di superficie (g/cm^2) e t^* l'ascissa del punto di intersezione tra la retta passante per l'asintoto e la tangente al tratto rettilineo della curva ($\text{s}^{-1/2}$), che rappresenta la pendenza del primo tratto pseudo-rettilineo della curva di assorbimento capillare.

- Assorbimento d'acqua per immersione totale

L'assorbimento d'acqua per immersione totale consente di determinare il grado di saturazione che un campione lapideo può raggiungere dopo immersione completa in acqua distillata in condizioni naturali, a temperatura e pressione atmosferica. Il metodo normato si basa sulla misura della variazione in peso del blocchetto durante l'immersione ad intervalli di tempo definiti che, considerata la densità unitaria dell'acqua corrisponde al volume di acqua assorbita e quindi al volume dei pori ad essa accessibili.

Il metodo da noi utilizzato combina la misura in funzione del tempo prevista dalla norma con il metodo utilizzato per misurare la densità apparente, nota la massa secca, ovvero la misura dell'aumento di peso del blocchetto corrispondente alla sua

diminuzione di volume che è uguale al volume di acqua spostata dal blocchetto per immersione in acqua distillata (spinta di Archimede). Il nostro metodo prevede inoltre la misura in continuo che consente di ottenere una curva di assorbimento per immersione totale che, rispetto a quella prevista dalla normativa, è molto più dettagliata ed accurata in quanto si eliminano gli errori di manipolazione necessaria per le misure.

Il problema rimane per i punti estremi della curva.

1) l'ultimo punto, analogamente a quanto accade con il metodo normato non è mai a reale costanza di peso valutabile in funzione della risoluzione della bilancia che nel nostro caso e, anche se non chiaramente specificato, anche in quello normato è pari a 10 mg. La Norma stabilisce comunque che la costanza è raggiunta quando la differenza tra due misure successive risulta pari allo 0.1% della massa secca iniziale e pertanto la su detta risoluzione risulta idonea.

2) Al momento dell'immersione il blocchetto è in movimento e quindi la misura è falsata.

Per la misura, il blocchetto, di dimensioni 50x50x50 mm, viene posto su un apposito portacampione in acciaio inox che viene fissato mediante un filo di nylon sottile, terminante all'altra estremità con un gancio, nell'apposito gancio presente sul fondo della bilancia; al tempo zero il blocchetto viene immerso in un contenitore (essiccatore in plastica) di capacità 5 L, riempito con acqua distillata e si avvia l'acquisizione dati, con una frequenza di misura di 1 min, per un totale di 3000 punti mediante un PC connesso alla bilancia ed equipaggiato con il software Datalyse. Con la stessa frequenza e per la stessa durata, vengono monitorate la temperatura e l'umidità relativa in prossimità dell'apparato di misura mediante un datalogger Hobo.

L'asciugatura è stata monitorata seguendo la stessa metodologia, all'interno di un essiccatore vuoto contenente un secondo datalogger per la misura di T ed RH.

A prova conclusa è stato possibile determinare per ciascun campione il quantitativo d'acqua assorbito $\Delta M/M$ %, e il coefficiente d'imbibizione C_i (%), calcolati secondo le rispettive formule:

$$3.4 \quad \frac{\Delta M}{M} \% = \frac{M_i - M_0}{M_0} \cdot 100$$

dove M_i = massa (g) del campione imbibito di acqua al tempo t_i , M_0 = massa (g) del campione essiccato

$$3.5 \quad C_i \% = \frac{M_{\max} - M_{0f}}{M_{0f}} \cdot 100$$

dove M_{\max} = massa (g) del campione imbibito di acqua alla fine della prova, M_{0f} = massa (g) del campione essiccato alla fine della prova.

La densità d è stata calcolata come rapporto tra la massa in grammi e il volume in cm^3 dei provini. Le misure dei provini per il calcolo numerico del volume sono state ottenute con un calibro ventesimale.

3.2.2 Analisi colorimetrica

Poiché il colore indica una proprietà fisica degli oggetti legata ad una particolare esperienza dell'osservatore che riguarda in particolare la *percezione visiva*, per ottenere una quantificazione univoca e accurata di tale sensazione si deve ricorrere alla spettrocolorimetria, cioè alla scienza che misura il colore e lo identifica mediante una terna di numeri e/o la curva di riflettanza.

Si misura quindi la luce riflessa da un oggetto riferendosi a degli standard internazionali.

In questo studio è stato adottato come riferimento il sistema CIELAB (Commission Internationale de l'Eclairage, 1976) ovvero uno spazio colorimetrico tridimensionale definito dalle coordinate cromatiche $L^*a^*b^*$, in cui L^* esprime la chiarezza (Lightness), mentre a^* e b^* definiscono la tinta di un colore (fig. 3.5).

Lo strumento utilizzato per tali misure è uno spettrocolorimetro Konica Minolta CM-2600d, impostato con i seguenti parametri di misura:

- Intervallo di lunghezza d'onda spettrale compreso tra 360 e 740 nm, con risoluzione di 10 nm.
- Illuminante D_{65} , dove il pedice 65 indica la temperatura di colore apparente espressa in centinaia di gradi Kelvin, cioè un bianco che simula la luce media diurna.
- Osservatore a 10° , si riferisce alla possibilità di confrontare aree che sottendano all'incirca 10° di arco, con un' area di misura sensibile pari a 8mm.

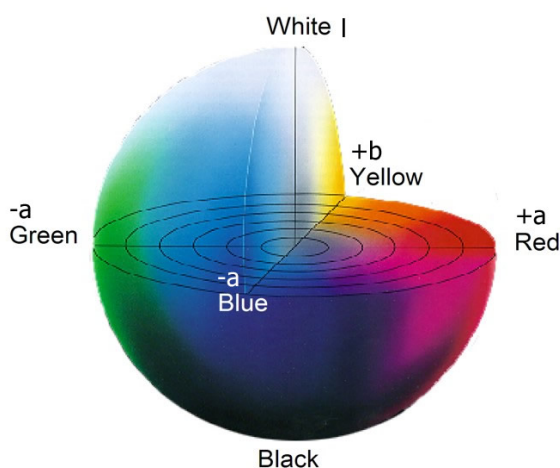


Figura 3.5 Sfera colorimetrica dello spazio – colore CIE – $L^*a^*b^*$, dove
 L^* = coordinata Luminosità (da 0 = nero, a 100 = bianco)
 a^* -coordinata rosso-verde, con $+a^*$ che indica il rosso e $-a^*$ che indica il verde
 b^* - coordinata blu –gialla, con $+b^*$ che indica il giallo e $-b^*$ che indica il blu

3.2.3 Indagine in microscopia ottica (O.M.)

L'allestimento delle sezioni lucide e sottili è stato effettuato secondo le specifiche della *UNI-Normal 14/83* “Sezioni Sottili e Lucide di Materiali Lapidei: Tecnica di Allestimento”.

Prima di procedere alla realizzazione delle sezioni, sono stati preparati dei lettini con resina epossidica bicomponente SPECIFIX (pm <700), con rapporto inerte-catalizzatore 7:1. Su ciascuno di questi, a seguito di un parziale indurimento, è stato posto il campione per essere poi ricoperto dalla stessa resina. La preparazione delle sezioni è stata effettuata utilizzando una troncattrice STRUERS SECOTOM 50 per il taglio e una lappatrice STRUERS TEGRAMIN per la lucidatura.

Lo studio delle sezioni lucide è stato eseguito utilizzando un microscopio polarizzatore Leica DM2700 P, in luce riflessa dotato di telecamera Nikon D800 per l'acquisizione digitale delle immagini, con obiettivi:

- Leica N-Plan 2,5x/0,07 M25 (WD=11.2mm)
- Leica N-Plan 5x/0.12 M25 (WD=14mm)
- Leica N-Plan 10x/0,25 M25 (WD=17.6mm)
- Leica N-Plan 20x/0,4 M25 (WD=0.39mm)

L'osservazione delle sezioni sottili è stata condotta utilizzando un microscopio polarizzatore Zeiss Zeiss Axiolab in luce trasmessa e riflessa, dotato di telecamera

Nikon D800 per l'acquisizione digitale delle immagini, con obiettivi:

- Carl Zeiss EC Plan-Neofluar 2,5x/0,085 M27 (dl=8,8mm)
- Carl Zeiss A-Plan 20x/0,45 (dl=0,51mm)
- Carl Zeiss EC Epiplan 10x/0.2 HD M27 (WD=14.3mm)
- Carl Zeiss EC Plan-Neofluar 40x/0,75 M27 (dl=0,71mm)

Per l'acquisizione delle immagini dei campioni "tal quali" è stato invece utilizzato un microscopio ottico Leika M205, a diversi ingrandimenti.

3.2.4 *Microscopia elettronica a scansione (SEM) con microsonda elettronica (EDS)*

Lo strumento usato è un SEM Jeol JSM 5400.

Le microanalisi a raggi X sono state eseguite per determinare la composizione chimica elementare delle fasi minerali tramite EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) su immagini in *backscattering* (BSEI). Per visualizzare i campioni al SEM, le sezioni, sia lucide che sottili, sono state poste in un evaporatore sotto vuoto per essere metallizzate con un sottile strato di grafite dello spessore di circa 20 nm. Per le analisi in campo petrografico-mineralogico si impiega in genere il carbonio, in quanto oltre ad essere caratterizzato da un basso coefficiente di assorbimento e buon potere conduttivo, non viene quasi mai analizzato.

Sono state considerate le linee di emissione $K\alpha$ e le seguenti condizioni di misura: tensione di accelerazione del fascio primario di 25kV, corrente del filamento di 50 -100 mA, Working Distance di 20mm, spot – size di 15 – 17 mm, tempo di acquisizione di 50 s. La relativa incertezza analitica è di circa 1% per gli elementi maggiori, e del 3 - 5 % per gli elementi minori.

Il micro - analizzatore utilizzato per l'analisi semiquantitativa è un detector Oxford INCA X – act. I dati sono stati elaborati con un processore "INCA X-stream pulse processor".

3.2.5 *Diffrazione a raggi X (XRD)*

L'analisi mineralogica in diffrazione di raggi X è stata eseguita sui campioni di marmo finemente polverizzati mediante un mortaio di agata da cui sono stati ottenuti i residui ferrosi come residuo dell'attacco acido. Il diffrattometro utilizzato è un Rikagu MiniFlex 600, operante a 600 watts (X-ray tube), impostato con le seguenti condizioni

operative: radiazione $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 40 mA, con intervallo di acquisizione da 3° a 90° 2θ , *step size* $0,02^\circ 2\theta$ e tempi di conteggio di 15,5 secondi per *step*. Il numero di conteggi influenza il rapporto segnale / rumore e quindi la qualità dei dati. Un tempo di conteggio alto sarebbe preferibile per abbassare il limite di rilevabilità (LOD).

L'analisi degli spettri è stata effettuata con il software PDXL, utilizzando come riferimento per i confronti il database ICCD (PDF2, 2006). Lo stesso software fornisce una quantificazione relativa (%) del composto identificato attraverso il metodo Rietveld. Comunque se un composto ha una concentrazione troppo bassa, o è disordinato o amorfo, non può essere quantificato.

3.2.6 Spettroscopia μ -Raman

La strumentazione Raman utilizzata in questa ricerca è costituita da un microscopio confocale Xplora Horiba Scientific, accoppiato con un modulo Raman dispersivo che include uno spettrografo con lunghezza focale di 200 mm, equipaggiato con 4 reticoli e una componente ottica divisa in due parti, l'illuminante (laser diodo a stato solido) e il sistema di raccolta.

Il raggio laser viene riflesso al microscopio attraverso l'uso di un filtro speciale (dielectric edge rejection filter). Viene usato nella modalità iniezione/riflessione dirigendo prima il laser nel microscopio e quindi filtrando lo scattering Rayleigh permettendo il ritorno della sola componente Raman, trasmessa attraverso l'apertura confocale all'entrata dello spettrografo. Questo è usato per disperdere le varie linee multicromatiche spettrali nel detector CCD (*Charged Coupled Device*) Peltier per l'analisi. In figura 3.6 è riportato uno schema dello strumento.

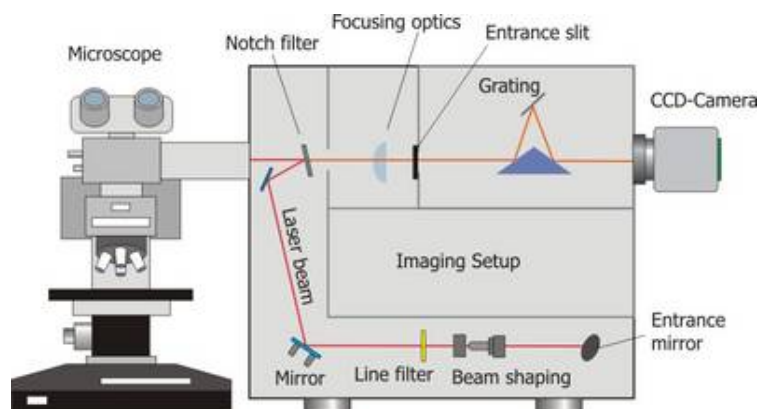


Figura 3.6 Schema della strumentazione Raman. Completano il set up una serie di filtri posti lungo il cammino ottico del fascio laser di emissione, prima dell'interazione con il campione.

Le sorgenti laser disponibili sono due, con lunghezze d'onda di 520 e 785 nm, con potenze nominali rispettivamente di 20 – 25 mW e 90 – 100 mW.

Le potenze effettive in uscita per le due sorgenti laser sono state misurate con un Power Meter portatile della Edmund Optics. In tabella 3.6 vengono riportati i risultati ottenuti.

Tabella 3.6 – Potenze laser in uscita misurate con Power Meter Edmund Optics;
Intervallo di potenza: da 0.005 a 10 mW (senza filtro), da 0.005 a 1000 mW (con filtro)
Intervallo di lunghezza d'onda: da 400 a 1064 nm; Accuratezza: $\pm 8\%$

LASER 785 nm				LASER 532 nm			
Potenze in uscita (con telecamera - μW)				Potenze in uscita (con telecamera - μW)			
Filtro (%)	Obiettivo			Filtro (%)	Obiettivo		
	10X	50X	100X		10X	50X	100X
100	53	40	30	100	20	16,5	11
50	30	20	15	50	11	9,5	6,5
25	16	12	7,5	25	5,4	4,8	3,3
10	7	6	3	10	2	1,7	1
1	0,8	0,6	0,3	1	0,2	0,15	0,1
0,1	0,3	0,15	0,05	0,1	0,05	0,03	0,02
Potenze in uscita (senza telecamera - mW)				Potenze in uscita (senza telecamera - mW)			
100	36	26	15	100	16	14	10
50	22	16	11	50	9	8	6
25	11	8	6	25	4,3	3,2	2,5
10	5	3,5	2	10	1,5	1,3	1
1	0,5	0,35	0,22	1	0,1	0,09	0,06
0,1	0,26	50(μW)	25(μW)	0,1	6,5(μW)	5,8(μW)	4(μW)

La luce bianca in ingresso è inviata ad uno specchio concavo collimatore, che la indirizza al reticolo di diffrazione rotante. I reticoli possono essere di tipi diversi a seconda della sorgente laser impiegata: 600, 1200, 1800 e 2400 linee/mm.

Per le misure è stata utilizzata la sorgente laser a 785 nm e un reticolo di 1200 linee/mm.

Il microscopio è stato focalizzato sul campione utilizzando un obiettivo Olympus FLN LM Plan 50X, NA= 0.95, con uno spot del diametro di circa 1.8 μm . Prima di condurre qualsiasi misura, il sistema è stato calibrato con uno standard di silicio.

Come riferimento, considerando i principali ossidi e ossi-idrossidi di ferro, sono stati utilizzati standard in polvere quali ematite pura ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Aldrich 99.99%, Carlo Erba 99%) e goethite ($\alpha\text{-FeO(OH)}$ Aldrich 30-63% Fe). Le polveri sono state analizzate dopo essere state stese a pennello (impastate con acqua e senza alcun legante) sulla superficie di un blocchetto di marmo di Carrara, per apprezzare le bande di interferenza

dovute alla matrice calcarea. Spettri di riferimento di fasi minerali non disponibili (magnetite, lepidocrocite) sono stati acquisiti dal Database RRUFF.

Il bianco, ossia il segnale della calcite, è rilevato direttamente dalla superficie marmorea non macchiata. Ulteriori riferimenti sono state reperite da dati di letteratura.

L'acquisizione degli spettri è stata effettuata con il software LabSpec 6 e l'elaborazione sia con LabSpec 6 che Origin 8.0.

L'identificazione del contenuto dei campioni avviene per confronto sia con il Database RRUFF che con dati di letteratura [64].

3.2.7 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X, nota anche con l'acronimo ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), è una tecnica di superficie che permette di ricavare informazioni chimiche relative ai primi strati superficiali (profondità di campionamento dell'ordine dei nanometri) di un campione, normalmente, allo stato solido. Con tale tecnica si ricavano informazioni di tipo qualitativo, elementi presenti e lo stato chimico di tali elementi (analisi di speciazione) e quantitativo, loro intensità espresse in forma relativa percentuale, At% (dal rapporto delle aree dei picchi corrispondenti).

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X, sviluppata da Siegbahn (premio Nobel per la fisica nel 1981), si basa sull'effetto fotoelettrico introdotto da Einstein nel 1905.

Irradiando un materiale con fotoni aventi una determinata energia e intensità, si ha emissione di elettroni da tutti gli orbitali degli atomi costituenti che possono essere eccitati da quell'energia, così espressa, in eV:

$$3.6 \quad E = h\nu = hc/\lambda$$

(h indica la costante di Plank, ν e λ frequenza e lunghezza d'onda della radiazione, c velocità della luce).

Nella regione dei raggi-X, λ nell'intervallo 10 nm - 1 pm, l'energia dei fotoni è in grado di ionizzare anche i livelli elettronici più interni (di core) degli atomi, caratterizzati da una elevata energia di legame (BE). Per una data hv, misurando l'energia cinetica (KE) degli elettroni foto-emessi si può determinare la BE e, da questa, la natura dell'orbitale di partenza e quindi l'atomo foto-emittente, secondo il principio di conservazione dell'energia:

$$h\nu = BE + KE$$

In XPS, il contatto elettrico tra spettrometro e campione richiede di modificare la nota relazione fondamentale di Einstein, con energie riferite al livello di vuoto, nella seguente:

$$3.7 \quad h\nu = BE_F + KE + (\varphi + S)$$

con energie di legame riferite al livello di Fermi, BE_F , dove φ è la funzione di lavoro dello spettrometro e S il caricamento elettrostatico superficiale che si può produrre in un campione non conduttore, in conseguenza all'emissione degli elettroni. Questo comporta che la calibrazione della scala delle energie venga effettuata con calibranti conduttori i cui livelli elettronici siano noti rispetto al livello di Fermi (Au4f, Cu2p e Ag3d) permettendo di valutare la funzione di lavoro dello spettrometro utilizzato e, in aggiunta, che il grado di caricamento superficiale S possa essere stimato, per campioni non conduttori, dalla posizione riferita al livello di Fermi di un livello noto, presente nello spettro, preso come standard interno, ad esempio il picco C1s ($BE_F = 285.0\text{eV}$) di un carbonio alifatico.

Specificità di superficie

Lo spettro XPS è il grafico che riporta il numero dei fotoelettroni emessi in funzione della loro energia cinetica (KE) o di legame (BE) riferita al livello di Fermi, normalmente sottinteso. Tale grafico consiste in una serie di picchi sovrapposti ad un background continuo che aumenta alle basse energie cinetiche a causa dell'accumulo degli urti anelastici da parte degli elettroni foto-emessi nel loro percorso all'interno del campione. Solo gli elettroni provenienti dagli atomi situati negli strati più esterni possono essere emessi senza perdite significative di energia cinetica e dare luogo ai picchi fotoelettronici caratteristici di ogni elemento e del suo intorno chimico. Per gli strati sottostanti, la perdita di energia per urti anelastici provoca una diminuzione di intensità dei picchi fotoelettronici accompagnata da un aumento del background a più bassa energia cinetica, fino ad arrivare all'attenuazione totale del flusso elettronico, quando la profondità di emissione è superiore alla profondità di campionamento. È per questo motivo che tale tecnica è considerata di superficie.

In questo lavoro di tesi, gli spettri XPS sono stati acquisiti con lo spettrometro Phoibos 100 5MCD (SPECS, Germania) che impiega una sorgente di raggi X acromatica, a

doppio anodo, Mg K α (1253.6 eV) e Al K α (1486.6 eV), operativo presso il Laboratorio XPS del Dipartimento di Scienze, UniBas (fig.3.7).



Figura 3. 7 Spettrometro Phoibos 100 5MCD del Dipartimento di Scienze, UniBas

Le regioni spettrali, wide e dettagliate, sono state registrate utilizzando la modalità di acquisizione FAT (Fixed Analyzer Transmission), rispettivamente, con un passo di Energia di 25 e 9 eV e una larghezza di canale 1 e 0.1 eV. I campioni sono stati montati su un porta campione utilizzando un nastro biadesivo in Rame, e quindi trasferiti nella camera di analisi, in ultra alto vuoto ($\geq 10^{-7}$ Pascal). Prima di avviare l'acquisizione, è stato sempre assicurato, con l'ausilio di un 'puntatore Laser' e di una 'videocamera' collegati alla camera di analisi, l'ottimale posizionamento del campione anche per garantire l'assenza di segnali interferenti (da nastro adesivo/porta-campione) con il campione in esame.

Interpretazione spettrale

Per un per un primo approccio qualitativo è stato utilizzato lo spettro wide, ossia uno spettro allargato a tutta la regione spettrale, che permette di individuare gli elementi presenti nel campione, attraverso la valutazione delle energie dei picchi ottenuti e del loro stato chimico, dallo spostamento *chemical shift*, di norma di alcuni eV, rispetto a un dato stato chimico preso come riferimento. Ciò ha permesso di scegliere per ogni elemento il picco più intenso, e di acquisire a maggior risoluzione la regione scelta. Ossia per ogni elemento si ottiene una struttura fine, limitandosi però alla regione più caratteristica.

Per una buona interpretazione delle regioni dettagliate, in questo lavoro di tesi, sono da tenere in particolare considerazione le seguenti componenti spettrali e loro caratteristiche:

- picchi dovuti alla fotoemissione di elettroni dagli orbitali interni (di core) e picchi dovuti all'emissione Auger, dal nome dello scopritore (Strutture Primarie)
- picchi satellite dovuti a processi di *shake-up* e di *multiplet splitting* (Strutture Secondarie)
- picchi aggiuntivi (X-ray satellites) dovuti a radiazioni satelliti delle sorgenti acromatiche, non completamente filtrate, di più alta energia e di bassa intensità rispetto alla radiazione principale Al/MgK α .
- I *picchi di core* degli orbitali *s* si presentano come singoletti mentre tutti gli altri orbitali danno origine a doppietti derivanti dall'accoppiamento del momento angolare di spin con il momento angolare orbitale dell'elettrone (accoppiamento spin-orbita). La separazione e relativa intensità dei doppietti sono dipendenti dal numero atomico e tipo di orbitale, in particolare, per l'orbitale 2p del ferro, picco principale considerato nelle nostre analisi, il rapporto 2p_{3/2}: 2p_{1/2} è pari a 2 e la loro separazione ~13.6 eV per Fe₂O₃.
- I *picchi Auger*, generati da una specifica modalità di rilassamento dell'atomo ionizzato nel processo di fotoemissione, sono sempre presenti negli spettri XPS, spesso insieme al picco parente nella stessa finestra di energia permessa dalla sorgente a raggi-X in uso.

L'uso combinato dei segnali XPS e Auger ha assunto particolare rilievo nella determinazione dello stato chimico di un elemento. Infatti, se cambiamenti nello stato chimico originano *chemical shifts* nei segnali XPS, questi produrranno *chemical shifts* anche più marcati nei segnali Auger, indicatori dello stato finale conseguente alla fotoemissione. La combinazione dei *chemical shifts* è rilevata nel parametro Auger, $\alpha' = BE_{XPS} + KE_{AES}$, che consiste nel sommare la BE del picco fotoelettronico più intenso alla KE del picco Auger più intenso, di un dato livello elettronico di un dato elemento.

- Il *parametro Auger* è indipendente dal caricamento superficiale (che si produce nei campioni non ben neutralizzati durante la fotoemissione, richiedendo una correzione delle BEs tramite standard interni) e dal livello di riferimento in energia, quindi, il confronto con i valori riportati in letteratura è facilitato e possono ottenersi utili informazioni sullo stato chimico.

Tra le strutture secondarie, importanti per l'interpretazione dei sistemi in esame, sono da considerarsi

- I picchi *shake-up*, satelliti dei picchi principali, importanti per comprendere lo stato di ossidazione dell'elemento in esame. Infatti, prima di lasciare l'atomo, l'elettrone foto-emesso dal livello di core può a sua volta eccitare un elettrone di valenza, trasferendogli parte della sua energia cinetica, per promuoverlo ad un livello superiore vuoto (*shake-up*) se la struttura elettronica lo permette. L'elettrone foto-emesso perde energia e fornirà segnali a più bassi valori di energia cinetica rispetto al picco principale. L'intensità di tali segnali è generalmente molto minore rispetto a quella del picco principale anche se in alcuni casi essa può essere $\frac{1}{4}$ o $\frac{1}{2}$ del picco principale.
- I *multiplet splitting* che si generano quando i sistemi hanno uno o più elettroni spaiati negli orbitali di valenza e la ionizzazione di un elettrone di core dà luogo a più di uno stato finale. Queste strutture si originano dall'interazione dello spin dell'elettrone rimasto spaiato, a seguito della fotoemissione, con gli spin degli elettroni appartenenti a livelli elettronici superiori. Ciò porta alla formazione di livelli elettronici ad energia diversa e quindi alla generazione di picchi multipli.

L'involuppo spettrale comprendente le strutture primarie e secondarie deve essere considerato nel suo insieme ai fini dell'analisi qualitativa e quantitativa e ben risolto per evitare confusioni nell'assegnazione e quantificazione dei picchi componenti.

Intensità dei picchi XPS. Le regioni individuate sono state esaminate in maggior dettaglio mediante procedura di 'curve fitting', al fine di ottenere accurate informazioni qualitative (stati chimici, BE corrette) e quantitative (aree normalizzate dei picchi).

Per effettuare un buon *curve-fitting* delle varie regioni spettrali, è importante avvalersi anche di composti standard che possano essere di riferimento per il campione in esame. Ad esempio, nel nostro caso sono stati usati come standard l'ossido di ferro, Fe_2O_3 , e il carbonato di calcio, CaCO_3 , forniti dalla Aldrich, che sono serviti per comprendere meglio sia lo splitting dei picchi, sia le loro ampiezze da usare come punto di partenza per il curve-fitting degli elementi componenti i campioni reali esaminati in questa tesi, nonché per ricavare i parametri Auger.

Il metodo di ottimizzazione, alla base della procedura di curve-fitting, è il metodo dei minimi quadrati non lineare, fornito dal programma *NewGoogly* [65-66] usato in questo lavoro. È possibile in tal modo ottimizzare i picchi e i relativi segnali di background; il programma è inoltre in grado di riconoscere automaticamente i picchi satelliti dovuti alla sorgente (Al K α e Mg K α) acromatica.

Le assegnazioni di picco (incertezza sulle BEs di +/- 0,2 eV) si riferiscono a dati di letteratura e al database di riferimento standard NIST (<http://srdata.nist.gov/xps/>) nonché ai risultati XPS ottenuti dai composti standard, acquisiti nelle stesse condizioni dei campioni sperimentali. Per effetto di propagazione, l'incertezza sul parametro Auger, α' , sarà \approx +/- 0,5 eV, a meno di errori sistematici che la amplificano ulteriormente, dovuti alla difficoltà di individuare la KE_{max} nell'involuppo Auger, quando mal definito.

Le aree dei picchi sono state convertite in composizione atomica percentuale (At%) con le procedure stabilite e fattori di sensibilità appropriati (SF) [67-68] per lo spettrometro in uso, in modo da assicurare il corretto bilancio di massa per la caratterizzazione del composto in esame, nei limiti dell'accuratezza della tecnica[69].

Il metodo usato per l'ottimizzazione in questo lavoro, è il metodo dei minimi quadrati non lineare, usato dal programma *NewGoogly*. È possibile in tal modo ottimizzare i picchi e i loro relativi background; il programma è inoltre in grado di riconoscere automaticamente i picchi satelliti.

Le assegnazioni di picco (incertezza sulle esenzioni per di +/- 0,2 eV) si riferiscono a dati di letteratura e al database di riferimento standard NIST (<http://srdata.nist.gov/xps/>). Le aree dei picchi sono state convertite in composizione atomica percentuale (At%) con procedure stabilite e fattori con sensibilità appropriata (SF) per assicurare il corretto bilancio di massa elementare, nel limite della nostra precisione.

3.2.8 Spettroscopia Mössbauer

Nel 1957 il fisico tedesco Rudolf L. Mössbauer scopre il fenomeno dell'assorbimento senza rinculo di raggi γ . Sulla base di questa teoria si sviluppa una nuova tecnica spettroscopica, dall'omonimo nome, capace di dare un enorme contributo in diversi campi della ricerca, dalla fisica, alla chimica, alla biologia e scienze geologiche, indagando strutture elettroniche, proprietà dei legami, simmetrie molecolari, ambienti magnetici e transizioni di fase nello stato solido

Applicata allo studio dei minerali del ferro utilizza come risonante il ^{57}Fe , prodotto di decadimento dell'elemento instabile ^{57}Co , di cui viene mostrato lo schema di decadimento nucleare in figura 3.8.

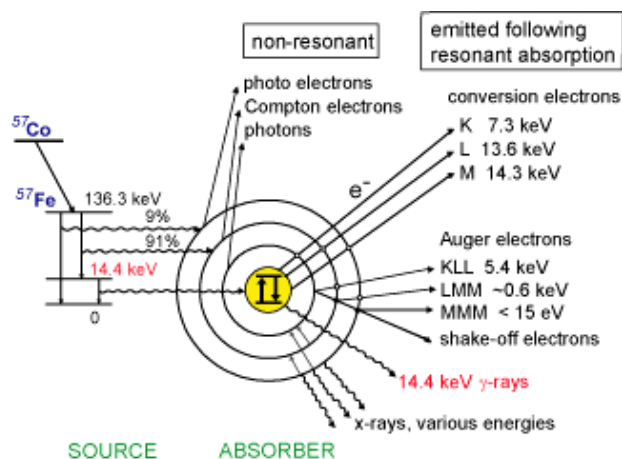


Figura 3. 8 Schema di decadimento nucleare per $^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$ e vari processi di backscattering per ^{57}Fe che possono seguire all'assorbimento risonante di un fotone gamma incidente (modificato da Degraeve et al. (2005) e Dyar et al. (2006)).

L'effetto Mössbauer può essere definito come l'emissione senza rinculo e assorbimento di risonanza di raggi γ , dove un nucleo con Z protoni e neutroni in uno stato eccitato di energia E_e e un tempo di vita medio τ tipicamente di 100 ns subisce una transizione allo stato energetico E_g emettendo un quanto di energia γ . Il processo può essere descritto nel seguente modo:

$$3.8 \quad E_{\gamma\text{-ray emission}} = E_e - E_g$$

Il *quanto* γ può essere assorbito solo da nuclei dello stesso tipo (stesso Z e N) nello stato fondamentale, da dove ha luogo la transizione allo stato eccitato (assorbimento di risonanza). La successiva transizione allo stato fondamentale emette di nuovo un quanto di energia γ (fluorescenza di risonanza) o una conversione elettronica (con probabilità più alta di quasi dieci volte che l'emissione γ). Il tempo medio di vita determina l'ampiezza Γ , della linea di risonanza da $\Gamma * \tau = \hbar$, dove $\hbar = h/2\pi$ è la costante di Plank ridotta.

L'assorbimento di risonanza è osservabile solo se le linee di assorbimento ed emissione si sovrappongono sufficientemente. Per emissione o assorbimento di quanti energetici E_γ , in atomi o molecole in libero movimento (gas o liquidi) l'atomo (o molecola) di

massa m subisce un effetto di rinculo con energia $E_R = E^2 \gamma / 2mc^2$, che è alcun ordini di grandezza più grande della larghezza naturale di linea Γ .

Questo fa sì che le due bande energetiche di emissione e di assorbimento non si sovrappongano e che quindi l'assorbimento risonante non abbia luogo.

Nello stato solido l'assorbimento e l'emissione senza rinculo di quanti γ è possibile, e le linee di transizione essenziali possono (almeno parzialmente) sovrapporsi dando luogo all'assorbimento nucleare di risonanza (fig. 3.9).

La frazione di raggi che è emessa (o assorbita) senza perdita di energia dovuta al rinculo è legata alle proprietà dinamiche del reticolo del solido in cui i nuclei emettitori (o assorbitori) sono inglobati.

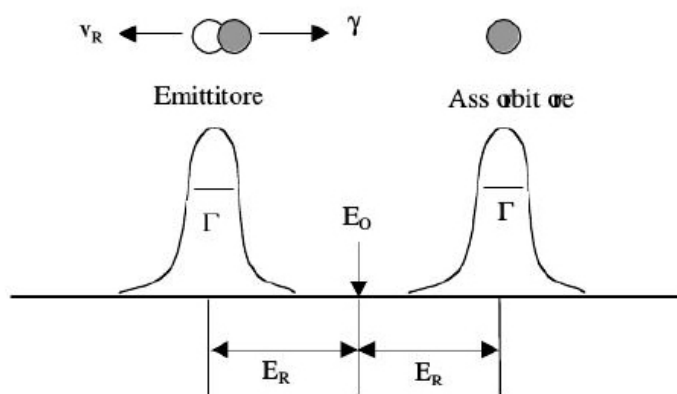


Figura 3. 9 Rappresentazione della differenza tra energia di rinculo e assorbimento

La frazione di eventi in cui l'emissione (o l'assorbimento) avviene senza rinculo è data dal fattore f definito come: $f = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle}$

dove k è il vettore d'onda del fotone e $\langle x^2 \rangle$ è il valore quadratico medio dell'ampiezza di vibrazione del nucleo emittitore (o assorbitore) nella direzione di propagazione della radiazione.

La frazione di radiazione γ emessa e assorbita senza rinculo f dipende da molti fattori e, aumenta al diminuire della temperatura. Per il ^{57}Fe , il fattore f è 0.91 a temperatura ambiente.

Dall'equazione possiamo trarre le seguenti conclusioni:

- il numero di transizioni senza rinculo dipende dall'energia del fotone e per alti valori energetici è trascurabile;
- la risonanza è tanto maggiore quanto minori sono le ampiezze di vibrazione $\langle x^2 \rangle$ e quindi la temperatura T .

È quindi possibile osservare processi di emissione e assorbimento di radiazione per nuclei atomici identici quando le transizioni avvengono senza il rinculo dei nuclei. In tal caso la riga di emissione e quella di assorbimento si sovrappongono e l'effetto di assorbimento risultante ha la forma di una distribuzione Lorentziana in cui la larghezza a metà altezza (Γ) è data dalla somma delle due.

La larghezza della linea energetica è estremamente sottile e coincide con l'ampiezza naturale ($\Gamma = 10^{-9}$ eV). La risoluzione di questa tecnica sperimentale è dell'ordine di 10^{-13} eV e ci permette quindi di risolvere gli sdoppiamenti dei livelli energetici che vengono prodotti dalle interazioni iperfini. Lo spettro Mössbauer è composto da una singola linea di assorbimento solo se i livelli energetici nucleari coinvolti nella transizione non sono divisi dalle interazioni iperfini nella sorgente e nell'assorbitore. Ci sono essenzialmente due tipi di informazione che si possono ottenere analizzando e studiando gli spettri Mössbauer.

Le linee assolute e relative dello spettro sono determinate da effetti elettronici sui livelli energetici nucleari che si raggruppano nella denominazione parametri iperfini. A loro volta questi parametri sono suddivisibili in tre contributi distinti:

- . spostamento isomerico;
- . interazione iperfine di quadrupolo elettrico;
- . interazione iperfine di dipolo magnetico.

La seconda tipologia di informazioni si ricava studiando le intensità relative delle linee di assorbimento e risiede in:

- . determinare le direzioni relative tra gli assi cristallini, il campo iperfine e la direzione di emissione del raggio;
- . shift Doppler di secondo ordine che essenzialmente è uno spostamento dell'intero spettro derivante dalle vibrazioni dello ione Mössbauer eccitate termicamente [70, 71].

L'applicazione di questa tecnica è particolarmente idonea in sistemi dove gli ossidi di ferro sono presenti in concentrazioni troppo basse o sono poco cristallini per essere individuata con la XRD, come ad esempio nei suoli, sedimenti, prodotti di corrosione e organismi biologici. Ha inoltre il vantaggio di provvedere informazioni circa le dimensioni delle particelle e le sostituzioni isomorfe.

Le analisi sono state effettuate presso il dipartimento di Scienze della Terra, Laboratorio di Spettroscopia Mössbauer dell'Università degli studi di Roma "Sapienza".

Gli spettri sono stati raccolti a temperatura ambiente (RT, 298 K) utilizzando un sistema con spettrometro operante in modalità di accelerazione costante con una sorgente di ^{57}Co in matrice di rodio (fig. 3.10).

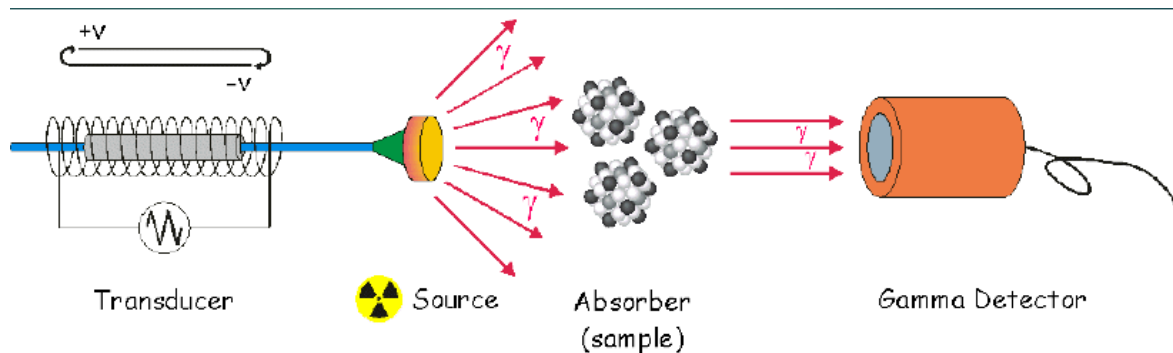


Fig. 3.10 Rappresentazione schematica dello spettrometro Mössbauer

I dati spettrali per l'intervallo di velocità da -10 a +10 mm / s sono stati registrati da un analizzatore multicanale utilizzando 512 canali.

Dopo la calibrazione della velocità con un campione di elevata purezza di ferro α , i dati grezzi sono stati raccolti in 256 canali. Gli spettri sono stati elaborati utilizzando il software Recoil 1.04 (Lagarec e Rancourt, 1998), assumendo curve Lorenziane simmetriche. I migliori risultati sono stati valutati in base al valore del χ^2 , e le incertezze calcolate utilizzando la matrice di covarianza.

L'incertezza stimata è circa ± 0.02 mm/s per lo shift isomerico (δ), splitting di quadrupolo (ΔE_Q) e larghezza di picco (Γ). A temperatura ambiente (RT) le aree spettrali per il Fe^{2+} e Fe^{3+} sono state corrette con i fattori f calcolati da De Grave e Van Alboom (1991). L'incertezza associata alle aree di doppietto è stimato essere inferiore a $\pm 3\%$. Le immagini allegate sono state successivamente elaborate attraverso il software Origin 8.0.

4

RISULTATI DELLO STUDIO SU MACCHIE NATURALI (NS) E ARTIFICIALI (AS)

4.1 – Caratterizzazione dei campioni lapidei:

prove di assorbimento d'acqua per capillarità e assorbimento totale

Dall'elaborazione dei dati di prova si sono ricavate, per ciascun campione, le curve di assorbimento in funzione del tempo, e calcolati sia il valore asintotico M^* che il coefficiente di assorbimento capillare CA .

La funzione interpolante che descrive al meglio le curve ricavate (fig 3.10) è una esponenziale di sesto grado, e come atteso mostra una cinetica diversa per i diversi litotipi che raggiungono la condizione asintotica in tempi diversi; in circa ½ ora la pietra di Lecce e il travertino, in 1 ora il marmo di Carrara.

Il valore asintotico e il coefficiente d'assorbimento capillare, essendo direttamente legati alla distribuzione porosimetrica, si configurano come un importante indice di permeabilità all'acqua del materiale.

Il valore asintotico M^* , mostra essere in linea con le caratteristiche intrinseche dei materiali testati: il marmo di Carrara mostra il valore più basso ed è seguito nell'ordine dal travertino e dalla pietra di Lecce.

Il diverso comportamento dei tre litotipi è evidenziato quindi sia dalla pendenza che dal valore asintotico delle curve riportate in figura 4.10; l'assorbimento per immersione totale (dx) evidenzia per la pietra di Lecce il valore minimo nella pendenza del primo tratto della curva, quindi un'alta velocità di assorbimento, ed una elevata variazione in peso all'asintoto, ossia un'alta percentuale di pori accessibili all'acqua. Il travertino presenta invece le caratteristiche di un materiale molto compatto, e dai dati di imbibizione si evidenzia infatti come l'assorbimento di acqua sia abbastanza ridotto. La sua densità ($d = 2,54 \text{ g/cm}^3$) cade nel range della variabilità della calcite, tra 2.69 - 2.73

g/cm^3 , così anche la densità del marmo di Carrara ($d = 2,72 \text{ g/cm}^3$), che mostra una porosità minore rispetto agli altri litotipi (vedi tabella 4.1).

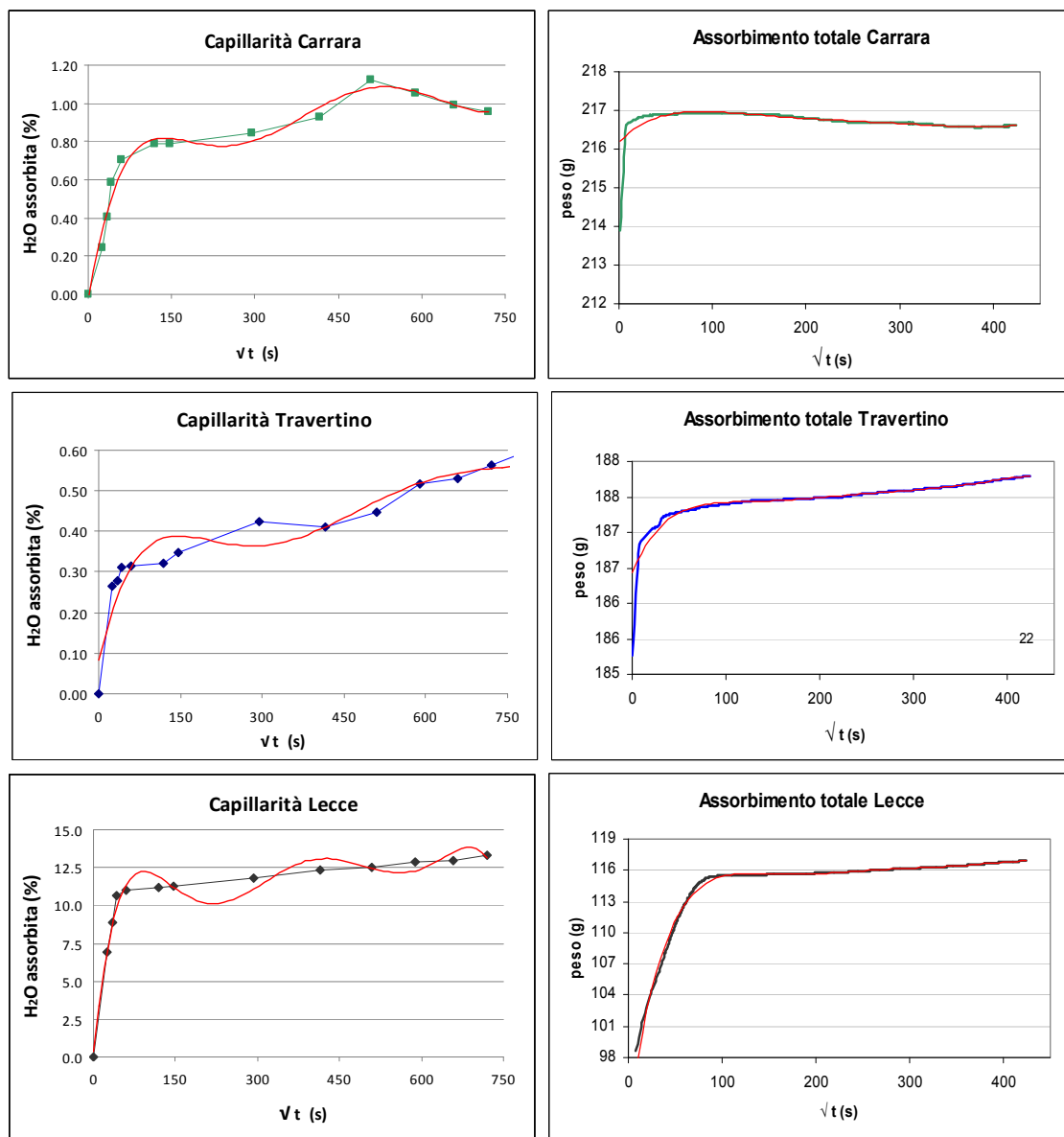


Figura 4.10 Curve di capillarità (sx) e di imbibizione totale (dx) dei litotipi Carrara, Travertino e Lecce, con le relative curve di interpolazione, che per tutti i grafici è rappresentata da una polinomiale di sesto grado.

Tabella 4.1 – Valori medi dei parametri di assorbimento capillare e totale

Litotipi	Ass. Capillare		Ass. Totale	
	M* (%)	CA ($\text{g/cm}^2 \cdot \text{s}^{-1/2}$)	Densità (g/cm^3)	Ci (%)
CARRARA	0.72 ± 0.02	0.08 ± 0.002	2.72	0.27
TRAVERTINO	0.99 ± 0.18	0.01 ± 0.01	2.54	0.76
PIETRA LECCE	1.6 ± 0.13	0.08 ± 0.8	1.94	11.59

4.2 – Indagine Colorimetrica (UNI EN 15886:2010)

L'uso di questa tecnica è fondamentalmente rivolto alla determinazione delle variazioni cromatiche indotte dal processo di macchiatura artificiale sui campioni di marmo e travertino, e del processo inverso, ovvero da quello di pulitura.

Come indicato dalla norma UNI, lo spazio-colore utilizzato come riferimento nella misura del colore è il CIE $L^*a^*b^*$, ovvero una terna di valori numerici (coordinate cromatiche) di facile interpretazione, derivate dai valori tristimolo XYZ, che definiscono lo spazio tridimensionale nel quale si possono rappresentare i colori misurati come da fig. 4.2.

L^* esprime la chiarezza (Lightness), mentre a^* e b^* sono le coordinate cromatiche.

Lungo l'asse $+a^*$ diminuisce la saturazione del *rosso* man mano andando dal verso il centro in cui passa l'asse verticale L^* (asse dei grigi, acromatico); proseguendo lungo l'asse $-a^*$ si ha il *verde* con saturazione crescente dal centro verso la periferia. Quindi tanto più positivo è il valore di a^* tanto più rosso è il colore, tanto più negativo è il valore di a^* tanto più verde è il colore.

Analogamente, lungo l'asse $-b^*$ / $+b^*$ si hanno le variazioni del *blu* e del *giallo*.

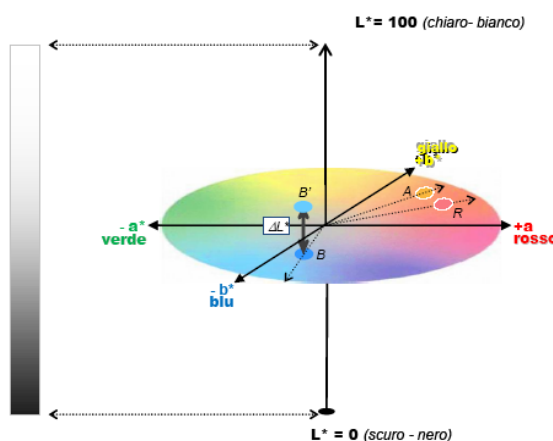


Figura 4.2 rappresentazione dello spazio colorimetrico CIE $L^*a^*b^*$

Per avere la possibilità di ripetere le misure sui medesimi punti della superficie del campione, è stata utilizzata una mascherina di cartone nero, su quale sono stati praticati 5 fori, tre in diagonale, in corrispondenza delle aree destinate ad essere macchiate, e due per i bianchi di riferimento (fig. 4.3); lo strumento è stato impostato per ottenere una media di 3 misure per ogni punto della mascherina.

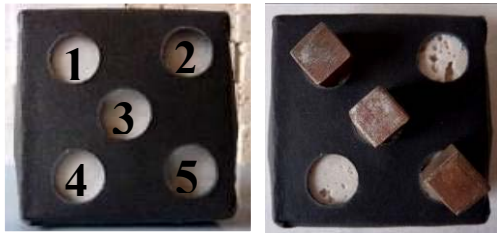


Figura 4.3 Allestimento della mascherina di misura e posizionamento dei cubetti in ferro per la macchia

I risultati sono stati elaborati utilizzando sia le coordinate $L^*a^*b^*$, sia misurando la differenza totale di colore, ΔE , calcolata attraverso la seguente relazione :

$$4.1 \quad \Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}.$$

In generale, per valori di $\Delta E \sim 1$, la differenza tra due superfici è appena percepibile dall'occhio umano e solo se messe a confronto diretto; per $\Delta E \sim 2$ tale differenza è nettamente percepibile sempre per confronto diretto; per $\Delta E > 5$ le differenze sono visibili senza confronto diretto (Palazzi, 1995).

Considerando la mole di dati ottenuti, 144 valori per ogni litotipo (48 provini per 3 punti di misura) ripetute per 3 volte ossia sui campioni tal quali, dopo macchiatura e dopo pulitura, una prima elaborazione dei valori $L^*a^*b^*$ prima e dopo la macchiatura è stata effettuata utilizzando il software per la gestione dei dati JMP 9 (SAS Institute), per ottenere come risultato dei grafici a dispersione 3D, attraverso i quali è stato possibile valutare contemporaneamente la relazione tra le tre variabili colorimetriche.

Nella matrice dei dati utilizzata sono stati raggruppati utilizzando lo stesso colore i valori relativi ai provini caratterizzati dal medesimo tempo di esposizione, ad esempio tutte le singole stagioni, Estate, Autunno, Inverno, Primavera, sono identificate con il colore rosso per il Carrara e con il giallo per il travertino (legenda di fig. 4.4).

L'elaborazione dei valori del marmo di carrara, a causa della varietà del bianco dovuto alla presenza di piccole impurezze visibili come venature, mostra nei risultati del "prima della macchiatura", una notevole dispersione dei parametri cromatici a^* e b^* , e ovviamente valori di L^* molto elevati (fig. 4.4 *a*). Questa tendenza si inverte dopo la macchiatura, dove ad un aumento della correlazione tra i parametri a^* e b^* , che indica un viraggio cromatico verso l'arancio / marrone, e valori di r^2 di circa 0.6, (vedi tabella 4.2), corrisponde un decremento della luminosità (fig. 4.4 *b*).

Relativamente all'influenza esercitata sulla cromaticità delle macchie dal trascorrere del tempo, si osserva un raggruppamento della maggior parte dei valori al centro della distribuzione, mentre si ripartiscono nelle code, nella direzione $+b^*$, principalmente le componenti rappresentanti l'esposizione a tre e quattro stagioni. Come ci si

attendeva, risulta quindi che all'aumentare del tempo di esposizione corrisponda una maggiore variazione cromatica.

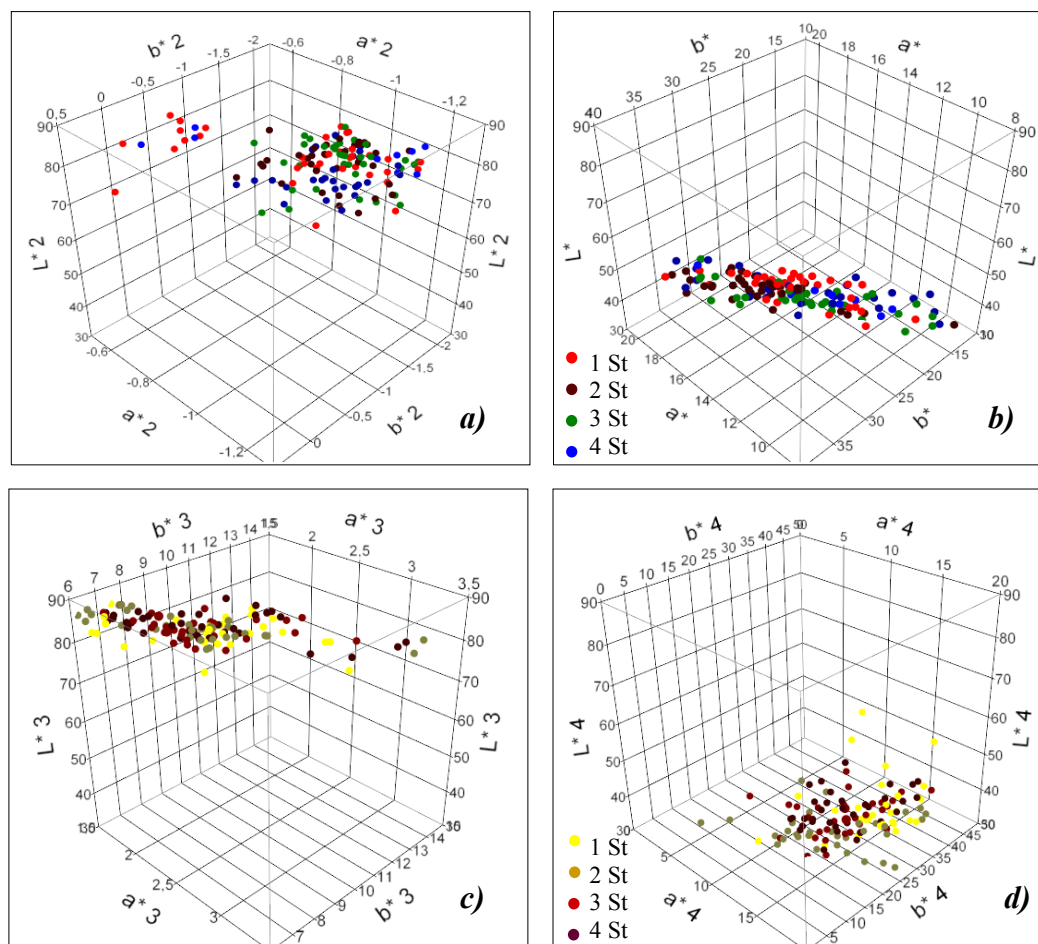


Figura 4.4 Rappresentazione tridimensionale delle coordinate $L^*a^*b^*$. In alto Carrara *a*) prima e *b*) dopo la macchiatura. In basso Travertino *c*) prima e *d*) dopo la macchiatura.

Tabella 4.2 – Valori di correlazione dei parametri colorimetrici $L^*a^*b^*$

<i>Carrara</i>	R^2		<i>Travertino</i>	R^2	
	prima	dopo		prima	dopo
L^* vs a^*	0,075	0,023	L^* vs a^*	0,875	0,514
L^* vs b^*	0,611	0,481	L^* vs b^*	0,736	0,775
a^* vs b^*	0,217	0,769	a^* vs b^*	0,877	0,854

Nel caso del travertino, già prima della macchiatura si evince una maggiore omogeneità cromatica, visibile dalla maggiore correlazione tra tutti i parametri, in particolare tra a^* e b^* (fig. 4.4 *c*). Differentemente da quanto osservato per i campioni di marmo carrara, dopo il processo di macchiatura si osserva una leggera diminuzione nella

correlazione a^* vs $+b^*$ (tabella 4.2) e un leggero aumento dei parametri L^* vs $+b^*$, indice di un viraggio verso la componente gialla.

Riguardo i tempi di esposizione, si osserva che i dati relativi ad una stagione si distribuiscono maggiormente verso $+a^*$, quindi verso una componente cromatica più giallo – rossa, e con valori di luminosità più alti rispetto alle altre esposizioni.

In molti casi, il sistema CIE $L^*a^*b^*$ viene anche utilizzato per l'identificazione delle fasi mineralogiche nei suoli, anche se nel caso di composti come ferridrite, akaganeite, e schwertmannite, il metodo colorimetrico spesso fallisce, a causa sia dell'alta variabilità che della similitudine tra i colori. Ciò nonostante, goethite, ematite, lepidocrocite, jarosite, maghemite e feroxyhyte possono essere identificate con una relativamente elevata affidabilità [72]. Secondo Cornell e Shwertmann [8] l'ematite si differenzia dalla goethite per gli elevati valori del rosso (a^*) rispetto al giallo (b^*), e in misura minore questo andamento è valido anche nel confronto con la lepidocrocite. Anche nelle coordinate dell'ocra gialla il parametro colorimetrico a^* risulta maggiormente discriminatorio rispetto a b^* . D'altronde tali risultati sono ovviamente congruenti con il colore dei due diversi pigmenti: rosso per l'ematite e giallo per la goethite.

La figura 4.5 mostra un diagramma *box and whiskers*¹¹, dove le medie dei valori delle coordinate tricromatiche $L^*a^*b^*$ delle macchie artificiali, sono state elaborate insieme a quelle ottenute da campioni di riferimento (Aldrich) e da dati di letteratura di ematite e goethite.

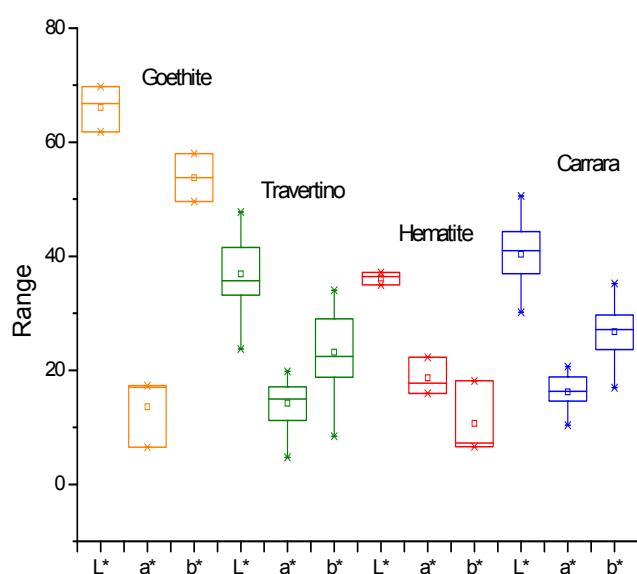


Figura 4.5 Diagramma box and whiskers delle coordinate cromatiche $L^*a^*b^*$

Tabella 4.3 – Coordinate cromatiche $L^*a^*b^*$ dei campioni macchiati e degli ossidi di riferimento.

	L^*	a^*	b^*
Carrara			
Min	37,69	10,74	19,10
Max	49,26	18,47	29,58
Average	43,03	14,73	25,35
Travertino			
Min	31,86	9,92	15,40
Max	47,43	19,46	32,43
Average	40,82	15,08	24,92
Ossidi di riferimento			
Goethite std	69,75	17,03	58,00
Ocra gialla lett	61,80	6,50	49,60
Goethite lett	66,80	17,30	53,80
Ematite Zecchi	37,18	22,28	18,15
Ematite C. Erba	34,96	15,97	6,59
Ematite Aldrich	36,46	17,73	7,25

¹¹ Il range del box “mediana” è dal 25% al 75%, i “baffi” rappresentano i valori massimo e minimo.

I risultati mostrano che ematite e goethite si differenziano nello spazio colore per i diversi rapporti di a^*/b^* che risultano rispettivamente maggiori e minori di 1; dai risultati ottenuti per le macchie artificiali sul Carrara e sul travertino, tale rapporto risulta minore di 1 lasciando come ipotesi più plausibile che si tratti di goethite o lepidocrocite, di simile cromia.

La valutazione quantitativa della differenza di colore tra i provini prima e dopo la macchiatura, è stata effettuata attraverso il calcolo del ΔE . Dai dati ottenuti sono state calcolate le medie relative alle combinazioni stagionali che sono riportate nell'istogramma in fig. 4.6. Si osserva che i valori del ΔE ricadono in un intervallo compreso tra 43 e 55, e che con valori elevati (da circa 51 a 55), e comuni ad entrambi i litotipi, si presentano le stagioni *EA*, *A*, *AI*, *IPE* e *PE* (evidenziati in figura da frecce nere).

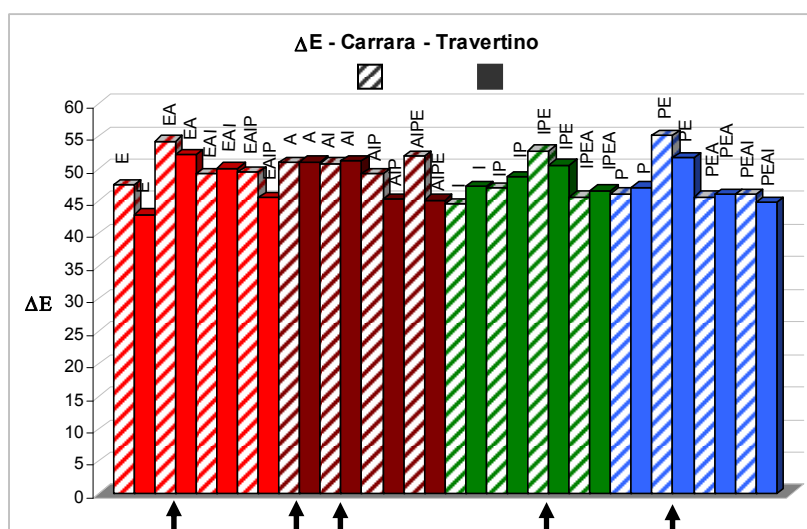


Figura 4.6 Iistogramma dei valori medi del ΔE dei provini prima e dopo la macchiatura. Colori tratteggiati per il Carrara e pieni per il Travertino.

Per spiegare questo andamento è stata utilizzata la *Hierarchical Cluster Analysis* su una matrice di dati composta dai valori di ΔE e meteorologici, nello specifico le precipitazioni, l'umidità relativa e la temperatura, registrati durante i due anni di esposizione¹² (tabella 4.4 e fig. 4.7). La figura evidenzia la presenza di un cluster che raggruppa le stesse combinazioni stagionali rilevate nell'istogramma alla quale si aggiunge la combinazione stagionale *EAI*, con un ΔE di circa 49 per il carrara e 50 per il travertino.

¹² I dati meteorologici utilizzati sono registrati dall'osservatorio del Collegio Romano - UCEA (Ufficio Centrale Di Ecologia Agraria) di Roma

Il parametro che maggiormente influenza le combinazioni stagionali presenti nel cluster, sembra essere la quantità delle precipitazioni (fig. 4.9), che risulta compresa tra 300 e 600 mm totali per le macchie più consistenti. Tale dato è ampiamente giustificabile: l'acqua è indispensabile per le reazioni di corrosione elettrochimica ma, sotto forma di pioggia come nel nostro caso, ha anche un effetto dilavante; di conseguenza in periodi molto asciutti la corrosione è rallentata mentre con piogge abbondanti potrebbe prevalere l'effetto dilavante.

Tabella 4.4 – Valori medi del ΔE dei provini prima e dopo la macchiatura, e dati meteo dei due anni di esposizione

Stagioni	ΔE		Precipitazioni (mmTot)	RH (%)	T max (°C)
	Carrara	Travertino			
E	47.49	43.00	140.80	71.48	29.78
EA	54.20	52.18	446.00	77.34	25.58
EAI	49.22	50.03	711.00	80.11	22.06
EAIP	49.39	45.60	924.40	78.22	21.97
A	50.94	51.06	305.20	83.20	21.38
AI	50.82	51.22	570.20	84.43	18.20
AIP	49.14	45.22	783.60	80.47	19.37
AIPE	51.91	45.20	878.20	79.86	21.19
I	44.58	47.28	265.00	85.66	15.02
IP	47.03	48.73	478.40	79.11	18.37
IPE	52.77	50.56	573.00	78.74	21.13
IPEA	45.71	46.62	889.20	79.14	21.13
P	46.19	47.09	213.40	72.56	21.72
PE	55.06	51.60	308.00	75.29	24.19
PEA	45.66	46.00	624.20	76.96	23.17
PEAI	46.02	44.82	814.40	76.73	20.71

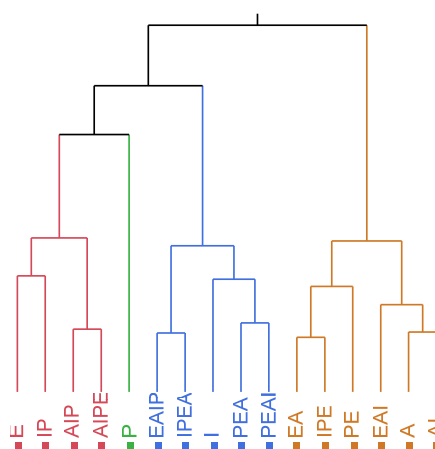


Figura 4.7 Dendrogramma di clusterizzazione gerarchica, Metodo di Ward

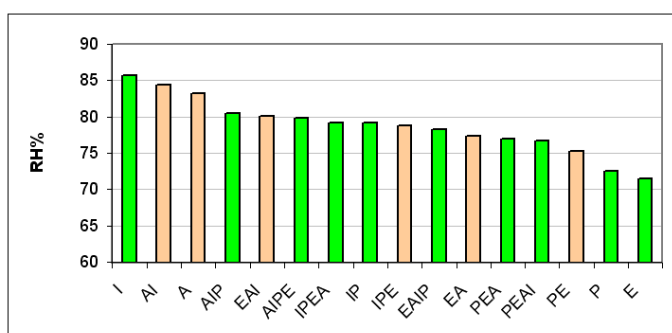


Figura 4.8 Istogramma dei valori di Umidità Relativa, in ordine decrescente, associati ai cicli stagionali

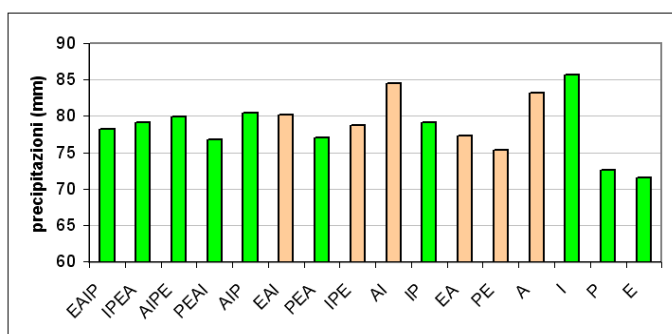


Figura 4.9 Istogramma dei valori di precipitazione, associati ai cicli stagionali

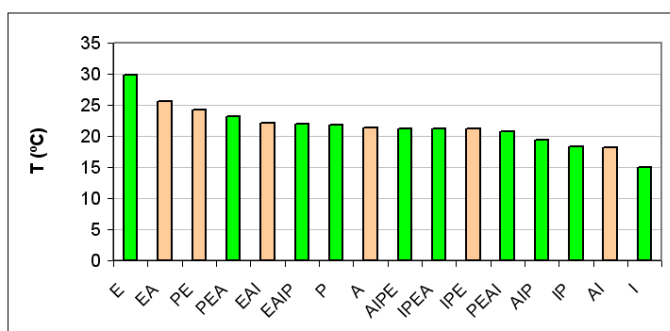


Figura 4.10 Istogramma dei valori di temperatura, associati ai cicli stagionali

4.3 – Caratterizzazione chimico-mineralogico-petrografica delle matrici

4.3.1 Indagine in microscopia ottica (O.M.)

Dai prelievi effettuati sulle macchie presenti in reperti archeologiche (NS) sono state allestite 12 sezioni lucide e sottili da sottoporre ad esame in microscopia ottica (O.M.) e Microscopia a Scansione Elettronica (SEM) in luce polarizzata secondo le raccomandazioni Normal 14/83, Sezioni sottili e lucide di materiali lapidei: tecnica di allestimento. Le sezioni sottili hanno uno spessore dai 30 ai 75 μm e una superficie di 2.4 x 5 cm, le sezioni lucide hanno la medesima superficie.

Le indagini in microscopia sulle sezioni sottili, coadiuvate anche da analisi digitali d'immagine, hanno consentito di identificare i caratteri microstrutturali (es. struttura, anisotropia, porosità, inclusioni, etc.), i costituenti mineralogici principali e l'eventuale stato di alterazione (discontinuità, pori, alterazioni della posizione dei bordi di grano, microfratture). Le dimensioni dei grani invece, sono state invece determinate mediante l'utilizzo del software *Image Pro Plus 6.0* (Media Cybernetics Inc.).

I risultati delle osservazioni eseguite su tutti i campioni sono riportati in maniera sintetica in tabella 4.5.

Tabella 4.5 – Principali caratteristiche morfologiche dei campioni analizzati

	NS1	NS2	NS3	NS4	NS5	NS6	NS7	NS8	NS9	NS10	NS11	NS12
Eteroblastica	x	x		x		x				x		x
Omeoblastica			x		x			x	x		x	
Maximum Grain Size	1.03	0.95	0.6	0.96	0.33	0.99	Travertino	0.35	0.48	0.91	0.51	0.9
Minimum Grain Size	0.55	0.35	0.2	0.25	0.11	0.25		0.15	0.18	0.18	0.16	0.24
Media	0.9	0.6	0.35	0.5	0.23	0.6		0.24	0.3	0.66	0.3	0.6

Di seguito è riportata, invece, una descrizione petrografica dettagliata dei campioni più significativi (NS1, NS3, e NS8). Le descrizioni dei restanti campioni sono riportate nell'allegato A.

CAMPIONE NS1 (Base di busto, XIX sec d.C.)

Descrizione macroscopica

Il campione disponibile per l'analisi ha una dimensione di circa 10 x 9 mm, e presenta una superficie di colore giallo bruno dovuta alla presenza di ossidi e/o idrossidi rilasciati dalla corrosione del perno in ferro (fig. 4.11). Si tratta di materiale litoide cristallino di origine metamorfica, di colore bianco e aspetto saccaroide, a grana media uniforme ed omogenea con sottili venature scure. Sono presenti fratturazioni.



Figura 4.11 Punto del prelievo (freccia in rosso) e foto del campione tal quale.

Analisi microscopica

L'analisi stratigrafica della sezione lucida in luce riflessa (fig. 4.12), evidenzia ampie aree con le caratteristiche colorazioni dovute alla presenza di ossidi e ossi-idrossidi di ferro, e la loro diffusione all'interno della matrice cristallina.

Nella sezione, la porzione che si trovava immediatamente a contatto con l'elemento metallico (L1), appare compatta e di colore marrone scuro, per uno spessore di circa $1.06 \mu\text{m}$; più internamente si nota una banda aranciata (L2), di circa $460 \mu\text{m}$ di spessore, delimitata da un sottile vena (spessore $93 \mu\text{m}$) marrone scuro (L3). Tale distribuzione di bande a colorazione diversa è riconducibile a fenomeni di precipitazione ciclica degli ossidi di ferro, noti come *Liesegang ring*.

All'interno del campione, nelle porzioni più distanti dal contatto con l'elemento metallico, la diffusione del ferro prosegue in corrispondenza dei contatti intergranulari delineando una maglia reticolare di colorazione arancio che penetra per circa 5 mm, come evidenziato dall'immagine analysis, e in particolare dall'applicazione RGB Line Profile¹³, attraverso la quale è stato possibile ottenere un profilo di distribuzione del canale R (fig. 4.13), rappresentato dalla linea tratteggiata in rosso sul campione, in fig. 4.12, dove ad una maggiore saturazione cromatica corrisponde una più bassa intensità luminosa. Si evidenzia la massima saturazione nel tratto finale (1.5 mm ca.), corrispondente alla porzione del campione in contatto con l'elemento metallico.

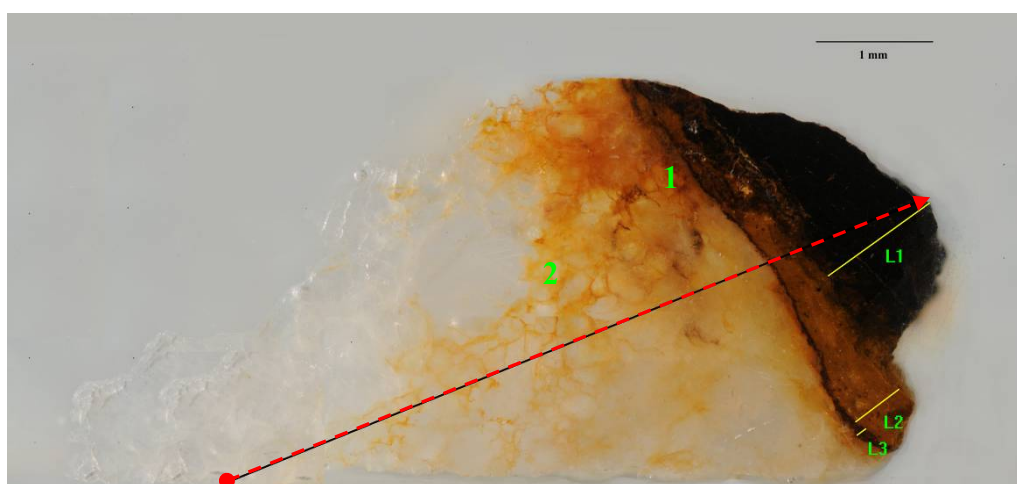


Figura 4.12 Microfotografia della sezione lucida del campione NS1, con i punti di misura in verde, ed in rosso la linea RGB profile. Osservazione in luce riflessa, ingrandimenti 25X

¹³ L'applicazione *Line Profile*, disponibile nel software Image Pro Plus, permette di valutare la distribuzione media delle intensità dei canali RGB (Red, Green, Blue) dei singoli pixel, lungo un segmento di superficie.



Figura 4.13 Line Profile RGB del campione NS1, che visualizza un grafico bidimensionale delle intensità dei pixel lungo la linea rossa in figura 4.12.

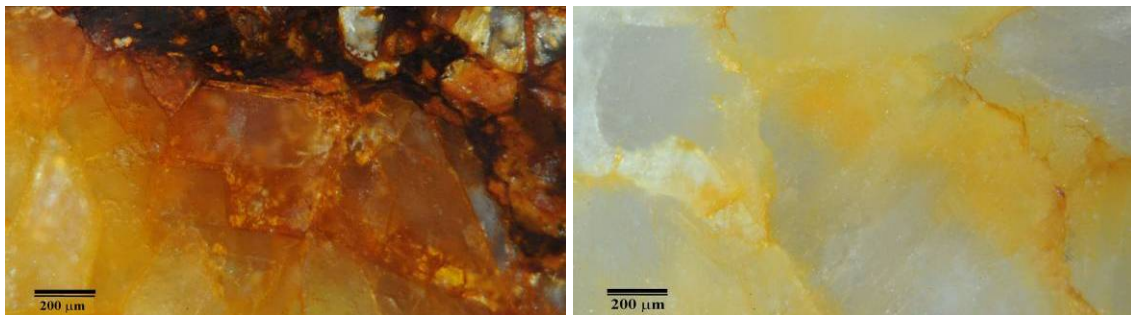


Figura 4.14 Microfotografie dei punti 1 e 2 evidenziati nella sezione lucida NS1 in fig 4.12. A destra il punto 1) mostra l'intersezione di tre diverse fasi di saturazione del ferro (giallo, arancio e marrone). A sinistra il punto 2 mostra la diffusione intergranulare del ferro nella matrice carbonatica. Ingrandimenti 50X.

L'osservazione dello stesso campione in sezione sottile a luce trasmessa polarizzata (fig. 4.15), mostra un marmo a microstruttura isotropa, granoblastica eteroblastica con contatti intergranulari da suturati a lobati, e diffuse giunzioni triple equiangolari. Le dimensioni dei grani variano da 0.2 a 2 mm. Il campione è costituito da xenoblasti di calcite, con evidente sfaldatura romboedrica, e scarse geminazioni polisintetiche lamellari, e da rari e minutissimi, minerali opachi. La parte di campione in contatto con l'elemento metallico appare opaca al solo polarizzatore a causa della diffusa presenza di ossidi di ferro. Si rileva precipitazione secondaria di ossidi e ossi-idrossidi di ferro nelle fratture, lungo le sfaldature della fase carbonatica e lungo i contatti intergranulari. All'aumentare della distanza dall'elemento metallico la concentrazione di ossidi-idrossidi di ferro si riduce progressivamente interessando soltanto i contatti intergranulari. Sono visibili delle fratture prodotte all'atto dell'inserimento del perno o legate all'aumento di volume connesso all'ossidazione del metallo.

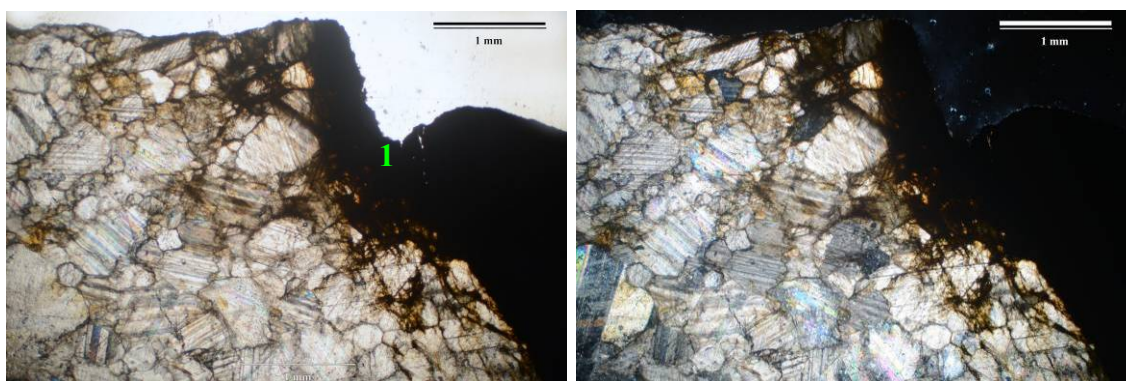


Figura 4.15 Microfotografia della sezione sottile del campione NS1, che evidenzia la penetrazione del ferro all'interno della matrice cristallina. Il punto 1 si riferisce ad un'area osservata al SEM. Osservazione in luce polarizzata e non, ingrandimenti 25X

CAMPIONE NS3 (Frammento di lastra marmorea, XIX sec d.C.)

Descrizione macroscopica

Frammento prelevato da una lastra in marmo, di colore bianco e aspetto cristallino, a grana media uniforme ed omogenea (fig. 4.16).

Il campione disponibile per l'analisi ha una dimensione di circa 8 x 7 mm, e presenta una superficie di colore giallo bruno da imputare alla presenza di ossidi di ferro rilasciati dal contatto con il metallo corroso.



Figura 4.16 Punto del prelievo (freccia in rosso) e foto del campione tal quale.

Analisi microscopica

Anche in questo caso l'osservazione microscopica della la sezione lucida in luce riflessa (fig. 4.17) evidenzia la presenza di ossi-idrossidi di ferro, che appaiono più concentrati nella porzione che probabilmente era a contatto con l'elemento metallico, e che si riducono progressivamente verso le parti più interne del campione. Cromaticamente si distinguono tre porzioni: una marrone scuro, una aranciata e una gialla.



Figura 4.17 Microfotografia della sezione lucida del campione NS3, ingrandimenti 25X. I punti 1, 2 e 3 si riferiscono alle aree osservate a maggiori ingrandimenti e al SEM.

Si evidenzia una maggiore diffusione lungo una linea di frattura (punto 1). Come nel campione precedente, anche in questo caso la successione di area a diversa colorazione è da mettere in relazione a una diffusione del ferro con precipitazione ciclica. A ingrandimenti di 100x (fig. 4.18 *a*, corrispondente al punto 2 di fig. 4.17) è possibile notare la completa sostituzione della calcite da parte del ferro, oltre alla crescita di forme cristalline dendritiche o tabulari (fig. 4.18 *b*, corrispondente al punto 3).

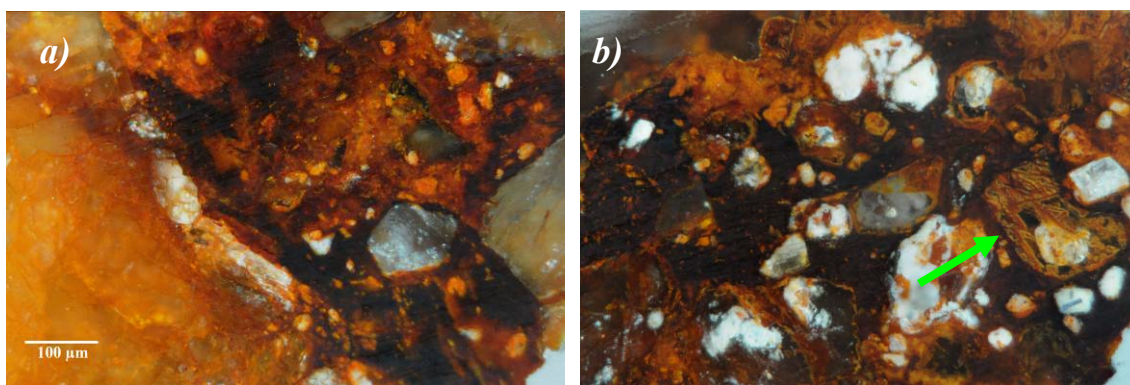


Figura 4.18 Microfotografie della sezione lucida del campione NS3. Particolari corrispondenti rispettivamente ai punti 2) e 3) mostrati in fig. 4.17, che mostrano alcuni grani residuali di calcite e forme dendritiche o tabulari. Ingrandimenti 100X

All'osservazione microscopica in luce trasmessa polarizzata (fig. 4.19) il campione appare costituito da un marmo a microstruttura isotropa, granoblastica, eteroblastica (le dimensioni dei grani di calcite sono comprese tra 0.1 e 0.8 mm), con contatti intergranulari da suturati a lobati. Nel campione si notano aree con rilevanti concentrazioni di fasi opache che precipitano in corrispondenza dei contatti intergranulari e all'interno dei cristalli di calcite lungo i piani di sfadatura. In altre

porzioni più estese la diffusione del ferro è limitata ai contatti intergranulari (aree gialle al solo polarizzatore lungo i bordi dei cristalli di calcite).

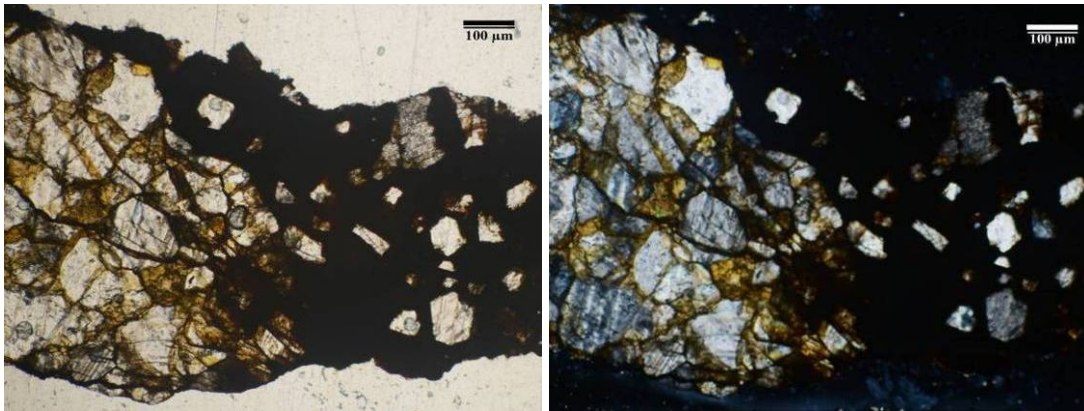


Figura 4.19 Microfotografie della sezione sottile del campione NS3, che evidenziano l'infiltrazione del ferro all'interno della matrice cristallina. Osservazione in luce trasmessa al solo polarizzatore e a polarizzatori incrociati. Ingrandimenti 50X

CAMPIONE NS8 (Frammento di lastra marmorea, IV sec d.C.)



Figura 4.20 Punto del prelievo (freccia in rosso) e immagine del campione tal quale.

Descrizione macroscopica

Frammento prelevato da una lastra pavimentale scanalata (opus sectile), con alloggiamento per un perno in ferro, non completamente corrosivo e ancora visibile (fig. 4.20). I prodotti di corrosione del metallo hanno prodotto una macchia che diffonde a partire dalla zona di contatto verso l'interno della lastra. Il campione è costituito da un litotipo cristallino di natura metamorfica di aspetto saccaroide, di colore bianco, a grana fine. Il frammento disponibile per l'analisi ha una dimensione di ca. 20 x 10 mm.

Analisi microscopica

L'osservazione microscopica in luce riflessa (fig. 4.21) ha evidenziato come la diffusione degli ossidi di ferro, procedendo dall'area a contatto con il metallo verso l'interno del campione, abbia prodotto sul campione tre bande di colore diverso, la

prima, di colore rosso aranciato di 3.2 mm (L1), la seconda più gialla (L2) di 1.88 mm e la terza (L3) che disegna una riga sottile con andamento semicircolare, di 0.3 mm.

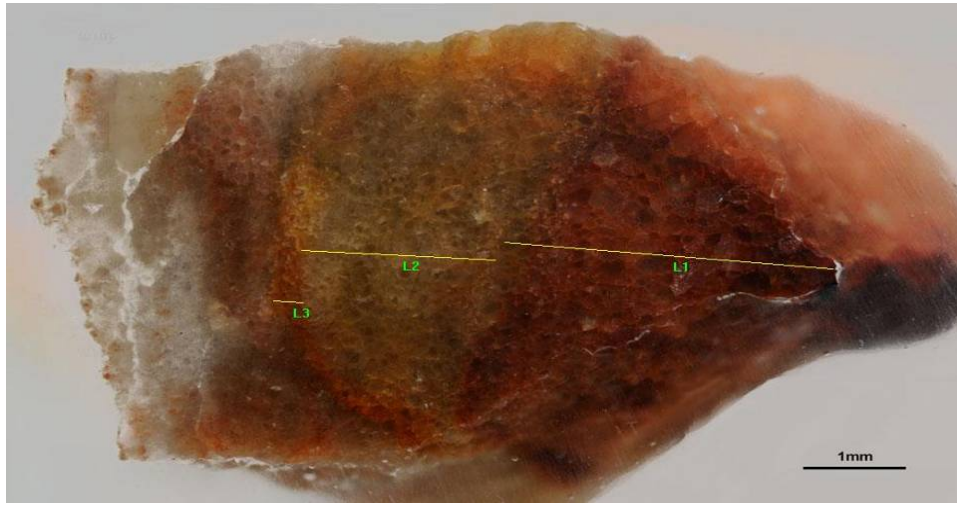


Figura 4.21 Microfotografia della sezione lucida del campione NS8. Osservazione in luce riflessa ingrandimenti 25X

All'osservazione microscopica in luce trasmessa polarizzata (fig. 4.22), il marmo mostra una microstruttura granoblastica, a grana fine (taglia dei granuli compresa tra 0.07-0.4 mm), con contatti intergranulari da lobati a rettilinei e abbondanza di punti tripli. La tessitura appare tendenzialmente isotropa, tuttavia si rileva la presenza di fasce parallele dello spessore di circa un millimetro dove la taglia media dei cristalli è più piccola (0.15 e 0.06 mm). Nel campione non alterato oltre alla calcite sono presenti scarse fasi minerali opache. Gli ossidi di ferro di precipitazione secondaria sono diffusi principalmente lungo le fratture e in corrispondenza dei contatti intergranulari, in particolare appaiono maggiormente concentrati nei livelli a granulometria più fine (fig.4.23).

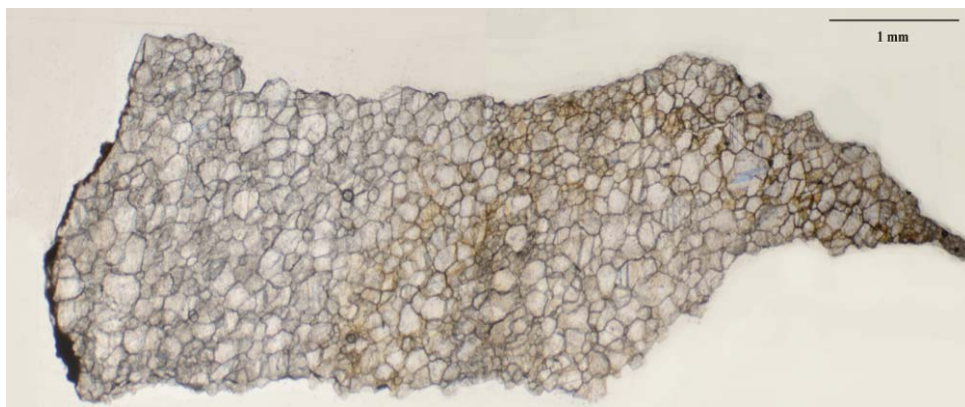


Figura 4.22 Microfotografia della sezione sottile del campione NS8. Osservazione a luce trasmessa al solo polarizzatore. Ingrandimenti 25X.

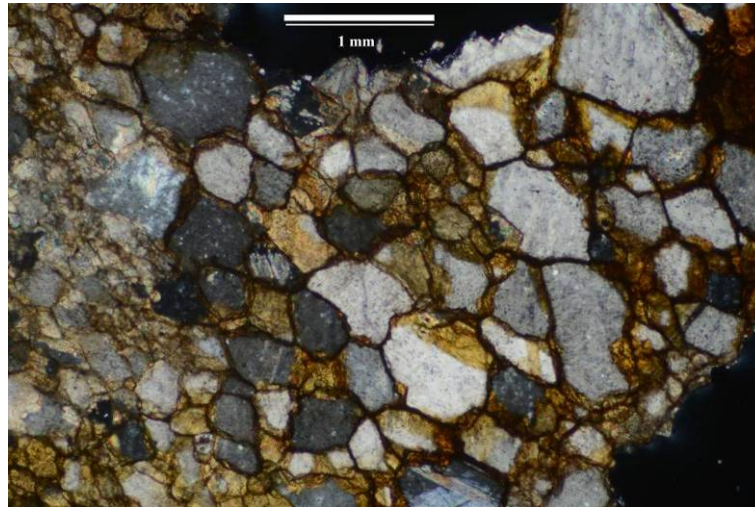


Figura 4.23 Microfotografia di un particolare della sezione sottile del campione NS8. Osservazione a luce trasmessa a polarizzatori incrociati

ANALISI MINERALOGICO – PETROGRAFICA SUI CAMPIONI ARTIFICIALI

L'analisi in microscopia ottica di sezioni lucide e sottili è stata condotta anche su due campioni di marmo di carrara e travertino utilizzati per la macchiatura artificiale.

CAMPIONE A 61 (provino marmo carrara)

L'osservazione microscopica della sezione lucida in luce riflessa (fig. 4.24) della macchia artificiale, larga circa 9.3 mm e conforme alla dimensione di un lato del cubetto in ferro usato per la macchiatura (10x10 mm), evidenzia come la concentrazione degli ossi-idrossidi di ferro, maggiore nella porzione a contatto con l'elemento metallico, si riduca progressivamente diffondendo all'interna del campione, fino ad una profondità di circa 1.37 mm.

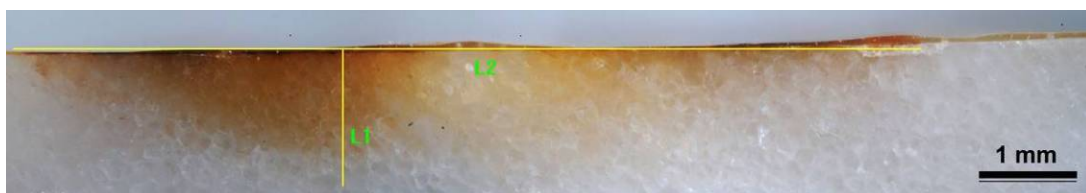


Figura 4.24 Microfotografia della sezione lucida del campione A 61. Osservazione in luce riflessa ingrandimenti 25X

L'osservazione in luce trasmessa polarizzata (fig. 4.25) mostra un litotipo cristallino a grana fine con microstruttura granoblastica poligonale a prevalente composizione carbonatica (calcite) con minutissimi opachi come accessori. I cristalli di calcite, di taglia variabile da 0.2 a 0.6 mm, mostrano limiti granulari da lobati a rettilinei che terminano con giunzioni triple con angoli prossimi a 120° . Nella roccia sono presenti sottili venature (0.2 - 0.8 mm) costituite da calcite micritica e minutissime fasi opache.

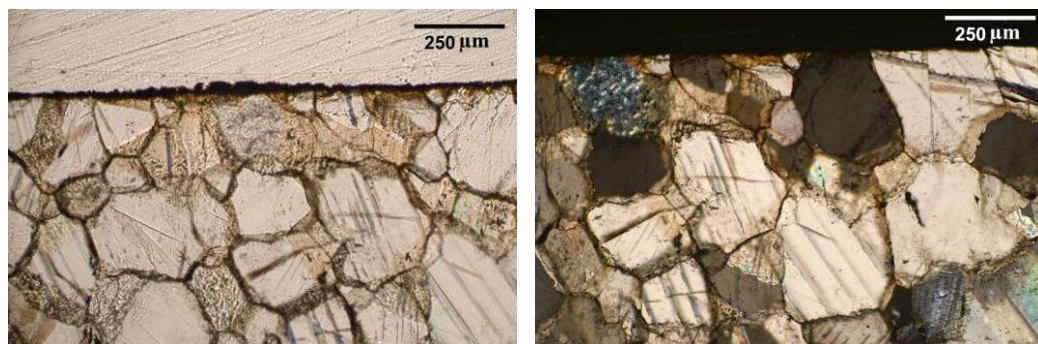


Figura 4.25 Microfotografia del campione A 61. Osservazione in luce trasmessa polarizzata al solo polarizzatore (sinistra) e a polarizzatori incrociati (destra) . Ingrandimenti 25X

CAMPIONE EA 67 (Provino travertino)

Nel travertino la sezione lucida in luce riflessa (fig. 4.26) della macchia artificiale, mostra la ridotta capacità di penetrazione dei prodotti di corrosione all'interno della matrice cristallina, che si depositano preferenzialmente sulla superficie formando uno strato spesso circa 0.9 mm, e largo circa 7.4 mm, una dimensione sensibilmente più piccola del cubetto usato per la macchiatura (10x10 mm).

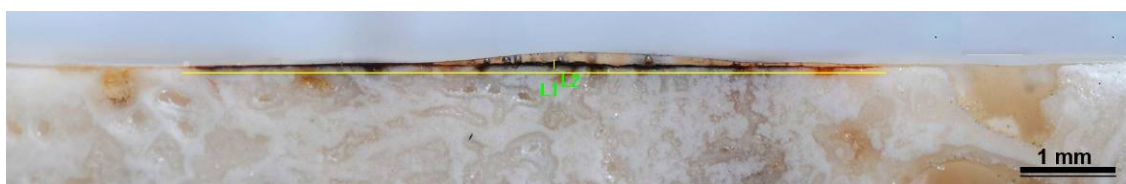


Figura 4.26 Microfotografia della sezione lucida del campione EA 67. Osservazione in luce riflessa ingrandimenti 25X

L'osservazione in luce trasmessa polarizzata (fig. 4.27) mostra un litotipo sedimentario di origine chimico-concrezionale a prevalente composizione calcarea di aspetto eterogeneo costituito da porzioni micritiche irregolari tipo clotted peloidal bordate da microsparite. Il litotipo si mostra poroso con pori spesso riempiti parzialmente o totalmente da sparite a palizzata (circa 0.3 mm).

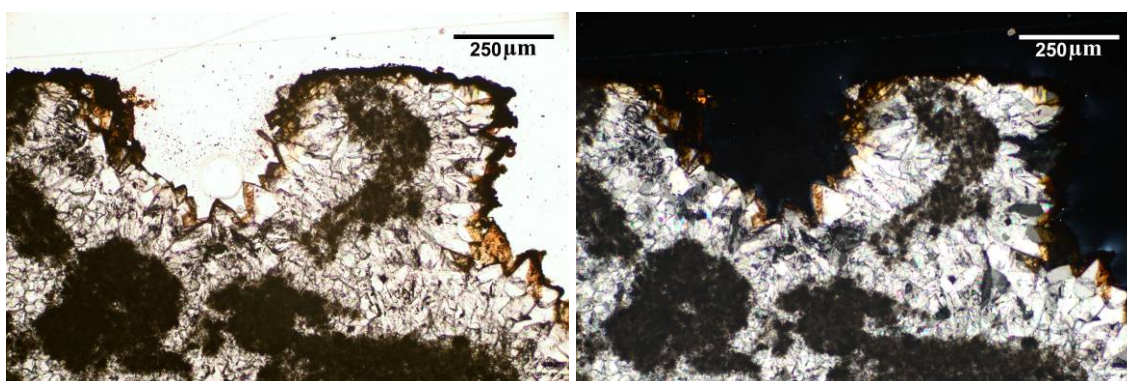


Figura 4.27 Microfotografia del campione EA 67. Osservazione in luce trasmessa polarizzata al solo polarizzatore (sinistra) e a polarizzatori incrociati (destra). Ingrandimenti 25X

SERIE P (Travertino-Carrara)

Dalle 16 combinazioni stagionali ottenute durante l'esposizione dei campioni per la macchiatura in ambiente esterno, sono state ottenute, per entrambi i litotipi, le corrispondenti sezioni lucide. Come esempio si riportano le immagini acquisite in luce riflessa della serie P, la stessa sottoposta in seguito ad ulteriori indagini analitiche.

Risulta evidente, già ad una prima osservazione macroscopica, la differente profondità di penetrazione dell'ossido di ferro nei due litotipi utilizzati.

Poiché l'analisi al SEM non ha fornito in questo caso risultati conclusivi [73], l'indagine è stata approfondita utilizzando l' RGB Line Profile (fig. 4.28).

Dalle misure delle intensità del canale R, sono state calcolate per ogni campione le profondità di penetrazione massima e minima delle macchie, e la massima intensità (n° pixel) (tab. 4.6). Dalla corrispondente tabella si evince che le massime intensità e profondità di penetrazione nel Carrara (fig. 4.29), si riscontrano rispettivamente nei campioni PEAI (198.35) e PE (1.35 mm), esposti per quattro e due stagioni, mentre nel travertino (fig. 4.30) rispettivamente in quelli da tre e due stagioni, PEA (175.4) e PE (0.42 mm).

In entrambi i litotipi compare la presenza della combinazione stagionale PE, risultante anche dall'analisi colorimetrica come una delle esposizioni con maggiore ΔE .

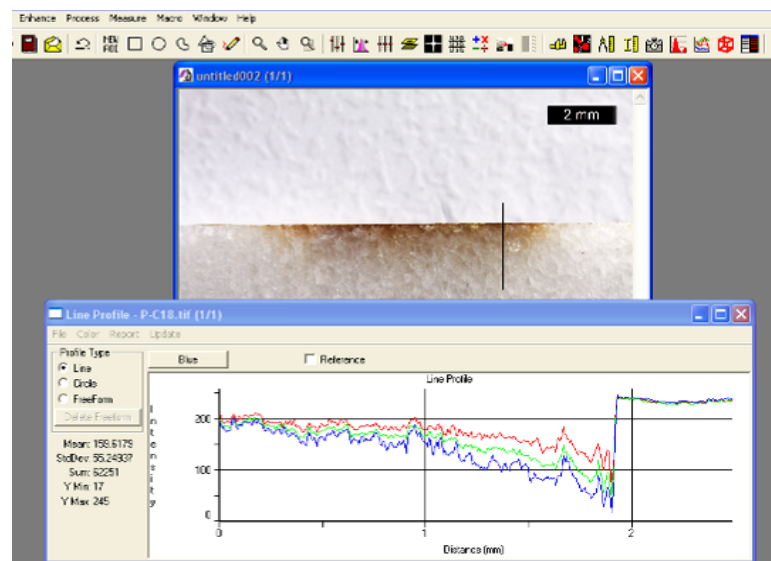


Figura 4.28 Screen shot durante l'elaborazione RGB Line Profile del campione carrara PE

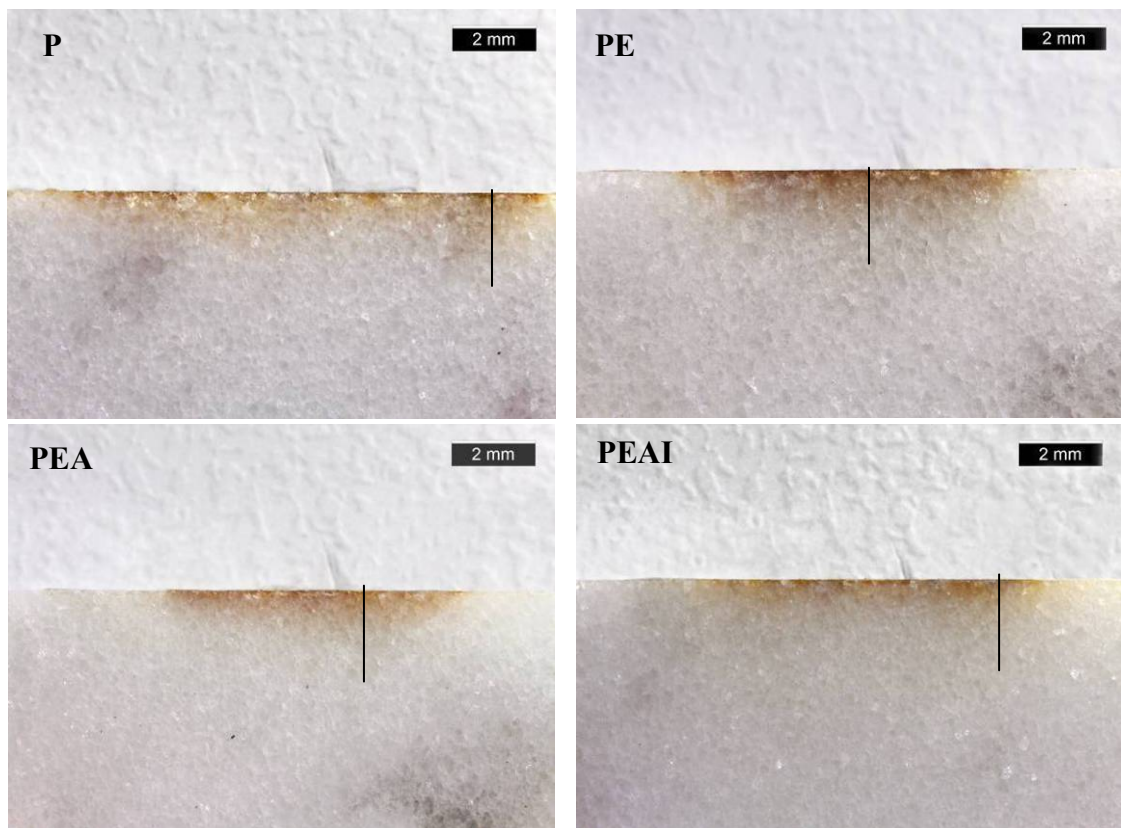


Figura 4.29 Microfotografia delle sezioni lucide dei campioni della serie P (P – PE – PEA – PEAI), del marmo di Carrara, con sovrapposto il segmento della line profile.

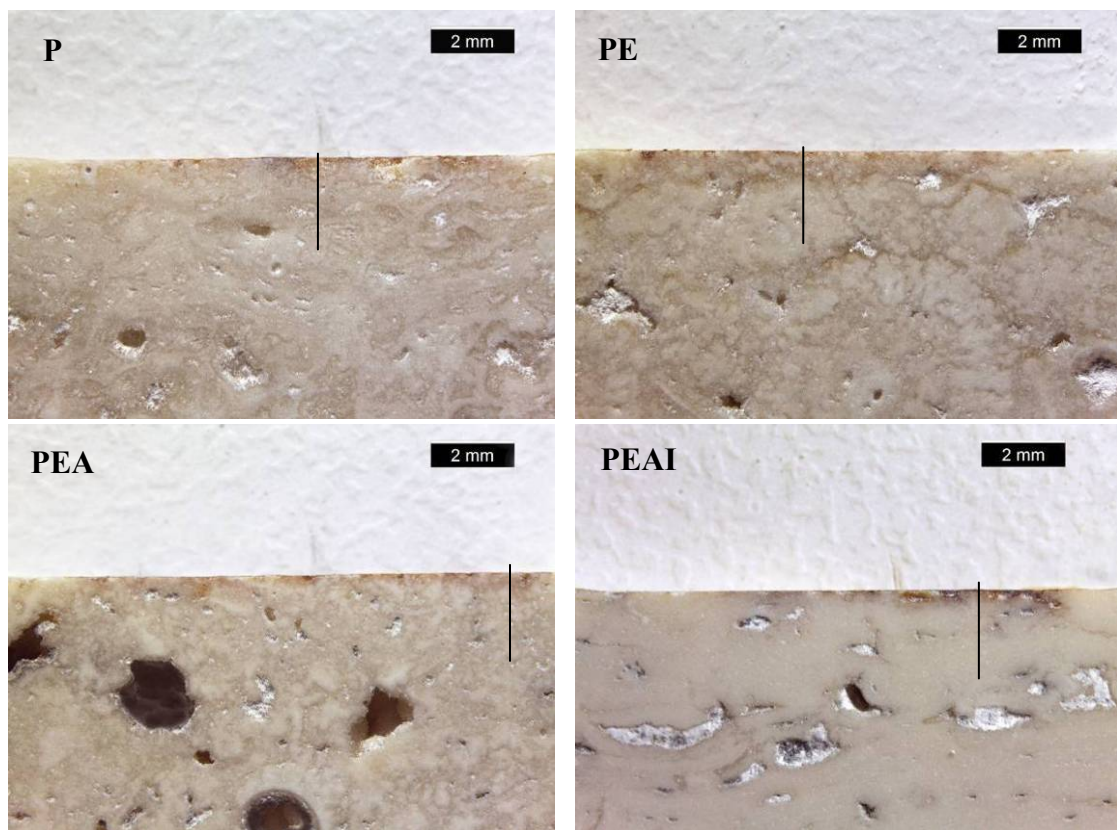


Figura 4.30 Microfotografia delle sezioni lucide dei campioni della serie P (P – PE – PEA – PEAI), del Travertino, con sovrapposto il segmento della line profile.

Tabella 4.6 – Valori ottenuti dall'analisi RGB Line Profile

Campione	Carrara			Travertino		
	d (mm)	R (media)	I _R max	d (mm)	R (media)	I _R max
P	0.81	107.18	177.00	0.04	117.48	165.24
PE	1.35	114.78	174.00	0.10	114.28	175.40
PEA	0.90	108.86	145.00	0.42	109.85	164.31
PEAI	0.44	112.50	198.35	0.14	107.14	147.14
Max	1.35	114.78	198.35	0.42	117.48	175.40
Min	0.44	107.18	145.00	0.04	107.14	147.14

PIETRA DI LECCE (campione LR6-0)

Ad un'analisi microscopica in luce riflessa (fig. 4.31), il campione di pietra di Lecce LR6-0, risulta composto da un impasto granulare di elementi calcarei di origine organica di molti generi e specie di foraminiferi, specialmente di globigerine di varie dimensioni, distribuiti irregolarmente in una matrice micritica parzialmente ricristallizzata a sparite.

Al centro dell'immagine è visibile una *Operculina ammonoids*, di circa 360 μm di lunghezza.



Figura 4.31 Microfotografia della sezione lucida del campione Pietra di Lecce LR6-0, in cui sono visibili foraminiferi fossili. Ingrandimenti 50X.

4.3.2 Indagine mediante Microscopia Elettronica a Scansione e EDS

Le microanalisi sono state eseguite sia per ottenere informazioni sulla composizione chimica delle fasi presenti e sulla loro distribuzione nel materiale in esame, con particolare attenzione alla modalità di diffusione degli ossidi di ferro, sia per ottenere ulteriori informazioni morfologiche e microstrutturali, quali ad esempio la presenza di microfratturazioni.

Le immagini dei campioni più significativi, osservati precedentemente in microscopia ottica, sono state acquisite utilizzando gli elettroni retrodiffusi (BSEI Backscattered Electron Image). In questo modo si evidenziano con diverse intensità di grigi le varie fasi presenti, in relazione al numero atomico medio (più elevato è il numero atomico più chiara è l'area corrispondente).

Poiché il microscopio utilizzato opera in alto vuoto, per procedere all'osservazione è stato necessario rendere conduttivi i campioni ricoprendoli con un sottile strato di grafite ottenuto per evaporazione sotto vuoto.

I campioni analizzati sono NS1, NS3 e NS8.

CAMPIONE NS1 (Base di busto, XIX sec d.C.)

La microfotografia al SEM, visibile nell'immagine 4.32, mostra le tre aree nelle quali è stata analizzata la composizione elementare riportata in tabella 4.7. In corrispondenza dei punti 1 e 2, si riscontra un'elevata concentrazione di Ca, essendo l'area analizzata costituita da carbonati di calcio, una bassa concentrazione di ferro, nonostante l'evidente colorazione aranciata visibile nella sezione lucida, e ridotti contenuti di Mg, Al, Si, imputabili a residui argillosi, P, S, e Cl da contaminanti esterni.

Nel punto 3, corrispondente ad una porzione del campione caratterizzata da una maggiore abbondanza di Fe-ossi-idrossidi (Fe 49.63%), la concentrazione del Ca si riduce drasticamente a seguito della dissoluzione della matrice carbonatica indotta dal comportamento acido del ferro, con conseguente aumento relativo delle concentrazioni degli altri elementi (Mg, Si, S e K, Tab. 4.7). Morfologicamente, soprattutto in corrispondenza dei contatti intergranulari, sono evidenti numerose microfratture, dovute alla precipitazione secondaria delle fasi ricche in ferro.

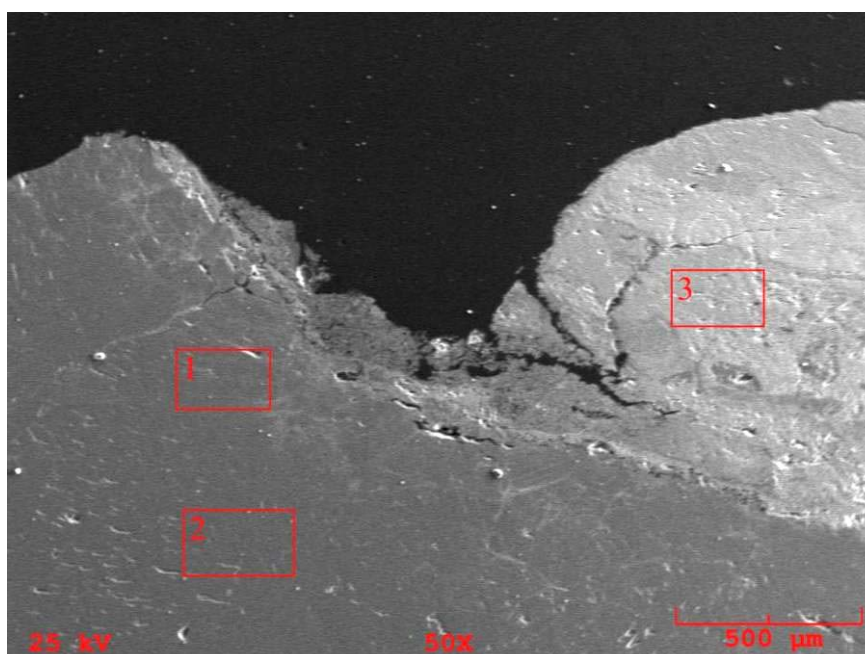


Figura 4.32 Immagine SEM - BSE della sezione sottile del campione NS1 (punto 1 in fig. 4.14) e microanalisi EDS, nell'area di contatto tra macchia di Ferro e campione non alterato

Tabella 4.7 – Analisi EDS. Percentuali atomiche degli elementi (wt %)										
Spettro	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe
1	48,30	0,49	0,09	0,22	0,07	0,12	0,11	-	50,45	0,15
2	48,36	0,55	-	0,11	0,00	0,08	0,05	-	50,49	0,36
3	24,72	2,47	-	5,90	-	4,48	-	2,88	13,57	46,93

La mappatura della superficie del campione NS1 (fig. 4.33), in un'area limitrofa all'inserimento del perno, evidenzia una distribuzione omogenea del ferro, e una netta separazione con il materiale originario caratterizzato invece da una bassa concentrazione di questo.

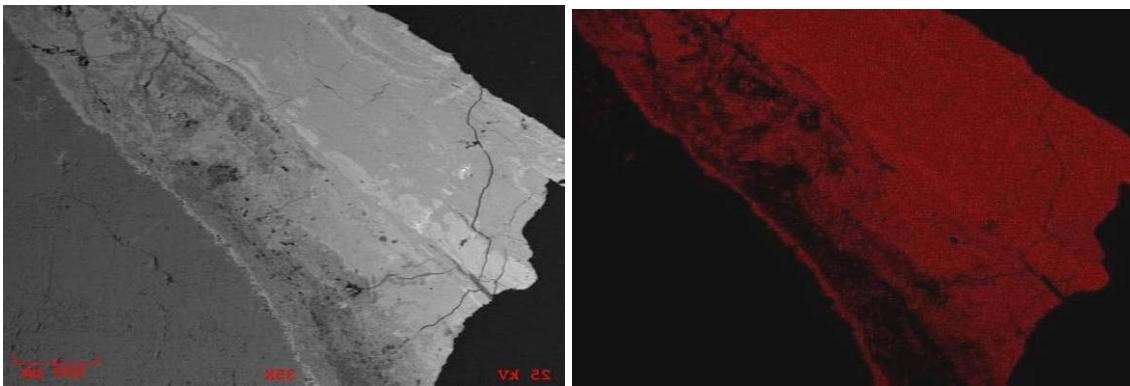


Figura 4.33 Immagine SEM - BSE della sezione lucida del campione NS1 e mappatura del Ferro.

L'utilizzo del procedimento di elemental line scan, in alternativa alla mappatura per area, consente di visualizzare la distribuzione spaziale del singolo elemento lungo un profilo all'interno del campione.

Nell'applicazione sul campione NS1, la line scan mostra la distribuzione degli elementi Ca e Fe lungo un profilo (traccia rossa in fig. 4.34), che partendo da aree densamente interessata dalla precipitazione dei composti del ferro, giunge gradualmente ad aree a basse concentrazioni di questo, fino alla comparsa dell'originaria matrice carbonatica.

Dal grafico in figura 4.35 si notano le due massime concentrazioni su i due lati opposti per gli elementi in oggetto, intervallati da un'area in cui le concentrazioni di Ca e Fe hanno una distribuzione irregolare. Tale area corrisponde, nell'immagine, a una parte del campione in cui la matrice carbonatica è meno compatta, più porosa e di aspetto cariato, e in cui i minerali di ferro mostrano una distribuzione ancora disomogenea.

Il profilo risultante è messo a confronto con il color profile RGB (fig. 4.37) per il canale rosso, dell'immagine in luce riflessa della medesima area (fig. 4.36). Si riconosce un andamento simile, con un massimo di densità cromatica iniziale del canale R, seguito da una fase irregolare intermedia (corrispondente su entrambi i grafici ad un intervallo compreso tra 0.8 e 1.7 mm) e un minimo a circa 2.5 mm .

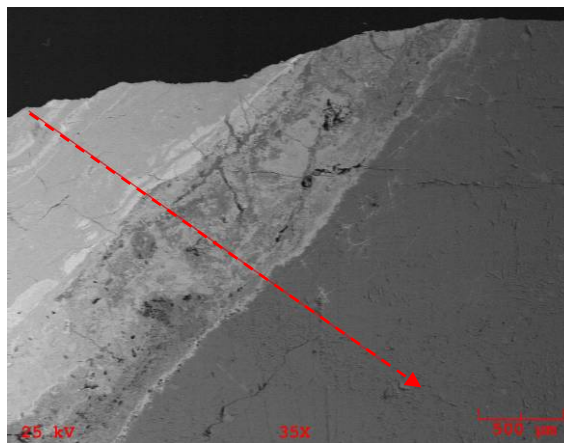


Figura 4.34
Immagine SEM -
BSE della sezione
lucida del
campione NS1

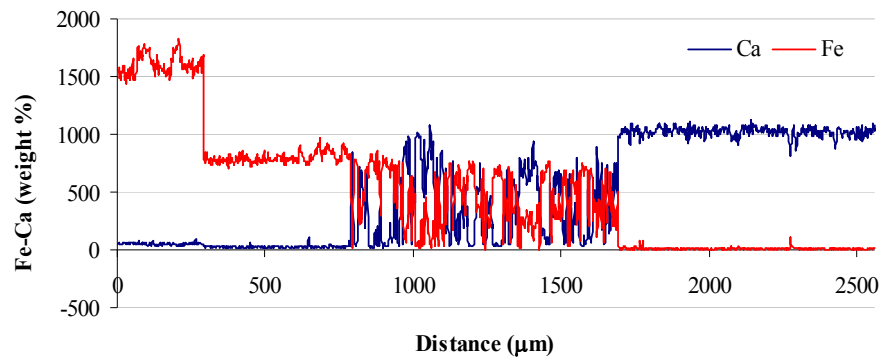


Figura 4.35 Line Mapping del Ferro sulla sezione lucida osservata al SEM del campione NS1

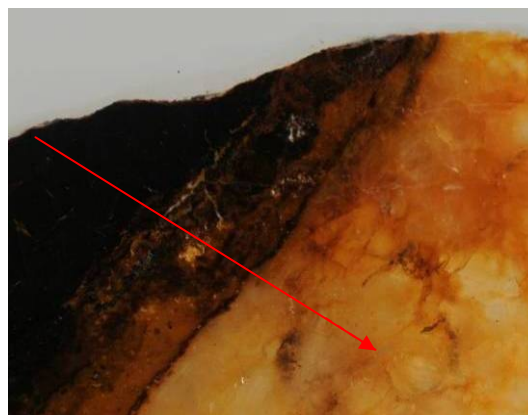


Figura 4.36
Microfotografia
in luce riflessa
della sezione
lucida del
campione NS1

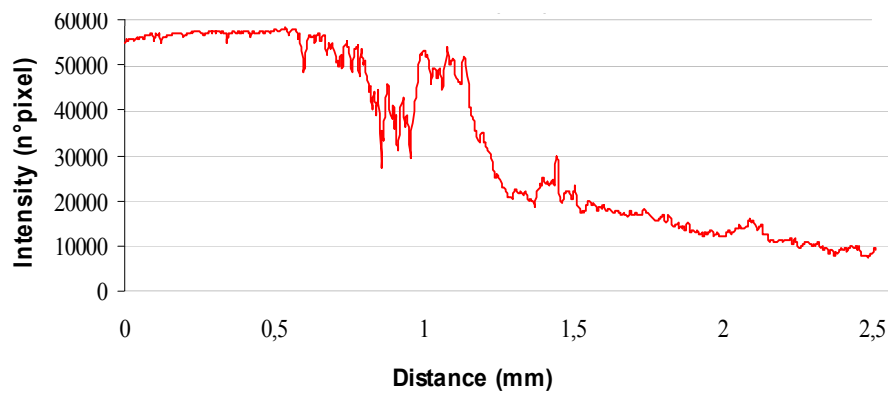


Figura 4.37 Color Profile RGB (Red) del Ferro sulla sezione lucida del campione NS1.

CAMPIONE NS3 (Frammento di lastra marmorea, IV sec d.C.)

L'immagine BSE, in fig. 4.38 mostra come la calcite venga gradualmente sostituita dalle fasi ricche in ferro. È visibile un numero ridotto di granuli, ormai completamente circondati dai prodotti di precipitazione del ferro, penetrati attraverso gli spazi intergranulari.

L'analisi elementare sul cristallo più grande (punto 1), che mantiene ancora la sua forma originale, mostra una concentrazione molto bassa del ferro (0.27 wt %) che indica come il processo di dissoluzione del carbonato e di precipitazione degli ossi-idrossidi di Fe sia ancora nella fase iniziale. Domina ancora la matrice carbonatica, anche se si nota una penetrazione delle fasi di ferro lungo i piani di sfaldatura. Anche la presenza di alcuni vuoti è da mettere in relazione al processi di sostituzione [74]. Il punto 2 rappresenta un'area nella quale la precipitazione di fasi secondarie di Fe (Fe 47.6%, Ca 3.61%) ha aumentato lo spazio intergranulare a discapito dei granuli carbonatici adiacenti.

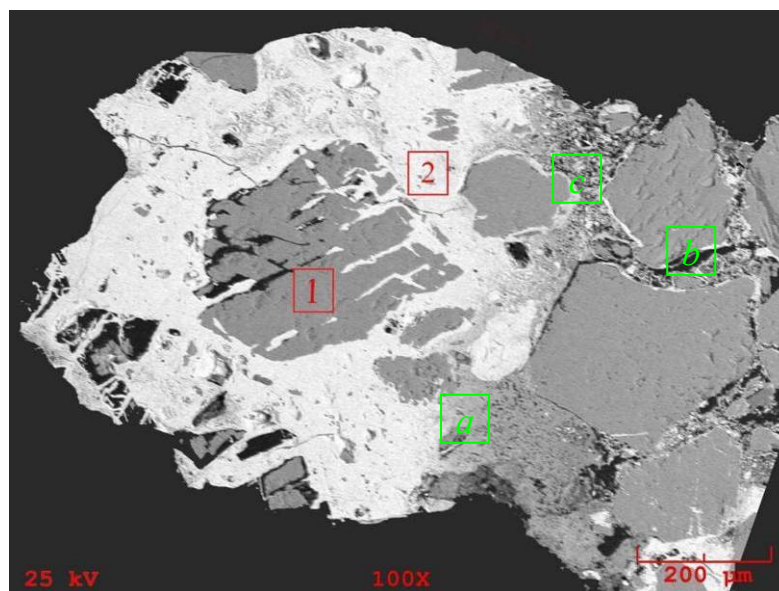


Figura 4.38 Immagine SEM - BSE della sezione sottile del campione NS3 e microanalisi EDS

Tabella 4.8 – Analisi EDS - Percentuali atomiche degli elementi (wt %)

Spettro	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe
1	43,3	0,1	0,7	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,0	54,8	0,3
2	33,0	0,7	0,7	0,4	4,3	0,6	0,2	0,1	0,2	4,3	55,6

Il punto *a*, in verde, all'apparenza molto poroso, rappresenta la zona di contatto tra la porzione "sana" della matrice carbonatica e il fronte di diffusione e sostituzione del ferro, che penetra irregolarmente nel corpo della calcite lungo i contatti intergranulari, e le sfaldature e la sostituisce. Nei punti *b* e *c* si nota un aumento di porosità per allargamento degli spazi intergranulari, caratterizzati dalla presenza di piccoli frammenti di calcite, relitti del processo di dissoluzione e riprecipitati durante i processi di sostituzione.

In figura 4.39 il campione NS3 mostra abbondanti vuoti che appaiono parzialmente riempiti da ossi-idrossidi di ferro [75]. La morfologia di alcuni cristalli, visibili nel riquadro in verde e nel particolare in luce riflessa (dalla fig. 4.18), confrontate con quelle riportate in letteratura (fig. 4.40 a) e b)) mostra, con colorazione grigio scuro la presenza di goethite microporosa colloiforme, e in grigio chiaro cristalli di ematite lamellare [76].

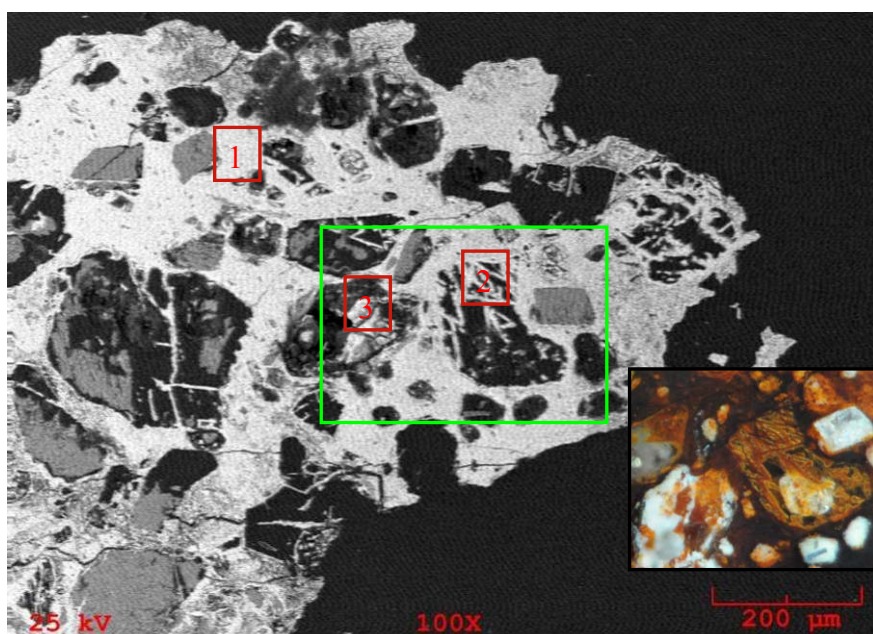


Figura 4.39 Immagine SEM - BSE della sezione lucida del campione NS3 e microanalisi EDS

Tabella 4.9 – Analisi EDS - Percentuali atomiche degli elementi (wt %)

Spettro	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe
1	21,72	1,84	0,69	0,16	2,08	0,00	0,31	1,44		1,93	69,83
2	32,95	1,56	0,83	0,00	3,46	0,64	0,00	0,34	0,33	3,37	56,53
3	23,54	0,21	0,53	0,60	2,96	0,11	0,98	1,67	0,16	1,57	67,67

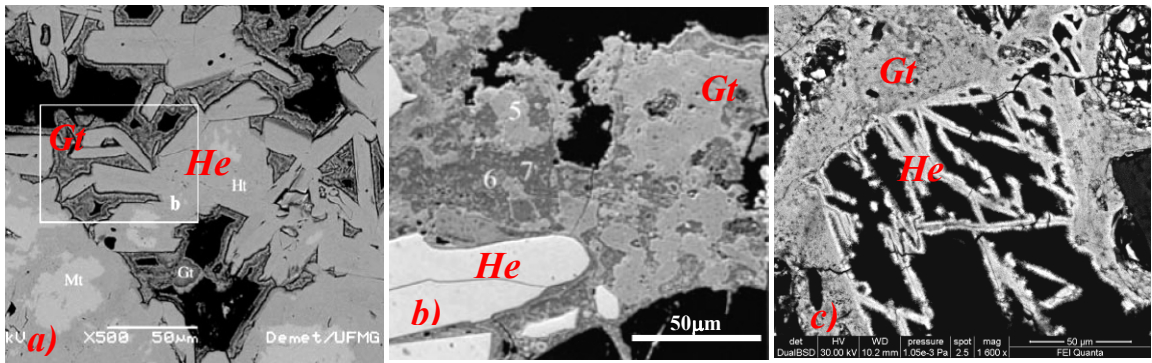


Figura 4.40 Nelle immagini a) e b) sono visibili 1) cristalli a forma dendritica di ematite e 2) goethite colloiforme (M. S. Magalhaes et al. 2017). Nell'immagine c) il campione NS3.

CAMPIONE NS8 (Frammento di lastra marmorea, IV sec d.C.)

Pur evidenziando un'elevata colorazione all'osservazione in microscopia a luce trasmessa polarizzata, nell'indagine al SEM il campione NS8 non presenta particolari forme di sostituzione da parte degli ossidi di Ferro. Si osserva comunque la loro penetrazione sia tra i contatti intergranulari, che in alcune delle numerose microfratture presenti (fig. 4.41).

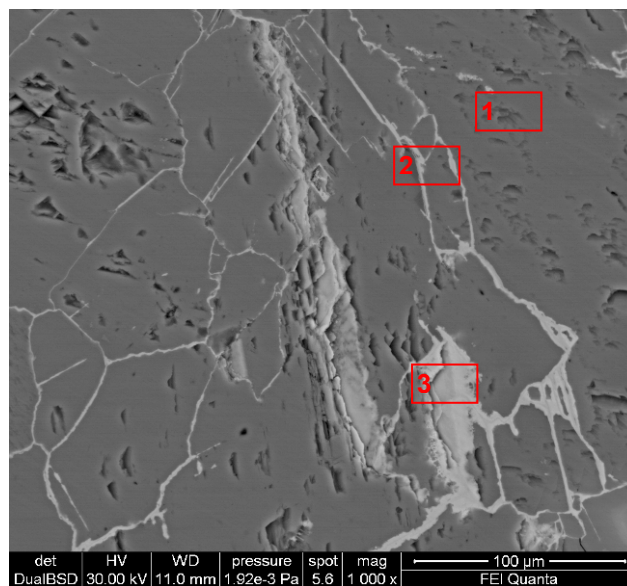


Figura 4.41 Immagine SEM - BSE della sezione lucida del campione NS8

Analisi EDS - Percentuali atomiche degli elementi (wt %)											
Spettro	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe
1	37,94	0,84	0,01	0,33	0,00	0,27	0,00	0,05	59,96	0,00	0,60
2	32,38	0,44	0,08	0,57	0,00	0,18	0,00	0,00	50,31	0,23	15,81
3	35,98	0,41	0,13	0,42	0,07	0,00	0,30	0,06	13,10	0,00	49,53

A ingrandimenti maggiori (fig. 4.42 a), sembra che nel processo di diffusione all'interno del granulo di calcite, l'ossido di ferro assuma una forma irregolare e sfrangiata. Nella figura 4.42 b) si osserva inoltre, come riportato dall'analisi EDS, la presenza di magnesio.

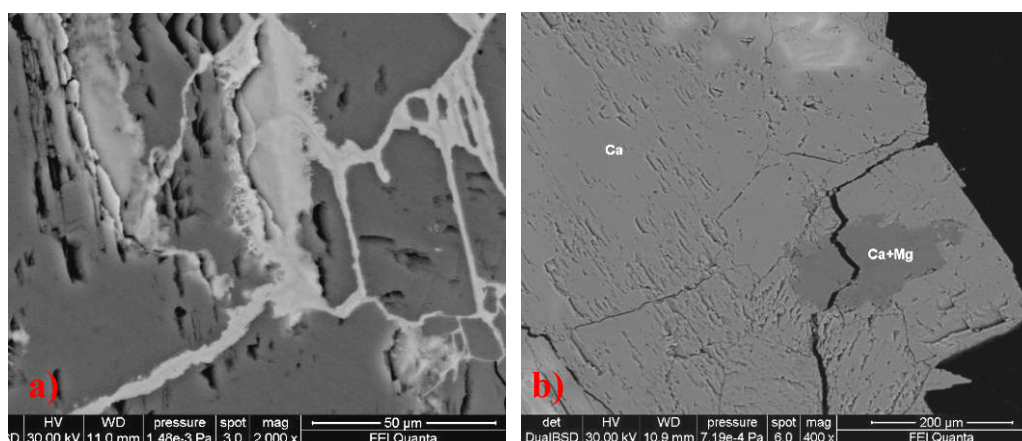


Figura 4.42 Immagine SEM - BSE della sezione lucida del campione NS8 e microanalisi EDS

CAMPIONI A 61 e EAI 44 (Provini marmo carrara)

Come accennato in precedenza (riferimento in 'sezioni lucide'), l'identificazione degli ossidi di ferro delle macchie artificiali al SEM, a causa della sua bassa concentrazione si è rivelata alquanto difficoltosa. Nell'immagine 4.43 sono visibili due campioni, A61 (a) e EAI 44 (b), dove è possibile osservare la crescita di uno strato poroso di ossido di ferro, principalmente verso l'esterno della superficie. Questo strato, raggiunge uno spessore massimo di circa 17 µm (L2) nel campione A61 (a), e 21.5 µm (L1) nel campione EAI 44 (b). In questo caso lo strato di ossido sembra penetrare all'interno della superficie, dando origine a delle microfrazture.

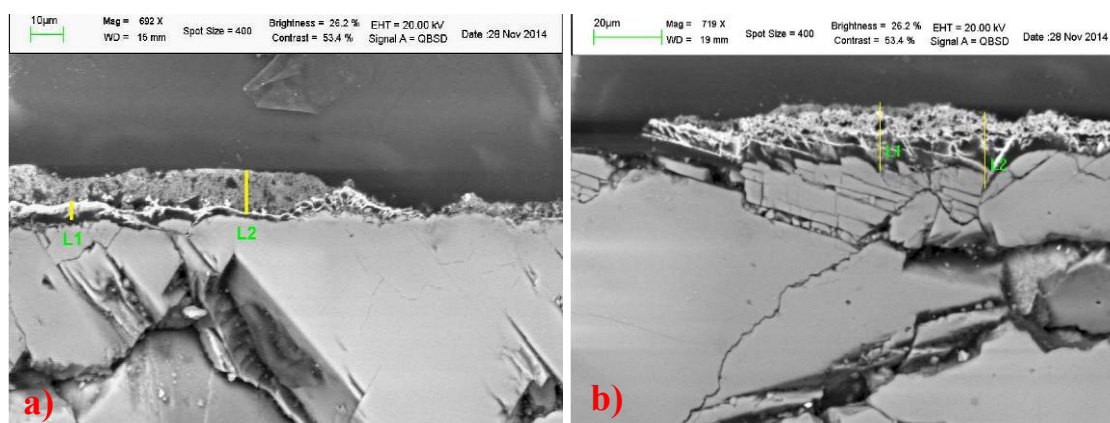


Figura 4.43 Immagini SEM - BSE delle sezioni lucide dei campioni A 61 (a) e EAI 44 (b)

4.3.3 Diffrazione dei raggi X

A causa della bassa concentrazione degli ossidi di ferro contenuti all'interno della matrice cristallina e di conseguenza all'elevato segnale della calcite che ne impediva la loro rilevazione, lo studio attraverso la Diffrazione dei Raggi X (XRD) delle macchie, sia 'naturali'(NS) che 'artificiali' (AS), si è rivelato molto difficoltoso. Per ovviare tale problematica si è fatto ricorso alla metodologia utilizzata nello studio di minerali argillosi insolubili contenuti in residui di calcari e dolomie, che prevede l'estrazione del ferro attraverso la dissoluzione acida della calcite.

Tra i diversi acidi impiegati, l'acido acetico, essendo un acido debole, se usato in basse concentrazioni mostra avere un lieve effetto sui minerali argillosi. Per tale motivo risulta l'acido preferito nella preparazione dei residui insolubili per l'esame a raggi X dei suddetti materiali [77].

Da tale procedimento estrattivo e di filtrazione, impiegato sulle macchie "naturali" (NS) come descritto nel capitolo 3 (Campioni oggetto di studio), sono stati raccolti sui filtri di acetato, i residui contenenti ferro (fig. 4.44).

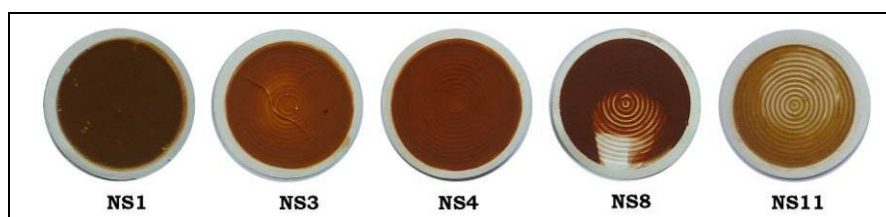


Figura 4.44 Filtri con il residuo di materiale estratto

Tabella 4.11 – Quantità della frazione colorata estratta dai frammenti macchiati

Campione	Peso polvere	Peso filtro prima (g)	Peso filtro dopo (g)	Δ (Fe)	%
NS1	0.3	0.0217	0.0412	0.0195	6.50
NS3	0.3	0.0217	0.0422	0.0205	6.83
NS4	0.6	0.0216	0.0244	0.0028	0.47
NS8	0.3	0.0217	0.0283	0.0066	2.20
NS6	0.99	0.0216	0.0256	0.004	0.40
NS11	0.6	0.0215	0.0239	0.0024	0.40

In questo modo è stato possibile effettuare un'analisi spettrocolorimetrica dei campioni, prima di grattare il residuo per l'analisi XRD e Mössbauer.

Dall'immagine dei filtri, risulta evidente già ad una prima osservazione visiva, la differenza cromatica tra i diversi estratti.

L'acquisizione degli spettri è stata effettuata utilizzando un intervallo di 2θ compreso tra 3° e 90° , un passo di scansione 0.02θ e un tempo di conteggio di 2 secondi.

L'analisi dei residui non si mostra comunque di facile interpretazione.

L'immagine in basso (fig. 4.45) mostra lo spettro del campione NS1 a confronto con lo spettro del campione di riferimento ocre gialla (pigmento naturale Zecchi Belle Arti), che essendo composta da un contenuto variabile di ematite (10-50% di Fe_2O_3), da impurezze argillose (SiO_2) e possibili tracce di Mn, si è pensato potesse rappresentare bene il residuo estratto dalle macchie "naturali", con cui sembra avere infatti un buona corrispondenza¹⁴.

Risulta evidente inoltre la presenza di una componente amorfa, rappresentata da un ampio picco di diffrazione a circa 25° (2θ), entro il quale ricadono i picchi di confronto.

¹⁴ Il NIST, National Institute of Standards and Technology Material Measurement Laboratory identifica l'ocra gialla con la seguente formula: $\text{Fe}_2\text{O}_6\text{Si}^{-2}$

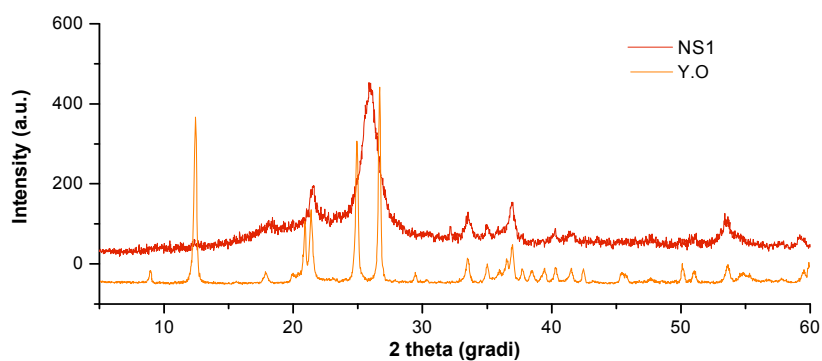


Figura 4.45 Difrattogramma del campione NS1 e Ocre gialla a confronto

L'ocra gialla mostra delle similitudini anche nei confronti con i campioni NS3 e NS8 (fig. 4.46 e 4.47).

In entrambi i casi la ricerca automatica tramite il software X PowderX e il relativo Database PDF2, non ha dato nessun riscontro plausibile, mentre procedendo attraverso una ricerca manuale sono stati individuati una serie di composti potenzialmente rappresentativi delle miscele incognite in questione (tabella. 4.12).

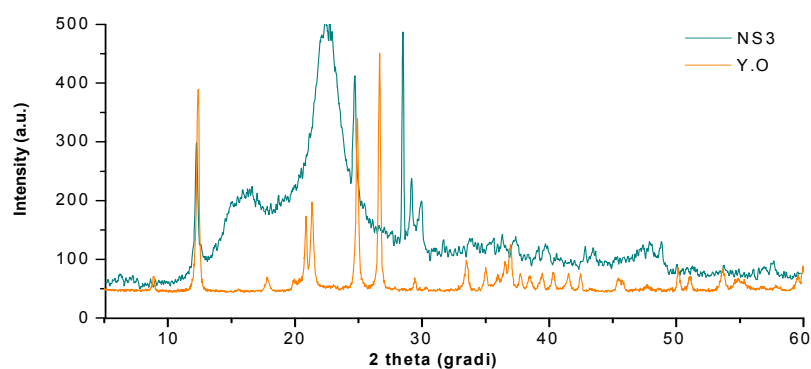


Figura 4.46 Difrattogramma del campione NS3 e Ocre gialla a confronto

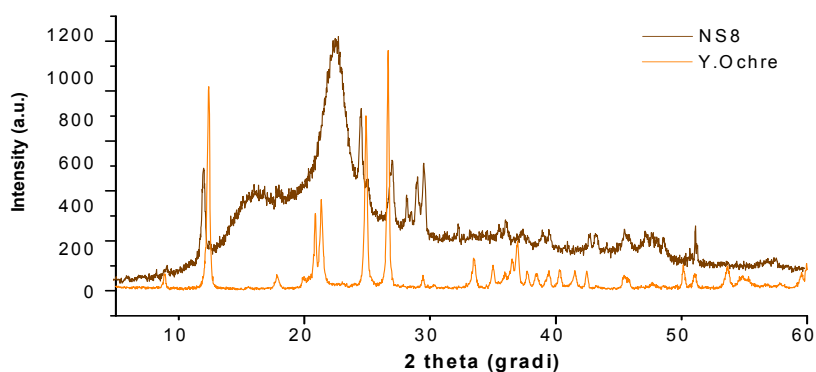


Figura 4.47 Difrattogramma del campione NS8 e Ocre gialla a confronto

Tabella 4.12 – Composti di confronto individuati dalla ricerca manuale

	Set file	Fase e nome	Formula
NS1	79-7	Ematite	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$
	2-273	Goethite	$\alpha\text{FeO}(\text{OH})$
	1-136	Lepidocrocite	$\gamma\text{FeO}(\text{OH})$
	29-712	Ferridrite	$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
	7-43	Iron-Hydrogen Carbonate	$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$
NS3	2-273	Goethite	$\alpha\text{FeO}(\text{OH})$
	2-919	Ematite	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$
	1-136	Lepidocrocite	$\gamma\text{FeO}(\text{OH})$
NS8	2-273	Goethite	$\alpha\text{FeO}(\text{OH})$
	1-136	Lepidocrocite	$\gamma\text{FeO}(\text{OH})$
	29-712	Ferridrite	$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
	2-99	Antigorite	$\text{Mg}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}^{2+}(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$

Lo spettro dell'ematite di riferimento (fig. 4.48) confrontato con quello dell'ematite filtrata con filtri di acetato (parte del procedimento utilizzato per i residui estratti), mostra che sia la banda a 25° (2θ), che parte della banda amorfa che compaiono anche nei precedenti spettri, possono essere imputati proprio a questo trattamento.

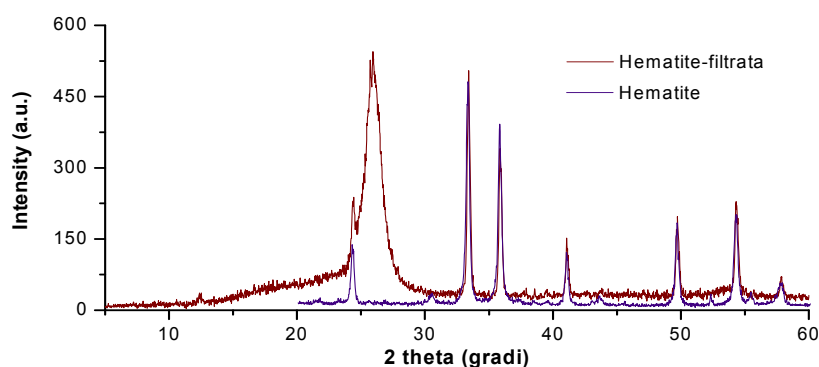


Figura 4.48 Diffrattogramma dell'ematite Carlo Erba a confronto con la stessa, sottoposta alla procedura di filtraggio.

4.4 Determinazione delle fasi minerali del ferro attraverso spettroscopia Raman

Tra le molte interazioni della luce con la materia, la spettroscopia Raman si mostra particolarmente adatta all'analisi di solidi eterogenei come i film di corrosione [78, 8]. In particolare riguardo la caratterizzazione degli ossidi e idrossidi di ferro, esiste una estesa letteratura che ne identifica gli spettri di assorbimento. In tabella 4.13 vengono elencati parte degli articoli consultati in questa ricerca, con riferimento alle fasi mineralogiche indagate.

Tabella 4.13 – Articoli inerenti l'applicazione della spettroscopia Raman per lo studio degli ossidi di ferro

Autore/ Titolo	Anno	Fasi mineralogiche studiate
D.L.A. De Faria, S.V. Silva, M.T. De Oliveira	1997	Ematite, maghemite, magnetite, wustite, goethite, lepidocrocite, feroxyhite
S.J. Oh, D.C. Cook, H.E. Townsend	1998	Idrossido di ferro, triossido di ferro, goethite, akaganeite, lepidocrocite, feroxyhite, ematite, maghemite, magnetite
D. Bersani, P. P. Lottici, A. Montenero	1999	Ematite, maghemite, magnetite
L. Mazzetti, P. J. Thistlethwaite	2002	Ferridrite, schwertmannite ematite, maghemite
R.A. Antunes, I. Costa, De Faria D.L.A.	2003	Goethite, lepidocrocite, magnetite
D. Neff, S. Reguer, L. Bellot-Gurlet, P.Dillmann, R. Bertholon	2004	Ematite, magnetite, goethite, siderite
D. Neff, L.Bellot-Gurlet, P.Dillmann, S.Reguer, L. Legrand	2006	Goethite, lepidocrocite, akaganeite, magnetite
D.L.A. De Faria, F.N. Lopes	2007	Ematite, goethite
M.A. Legodi PhD Thesis	2008	Ematite, maghemite, magnetite, goethite ,
M. Hanesch	2009	Ematite, goethite , lepidocrocite, siderite, oca gialla, oca rossa,
L. Bellot-Gurlet, D. Neff, S. Reguer, J.Monnier, M. Saheb, P Dillmann.	2009	Ematite, maghemite, magnetite, goethite, lepidocrocite, akaganeite
D. Soumya, M. J. Hendry	2011	Ematite, magnetite, ferridrite, goethite, lepidocrocite, akaganéite, siderite, Na-jarosite
Marcuiš M., Ristić M., Ivanda M., Musić S.	2012	Ematite, maghemite, magnetite
Ying-Sing Li, J. S.Church, A. L.Woodhead	2012	Magnetite, maghemite
A. F. Betancur, F. R. Pérez, M. del M. Correa, C. A. Barrero	2012	Goethite, ematite, magnetite
P. Montoya, T. Marín, A. Echavarría, J. A. Calderón	2013	Goethite, lepidocrocite
A. Liu, Jing Liu, B. Panac, Wei-Xian Zhang	2014	Green rusts I/II, maghemite, magnetite, goethite , lepidocrocite, akaganéite, siderite
K. Rout, M. Mohapatra, S. Layek, A. Dash, H. C. Vermab , S. Ananda	2014	Ematite, nanogoethite, goethite, ferridrite,

I campioni studiati sono sia macchie “naturali”, ovvero campioni prelevati dai manufatti di epoca romana e rinascimentale, sia “macchie artificiali” ottenute facendo ossidare a contatto con la superficie di provini in marmo di Carrara dei cubetti di ferro, esposti in ambiente esterno per un periodo complessivo di due anni, in modo da ottenere diverse combinazioni stagionali e valutare gli effetti dovuti ad una, due, tre e quattro stagioni consecutive.

La serie indagata con spettroscopia Raman comprende le esposizioni alle seguenti stagioni e transienti: Primavera (P), Primavera – Estate (PE), Primavera – Estate – Autunno (PEA), Primavera – Estate – Autunno – Inverno (PEAI) (vedi tab 4.14).

Ogni provino è caratterizzato da tre aree macchiate, su ognuna delle quali sono stati effettuati dai due a tre rilevamenti.

L’analisi sulle macchie “naturali (Natural Stain, NS) è stata invece condotta sulle sezioni sottili dei campioni NS1, NS3, prelevati da manufatti provenienti dai magazzini dei Musei Vaticani, e un campione di epoca romana, NS8, proveniente dalle Domus Romane di Palazzo Valentini in Roma (vedi tabella 4.14 e fig. 4.49).

Tabella 4.14 - Elenco dei campioni studiati (Spettroscopia Raman)

<i>Macchie artificiali (esposizioni stagionali)</i>	<i>Macchie naturali</i>
Primavera (P)	NS1 (IV Sec. a.C.)
Primavera/Estate (PE)	NS3 (IV Sec. a.C.)
Primavera/Estate/Autunno (PEA)	NS8 (XVIII Sec. a.C.)
Primavera/Estate/Autunno/Inverno (PEAI)	

Lo scopo dell’analisi è valutare la naturale formazione e trasformazione degli ossidi di ferro e stabilire la cinetica di formazione delle macchie.

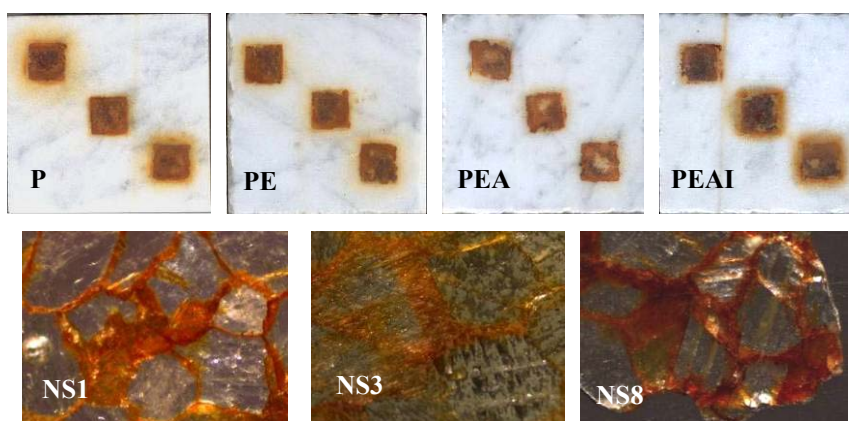


Figura 4.49 In alto provini macchiati, serie P, e in basso immagini al microscopio Raman, delle sezioni sottili dei campioni NS1, NS3, NS8, ingrandimenti 50x.

Come riferimento, considerando i principali ossidi e ossi-idrossidi di ferro, sono stati utilizzati standard in polvere quali ematite pura (α -Fe₂O₃ Aldrich 99.99%, Carlo Erba 99%) e goethite (α -FeO(OH) Aldrich 30-63% Fe). Le polveri sono state analizzate dopo essere state stese a pennello (impastate con acqua e senza alcun legante) sulla superficie di un blocchetto di marmo di Carrara, per apprezzare le bande di interferenza dovute alla matrice calcarea. Spettri di riferimento di fasi minerali non disponibili (magnetite, lepidocrocite) sono stati acquisiti dal Database RRUFF (fig. 4.50). Il bianco, ossia il segnale della calcite, è rilevato direttamente dalla superficie marmorea non macchiata. Ulteriori riferimenti sono state reperite da dati di letteratura (fig. 4.51).

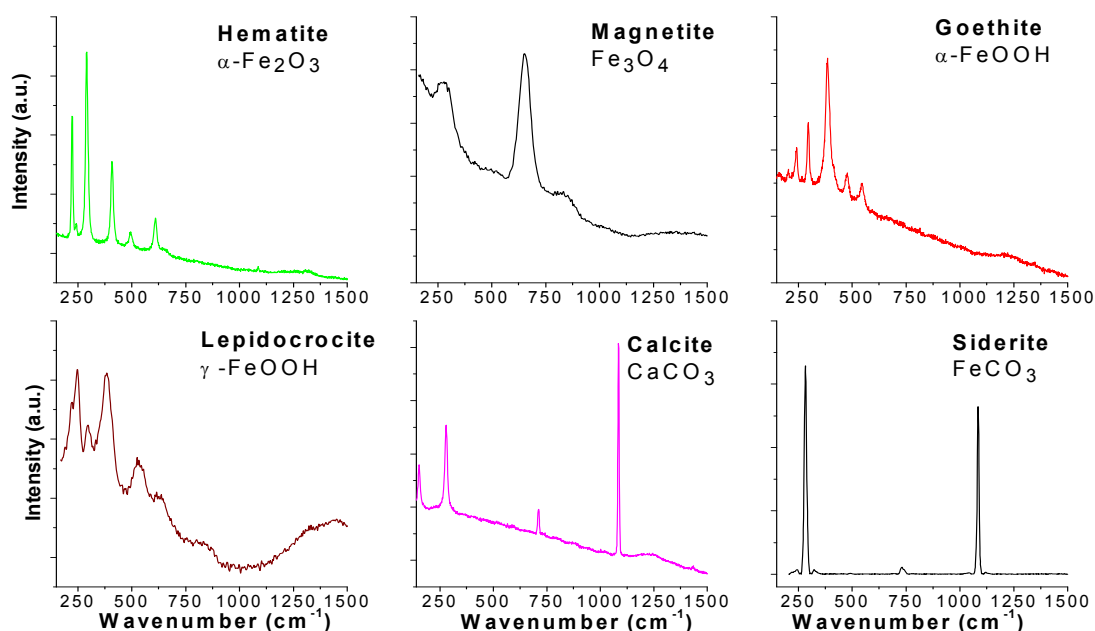


Figura 4.50 Spettri Raman di ematite e goethite (Sigma Aldrich), magnetite (16539 RRUFF) lepidocrocite (19106 RRUFF), calcite (marmo Carrara) siderite (X050143 RRUFF).

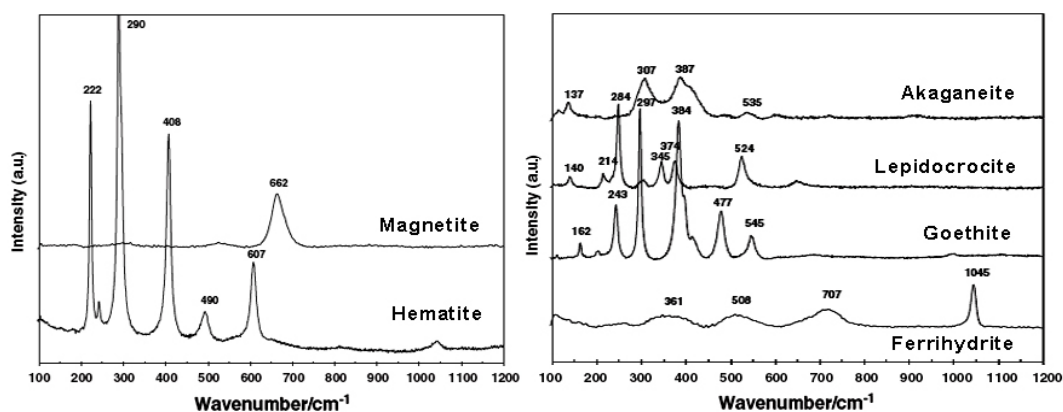


Figura 4.51 Spettri Raman di fasi minerali pure (From "Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes" S. Das, M. J. Hendry).

L'acquisizione degli spettri è stata effettuata con il software LabSpec 6 e l'elaborazione sia con LabSpec 6 che Origin 8.0.

Lo spettro della calcite viene utilizzato sia per essere sottratto come segnale proveniente dalla matrice che per identificare l'eventuale presenza della fase mineralogica siderite. Infatti gli spettri di questi minerali sono molto simili e presentano la banda più intensa (ν_1) corrispondente allo stretching simmetrico del gruppo CO_3 a 1086 cm^{-1} , mentre il modo vibrazionale ν_2 (bending asimetrico) non compare.

I bassi numeri d'onda provenienti dalle vibrazioni esterne del gruppo CO_3 (transazioni relative tra gruppi cationici e anionici) sono presenti a 155 e 282 cm^{-1} nella calcite e a 190 e 289 cm^{-1} nella siderite. Le linee Raman attribuite ai modi ν_3 (stretching asimmetrico) e ν_4 (bending simmetrico) hanno rispettivamente 1437 e 712 cm^{-1} e 1442 e 731 cm^{-1} . Lo spettro della siderite presenta poi una banda a 506 cm^{-1} , che può essere assegnata alle vibrazioni del legame Fe-O. Quest'ultimo, oltre allo shift dei modi vibrazionali, può essere considerato discriminante nel riconoscimento delle due fasi minerali [79].

Nella tabella 4.15 viene inoltre riportata la lista dei principali prodotti di corrosione reperiti in letteratura e degli standard utilizzati.

Tabella 4.15 – Raman fingerprints degli standard utilizzati e delle fasi minerali individuate da differenti autori. I picchi più intensi sono in grassetto.

Fase Mineralogica	Raman shift (cm^{-1})	Formula chimica
Green rust	430, 510	
Wustite	655	FeO
Feroxythe	680, 1530	$\delta\text{-FeOH}$
Ematite	222, 230, 290, 408, 490, 607	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Ematite (std)	222, 242, 289, 408, 494, 610	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Maghemite	350, 500, 700	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Magnetite	295, 521, 662	Fe_3O_4
Magnetite	194, 303, 528, 662	Fe_3O_4
Ferridrite	361, 508, 707, 1045	$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Goethite	243, 297, 384, 477, 545, 655	$\alpha\text{-FeOOH}$
Goethite (std)	240, 296, 395, 475, 545	$\alpha\text{-FeOOH}$
Akaganeite	307, 387, 535, 597, 719, 906	$\beta\text{-FeOOH}$
Lepidocrocite	214, 250, 284, 345, 380, 524, 650	$\gamma\text{-FeOOH}$
Synthetic Lepidocrocite	216, 250, 348, 379, 528, 650, 1298	$\gamma\text{-FeOOH}$
Siderite	180, 289, 506, 731, 1086	FeCO_3

From "Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes" - S. Das, M. J. Hendry - P. Colomban, "Potential and Drowsback of Raman microspectrometry for the understanding of iron and steel corrosion"

In relazione alle problematiche strumentali, poiché nella spettroscopia Raman il più grande contributo al rumore è dato dalla fluorescenza, che a sua volta è direttamente proporzionale al potere di eccitazione del laser utilizzato, l'impiego di basse potenze laser offre sia il vantaggio di migliorare il rapporto segnale/rumore che evitare trasformazioni di fase [80].

Una problematica importante è infatti rappresentata dalla veloce trasformazione di molti minerali di ferro quando irraggiati con elevata potenza laser, soprattutto se il materiale è scarsamente cristallizzato come spesso accade in condizioni ambientali.

La trasformazione termica ad esempio della magnetite in ematite¹⁵ è infatti in questo campo un fenomeno molto comune [81, 82].

A tale scopo sono stati condotti dei test preliminari sui provini da una e da due stagioni (P, PE), variando energia, tempi di esposizione e numero di accumulazioni dello spettro. In questo modo è stato possibile ottimizzare i parametri operativi in grado di dare i migliori risultati.

Nel primo test, effettuato sul campione P, è stata utilizzata una potenza laser allo 0.1% (quindi a valori di ca. 0.05 mW), senza apprezzabili risultati. Il primo spettro effettivo è stato invece ottenuto utilizzando il filtro all' 1%, con una potenza laser equivalente a 0.35 mW¹⁶, un tempo di acquisizione di 10 secondi e 35 accumulazioni (fig. 4.52 a), e mostra due picchi principali a 250 e 385 cm⁻¹, riferibili alla presenza della fase minerale corrispondente alla lepidocrocite (γ -FeO(OH)).

Di fatto da studi precedentemente condotti sulla lepidocrocite si evince che le bande più intense si trovano a circa 245 e 380 cm⁻¹ [83], e possono essere utilizzate a scopo identificativo.

Tuttavia anche le posizioni a circa 284, 345 e 524 cm⁻¹ possono essere utili in tal senso [84]. In questo caso, in relazione alla potenza laser utilizzata ed alla presenza della matrice cristallina del provino in marmo, che contribuisce alla dissipazione del calore, si può supporre non ci sia un eccessivo riscaldamento del campione.

Quello che si osserva è uno spettro debole, i picchi di minore intensità (216, 498 e 524 cm⁻¹) risultano poco visibili, ma si osserva un ragionevole rapporto segnale/rumore.

¹⁵ Fenomeno conosciuto come “*martitizzazione*”.

¹⁶ Le potenze in uscita del Laser sono state misurate con un Power Meter Edmund Optics, dalle seguenti caratteristiche: intervallo di potenza tra 0.005 a 1 Watt, intervallo di lunghezza d'onda tra 400 e 1064 nm, accuratezza \pm 8%.

Aumentando la potenza laser al 10%, ovvero ad un valore corrispondente ad una energia di 3.5 mW (fig. 4.52 b) si osserva un aumento dell'intensità delle bande, senza variazioni nello shift Raman.

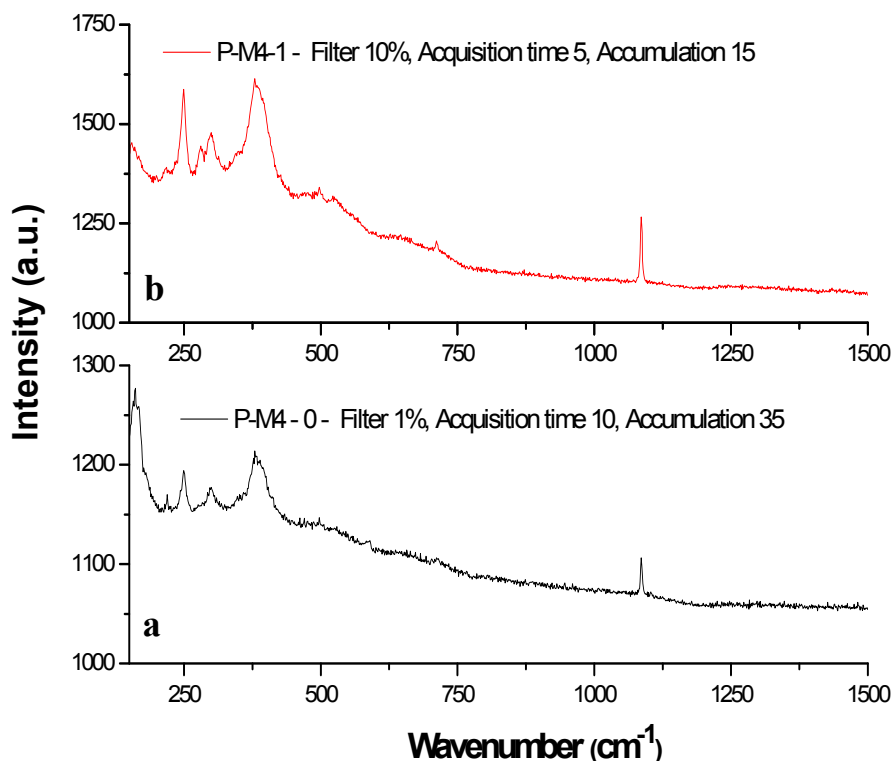


Figura 4.52 Campione P - Test di prova - Spettri ottenuti sul punto PM4, utilizzando obiettivo a 50X e potenze laser rispettivamente di **a)** 0.5 mW **b)** 3.5 mW

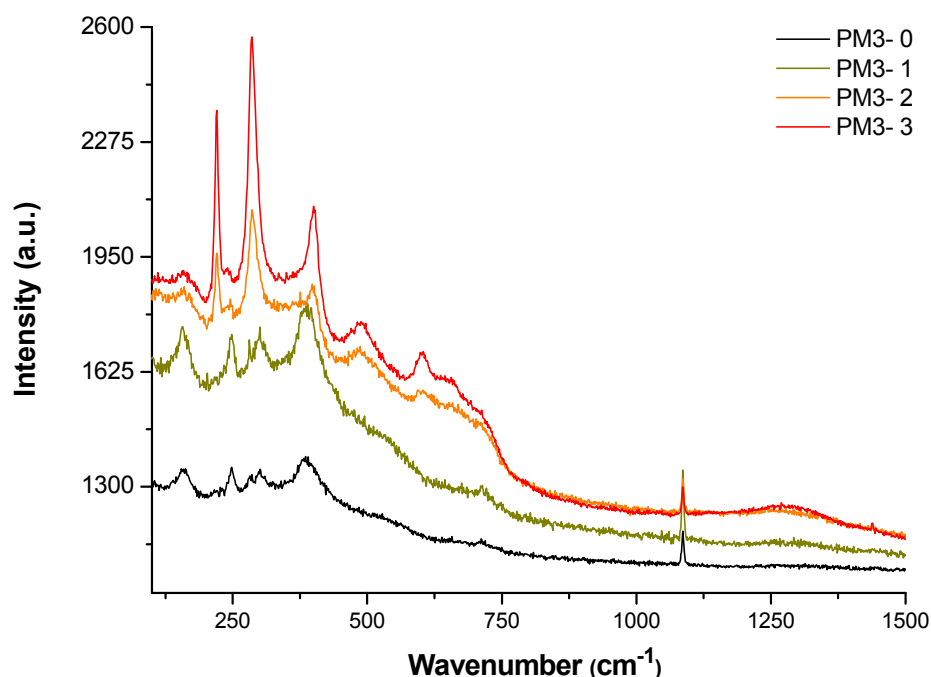
Ripetendo le misure su un ulteriore punto della medesima area macchiata, sono stati acquisiti i gli spettri mostrati in figura 4.53. Lo spettro Raman P-M3-0, è stato ottenuto utilizzando un obiettivo a 50X, una potenza laser del 10%, un tempo di acquisizione di 10 secondi e 5 accumulazioni. Esso mostra delle bande ben definite a 155, **250**, 281, 298, **386**, 712 e 1086 cm^{-1} . I picchi a 155, 281, 712 e 1086 cm^{-1} sono caratteristici della calcite, e la loro presenza indica che lo spessore del film di ossido di neoformazione è ancora molto sottile e lascia trasparire il segnale della sottostante matrice calcarea.

Le bande a 250 e 386 cm^{-1} possono essere invece attribuite alla lepidocrocite.

Il successivo spettro, P-M3-1, è stato ottenuto portando le accumulazioni a 10. Con questi parametri le bande principali mostrano una migliore definizione, si nota la presenza di due “bande allargate” a circa 530 e 1294 cm^{-1} (lepidocrocite), e sembra che nessun cambiamento sia avvenuto nella posizione dei picchi.

La ripetizione della scansione dello spettro con una potenza laser al 25%, un tempo di acquisizione di 2 secondi e 3 accumulazioni, ha fatto sì che questo sia lentamente

evoluto nello spettro P-M3-2, dove si osserva una trasformazione di fase con la comparsa di picchi relativi all'ematite [85,86,87,88] a 488 cm^{-1} , 605 cm^{-1} , e una banda allargata a 655 cm^{-1} .



Campione	Filtro Laser (%)	Tempo acquisiz. (s)	Accum.	Raman shift	Attribuzione
P-M3-0	10	10	5	250 , 281, 298, 386 , 712, 1086	<i>Lepidocrocite</i>
P-M3-1	10	10	10	250 , 281, 298, 386 , 530, 712, 1086, 1294	<i>Lepidocrocite</i>
P-M3-2	25	2	3	219 , 246, 286 , 301, 398, 488, 605, 1086, 1294	<i>Lepid/Hem</i>
P-M3-3	25	10	5	219 , 245, 286 , 396, 487, 602, 658, 1086, 1294	<i>Ematite</i>

Figura 4.53 Campione P - Test di prova - Sequenza di spettri ottenuti sul punto PM3, corrispondenti alle relative variazioni dei parametri di acquisizione. Nella tabella in basso i parametri utilizzati.

Tra le due fasi cristalline P-M3-1 e P-M3-2 non si osserva la comparsa della fase intermedia *maghemite*, naturale trasformazione topotattica dovuta al riscaldamento della *lepidocrocite*.

Infine lo spettro P-M3-3, ottenuto portando il tempo di acquisizione a 5 secondi e le accumulazioni a 10, mostra lo stesso risultato del precedente, ma con picchi meglio definiti. Portando le accumulazioni a 20 si ottiene uno spettro dell'ematite qualitativamente migliore anche rispetto a quello ottenuto dal nostro standard (fig. 4.54).

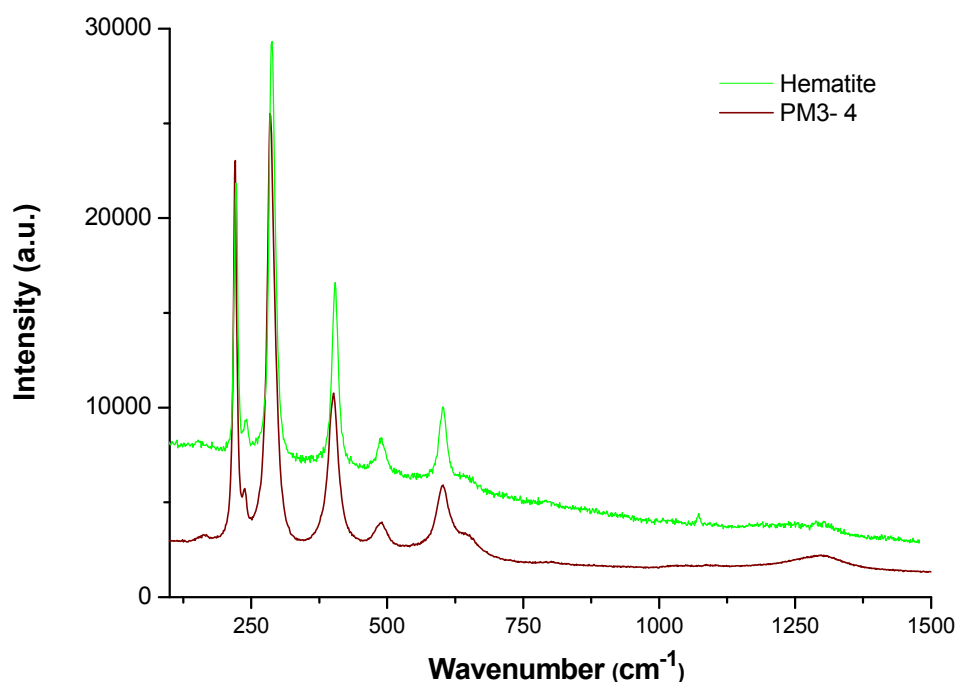


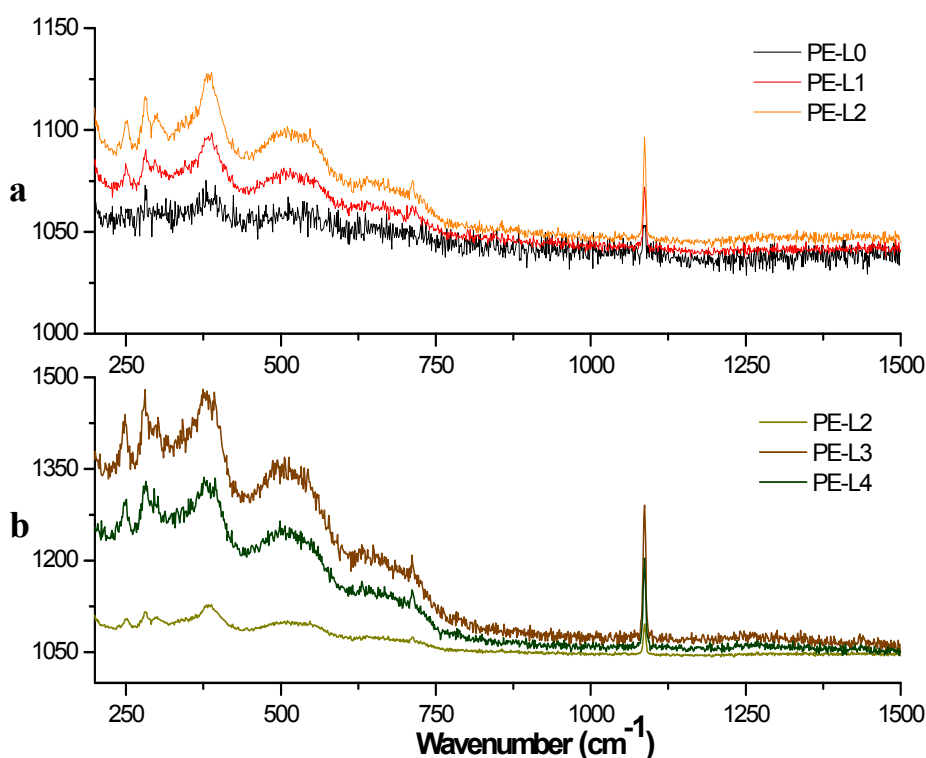
Figura 4.54 In verde lo standard dell'ematite Aldrich, in marrone la fase ottenuta dall'irraggiamento laser al 25% con 10 accumulazioni

La stessa metodologia è stata utilizzata per il test laser sul campione da due stagioni, PE (fig. 4.55). Sulla medesima area si è proceduto all'analisi variando i parametri con valori sempre crescenti.

Nella figura **a**), lo spettro L-0, acquisito utilizzando una potenza laser dello 0.1%, mostra un segnale debole e un basso rapporto segnale/rumore (S/N) che rende difficile individuare le fasi presenti. Il picco più evidente, presente a 384 cm^{-1} , fa intuire anche in questo caso la presenza della *lepidocrocite*.

Le successive misure, PE-L1 e PE-L2, condotte la prima con filtro all'1% e la seconda con filtro al 10 %, ma aumentando e diminuendo rispettivamente i tempi di acquisizione e accumulazione, mostrano uno spettro ben definito, l'intensità dei picchi aumenta e il rapporto S/N migliora. Si conferma la presenza della *lepidocrocite*.

Nell'immagine **b**), mantenendo il confronto con lo spettro PE-L2, le misure PE - L3 e L4 sono state ottenute con filtro al 25%, accrescendo in successione tempo di acquisizione e accumulazioni.



Campione	Filtro Laser (%)	Tempo acquisiz. (s)	Accum.	Raman shift	Attribuzione
PE- L0	0.1	10	35	250, 283, 384 , 522	<i>Lepidocrocite</i>
PE- L1	1	15	40	250, 283, 298, 384 , 506 (sh)	<i>Lepidocrocite</i>
PE- L2	10	3	3	250 , 283, 298, 383 , 506 (sh)	<i>Lepidocrocite</i>
PE- L3	25	2	5	250 , 298, (376 , 394), 517 (sh), 630	<i>Lepidocrocite/ goethite</i>
PE- L4	25	2	15	247 , 297, (377 , 394), 517 (sh), 630	<i>Lepidocrocite/ goethite</i>

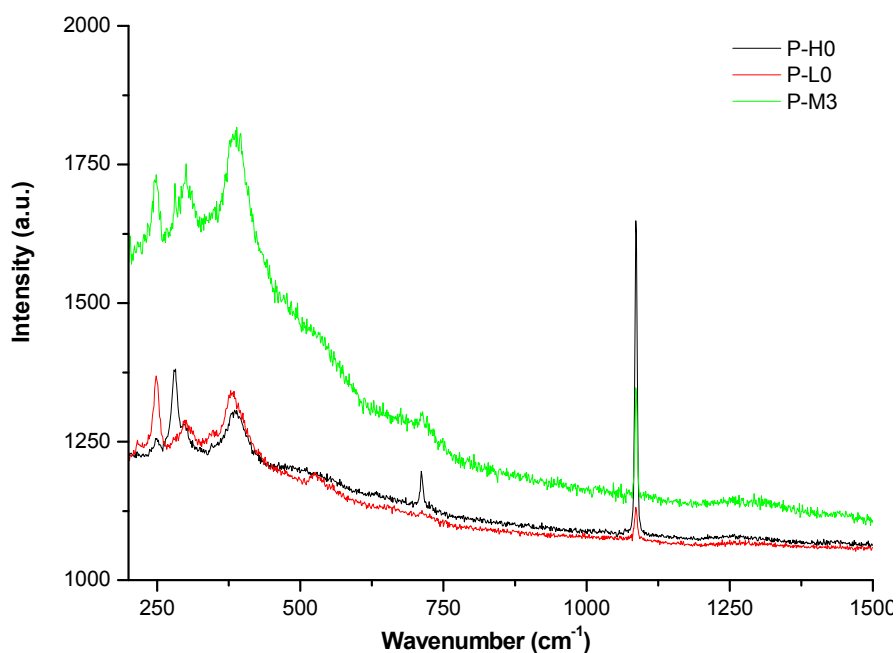
Figura 4.55 Campione PE - Test di prova - Sequenza di spettri ottenuti sul punto PE-L, corrispondenti alle relative variazioni dei parametri di acquisizione, mostrati in tabella.

Il risultato mostra i picchi a 345 e 633 cm^{-1} in maniera più marcata, la comparsa del picco a 394 cm^{-1} , relativo alla fase mineralogica goethite e l'evidenza di due picchi, a 495 e 544 cm^{-1} , sulla "banda allargata".

Dai questi risultati è stata possibile individuare la potenza laser al 10% come quella ottimale per le nostre analisi, in quanto a questi valori le possibilità di trasformazione di fase risultano trascurabili.

L'indagine sul campione P è proseguita analizzando le diverse aree, H,L,M, dalle quali si evince la presenza delle bande corrispondenti alla lepidocrocite, ma con variazioni nei rapporti tra le intensità dei corrispondenti picchi, corrette nel caso del campione L0, con un aumento di intensità nel picco a 389 cm^{-1} nel caso del campione M3, e con variazioni nello spettro H0, che mostra nei picchi a 282, 711 e 1086 cm^{-1} la presenza

preponderante della calcite. La presenza del picco a 297 cm^{-1} indica una evoluzione verso la goethite (fig. 4.56).



Campione	Filtro Laser (%)	Tempo acquisiz.	Accum.	Raman shift	Attribuzione
P-M3	10	5	10	248, 300, 389, 530	<i>Lepidocrocite</i>
P-H0	10	5	15	249, 282, 297, 387, 635, 711, 1086	<i>Lepid./calcite</i>
P-L0	3	15	10	215, 247, 297, 347, 381, 525	<i>Lepidocrocite</i>

Figura 4.56 Campione PE - Sequenza di spettri ottenuti sulle aree macchiate H, L e M1. Nella tabella i parametri utilizzati.

Lo studio del campione PE, alla luce dei risultati ottenuti dai test di studio per ottimizzare la potenza laser, è stato analizzato in due punti per ogni area macchiata, per un totale di sei misure, utilizzando una potenza laser al 10%, tempi di acquisizione di 4 secondi e 15 accumulazioni. Nella fig. 4.57 vengono riportati gli spettri più significativi, dal quale si evince la variabilità nella trasformazione degli ossidi di ferro sul medesimo campione.

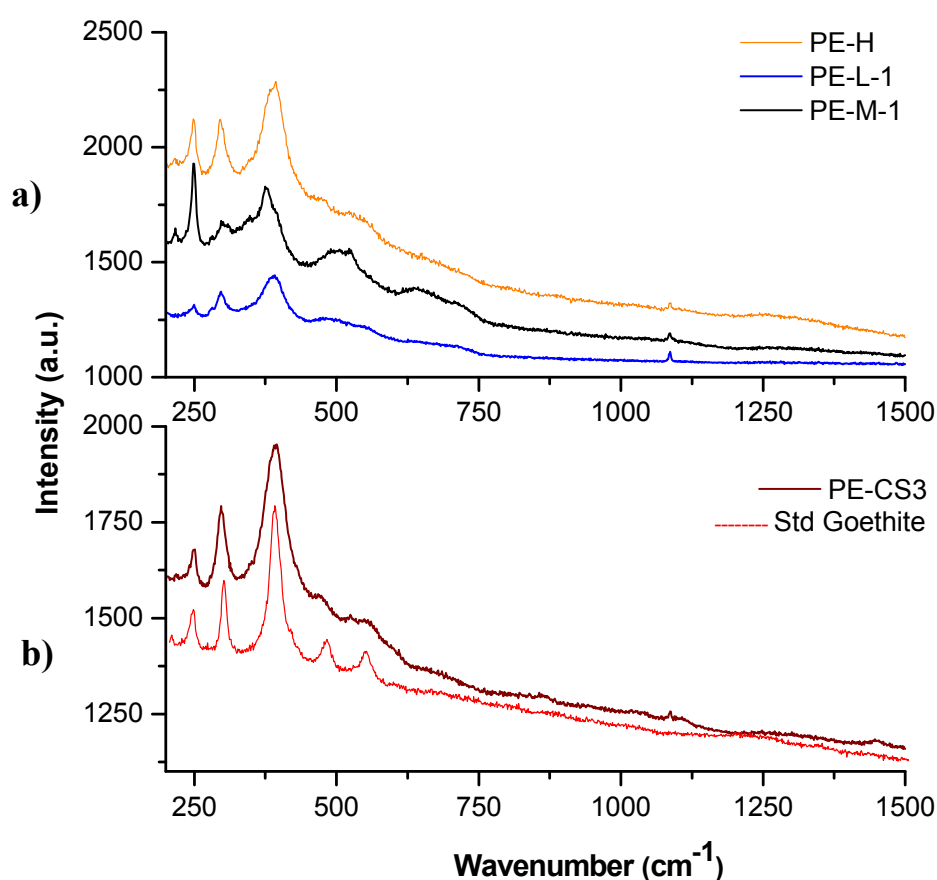
Le bande acquisite nell'area PE-M-1 sono caratteristiche della lepidocrocite, ma la presenza di un debole picco a 297 cm^{-1} , testimonia anche in questo caso l'evoluzione di questa fase verso la goethite. Infatti lo spettro PE-L-1 pur presentando i picchi relativi alla lepidocrocite, ha come seconda banda più intensa quella a 297 cm^{-1} , ad indicare una più marcata presenza di goethite.

L'evoluzione della fase minerale risulta ancora più evidente osservando lo spettro PE-H, dove i picchi, che mostrano intensità comparabili tra loro, mettono in risalto principalmente la presenza di goethite con ancora qualche traccia di lepidocrocite, e la

formazione di un film di ossido di maggior spessore che attenua il segnale della calcite (fig. 4.57 a).

La formazione della goethite è evidente anche nel confronto del suo standard con lo spettro ottenuto dalla sezione lucida del medesimo campione PE (fig. 4.57 b).

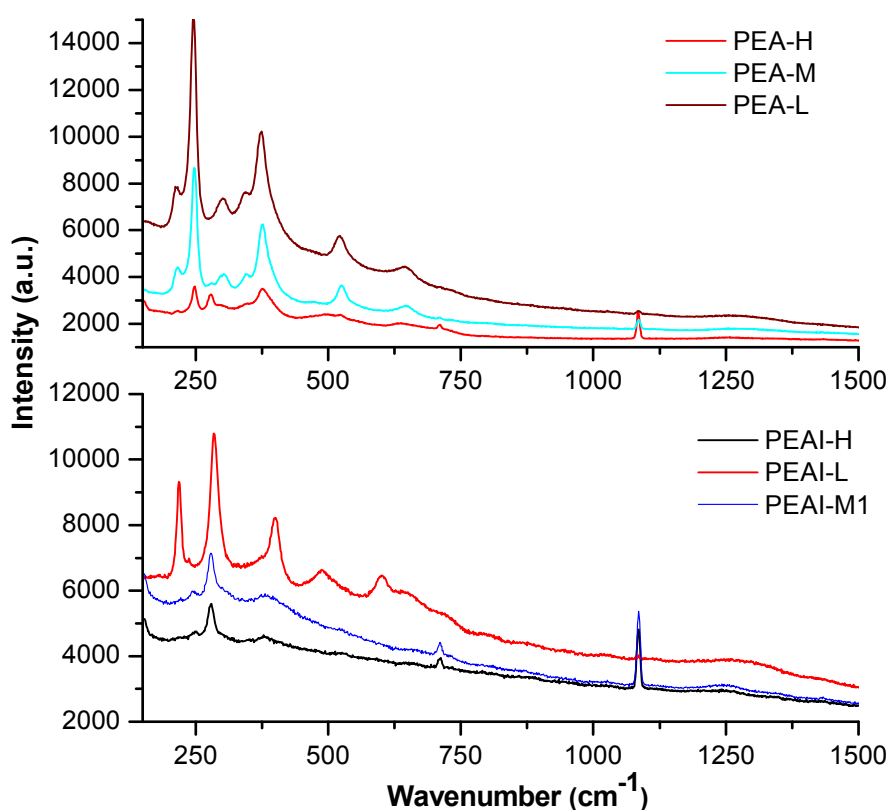
Le bande raman a 250, 296, 392 e 472 cm^{-1} sono determinate dallo stretching simmetrico Fe – O, dal bending simmetrico Fe – OH, dallo stretching simmetrico Fe–O–Fe/OH, e stretching asimmetrico Fe–OH. Le bande che appaiono a 545 sono relative al bending simmetrico Fe–OH.



Campione	Filtro Laser (%)	Tempo acquisiz.	Accum.	Raman shift	Attribuzione
PE-H	4	15	10	216, 250 , 296 , 392 , 472, 521, 545, 1258	<i>Goethite / Lepid.</i>
PE-L-1a	1	15	40	250, 297, 384 , (487, 549, 630 sh)	<i>Lepidocrocite</i>
PE-M-1	4	15	10	218, 250 , 297, 348, 376 , 523, 636,	<i>Lepidocrocite</i>

Figura 4.57 Campione PE - Sequenza di spettri ottenuti sulle aree macchiate H, L e M1. Nella tabella i parametri utilizzati

L'indagine sui campioni da tre e quattro stagioni evidenzia invece la presenza di spettri ben definiti e con intensità maggiori rispetto ai precedenti (fig. 4.58).



Campione	Filtro Laser (%)	Tempo acquisiz.	Accum.	Raman shift	Attribuzione
PEA-H	5	10	10	212, 248 , 279 , 345, 377 , (496, 518), 640	<i>Lepidocrocite</i>
PEA-L2	5	10	10	212, 245 , 297, 346, 375 , 518, 645	<i>Lepidocrocite/ goethite</i>
PEA-M2	5	10	10	212, 246 , 298, 347, 374 , 521, 645	<i>Lepidocrocite/ goethite</i>
PEAI-H	5	10	10	221(w), 245, 278 , 377 , 523 (sh) 1260	<i>Lepidocrocite/Hem</i>
PEAI-L	5	10	10	220 , 238, 282 , 399 , 488, 600, 644, 1265	<i>Ematite</i>
PEAI-M1	5	10	10	221(w), 245, 278 , 377 , 523 (sh) 1260	<i>Lepidocrocite/Hem</i>

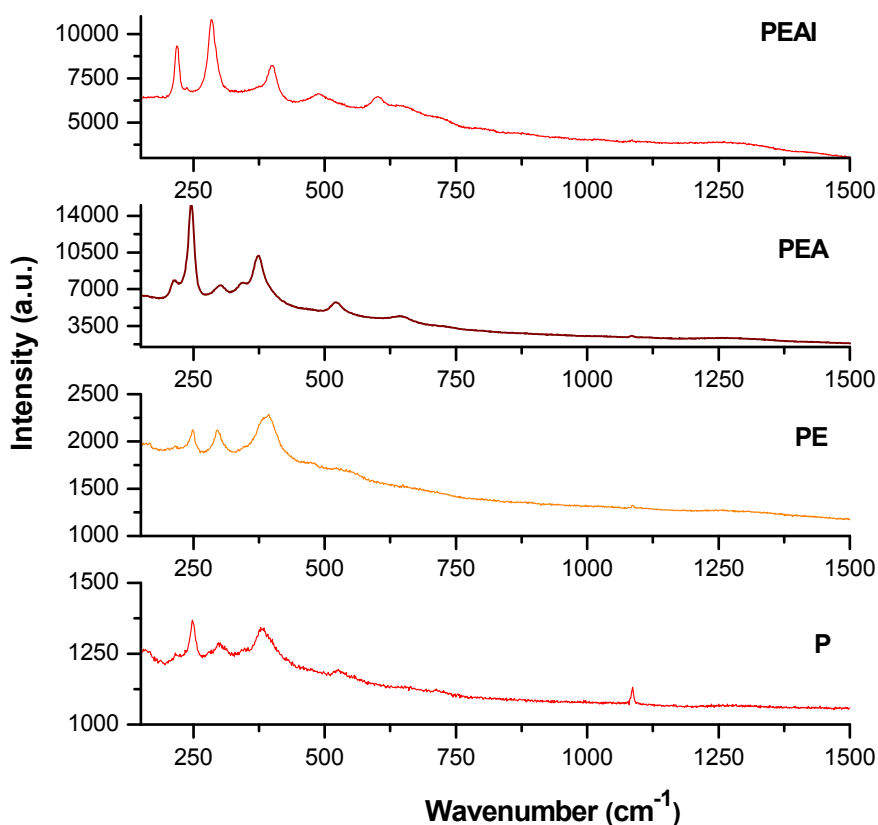
Figura 4.58 Campioni PEA e PEAI - Sequenza di spettri ottenuti sulle aree macchiate H, L e M. Nella tabella i parametri utilizzati. Legenda (w) weak, (sh) shoulder

Il campione da tre stagioni, PEA, mostra spettri confrontabili a quello di uno standard di *lepidocrocite* (L), influenzati però dalla presenza, nel caso dei campioni L ed M, del picco a 297 cm^{-1} , indice di goethite [89].

Le bande del campione PEAI indicano, attraverso la presenza più o meno accennata del Raman shift a 220 cm^{-1} , l'evoluzione verso la fase minerale relativa all'ematite, che nel caso dello spettro L, assume una forma perfettamente sovrapponibile a questa.

La banda Raman shift a 220 cm^{-1} è determinata dai moti vibrazionali degli atomi di Fe. È da notare che i campioni meglio sviluppati e caratterizzati da elevate intensità, **PEA-L** e **PEAI-L**, mascherano totalmente il segnale della calcite.

Gli spettri più significativi di ogni serie sono riportati nella figura 4.59, dai quali si evince sostanzialmente la presenza di tre fasi minerali che corrispondono alla lepidocrocite, goethite ed ematite. L'influenza dei cicli stagionali si deduce dall'evoluzione di queste fasi che, partendo dalla predominanza della lepidocrocite nel campione da una stagione, ad esposizioni crescenti mostrano una trasformazione verso le fasi più stabili della goethite, fino alla presenza dell'ematite che compare solo nel ciclo di 4 stagioni; mutano forma le bande di assorbimento e loro intensità, che in presenza di fasi miste risultano più accentuata verso quelle a maggiore concentrazione.



Campione	Filtro Laser (%)	Tempo acquisiz.	Accum.	Raman shift	Attribuzione
P-L0	3	15	10	215, 247 , 297, 347, 381 , 525	Lepidocrocite
PE-H	4	15	10	216, 250 , 296 , 392 , 472, 521, 545, 1258	Goethite / lepidocrocite
PEA-L2	5	10	10	212, 245 , 297, 346, 375 , 518, 645	Lepidocrocite/ goethite
PEAI-H	5	10	10	221(w), 245, 278 , 377 , 523 (sh) 1260	Lepidocrocite/ematite

Figura 4.59 Serie P - Sequenza di spettri relativi ai campioni esposti alle diverse combinazioni stagionali. Nella tabella i parametri utilizzati. Legenda (w) weak, (sh) shoulder

Le misure eseguite sulle macchie “naturali” (fig. 4.60) hanno invece evidenziato la presenza preponderante della goethite, con piccole variazioni riconducibili alla fase dell’ematite nei punti NS1-4, NS3-1 e NS8 con la comparsa del picco a circa 220 cm^{-1} , e della lepidocrocite nel punto NS1-2, che mostra sia una banda a 215 cm^{-1} sia una evidente trasformazione nel rapporto tra i picchi.

Nei punti NS3-1 e NS8 inoltre, il picco a 1086 cm^{-1} mette in evidenza la presenza della calcite.

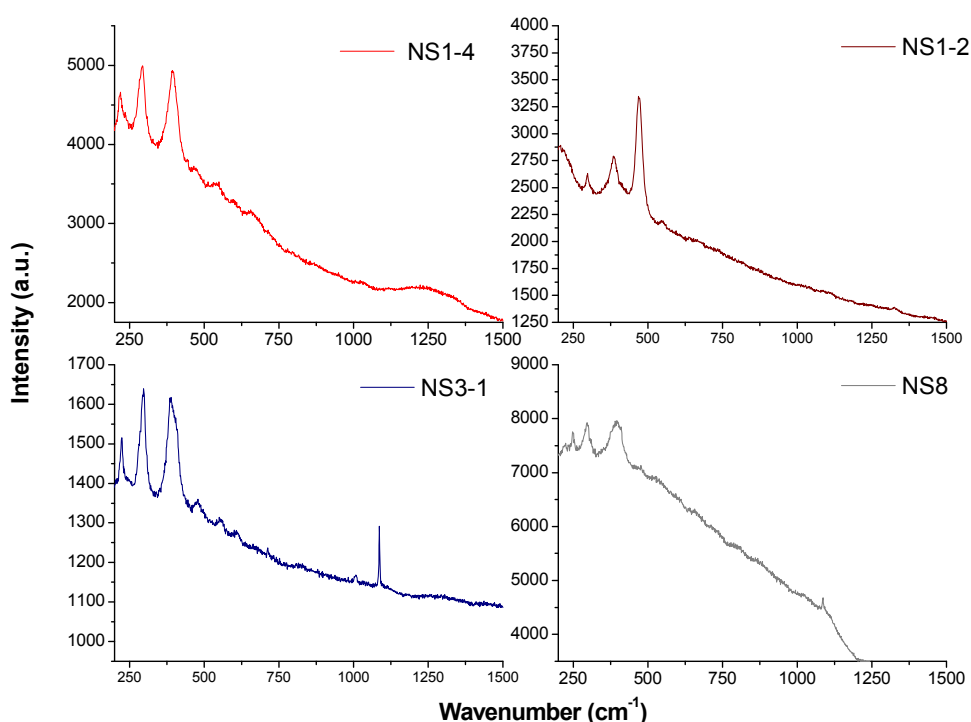


Figura 4.60 Spettri dei campioni “naturali” NS1, NS3 e NS8

Tabella 4.16 – Raman fingerprints misurati sulle sezioni sottili di campioni di interesse archeologico. I picchi più intensi sono riportati in grassetto

Campione	Tempo di acquisizione (s)	Accumulazioni	Filtro (%)	Raman shift (cm^{-1})	Attribuzione
NS1-0	3	5	10	243, 298 , 385 , 477, 550	<i>Goethite</i>
NS1-1	3	10	10	246, 299 , 385 , 477, 550	<i>Goethite</i>
NS1-2	3	10	10	215, 297 , 385 , 470, 546,	<i>Goethite/Lepid.</i>
NS1-3	7	7	25	236, 295 , 394 , 468, 544	<i>Goethite</i>
NS1-4	7	7	25	220, 292 , 396 , 466, 538, 597, 655	<i>Goethite/Hem</i>
NS3-0	5	15	10	245, 299 , 386 , 478, 520, 549	<i>Goethite</i>
NS3-1	5	15	10	224 , 297 , 389 , 480, 554, 610	<i>Goethite/Hem</i>
NS3-2	5	15	10	242, 298 , 390 , 475, 551	<i>Goethite</i>
NS8-0	7	7	10	223, 250, 296 , 396 , 477, 524	<i>Goethite/Hem</i>

È noto che nel processo di trasformazione di fase gli ossidi di ferro possono essere convertiti in ematite fornendo ossigeno e calore [90, 91]. Ciò può accadere ad esempio con la magnetite, per la quale si può avere una conversione Raman, sotto microscopio e a condizioni ambientali, sempre a moderate energie laser, o per la lepidocrocite, che come la goethite, per deidratazione termica, può essere trasformato in ematite.

La differenza tra questi ultimi due ossi-idrossidi, risiede nel fatto che, mentre la trasformazione goethite-ematite è diretta, nel caso della lepidocrocite si osserva il passaggio, a temperature di circa 200-280 °C, nella fase intermedia della maghemite (γ -Fe₂O₃), per raggiungere a temperature maggiori di 500 °C la fase termodinamicamente più stabile dell'ematite [92].

In questa ricerca le suddette trasformazioni non sono state notate, in quanto, anche se tali temperature possono essere facilmente raggiunte in un sistema raman, la sensibilità alla potenza laser sembra dipendere, oltre che dall'effetto termico, da numerosi altri parametri quali morfologia superficiale, inclusioni nelle vicinanze, sostituzioni o vacanze, grado di cristallinità ecc. come ad esempio nel caso delle superfici piane, che sembrano essere significativamente più stabili rispetto a quelle rugose [5, 18].

Si può supporre quindi che le trasformazioni di fase osservate sui campioni artificiali siano relative all'esposizione ambientale. Con il trascorrere del tempo i campioni risentono di un processo di "invecchiamento", differenziato in relazione ai tempi di esposizione ai fattori climatici, quali pioggia, umidità relativa e variazioni di temperatura. Questo processo induce cambiamenti nella morfologia e cristallinità del prodotto finale, che varia da una lepidocrocite appena accennata nei campioni da una e due stagioni, alla presenza di lepidocrocite e goethite in quelli da tre e quattro stagioni, mentre la presenza dell'ematite si evince solo nei campioni esposti per un anno.

Nei campioni naturali, l'età dei manufatti giustifica la presenza dominante della goethite, con trasformazioni di fase accennate verso l'ematite.

Tabella 3.18 – Raman fingerprints misurate sui campioni studiati. Laser 785 nm.
I picchi più intensi sono riportati in grassetto

Campione	Tempo di acquisizione (s)	Acc.	Filtro (%)	Raman shift (cm ⁻¹)	Attribuzione
Calcite – P2	3	15	10	155, 282 , 711, 1086	CaCO ₃ (sample)
PEAI	15	7	10	232, 265 , 317, 363, 392 , 491, 540, 601, 660, 887, 1100, 1458	-----
PEAI-H	5	10	10	221(w), 245, 278 , 377 , 523 (bw) 1260	Lepidocrocite/ematite
PEAI -L	5	10	10	219 , 238, 285 , 399 , 488, 600, 644, 1265	Ematite
PEAI -M	5	10	10	221(w), 245, 278 , 377 , 523 (bw) 1260	Lepidocrocite/ematite
PEA-H1	5	10	10	212, 248 , 279 , 345, 377 , (496, 518), 640	Lepidocrocite
PEA-H3	5	10	10	213, 247 , 297, 357, 377 , 464, 522, 643	Lepidocrocite/goethite
PEA-H3	15	7	10	266, 295, 315 , 403	-----
PEA-L1	5	10	10	212, 245 , 301, 343, 374 , 520, 645, 1278	Lepidocrocite
PEA-L2	5	10	10	212, 245 , 297, 346, 375 , 518, 645	Lepidocrocite/goethite
PEA-M1	5	10	10	216, 248 , 303, 346, 376 , 525, 646	Lepidocrocite/ ?
PEA-M2	5	10	10	212, 246 , 298, 347, 374 , 521, 645 *	Lepidocrocite/goethite
PE-H0	4	15	10	216, 250 , 296 , 392 , 472, 521, 545, 1258	Lepidocrocite/goethite
PE-H1	4	15	10	221, 247 , 294 , 397 , 468, 525, 550, 600	Lepidocrocite/goethite
PE-L	4	15	10	216, 250 , 297 , 385 , 475, 523, 650, 670	Lepidocrocite/goethite
PE-L1	3	20	10	200, 248 , 297 , 389 , 480, 543, 635	Lepidocrocite/goethite
PE-M0	4	15	10	218, 250 , 297 , 348, 376 , 496, 523, 636	-----
PE-M1	4	20	10	216, 247 , 299, 345, 376 , 496, 523, 641	Lepidocrocite
P-H0	5	15	10	250, 297 , 387	Lepidocrocite
P-H2	5	15	10	260, 297 , 312 , 401 , 510, 660	Wustite ??/goethite
P-H3	5	15	10	249 , 301, 386	Lepidocrocite
P-L0	5	15	10	216, 247 , 297, 347, 381 , 525	Lepidocrocite
P-L1	3	15	10	248 , 298 , (378 , 390), 471, 526	Lepidocrocite/goethite
P-L2	3	15	10	216, 248 , 297 , 388 , 475	Lepidocrocite/goethite
P-M-0	4	15	10	218, 249 , 298 , 382 , 496, 528, 583	Lepidocrocite/goethite
P-M-1	4	15	10	218, 249 , 281 , 297 , 382 , 496, 523, 583	Lepidocrocite/goethite
P-M2	4	35	1	249, 298, 385	-----
P- CS1	10	30	25	372, 390, 480, 495, 598 , 721, 778, 837 , 865 , 969, 1026, 1114, 1272, 1301, 1448	-----
P- CS2	10	20	20	250, 297 , 395 , 469, 525, 550	Goethite
P- CS3	10	20	10	296, 388	Goethite
P- CS4	5	20	25	250, 296 , 390	Goethite

Tabella 4.18 – Test potenze laser – campione P e PE

Campione	Tempo di acquisizione (s)	Acc.	Filtro (%)	Raman shift (cm ⁻¹)	Attribuzione
P-M3	4	35	1	250, 299, 385	Lepidocrocite
P-M3-0	10	5	10	250 , 298, 386	Lepidocrocite
P-M3-1	10	10	10	250 , 298, 386 , 530, 1294	Lepidocrocite
P-M3-2	2	3	25	219 , 246, 286 , 301, 398, 488, 605, 1294	Lepid/Ematite
P-M3-3	5	10	25	219 , 245, 286 , 396, 487, 602, 658, 1294	Ematite
P-M3-4	5	20	25	220 , 246, 285 , 400, 487, 604, 655, 1294	Ematite
PE-L-1	10	35	1	249, 289, 384 , 522	Lepidocrocite
PE-L-2	15	40	1	250, 299, 384 , (520, 540)	Lepidocrocite
PE-L-3	3	3	10	250 , 297, 378 , (494, 516, 544)	Lepid./ goethite
PE-L-4	2	5	25	250 , 301, (376 , 394), (502, 520), 630	Lepid./ goethite
PE-L-5	2	15	25	247 , 297, (377 , 391), (498, 522, 542)	Lepid./ goethite
PE-L-6	3	5	25	251 , 293, 350, (504, 540), 594, 640	Lepid./ goethite
PE-L-7	5	5	25	247 , 296 , 381 , 506, 631	Lepid./ goethite
PE-L-8	10	5	25	220 , 249, 287 , 400, 502 , 538, 605, 642	Ematite

4.5 – Determinazione dello stato di speciazione del ferro attraverso spettroscopia XPS

Per determinare lo stato di ossidazione del ferro nei nostri campioni è stata impiegata la Spettroscopia di Fotoelettroni a Raggi X (XPS).

Poiché le energie di legame (BE) degli elettroni nei livelli atomici profondi hanno valori caratteristici per ogni elemento, ci aspettiamo di osservare piccole variazioni in energia (*chemical shifts*) al verificarsi di cambiamenti dello stato chimico. Ad esempio, nel caso degli ossidi di ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) una modifica positiva dello stato di ossidazione produrrà un aumento dell'energia di legame, rispetto al ferro metallico, la cui entità sarà dipendente dall'intorno chimico, come verrà illustrato di seguito.

Per un primo approccio qualitativo è stato utilizzato lo spettro wide, ossia uno spettro allargato a tutto l'intervallo di energie esplorabile con la sorgente a raggi-X utilizzata, che permette di individuare gli elementi presenti nel campione dalla posizione dei corrispondenti picchi nello spettro. Ciò ha permesso di scegliere per ogni elemento il picco più intenso e di acquisire a maggior risoluzione la regione scelta. In tal modo, per ogni elemento si ottiene una struttura fine, limitandosi alle regioni più caratteristiche.

Tali regioni dettagliate sono state risolte nelle loro componenti effettuando il *curve fitting*, al fine di ottenere ulteriori informazioni qualitative (stati chimici) e di ricavare informazioni semi-quantitative (rapporto aree dei picchi).

Nella figura 4.60 si mostra lo spettro wide di un campione Carrara e Travertino, in cui risultano individuate le regioni C1s, Ca2p, Fe2p, O1s, Mg1s e i corrispondenti segnali Auger (AES).

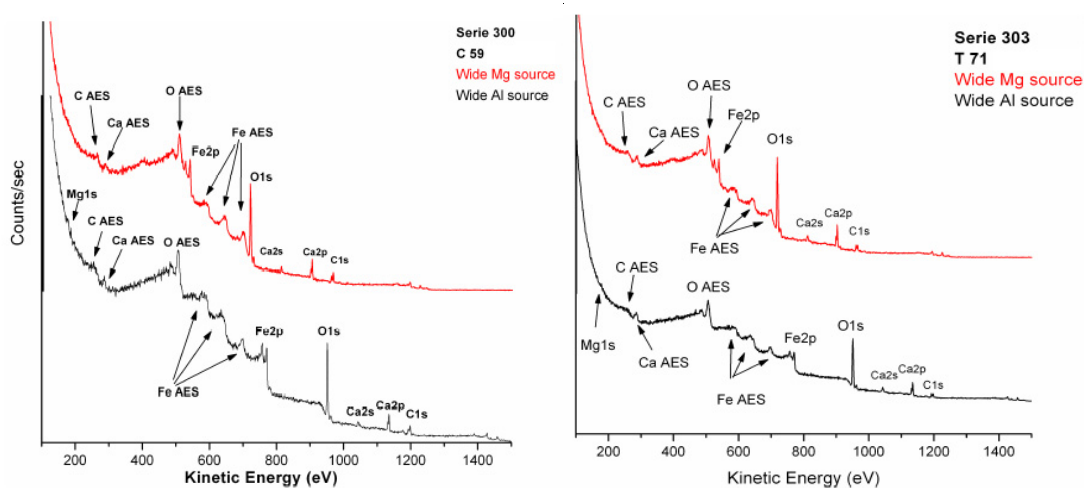


Figura 4.60 Spettri Wide che mostrano le regioni caratteristiche dei campioni in esame

I campioni analizzati sono le polveri ottenute raschiando dalle superfici di un campione di marmo carrara e un travertino, la parte macchiata con il ferro (chiodi, cubetti) (fig. 4.61). Gli stessi sono stati poi etichettati in funzione della loro locazione, interna (laboratorio) o esterna.

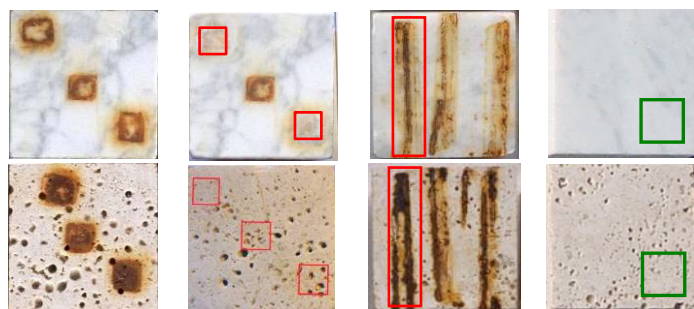


Figura 4.61 Localizzazione dei punti di prelievo (quadrati e rettangoli) sulla superficie dei campioni

Tabella 4.19 – Numero e tipologia dei campioni analizzati

<i>Campione</i>	<i>Carrara</i>	<i>Travertino</i>
Esterno	E59C _S	A71T _S
Interno	10Cai	12Tai
Interfaccia	E59C _I	A71T _I
Riferimento	PEA8C	PEA13T
Tot	8	

La classificazione dei campioni analizzati, riassunta nella tabella 4.19, è la seguente:

- 1) Travertino e Carrara *interno* (dopo contatto con il ferro ed esposti in laboratorio);
- 2) Travertino e Carrara *esterno* (dopo contatto con il ferro ed esposti in ambiente esterno ed etichettati in funzione del periodo di esposizione: E, estate; A, autunno; I, inverno e P, primavera; ad esempio per il campione A71T (autunno, Travertino, blocchetto 71);
- 3) Travertino e Carrara *interfaccia* (questi campioni sono stati ottenuti raschiando lo strato sottostante la macchia di ferro, dopo la rimozione di questa)
- 4) Travertino e Carrara *riferimento* (campioni prelevati da zone incontaminate dal ferro);

PROCEDURA ANALITICA

Prima di procedere con l'analisi dei campioni, si è fatto riferimento sia a dati di letteratura (ematite in fig.4.61), sia a spettri ottenuti dall'analisi di ferro puro (Merck, 99.9%) e ferro con stato di ossidazione 3⁺ ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ Ematite Aldrich).

La figura 4.62 mostra in modo efficace come a diversi stati di ossidazione del ferro, presenti in differenti ossidi, si associno forme diverse dei picchi XPS, nella regione Fe2p, [93,94] con diverse posizioni nella scala delle energie.

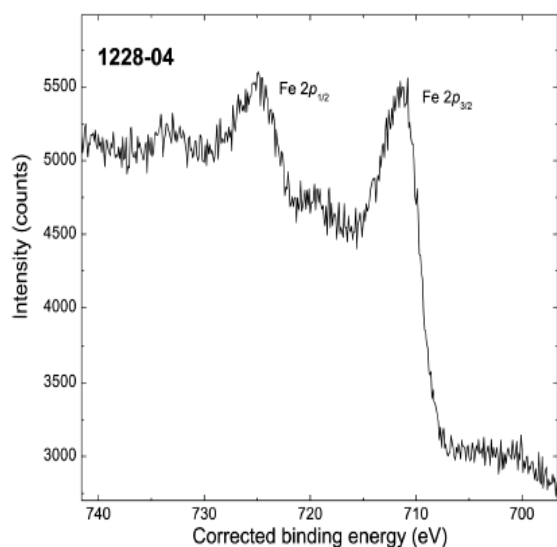


Figura 4.61 Spettro XPS della region Fe 2p ottenuto dal campione di riferimento Fe_2O_3 (da: Carraro, Giorgio et al., 2012)

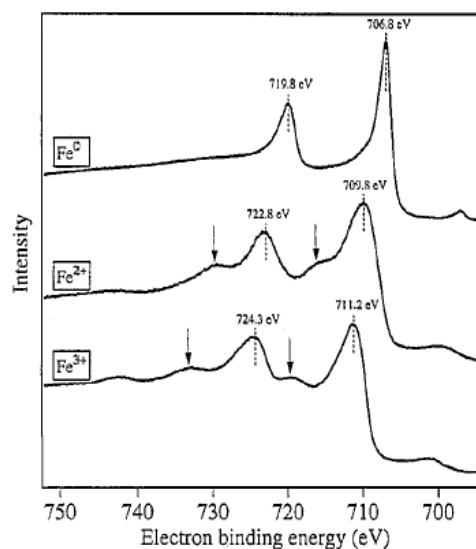


Figura 4.62 Spettri XPS delle regioni Fe 2p ottenuti da campioni di riferimento. (da: Graat et al., 1996)

In figura 4.63 sono riportati lo spettro wide (a) e le regioni Fe2p (b) e O1s (c) del nostro campione di riferimento ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), risolte nei picchi componenti via curve-fitting. In tabella 4.20 sono riportate le attribuzioni, le posizioni corrette (BE, eV) e le aree (conte per secondo) normalizzate di tali picchi.

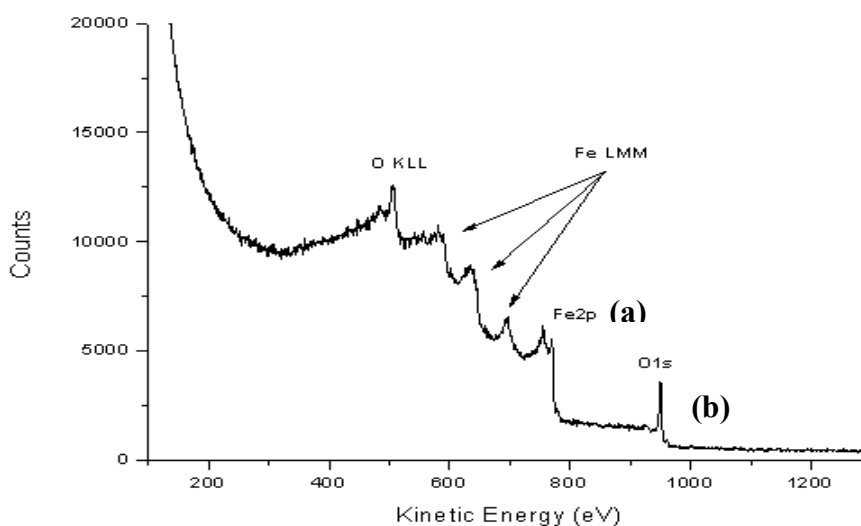


Figura 4.63 Spettro Wide e regioni dettagliate Fe2p (b) e O1s (c) dello standard $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (*ematite*, Aldrich) risolte con 9 e 2 picchi componenti, rispettivamente, le cui attribuzioni, energie di legame (BE) corrette, aree normalizzate e ampiezze a metà altezza (FWHM) sono riportate nella tabella 4.20

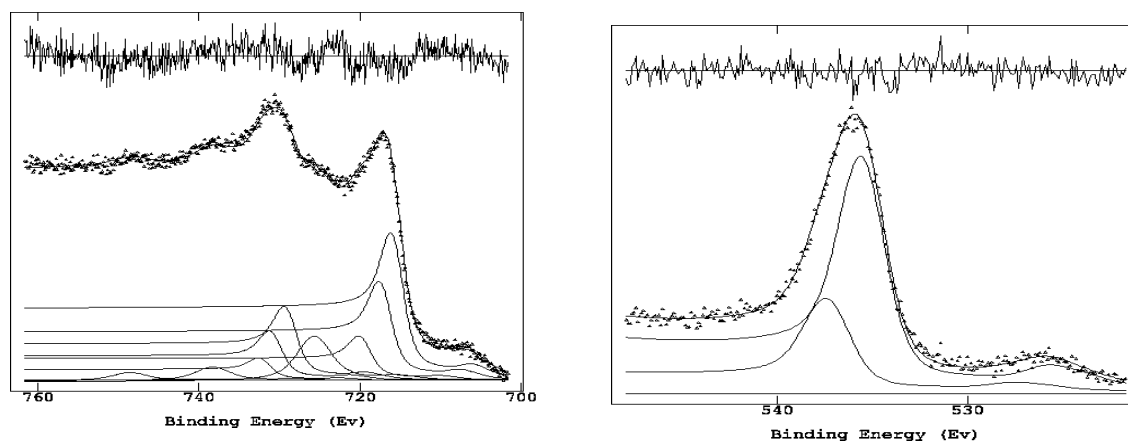


Figura 4.64 Regione Fe2p e O1s del campione di riferimento $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Aldrich).

Tabella 4.20 – attribuzioni, posizioni corrette e aree normalizzate dei picchi, derivate dal curve fitting della regione Fe2p e O1s del campione di riferimento $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Aldrich).

REGIONE	ATTRIBUZIONE	FWHM (eV)	BE (eV) Corrette	AREA Norm. (eV * C/s)
Fe 2p	1. Fe(III) 2p _{3/2}	3.2	711.0	512.62
	2. Fe (III) 2p _{3/2} MS ₁ .	3.2	712.2	343.46
	3. Fe(III) 2p _{3/2} MS ₂ .	3.2	714.1	153.80
	4. Fe(III) 2p _{3/2} SU	5.0	721.1	333.20
	5. Fe (III) 2p _{1/2}	3.2	724.6	262.31
	6. Fe (III) 2p _{1/2} MS ₁	3.2	726.0	171.73
	7. Fe (III) 2p _{1/2} MS ₂	3.2	727.3	76.90
	8. Fe (III) 2p _{1/2} SU ₁	5.0	734.0	99.96
	9. Fe (III) 2p _{1/2} SU ₂	5.0	743.7	58.31
O 1s	Ossidi Fe ₂ O ₃	2.6	530.6	2832.54
	H ₂ O	2.6	532.2	1133.02

Come si può vedere, la regione Fe2p comprende ben 9 picchi caratteristici del Fe³⁺ che includono per la componente 2p_{3/2}, il picco principale a cui si fa riferimento per le assegnazioni (711.0 eV) associato a due ‘splitting di multipletto’ (MS) e al picco di shake-up (SU). La stessa serie di picchi si ritrova nella componente 2p_{1/2} che mostra solo un ulteriore sdoppiamento del picco satellite SU, in un rapporto totale di aree (2p_{1/2}: 2p_{3/2}) pari a 0.5, in accordo con le intensità relative attese per il doppietto 2p.

Al fine di ricavare la composizione stechiometrica dello standard, l’analisi XPS completa comprende l’acquisizione dettagliata delle regioni O1s e dei segnali Auger Fe LMM e O KLL riscontrabili nello spettro wide per procedere al calcolo del parametro Auger, $\alpha' = KE_{AES} + BE_{XPS}$, per il picco di interesse, di notevole ausilio per le assegnazioni, come riportato nel Capitolo 3.2.7.

L’elaborazione comparativa degli spettri dettagliati ha permesso di procedere al bilancio di massa, che al netto, presenta un rapporto di aree totali O1s/ Fe2p \approx 2, giustificabile con la formula stechiometrica Fe₂O₃·H₂O (ematite mono-idratata), indicativo della

tendenza all'idrossilazione di superficie da parte dell'ematite se conservata in condizioni ambientali, non strettamente controllate. E' importante notare che nella regione O1s, il picco O2, associato all'acqua, cade a BE più alte (BE= 532.2 eV) rispetto al picco O1, BE= 530.6 eV associato alla matrice di ossidi, Fe₂O₃.

Tali risultati, insieme al parametro Auger, $\alpha \text{ Fe}' = \max \text{FeL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45} + \max \text{Fe}2\text{p}_{3/2}$, pari a 1411.8 eV, associato a tale stato di idratazione dell'ematite, sono stati di riferimento per la successiva identificazione degli stati di ossidazione del ferro nei composti di degrado, prelevati in forma di polveri dalle superfici dei provini di marmo, "casi di studio" per questo progetto di ricerca, del loro grado di idratazione e di contaminazione, in dipendenza della loro locazione e delle condizioni ambientali, interne e esterne.

In parallelo, sono state analizzate le regioni Ca2p, O1s, C1s e relativi segnali Auger di un campione anidro di CaCO₃ di riferimento, fornito dalla Aldrich (fig. 4.65), per la matrice carbonatica dei provini. La forma spettrale del Ca2p riporta il doppietto 2p_{3/2} e del 2p_{1/2} e corrispondenti satelliti di shake up (a più alte BE) nel rapporto di area 2:1, come già noto da precedenti lavori e come riportato nel database:

<http://xpssimplified.com/elements/calcium.php>.

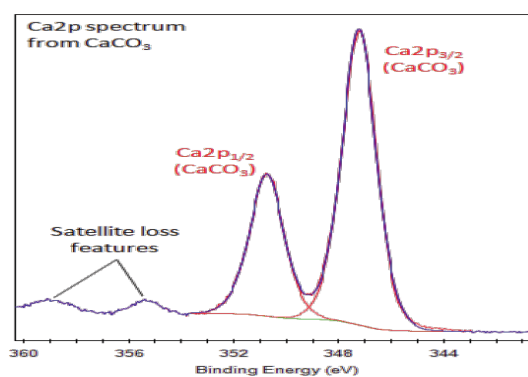


Figura 4.65 Spettro di riferimento del CaCO₃ (Aldrich)

Come si può vedere dai risultati di curve-fitting riportati in tabella 4.21, calcio e carbonato (Ca:CO₃⁻) che dovrebbero essere in un rapporto (**R**) stechiometrico unitario, rientrano nei limiti ($0.9 \leq R \leq 1.1$) previsti nella quantificazione XPS, dimostrando solo un lieve difetto di carbonato rispetto al calcio totale. Infatti, l'area totale dell'unico picco nella regione O1s, BE= 531.5 eV comprende il contributo di tutte le specie carboniose contenenti ossigeno (carbonato, C=OO, CO) con i dovuti coefficienti stechiometrici, rientrando in tal modo il bilancio totale di massa nello stesso grado di accuratezza (+/- 10%) . Questo è importante perché nei campioni reali, tale picco può

sovrapporsi al picco associato all'acqua di idratazione degli ossidi di ferro, data la vicinanza di BE e le loro ampiezze, e potranno essere risolti indirettamente ricorrendo a tale procedura di quantificazione (bilanci di massa parziali e totali), rispettando il limite dell'accuratezza XPS.

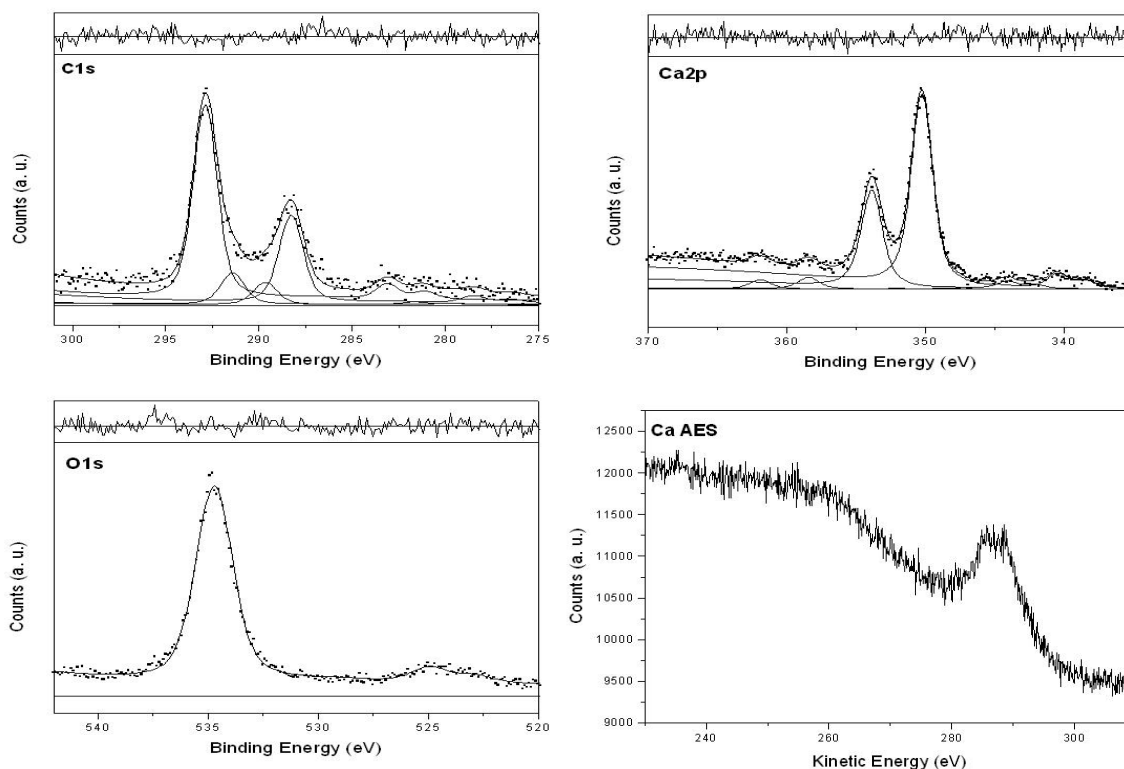


Figura 4.66 Curve fitting delle regioni C1s, Ca2p, O1s e Auger, del campione di riferimento CaCO₃ (Aldrich)

Tabella 4.21 – attribuzioni, posizioni corrette e aree normalizzate dei picchi, derivate dal curve fitting della regione C1s, O1s e Ca2p del campione di riferimento CaCO ₃ (Aldrich)					
Regione	Picco	BE (eV)	FWHM (eV)	Area Norm	Assegnazione
C1s	1	285.0	1.55	1757.51	C alifatico
	2	286.4	1.55	446.18	-C-O
	3	288.1	1.55	631.71	-C=O; O-CO
	4	289.6	1.55	4293.40	CO ₃ ²⁻
O1s	1	531.5	1.89	14480.45	CaCO ₃ +C-O+O-CO
Ca2p	1	347.0	1.85	2818.84	CaCO ₃ 2p3/2
	2	350.6	1.85	1429.51	CaCO ₃ 2p1/2
	3	355.2	1.85	149.29	SU ₁
	4	358.6	1.85	74.65	SU ₂

Il parametro Auger per il calcio è riportato in duplicato, a causa della presenza di due massimi ravvicinati ma ben distinti nella regione CaAES, L₃M₂₃M₂₃ e L₂M₂₃M₂₃: $\alpha'_1 = 635.9$ eV; $\alpha'_2 = 638.4$ eV, rispettivamente.

Con questa base di partenza, sono stati analizzati tutti i campioni reali. Nel seguito, per ogni campione sono riportate, in figura, le principali regioni dettagliate, C1s, Ca2p, O1s e Fe2p, risolte via curve-fitting. Nelle corrispondenti tabelle (4.22 e 4.23) sono riportati i risultati di tale procedura.

RIASSUNTO SCHEMATICO DELLE ANALISI XPS DEI CAMPIONI

CARRARA

I campioni analizzati sono: 10C_{ai} (prodotto di corrosione superficiale, ambiente interno), E59C_S e E59C_I (prodotto di corrosione superficiale e interfaccia, ambiente esterno), PEA8C (superficie substrato pulito).

Le regioni individuate sono C_{1s}, Ca_{2p}, Fe_{2p}, O_{1s}, Mg_{1s} e segnali Auger.

Confronto prodotto di corrosione superficiale: campione esterno (E59C_S) - campione interno (10C_{ai})

Dal confronto tra le varie regioni indagate nei due campioni non sono emerse grandi differenze: in entrambi il ferro è presente in forma di ematite idrata, Fe₂O₃ · H₂O.

- esterno: Fe₂O₃ · xH₂O, con $x \approx 1$, matrice: CaCO₃, MgO, CaO, contaminanti carboniosi (Carburi, C-C, CO, COO); $\alpha_{\text{Fe}}' = 1411.5 \text{ eV}$; $\alpha_{\text{Ca}}^{2'} = 637.35 \text{ eV}$ (non evidente il primo massimo Ca L₃M₂₃M₂₃).

- interno: Fe₂O₃ · xH₂O, con $x \geq 1$, CaCO₃, MgO, contaminanti carboniosi (Carburi, C-C, CO, COO); $\alpha_{\text{Fe}}' = 1412.6 \text{ eV}$ $\alpha_{\text{Ca}}^{1'} = 635.6 \text{ eV}$ (non evidente il secondo massimo Ca L₂M₂₃M₂₃).

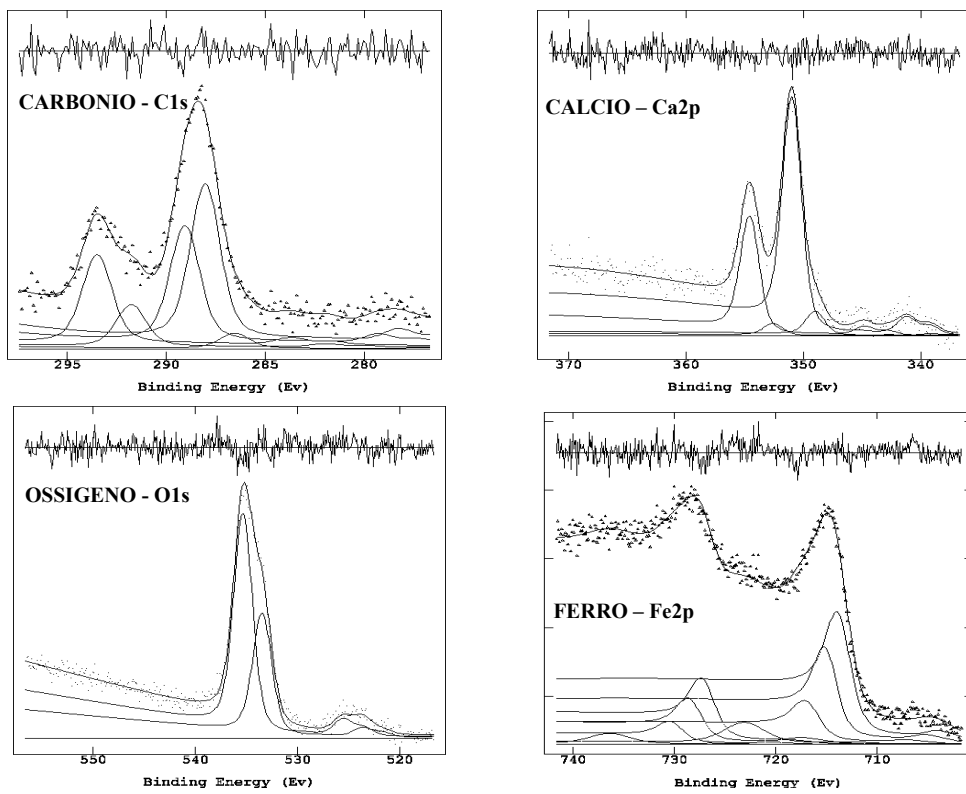


Figura 4.67 Carrara esterno E59Cs; dall'alto in basso rispettivamente regioni: C1s - carbonio, Ca2p - calcio, O1s - ossigeno, Fe2p - ferro.

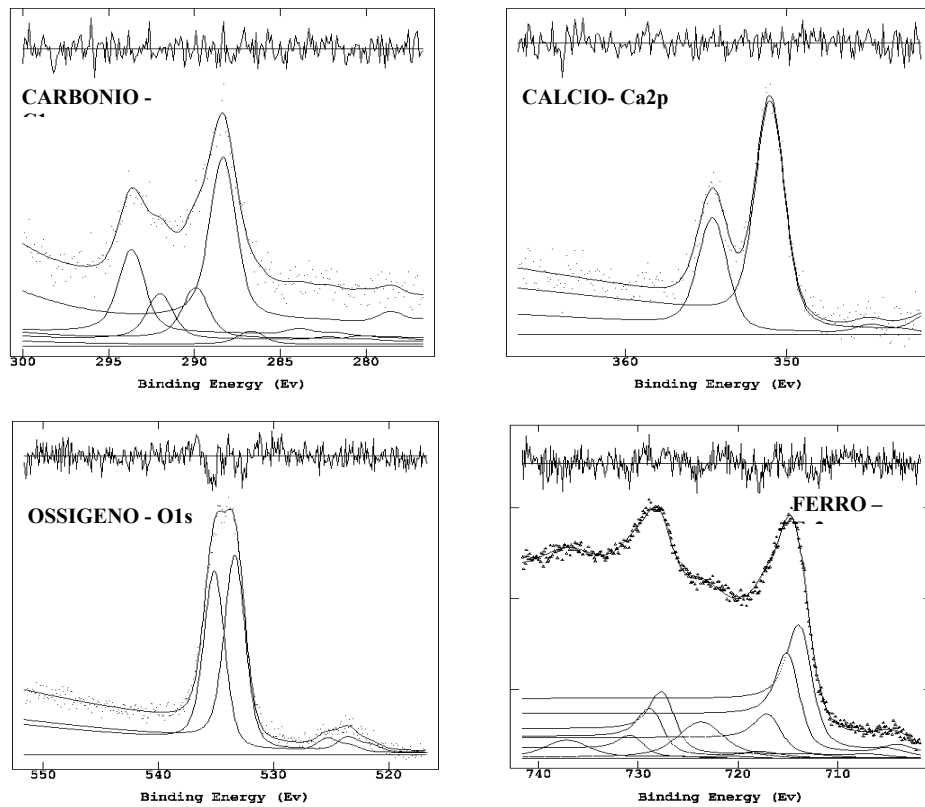


Figura 4.68 Carrara interno 10Ci; dall'alto in basso rispettivamente regioni: C1s - carbonio, Ca2p - calcio, O1s - ossigeno, Fe2p - ferro.

Campione prodotto di corrosione d'interfaccia (esterno) E59C_I

Risultati principali: difetto di ossigeno; Fe₂O₃ anidro; Fe ridotto

Non è stato possibile calcolare α_{Fe} a causa del segnale Fe LMM. Nella matrice, i bilanci di massa mostrano che circa il 39% del CO₃²⁻ è decomposto. L'eccesso di Ca, il Mg e il Fe allo stato ridotto (visibile solo all'interfaccia) non sono completamente bilanciati da ossigeno, quindi presenti come misti Ca/Cao, Mg/MgO e Fe/FeO. Sono da considerare possibili interazioni con le contaminazioni carboniose (Carburi, C-C, CO, COO) sempre presenti, con prevalenza C-C, in questo caso. Il segnale LMM del calcio presenta due massimi, evidenti come nel composto CaCO₃ standard, che porta ai seguenti parametri Auger: $\alpha_{\text{Ca}}^{1'} = 635.8 \text{ eV}$; $\alpha_{\text{Ca}}^{2'} = 637.9 \text{ eV}$;

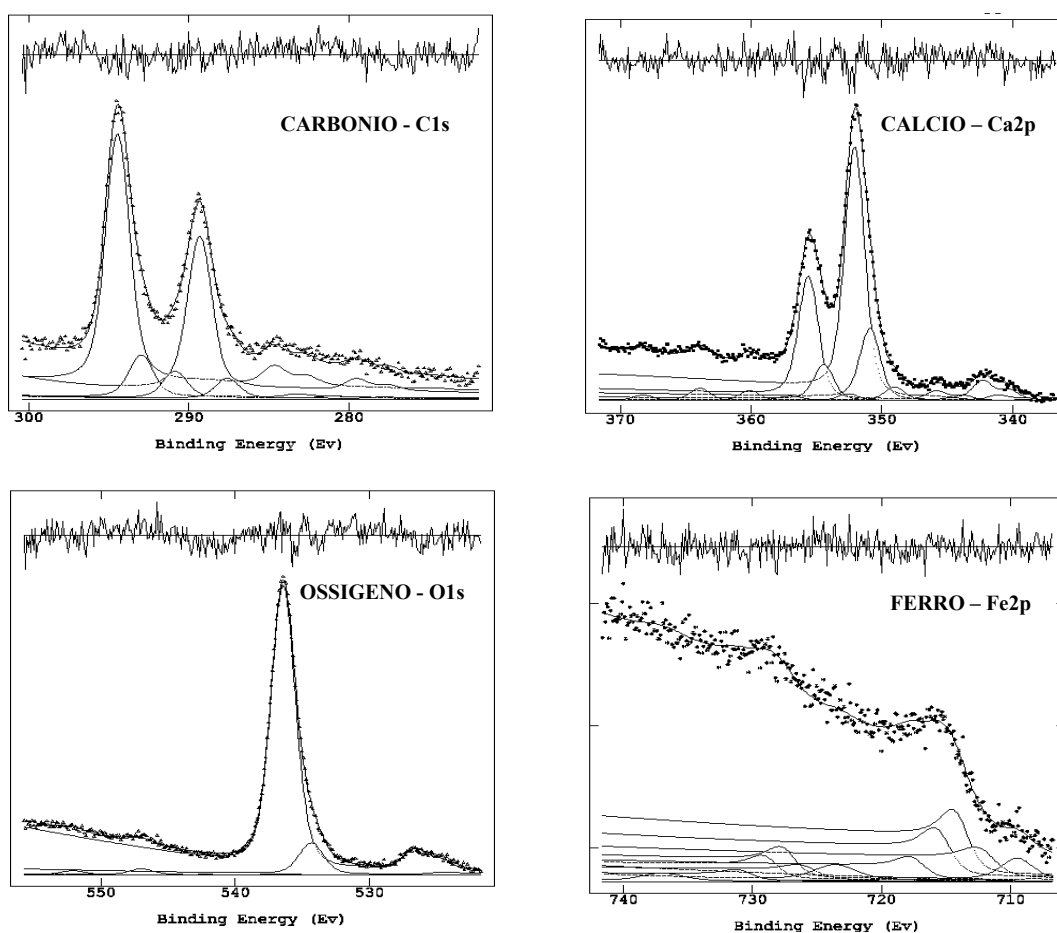


Figura 4.69 Carrara d'interfaccia (esterno) E59C_i; dall'alto in basso rispettivamente regioni: C1s - carbonio, Ca2p - calcio, O1s - ossigeno, Fe2p - ferro.

Campione di riferimento (esterno) PEA8C

Anche in questo caso, come all'interfaccia, circa un 40% di carbonato si è 'dissolto'. Non si vede Mg ma Zn. $\Delta O / \Delta Ca = 1.11$, quindi, l'ossigeno restante (dopo aver sottratto quello del carbonato e ZnO) riesce a bilanciare il Ca in eccesso prevalentemente come CaO (per un 90%) e con circa un 10% di re-idratazione: CaO (OH): da notare che l'esposizione supera l'estate, PEA, andando incontro a condizioni più temperate. Va sempre considerato l'adsorbimento e le interazioni delle varie componenti carboniose con il calcio. I due parametri Auger del calcio sono identici ai valori ottenuti per il campione E59C_I: $\alpha_{Ca}^{1'} = 635.8 \text{ eV}$, $\alpha_{Ca}^{2'} = 637.9 \text{ eV}$;

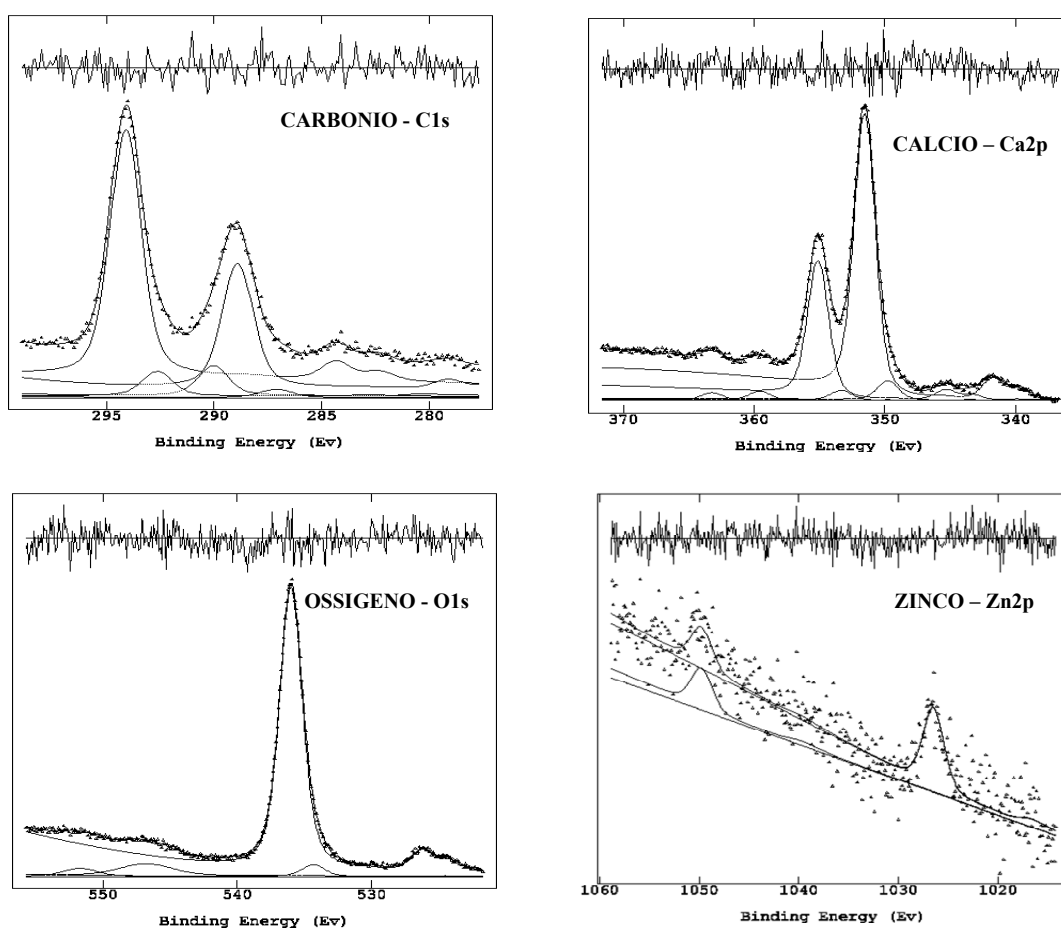


Figura 4.70 Carrara di riferimento (esterno) PEA8C; dall'alto in basso rispettivamente regioni: C1s - carbonio, Ca2p - calcio, O1s - ossigeno, Zn2p - zinco.

Tabella 4.22 – *Campioni Carrara*: Energia di legame (eV) delle componenti principali derivate dal curve fitting XPS delle regioni C1s, Ca 2p, Fe 2p, O 1s, Mg 1s e Zn 2p. Le BE sono corrette per il caricamento superficiale riferite al C alifatico fissato a 285.0 eV.

Elementi	Carrara interno		Carrara esterno		Carrara interfaccia		Carrara riferimento	
	Peak Energy (eV)	Peak Area (eV · cts/s)	Peak Energy (eV)	Peak Area (eV · cts/s)	Peak Energy (eV)	Peak Area (eV · cts/s)	Peak Energy (eV)	Peak Area (eV · cts/s)
C _{1s} →Carburo	283.4	64.5	283.5	122.8	283.3	247.1	283.2	121.9
C _{1s} →C-C	285.0	811.7	285.0	1267.8	285.0	908.4	285.0	1877.8
C _{1s} →C-O	286.6	251.9	286.0	946.9	286.5	328.9	286.1	447.0
C _{1s} →CO-OR C=O	288.7	225.8	288.7	341.5	288.6	517.7	288.7	369.1
C _{1s} →CO ₃ ²⁻	290.3	415.6	290.5	723.1	290.1	3075.1	290.2	3754.6
Ca 2p _{3/2}	---	---	---	---	344.8	130.1	---	---
CaO 2p _{3/2}	---	---	345.9	44.8	346.7	692.3	346.0	263.4
CaCO ₃ 2p _{3/2}	347.7	291.52	347.9	441.7	347.9	2437.6	347.8	3819.9
Ca 2p _{1/2}	---	---	---	---	348.3	65.0	---	---
CaO 2p _{1/2}	---	---	349.5	22.4	350.2	346.1	349.6	131.7
CaCO ₃ 2p _{1/2}	351.2	145.76	351.5	220.9	351.4	1194.4	351.3	1859.5
Mg AUGER	---	---	---	---	352.8	---	---	---
SU CaCO ₃	---	---	---	---	355.9	100.0	355.8	128.2
SU CaCO ₃	---	---	---	---	359.7	121.4	359.4	106.5
Fe2p _{3/2} (FeO)	---	---	---	---	707.9	28.0	---	---
Fe2p _{3/2} →(Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O)	710.2	406.9	710.6	247.7	709.8	53.3	---	---
Fe2p _{3/2} →(Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O)	711.7	305.2	711.9	173.4	711.2	40.0	---	---
Fe2p _{3/2} →(Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O)	713.4	142.4	713.8	86.7	713.2	18.6	---	---
SU Fe2p _{3/2} →(Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O)	719.5	306.2	720.0	153.1	719.2	32.0	---	---
Fe 2p _{1/2}	---	---	---	---	721.7	14.0	---	---
Fe2p _{1/2} →(Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O)	723.8	203.5	724.1	123.8	723.2	26.1	---	---
Fe2p _{1/2} →(Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O)	725.3	152.6	725.4	86.7	724.6	19.6	---	---
Fe2p _{1/2} →(Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O)	726.9	71.2	727.3	43.3	726.6	9.1	---	---
SU (Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O) 2p _{1/2}	733.6	153.1	733.4	76.6	732.6	16.0	---	---
O1s picco 1	530.0	3706.7	530.4	2422.3	530.0	1275.8	530.4	625.1
O1s picco 2	531.8	3416.3	532.3	4337.8	532.1	11610.0	532.1	14729.4
Mg _{1s} →mineral	1304.3	140.5	1304.8	51.8	1305.4	504.8	---	---
Zn 2p _{3/2} →(ZnO)	---	---	---	---	---	---	1022.7	67.0

TRAVERTINO

I campioni analizzati sono: 12Tai (prodotto di corrosione superficiale, ambiente interno), A71T_S (prodotto di corrosione superficiale, ambiente esterno) e A71T_I (prodotto di corrosione all'interfaccia, ambiente esterno), PEA 13T (superficie substrato pulito).

Confronto prodotto di corrosione superficiale: campione esterno (A71T_S) - campione interno (12Tai)

Anche per il travertino, non ci sono grandi differenze tra esterno e interno, a parte la maggior evidenza di CaO all'esterno (derivante dalla decomposizione del carbonato): entrambi mostrano tuttavia un grado di idratazione estremamente elevato, compatibile con la fase mineralogica della *ferridrite* ancora non trasformatasi nella forma più stabile di *ematite*, probabilmente a causa della quantità di acqua intrappolata nell'elevata porosità, caratteristica della struttura cristallina del travertino.

- esterno: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, con $x \approx 2$ (picco O1, H_2O coordinata al ferro) e $x \approx 7$ (picco O2, H_2O idratazione); matrice: CaCO_3 , CaO e MgO , contaminanti carboniosi (Carburi, C-C, CO, COO); $\alpha_{\text{Fe}}' = 1411.1 \text{ eV}$; $\alpha_{\text{Ca}}^{1'} = 635.7_4 \text{ eV}$; $\alpha_{\text{Ca}}^{2'} = 637.9 \text{ eV}$;
- interno: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, con $x \approx 2$ (picco O1, H_2O coordinata al ferro) e $x \approx 5$ (picco O2, acqua di idratazione) come sopra; matrice: CaCO_3 , MgO , contaminanti carboniosi (Carburi, C-C, CO, COO); $\alpha_{\text{Fe}}' = 1412.1 \text{ eV}$; $\alpha_{\text{Ca}}^{1'} = 636.3 \text{ eV}$; $\alpha_{\text{Ca}}^{2'} = 638.0 \text{ eV}$;

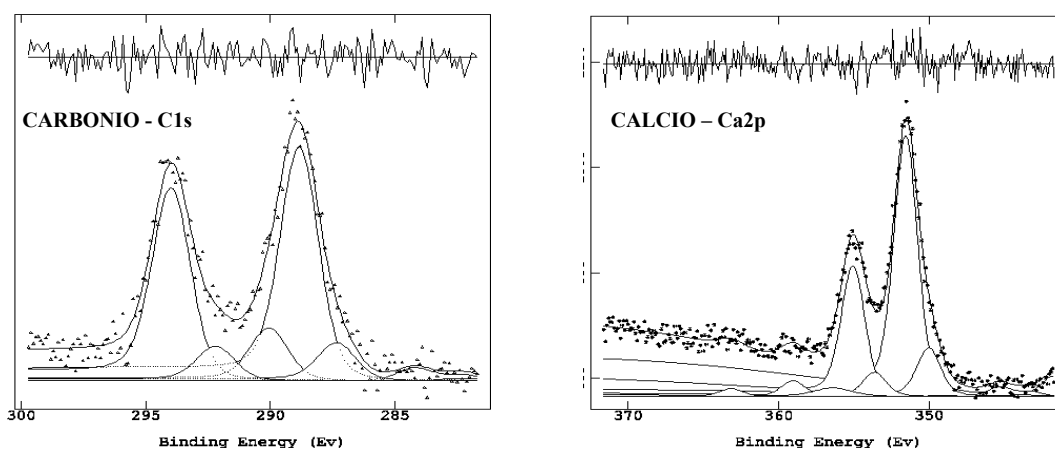


Figura 4.71 - a) Travertino (esterno) A71T_S; regioni: C1s - carbonio, Ca2p - calcio

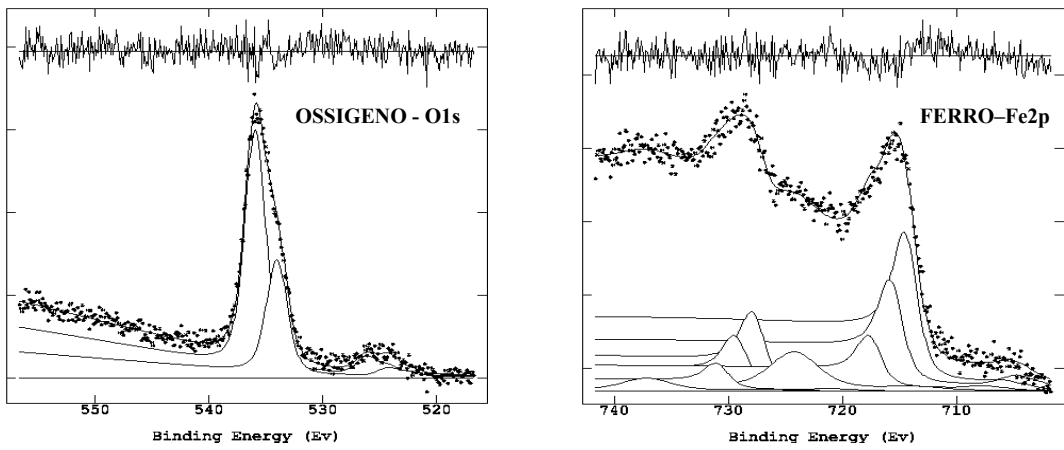


Figura 4.71 - b) Travertino (esterno) A71Ts; regioni: O1s - ossigeno, Fe2p - ferro.

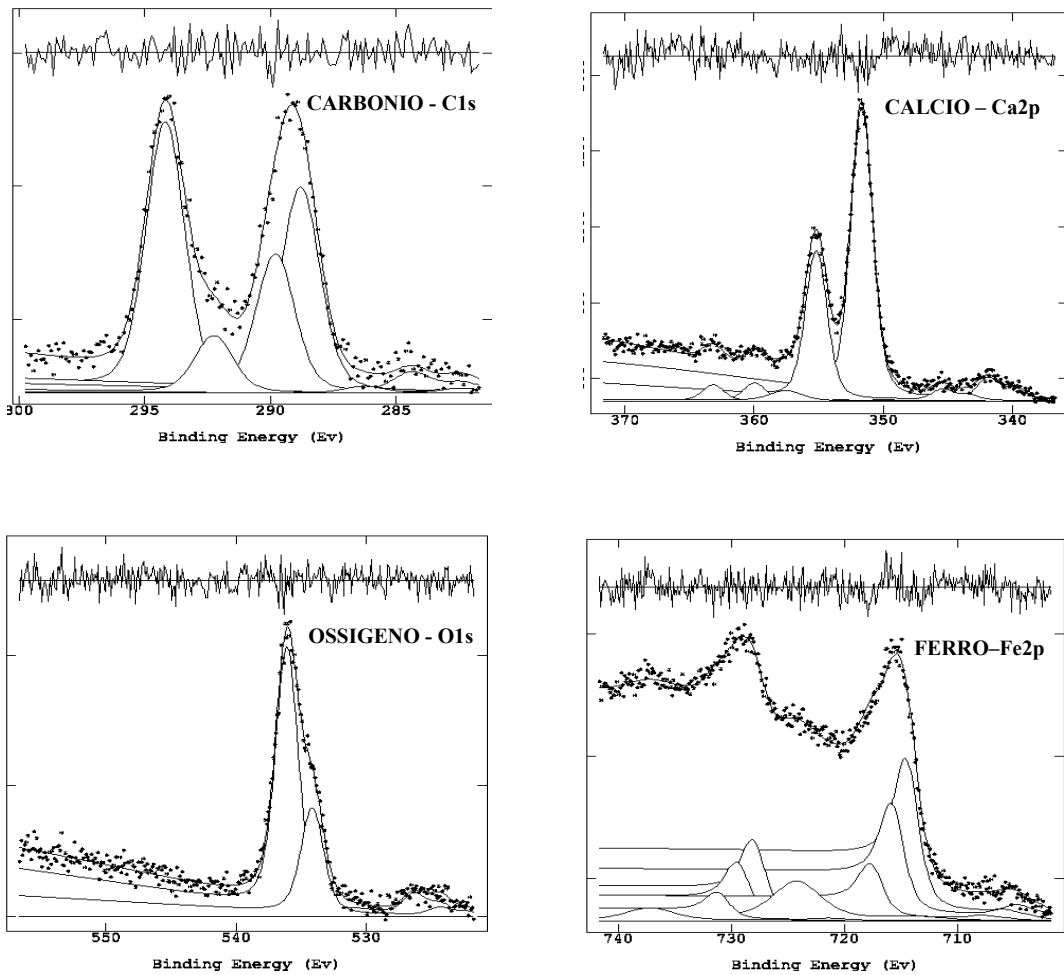


Figura 4.72 Travertino (interno) 12Tai; dall'alto in basso rispettivamente regioni: C1s - carbonio, Ca2p - calcio, O1s - ossigeno, Fe2p - ferro.

Campione prodotto di corrosione d'interfaccia (esterno) A71T₁

Risultati principali: difetto di ossigeno; Fe₂O₃ anidro; Fe ridotto

Nella matrice non si vede Mg e circa un 37% di carbonato è distrutto.

L'eccesso di Ca e il Fe ridotto sono solo parzialmente bilanciati da ossigeno: Ca/CaO e Fe/FeO; anche qui l'unica possibilità è quella di considerare le interazioni con le specie ossigenate carboniose. Segnali troppo deboli per ricavare i parametri Auger del ferro, mentre i parametri Auger del calcio, $\alpha_{Ca}^{1'} = 635.9$ eV e $\alpha_{Ca}^{2'} = 637.7$ eV sono simili ai precedenti campioni e al seguente campione di riferimento.

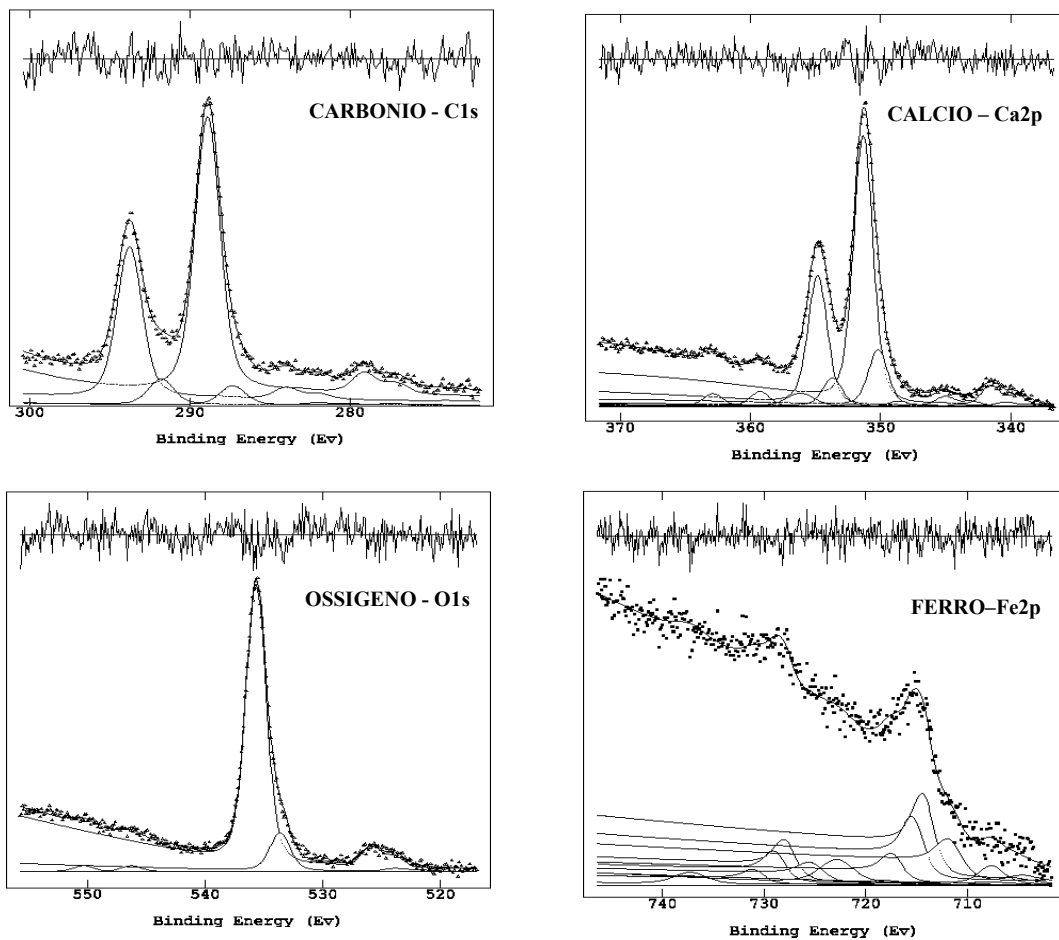


Figura 4.73 Travertino d'interfaccia (esterno) A71T₁; dall'alto in basso rispettivamente regioni: C1s - carbonio, Ca2p - calcio, O1s - ossigeno, Fe2p - ferro.

Campione di riferimento (PEA 13T)

Anche in questo caso, come all'interfaccia, circa un 38% di carbonato si è 'dissolto'. E come per il riferimento Carrara, non si vede Mg ma ZnO. L'ossigeno e il calcio eccedenti si combinano nella forma Ca (26%)/CaO (74%). Quindi all'esterno viene confermata la completa disidratazione dei campioni di riferimento.

Parametri Auger del calcio: $\alpha_{Ca}^{1'}$ = 635.9 eV; $\alpha_{Ca}^{2'}$ = 637.9 eV.

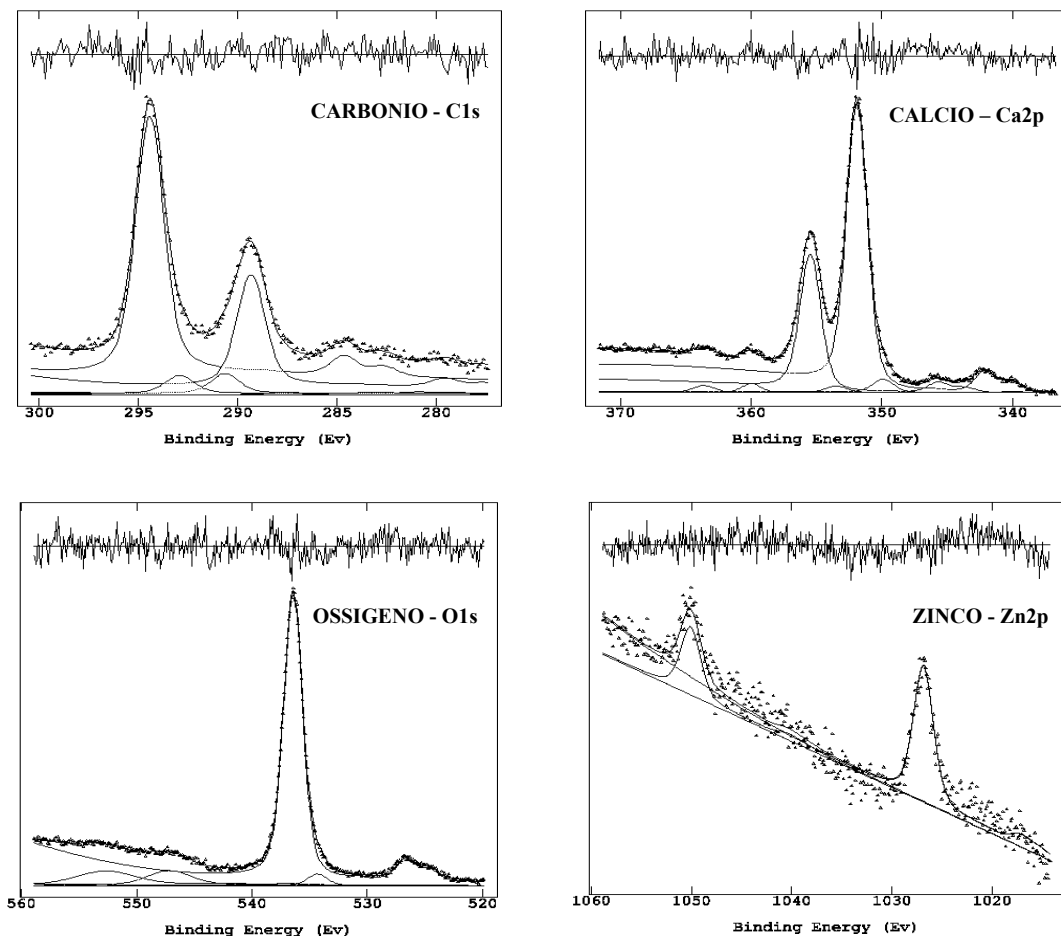


Figura 4.74 Travertino di riferimento (esterno) PEA-13T; dall'alto in basso rispettivamente regioni: C1s - carbonio, Ca2p - calcio, O1s - ossigeno, Zn2p - zinco.

Tabella 4.23 – Energia di legame (eV) delle componenti principali derivate dal curve fitting XPS delle regioni C1s, Ca 2p, Fe 2p, O 1s, Mg 1s e Zn 2p. Le BE sono corrette per il caricamento superficiale riferite al C alifatico fissato a 285.0 eV.

Elementi	Travertino interno		Travertino esterno		Travertino interfaccia		Travertino riferimento	
	Peak Energy(eV)	Peak Area (eV * cts/s)	Peak Energy(eV)	Peak Area (eV * cts/s)	Peak Energy(eV)	Peak Area (eV * cts/s)	Peak Energy(eV)	Peak Area (eV * cts/s)
C _{1s} → Carburo	282.4	28.0	283.5	143.8	283.3	305.1	283.3	42.0
C _{1s} →C-C	285.0	884.7	285.0	885.8	285.0	4373.8	285.0	2065.4
C _{1s} →C-O	286.0	596.7	286.2	199.5	286.2	432.6	286.3	377.4
C _{1s} →CO-OR C=O	288.5	245.4	288.4	131.0	288.3	438.9	288.6	356.4
C _{1s} →CO ₃ ²⁻	290.4	1166.8	290.1	730.8	290.0	2476.7	290.1	4796.0
Ca 2p _{3/2}	---	---	---	---	344.8	40.9	---	---
CaO 2p _{3/2}	---	---	346.2	87.8	346.2	427.3	345.7	221.8
CaCO ₃ 2p _{3/2}	347.9	788.1	347.7	472.2	347.6	20.4	347.7	4806.3
Ca 2p _{1/2}	---	---	---	---	348.3	2043.7	---	---
CaO 2p _{1/2}	---	---	349.8	43.9	349.9	213.7	349.3	110.9
CaCO ₃ 2p _{1/2}	351.4	404.2	351.2	236.1	351.1	984.6	351.3	2307.0
Mg AUGER	353.8	---	352.7	---	352.4	---	---	---
SU CaCO ₃	356.2	48.5	355.2	28.3	355.5	111.8	355.8	133.8
SU CaCO ₃	359.4	24.3	359.3	14.2	359.1	95.4	359.4	123.3
Fe2p _{3/2} (FeO)					707.8	56.2	---	---
Fe2p _{3/2} →(Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O)	710.7	312.9	710.6	255.0	710.4	98.3	---	---
Fe2p _{3/2} →(Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O)	712.0	226.4	711.8	178.5	711.4	73.7	---	---
Fe2p _{3/2} →(Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O)	713.8	110.8	713.7	89.3	713.5	34.4	---	---
SU Fe2p _{3/2} →(Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O)	720.5	203.7	720.4	165.8	719.0	59.0	---	---
Fe					721.4	28.1	---	---
Fe2p _{1/2} →(Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O)	724.2	156.5	724.0	127.5	724.0	49.2	---	---
Fe2p _{1/2} →(Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O)	725.6	113.2	725.5	89.3	725.0	36.9	---	---
Fe2p _{1/2} →(Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O)	727.4	55.4	727.1	44.6	727.1	17.2	---	---
SU (Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O) 2p _{1/2}	733.4	67.2	733.3	54.7	733.4	29.5	---	---
O1s picco 1	530.5	3197.1	530.3	2892	529.7	1183.6	530.0	689.7
O1s picco 2	532.5	7936.0	532.2	6067.4	531.8	8750.1	532.1	17097.7
Mg _{1s} →mineral/ MgO	1305.3	118.3	1304.1	182.6	---	---	---	---
Zn 2p _{3/2} →(ZnO)	---	---	---	---	---	---	1022.6	164.3

I risultati delle analisi rivelano la presenza di elementi comuni a tutti i campioni (ad eccezione dei *referimenti* che non contengono ferro), come CaCO_3 , CO_3^{2-} , CaO , C-C C=O e HCOO (probabilmente da contaminazione ambientale), C carburo, C-C, mentre il magnesio, presente in forma minerale, risulta assente dai campioni di riferimento, in cui compare invece l'ossido di Zn, probabilmente dovuto ad inquinanti atmosferici. Delle differenze si riscontrano invece relativamente all'eccedenza di calcio, ravvisata in tutti i campioni tranne che nei film di ossido di carrara e travertino. In questi, al contrario, si nota invece un eccesso di ossigeno, probabilmente in relazione all'acqua di idratazione del ferro (vedi tabella 4.24).

	Carrara Esterno	Carrara Interno	Carrara interfaccia	Carrara Riferimento	Travertino Esterno	Travertino Interno	Travertino interfaccia	Travertino Riferimento
Ossidi di Ferro	X	X	X		X	X	X	
CaO	---	---	X	---	---	---	X	---
Eccesso Ossigeno	X	X	---	---	X	X	---	---
Mg	X	X	X	---	X	X	---	---
Zn	---	---	---	X	---	---	---	X

La presenza di acqua di idratazione ci fa assumere che il ferro sia presente come $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, dove $x \approx 1$ nel Carrara esterno e $x \geq 1$ nel Carrara interno, mentre nel caso del travertino, si osserva una maggiore presenza di acqua, legata in questo caso alla maggiore porosità del materiale in esame.

Le specie $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ possono essere identificate come ferridrite [95], definita generalmente come $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5y(\text{OH})y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq y \leq 1.96$; $0.82 \leq n \leq 1.14$) anche se la sua formula risulta fundamentalmente indeterminata e con contenuta di acqua variabile.

In entrambi i litotipi dei campioni di interfaccia si riscontra invece la presenza di un picco a circa 708 eV, corrispondente allo stato di ossidazione del Fe (II), l'assenza di acqua di idratazione e, facendo riferimento ai bilanci di massa, circa il 40% del CO_3^{2-} risulta decomposto. La stessa percentuale di decomposizione per il CO_3^{2-} si riscontra nel campione di riferimento.

4.6 – Determinazione delle fasi minerali del ferro attraverso spettroscopia Mössbauer

I campioni analizzati riguardano polveri di riferimento quali ematite, nano-ematite, nano-magnetite, nano-goethite, lepidocrocite, e polveri ottenute dai provini sperimentali, sia macchiati artificialmente (AS25T, E e la serie P) che “naturalmente” (NS1, NS8, NS12_s) ovvero prelevati dai manufatti di epoca romana e rinascimentale (tabella 4.25).

Tabella 4.25 – Elenco dei campioni studiati (spettroscopia Mössbauer)

Macchie artificiali		Macchie naturali
<i>Travertino</i> (indoor)	<i>Carrara</i> (outdoor)	
AS25	Estate (E)	NS1 (XIX Sec. a.C.)
	Primavera (P)	NS8 (IV Sec. a.C.)
	Primavera/Estate (PE)	NS12 _s (IV Sec. a.C.)
	Primavera/Estate/Autunno (PEA)	
	Primavera/Estate/Autunno/Inverno (PEAI)	

Il trattamento dei campioni sperimentali ha previsto la loro riduzione in polvere attraverso macinazione a mano con mortaio d’agata e il successivo amalgama con resina acrilica in polvere (lucite) come materiale di supporto per la realizzazione di “pasticche” del diametro di circa 1 cm. La quantità del campione è stata in questa fase strettamente dipendente dalla disponibilità del materiale da esaminare, con l’inconveniente di essere, in alcuni casi vicino al limite di rilevabilità. La quantità usata dovrebbe infatti corrispondere a circa 2 mg di Fe, una densità di assorbimento in cui lo spessore non influisce sui risultati Mössbauer. Queste concentrazioni sono difficilmente raggiungibili nel nostro caso, e per ovviare a tale problematica sono stati utilizzati tempi di acquisizione del segnale abbastanza lunghi (da una a due settimane) tali da garantire nella lettura dei dati un buon rapporto segnale/ rumore.

Per l’interpretazione dei dati sperimentali sono stati utilizzati dati di letteratura (tab. 4.26) [96] e i parametri iperfini ottenuti dai composti di riferimento, ovvero polveri di ematite, nano-ematite, nano-magnetite, nano-goethite e lepidocrocite, riportati in tabella

4.27. Gli spettri sono illustrati in figura da 4.75 a 4.79; di seguito viene invece riportata una loro esauriente descrizione.

Tabella 4.26 – Parametri Mössbauer di ossidi, idrossidi e carbonati di ferro (spettri a temperatura ambiente) (Da R.M. Cornell, U. Schwertmann,, “The Iron Oxide” 2003)

<i>Fase minerale</i>	<i>Formula chimica</i>	<i>CS (mm/s)</i>	<i>QS (mm/s)</i>	<i>HS (T)</i>
Wustite	FeO	0.95	0.44	---
Magnetite	Fe ₃ O ₄	0.26	---	49
Ematite	α-Fe ₂ O ₃	0.37	---	52
Maghemite	γ-Fe ₂ O ₃	0.23	---	50
Amakinite	(Fe ²⁺ , Mg) (OH) ₂	1.05	2.98	---
Ferridrite (6L)	5Fe ₂ O ₃ x 9H ₂ O	0.24	0.72	---
Ferridrite (2L)	5Fe ₂ O ₃ x 9H ₂ O	0.24	0.79	---
Goethite	α-FeO(OH)	0.37	---	38
Akaganeite	β-FeO(OH)	0.38	0.55	---
Lepidocrocite	γ-FeO(OH)	0.37	0.53	---
Siderite	FeCO ₃	1.25	1.80	---

Tabella 4.27 – Parametri Mössbauer sperimentali misurati sui campioni di riferimento a temperature ambiente (valori di CS rispetto ad α - Fe)

<i>Spettro N°</i>	<i>Fase minerale</i>	<i>Segnale di assorbimento</i>	<i>CS (mm/s)</i>	<i>QS (mm/s)</i>	<i>HS (T)</i>	<i>Area (%)</i>	<i>χ²</i>
04-33	Ematite	Sestetto	0.37	-0.1	51.7	100	2.1
10-07	Nanoematite (40nm)	Sestetto 1	0.37	-0.11	50.5	60	5.4
		Sestetto 2	0.37	-0.13	48.3	36	
		Sestetto 3	0.69	0.32	46.9	4	
04-31	Magnetite	Sestetto 1	0.30	0	48.7	1.8	
		Sestetto 2	0.64	0	45.5		
10-09	Nanogoethite	Sestetto	0.37	-0.13	36	9.1	
		Doppietto 1	0.51	1.75	---		
		Doppietto 2	0.50	6.37	---		
10-08	Lepidocrocite	Doppietto	0.37	0.55	---	0.7	

α-Fe₂O₃ – L’ematite è antiferromagnetica sia a 300 che a 70 e 4 K. il suo spettro è caratterizzato dalla presenza di un solo sestetto. I parametri iperfini a temperatura ambiente, IS 0.37 mm/s, campo magnetico HS 52 Tesla (T), possono essere utilizzati per identificare sia campioni di ematite naturale che artificiale.

Il campione di riferimento utilizzato è perfettamente rappresentato da questi valori.

α-Fe₂O₃ (nano) – Generalmente a RT lo spettro di una ematite nanometrica, ad esempio con cristalli < 10 nm, è superparamagnetico, ossia consiste in un doppietto con i valori di QS che decrescono con le dimensioni delle particelle.

Nella nano-ematite di riferimento il campo magnetico appare diverso per ogni sito del ferro, lo spettro si presenta meno regolare dell'ematite, e molto spesso coesistono frazioni a diversa granulometria. Quindi per ottenere un buon fit difficilmente risulta sufficiente una sola lorentziana, ma è necessario utilizzare più sestetti, con HS minore, o anche doppietti.

In questo caso sono stati utilizzati 3 sestetti, di cui il principale rappresenta il 60% di composto con frazione nanometrica maggiore di 20 nm, il secondo un 36% minore di 20 nm, mentre il terzo, la componente minoritaria, include un 2% di Fe^{2+} .

Fe_3O_4 – La magnetite è ferromagnetica sia a 300 che a 70 K e contiene atomi di ferro in siti a coordinazione tetraedrica A (Fe^{3+}) e ottaedrica B (Fe^{3+} , Fe^{2+}). Per la magnetite stechiometrica (non ossidata) il rapporto delle componenti A e B è 1: 2 [97]. Nello spettro Mössbauer il sito B contribuisce con un sestetto con un campo iperfine minore del Fe (III) sul sito A e uno shift isomerico intermedio tra quello del Fe (III) e Fe (II). Pertanto, lo spettro della magnetite consiste in due sestetti, uno per gli ioni Fe (III) sui siti tetraedrici e uno per gli ioni a valenza mista $\text{Fe}^{2.5}$ sui siti ottaedrici.

$\alpha\text{-FeO(OH)}$ – Lo spettro della goethite è caratterizzato da un sestetto che suggerisce, con una concentrazione dell'83%, la presenza di goethite cristallina di dimensioni nanometriche. Sono presenti anche doppietti riferibili a una goethite superparamagnetica con dimensioni dei cristalli minori di 20 nm e al contributo superparamagnetico di $\beta\text{-FeO(OH)}$ o $\gamma\text{-FeO(OH)}$. Lo spettro Mössbauer indica in altre parole che le particelle di nel composto di riferimento hanno una distribuzione di taglia che, dalla stima dell'intensità del campo magnetico, si può valutare sia principalmente tra 40 e 20 nm [98].

$\gamma\text{-FeO(OH)}$ – Poiché la lepidocrocite è superparamagnetica a temperatura ambiente, il suo spettro è rappresentato da un doppietto con i seguenti parametri spettrali: $IS = 0.37$ mm/sec e $QS = 0.55$ mm/sec.

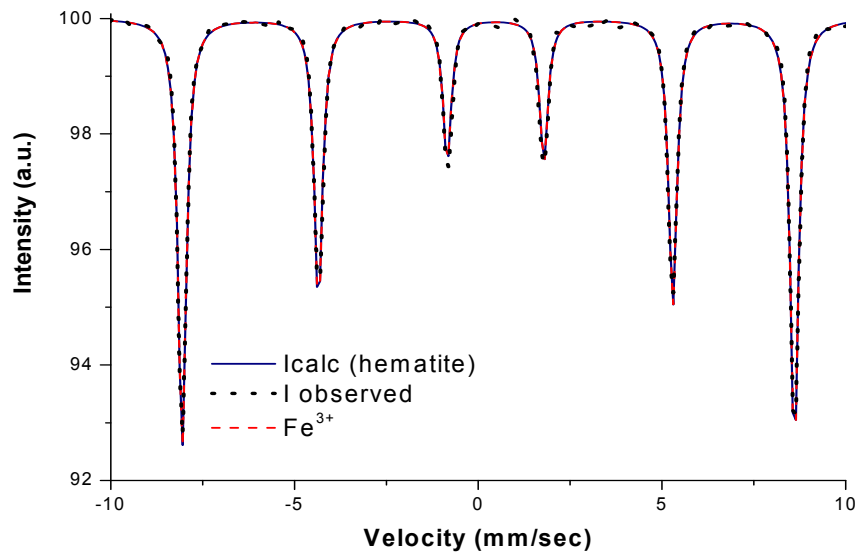


Figura 4.75 Spettro dell'ossido di riferimento utilizzato - Ematite.

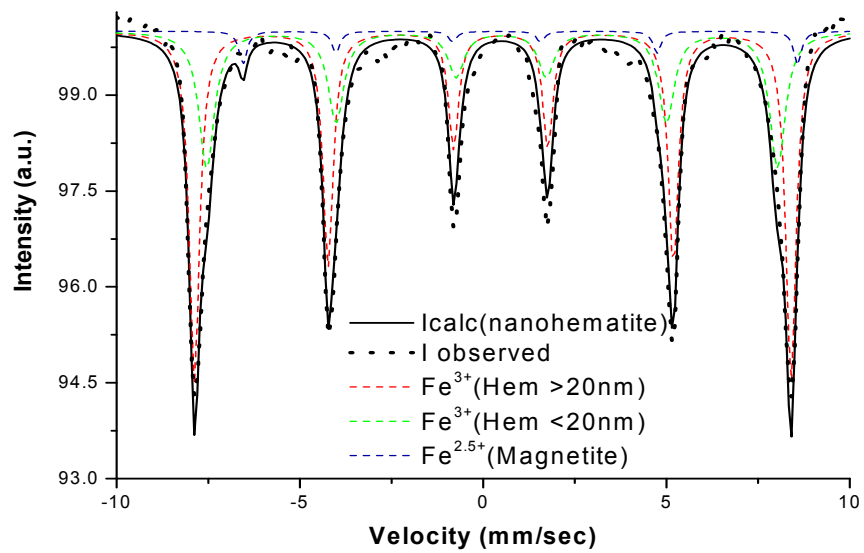


Figura 4.76 Spettro dell'ossido di riferimento utilizzato – Nano-Ematite.

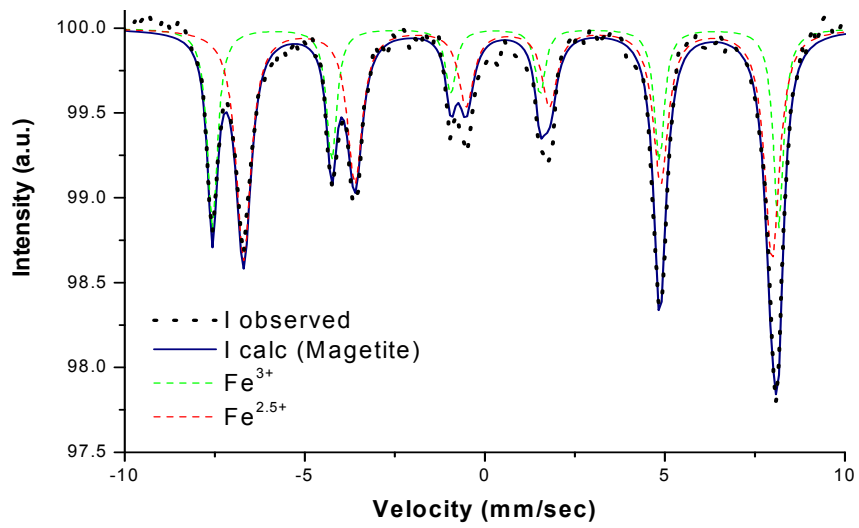


Figura 4.77 Spettro dell'ossido di riferimento utilizzato – Magnetite.

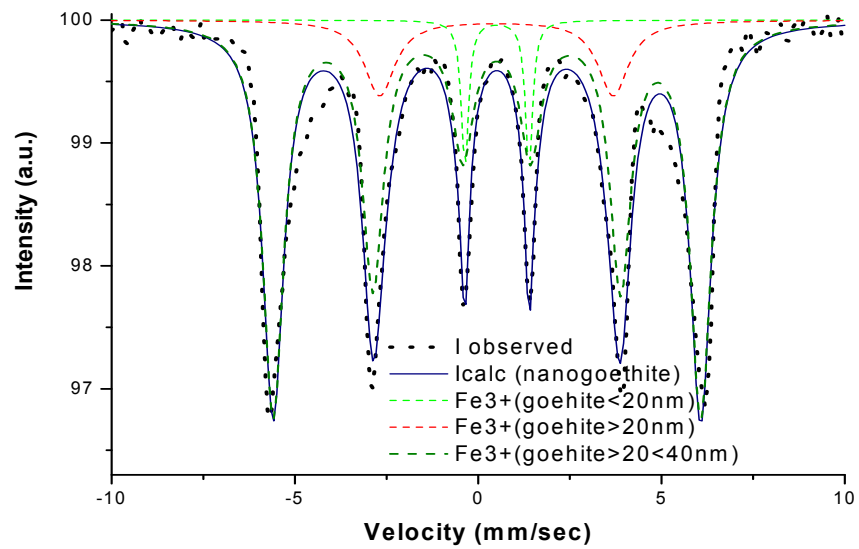


Figura 4.78 Spettro dell'ossi-idrossido di riferimento utilizzato – Nanogoethite

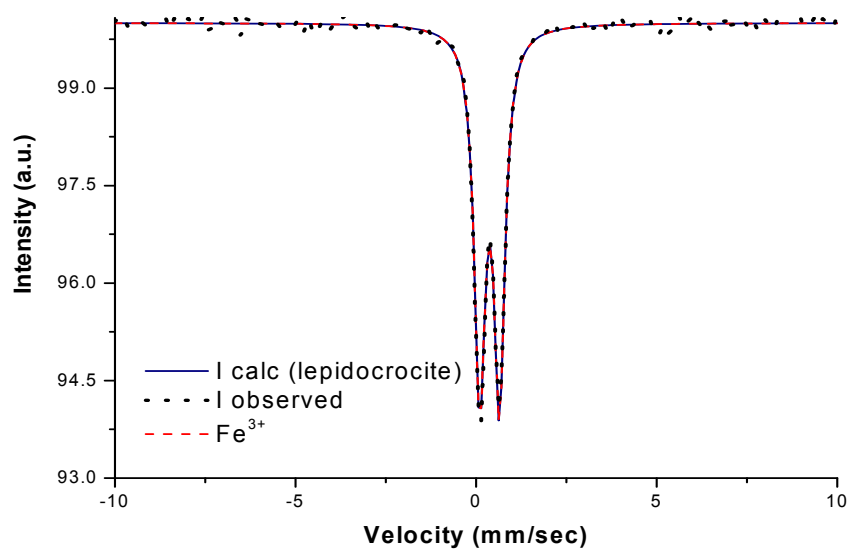


Figura 4.79 Spettro dell'ossi-idrossido di riferimento utilizzato – Lepidocrocite

Analisi dei campioni

L'elemento distintivo del campione relativo ad una esposizione stagionale *P* (Primavera), è l'elaborazione del suo segnale ottenuto con due diversi fit, dai quali sono stati ricavati due differenti spettri, *P1* e *P2*, caratterizzati dalla sovrapposizione di due doppietti di quadrupolo (caratteristici di uno stato paramagnetico) con valori di χ^2 rispettivamente di 0.73 e 0.82 mm/s.

Nello spettro *P1* (fig. 4.80) i valori di shift isomerico (IS) e di splitting di quadrupolo (QS) possono essere attribuiti alla presenza di Fe^{3+} (0.34 e 0.57 mm/s) e Fe^{2+} (1.10 e 2.62 mm/s) in siti ottaedrici. Il fit *P2* non è stato analizzato in dettaglio in quanto ritenuto poco affidabile. Nel campione *P1* il Fe^{3+} è identificabile come ferridrite mentre per il Fe^{2+} un'attribuzione possibile potrebbe essere l'amakinite, ma non si possono escludere fasi tipiche dei primi stadi di ossidazione del ferro conosciuti come "Green Rust", di cui una delle fasi principali è la fougerite $[\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{12}][\text{CO}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Questo minerale, di colore da blu-verde a blu-grigio la cui esistenza è stata soltanto recentemente riconosciuta [99], è instabile in aria e si decompone per ossidazione, deidratazione e decarbonatazione in ferridrite e poi in lepidocrocite o goethite.

Gli spettri della ferridrite, un ossi-idrossido di ferro idrato nanocristallino dalla formula non ben definita, generalmente mostrano a temperature ambiente un doppietto con QS compreso tra 0.90 e 0.51 mm/s. Per caratterizzare in maniera univoca questa fase minerale occorrerebbe raccogliere uno spettro a 4K (il che richiederebbe l'utilizzo di un sistema con raffreddamento all'elio liquido purtroppo non disponibile nella fase attuale della ricerca).

Lo stesso comportamento viene mostrato da altri ossidi di ferro quando le dimensioni delle particelle sono estremamente piccole. Nel momento in cui le dimensioni delle particelle decrescono, le caratteristiche individuali di ogni spettro tendono a scomparire gradualmente fino alla sola presenza degli elementi strutturali fondamentali, comuni ad esempio a tutti i Fe^{3+} circondati da sei O e/o OH (es. ematite < 8 nm circa) [100].

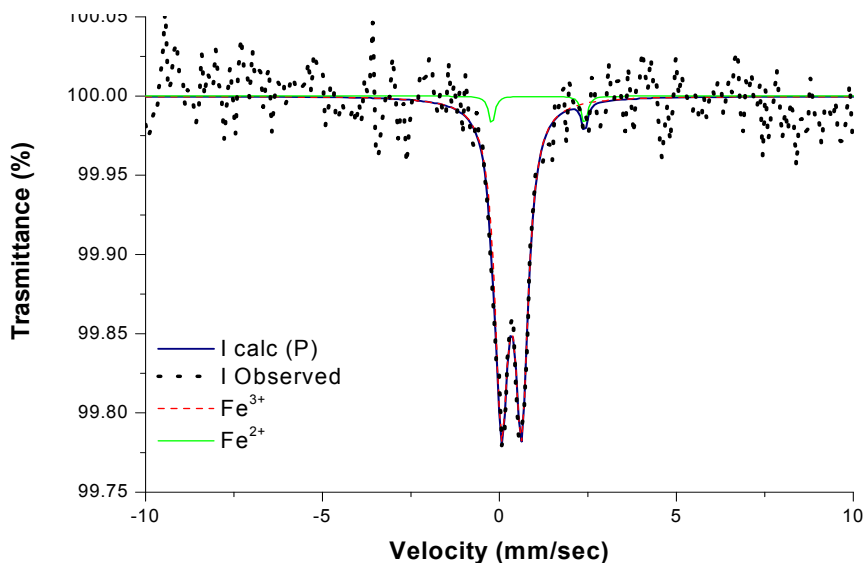


Figura 4.80 Spettro Mössbauer del campione P con due doppietti di quadrupolo per il Fe^{3+} e Fe^{2+} .

Lo spettro del campione esposto per due stagioni (Primavera – Estate, **PE**, fig. 4.81), evidenzia la presenza di un singolo doppietto di quadrupolo con valori di 0.37 per lo shift isomerico e di 0.59 mm/s per lo splitting di quadrupolo, comparabile con la fase della lepidocrocite [101].

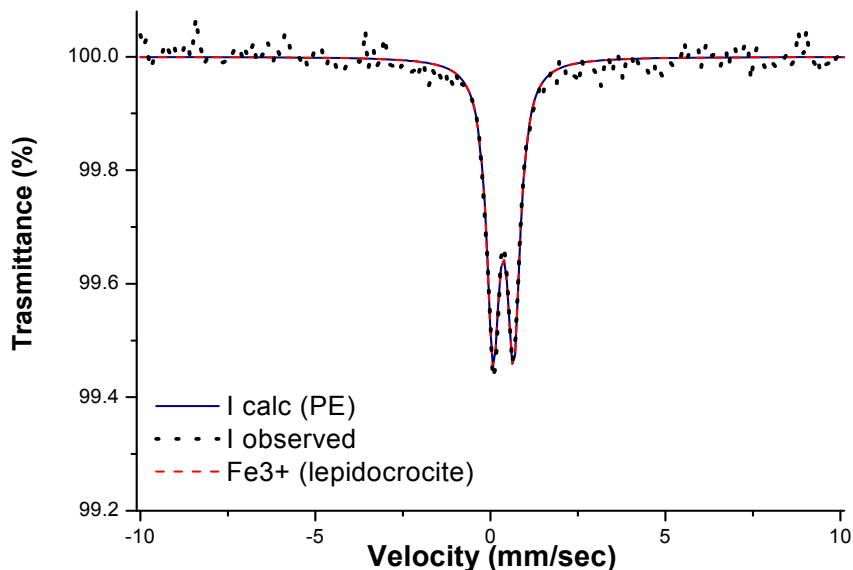


Figura 4.81 Spettro Mössbauer del campione PE.

La figura 4.82 mostra la similitudine del campione esposto per tre stagioni (Primavera – Estate – Autunno, **PEA**) con quello di due stagioni **PE**. La presenza di un doppietto di quadrupolo, con valori corrispondenti ad uno shift isomerico di 0.36 e splitting di quadrupolo 0.61 mm s^{-1} , rivela anche in questo caso la presenza di una fase attribuibile alla lepidocrocite.

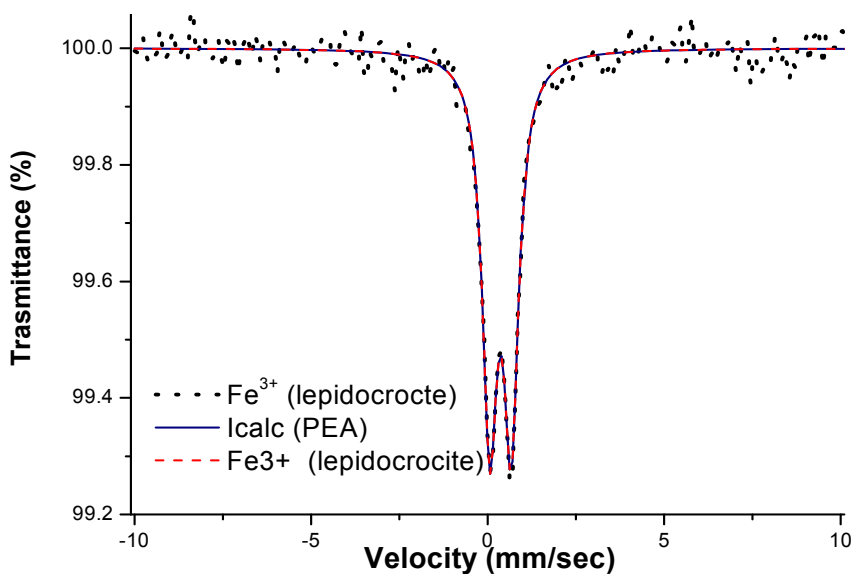


Figura 4.82 Spettro Mössbauer del campione PEA

Lo spettro Mössbauer del campione relativo a quattro stagioni **PEAI**, mostrato in figura 4.83, ha come migliore fit un doppietto e un sestetto. Il doppietto corrisponde ad uno shift isomerico di 0.37 mm s^{-1} , uno splitting di quadrupolo di 0.61 mm s^{-1} e risulta comparabile con la lepidocrocite.

Il sestetto, con IS 0.33 mm s^{-1} e HS 48.5 T, corrisponde invece alla fase dell'ematite.

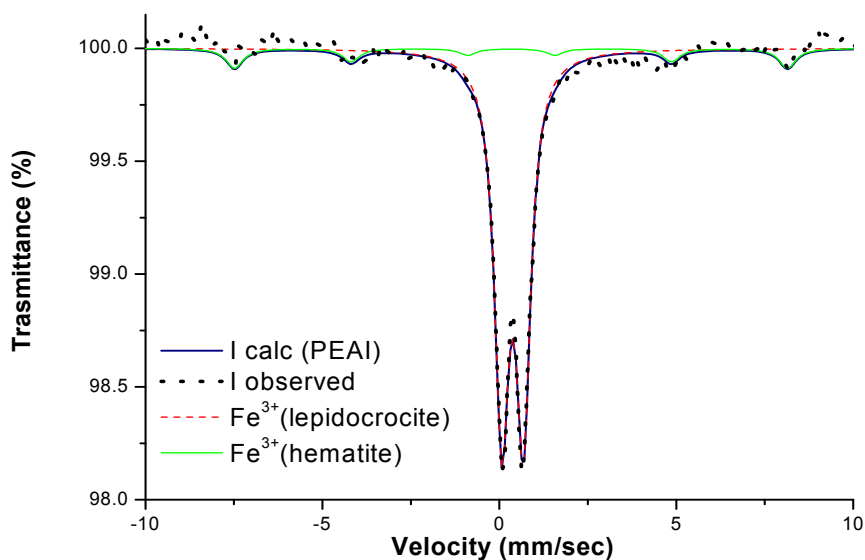


Figura 4.83 Spettro Mössbauer del campione PEA

L'effetto dell'agglomerazione e cristallizzazione nella spettroscopia Mössbauer può essere apprezzato nella figura 4.84 che mostra la sovrapposizione degli spettri ottenuti dall'intero ciclo annuale.

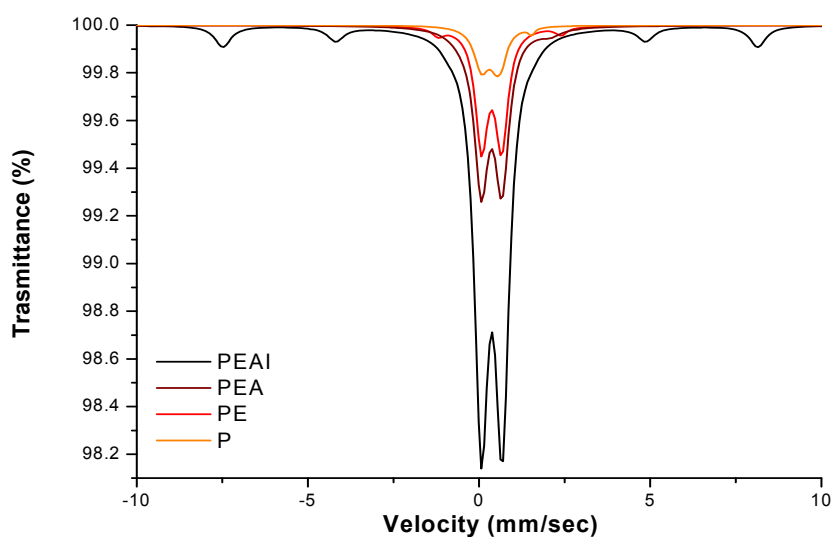


Figura 4.84 Sovrapposizione degli spettri rappresentanti le diverse combinazioni stagionali, ottenute dall'esposizione ad un intero ciclo annuale.

Si nota che nel prodotto di corrosione, con l'aumentare dell'esposizione all'ambiente esterno, si ha inizialmente la formazione di una sostanza amorfa di dimensioni nanometriche, identificata nello spettro più interno (P) da un doppietto di quadrupolo, a cui si attribuiscono le fasi minerali amakinite/fougerite e ferridrite. Tali fasi sembrerebbero evolvere attraverso un processo di decomposizione e ossidazione nella formazione di lepidocrocite, evidenziata negli spettri in rosso e marrone (rispettivamente PE e PEA), e successivamente nella formazione di ematite (PEAI). Coerentemente, le intensità delle diverse fasi mostrano un andamento crescente con il tempo.

Tale processo può essere giustificato alla luce di precedenti studi condotti sulle trasformazioni di fase degli ossidi di ferro in ambiente esterno, in cui si è riscontrato che se il processo di ossidazione della fase amorfa è abbastanza lungo da permettere la rimozione degli ossigeni, si può avere un riarrangiamento di FeO nella struttura cristallina, con la comparsa della fase magnetite, $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$. Viceversa, se il processo è veloce e il riarrangiamento della fase amorfa non si completa, si può avere, come nel nostro caso, la formazione di lepidocrocite, $\gamma\text{-FeO(OH)}$ [102].

A tale proposito la spettroscopia Raman ha rivelato (fig. 4.59, paragrafo 4.4) la presenza dei medesimi composti del ferro, con il passaggio, dal campione P a PEAI, dalla lepidocrocite all'ematite, senza evidenze (analiticamente rilevabili) di goethite. Di

contro si evince una presenza più marcata di questa ultima fase nei campioni delle altre esposizioni.

L'analisi del campione indoor AS 25 (fig. 4.85) (macchiato artificialmente in ambiente saturo di H₂O), mostra oltre ad un doppietto di quadrupolo riconducibile alla fase della lepidocrocite, il sestetto dell'ematite, a dimostrazione del fatto che il processo di formazione delle macchie in ambiente controllato è molto più veloce ed efficiente di quanto lo sia l'ambiente esterno.

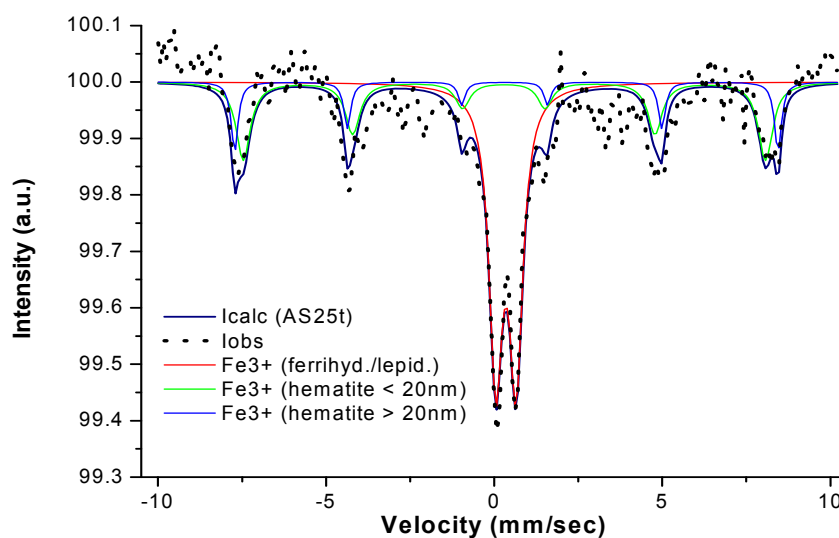


Figura 4.85 Spettro Mössbauer del campione AS 25t

Lo studio dei campioni di marmo macchiati artificialmente risente ovviamente della limitatezza del fattore tempo, per cui si è potuto seguire l'evoluzione delle macchie fino al massimo di un anno. La possibilità di approfondire lo studio delle macchie utilizzando frammenti prelevati da manufatti in marmo naturalmente macchiati e storicamente datati, provenienti dai Musei Vaticani (NS1 - XIX sec. d.C.; NS12S - IV sec. d.C.) e dall'area archeologica di Palazzo Valentini in Roma (NS8 - IV sec. d.C.) ha reso possibile ottenere importanti informazioni. I campioni NS1 e NS8 sono stati analizzati in due differenti modalità: utilizzando sia la polvere ottenuta macinando il frammento macchiato, ovvero prodotto di corrosione + calcite (tq) che il prodotto di corrosione estratto dopo la dissoluzione di questa ultima con acido acetico¹⁷ (res), come descritto in letteratura [103, 104, 105].

¹⁷ L'acido acetico usato ha una bassa concentrazione (1:3) e poiché è un acido debole non è completamente dissociato. L'acido acetico è da preferire nella preparazione dei residui insolubili per l'esame a raggi X di materiali argillosi, calcari e altro.

Entrambi gli spettri mostrano la sovrapposizione di sestetti magnetici collassati sovrapposti a doppietti di quadrupolo, che possono essere attribuiti alla presenza di particelle di dimensioni nanometriche contenenti ferro trivalente, le quali tendono nel tempo ad assumere dimensioni maggiori e migliore forma cristallina.

Lo spettro del campione NS1tq (fig. 4.86) mostra due doppietti di quadrupolo con valori corrispondenti ad uno shift isomerico rispettivamente di 0.31 e 0.76 mm/s e splitting di quadrupolo rispettivamente di 0.75 e 1.18 mm/s, confrontabili con la ferridrite il primo e una fase di Fe^{2+} non meglio identificata il secondo. Queste componenti rappresentano circa il 22.5% del ferro totale contenuto nel campione. Dei tre sestetti, due possono essere attribuiti alla fase della goethite e goethite/lepidocrocite, e rappresentano circa il 56% del ferro contenuto, mentre non è stato possibile identificare la natura del terzo sestetto a RT, rappresentante il restante 21% dell'area dell'assorbimento.

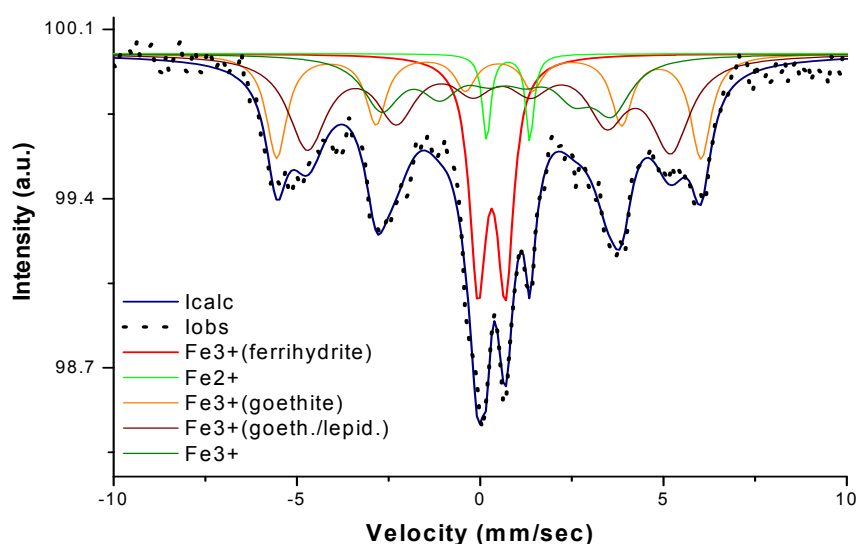


Figura 4.86 Spettro Mössbauer del campione NS1 tq.

Nel campione NS1res, sebbene l'acido acetico sia un acido debole e sia stato utilizzato a basse concentrazioni durante il processo di estrazione, è possibile osservare gli effetti della dissoluzione nei confronti del ferro nello spettro in fig. 4.87. Il doppietto della ferridrite diminuisce in concentrazione (dal 19 al 9%), mentre la fase contenente Fe^{2+} viene sostituita da una contenente Fe^{3+} . Il primo sestetto (goethite) rimane invariato, mentre la lepidocrocite presente nel secondo si trasforma in goethite. Il Fe^{3+} del terzo sestetto si trasforma invece in nanogoethite. In questo contesto i tre sestetti rappresentano circa il 90% del ferro totale contenuto, contro il 77% del campione tq.

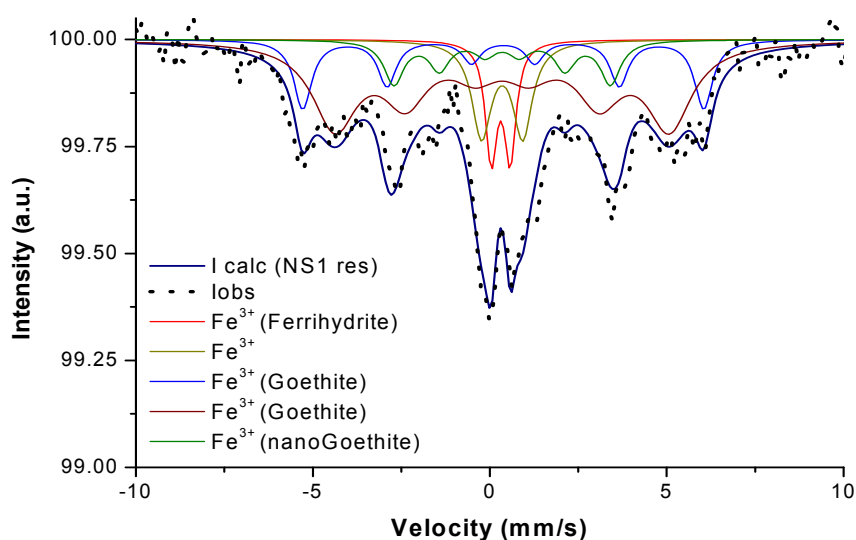


Figura 4.87 Spettro Mössbauer del campione NS1 res.

L'effetto ossidante della soluzione acida è ancora più evidente nel campione NS8, dove tre sestetti e due doppietti di quadrupolo sovrapposti nel campione *tq* (fig. 4.88) vengono sostituiti da un solo sestetto e un doppietto nel campione *res* (fig. 4.89). In particolare, scompaiono il $\text{Fe}^{2.5+}$ per ossidazione e la goethite per deidratazione: $\text{FeO}(\text{OH}) + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, per cui l'ematite, presente nel campione *tq* per il 9.7%, diventa il 39% nel campione *res*. È evidente come l'effetto del trattamento acido, causando un riarrangiamento della struttura cristallina delle fasi meno stabili del ferro, renda l'utilizzo di tale metodologia inadeguata alla caratterizzazione dei nostri campioni.

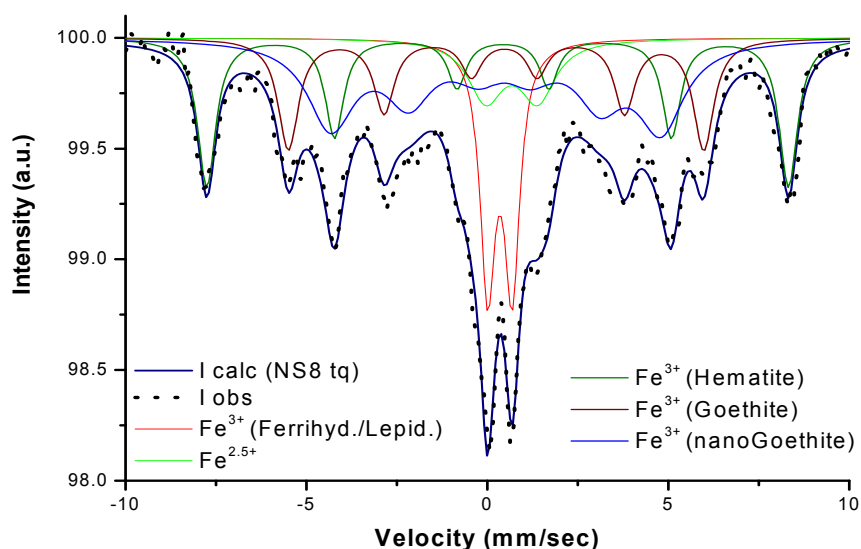


Figura 4.88 Spettro Mössbauer del campione NS8 tq.

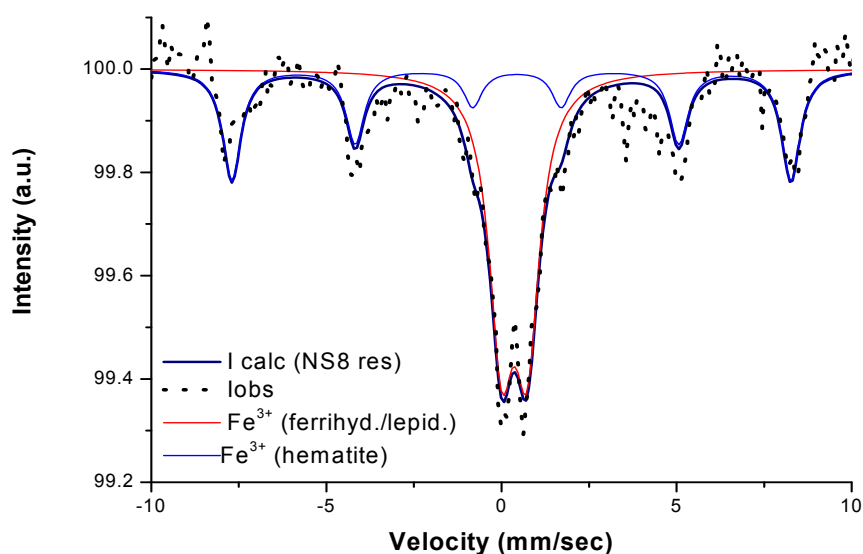


Figura 4.89 Spettro Mössbauer del campione NS8 res.

Il campione NS12_s (fig. 4.90), proveniente da un sarcofago datato al IV sec. d.C. mostra due doppietti di quadrupolo entrambi con IS di 0.37 mm/s, e con QS rispettivamente di 0.55 e 1.47, attribuibili alle fasi lepidocrocite/goethite. I sestetti sono tre, ben definiti ed attribuibili alla maghemite/magnetite il primo, alla nanogoethite il secondo e alla fase mista lepidocrocite/ferridrite il terzo.

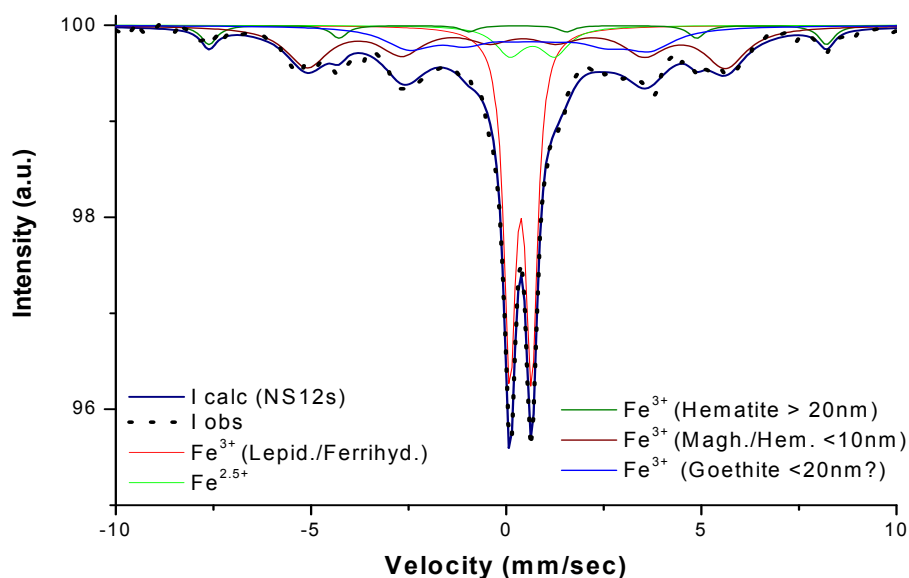


Figura 4.90 Spettro Mössbauer del campione NS12_s.

Tabella 4.28 – Parametri Mössbauer sperimentali misurati sui campioni studiati a temperatura ambiente (RT)

Campione	Segnale di assorbimento	CS (δ)	QS (mm/s)	QS (ΔE_Q) (mm/s)	HS (Bhf) (T)	Area (%)	χ^2	Attribuzione
PEAI	sestetto	0.33	-0.003	48.5	88.8	1.53	Ematite	
	doppietto	0.37	0.61	---	11.2		Lepidocrocite	
PEA	doppietto 1	0.36	0.61	---	100	0.8	Lepidocrocite	
PE	doppietto 1	0.37	0.59	---	100	1.1	Lepidocrocite	
P 1	doppietto 1	0.34	0.57	---	96	0.7	Ferridrite	
	doppietto 2	1.10	2.62	---	4		Amakinite ((Fe ²⁺ , Mg) (OH) ₂)	
P 2	doppietto 1	0.31	0.48	---	93.7	0.8	Ferridrite	
	doppietto 2	1.12	0.84	---	6.3		Fe ²⁺	
S	doppietto 1	0.36	0.54	---	92	0.7	Lepidocrocite/ Ferridrite	
	doppietto 2	0.76	1.53	---	8		Fe ^{2.5+}	
NS1 tq	sestetto 1	0.37	-0.14	36	16.7	0.9	Goethite	
	sestetto 2	0.41	-0.17	31	4.7		Goethite	
	sestetto 3	0.59	-0.14	19.5	24.7		Non determinato	
	doppietto 1	0.31	0.75	---	20.6		Ferridrite	
	doppietto 2	0.76	1.18	---	33		Fe ^{2.5+}	
NS1 res	sestetto 1	0.38	---	35	16.6	1.0	Goethite	
	sestetto 2	0.35	---	29.3	51		Goethite	
	sestetto 3	0.35	---	19	11.6		Nanogoethite	
	doppietto 1	0.31	0.54	---	8.9		Ferridrite	
	doppietto 2	0.35	1.16	---	12.2		Fe ³⁺	
NS8 tq	sestetto 1	0.35	-0.074	50	9.7	1.4	Ematite	
	sestetto 2	0.35	-0.11	35.6	14.5		Goethite	
	sestetto 3	0.35	-0.11	28.3	22.5		Goethite	
	doppietto 1	0.35	0.67	---	18.3		Ferridrite	
	doppietto 2	0.67	1.44	---	34.9		Fe ^{2.5+}	
NS8 res	sestetto 1	0.36	-0.08	49.5	39%	1.3	Ematite	
	doppietto 1	0.37	0.73	---	61		Lepidocrocite/ Ferridrite	
NS12S	sestetto 1	0.27	0.015	49	37.1	1.2	Maghemite/Magnetite	
	sestetto 2	0.40	-0.169	33.4	4.7		Goethite	
	sestetto 3	0.40	-0.126	19.8	5.7		Non determinato	
	doppietto 1	0.37	0.55	---	27.3		Lepidocrocite/ Ferridrite	
	doppietto 2	0.37	1.47	---	25.2		Fe ^{2.5+}	
AS25T	sestetto 1	0.30	0.008	48.1	54.2	1.3	Maghemite	
	sestetto 2	0.34	0.025	50.1	32		Maghemite/Ematite	
	doppietto 1	0.35	---	0.60	14		Lepidocrocite	

- valori di Chemical Shift rispetto ad α Fe

4.7 STUDIO SULLA DIFFUSIONE DEGLI OSSIDI DI FERRO

4.7.1 Simulazione degli anelli di Liesegang in matrice carbonatica

Dai 10 blocchetti utilizzati nella sperimentazione sono state ricavate 42 sezioni, tutte recanti la formazione di uno o più anelli formatisi dalla precipitazione del prodotto di corrosione, in relazione al tempo di contatto con il perno in ferro.

Con un microscopio Leica M205, ad ingrandimenti 10x, sono state acquisite le immagini del fronte e del verso di tutte le sezioni, successivamente analizzate attraverso l'immagine processing con il software "ImageJ". In questo modo è stato possibile determinare numero, forma e dimensioni degli anelli formatisi.

A titolo esemplificativo, in figura 4.91 si riportano i risultati del campione PL1, a 14 gg (a) e a 41 gg (b) di contatto.

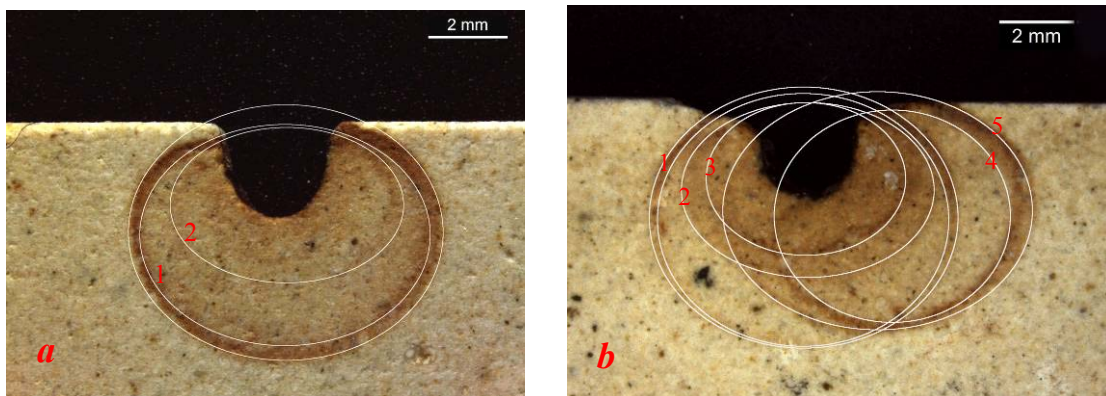


Figura 4.91 Anelli formatisi sull campione PL1 a 14 gg (a) e a 41 gg (b).

L'immagine nella sezione **a)** mostra, oltre allo sviluppo di un'area di diffusione circolare, la formazione di due anelli di precipitato concentrici di diverso spessore; maggiore quello più esterno (1), poco accennato quello più interno (2).

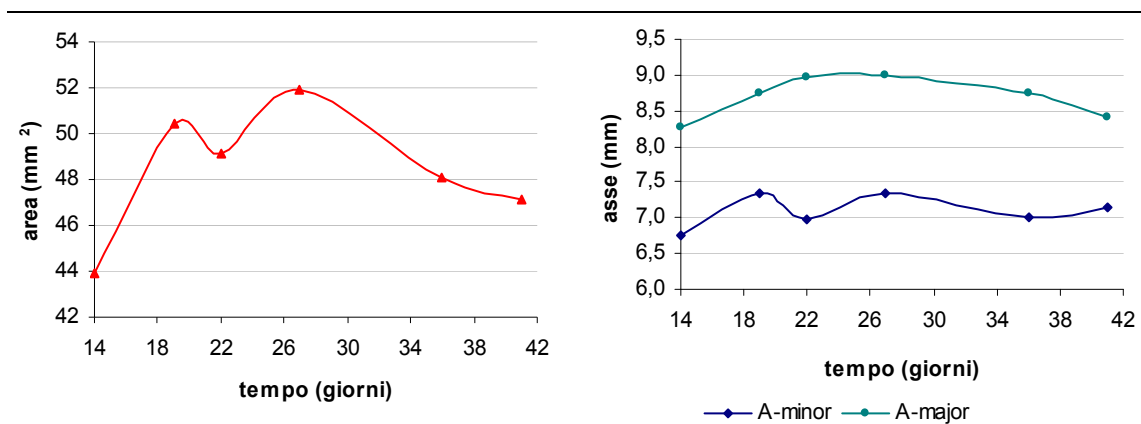
Nel provino **b)** il numero degli anelli è aumentato a cinque, l'area di diffusione circolare risulta omogenea e ben definita. L'ultimo anello formatosi (5) risulta il più marcato.

In entrambi i provini, le bande dell'anello in prossimità dell'inserzione del perno risultano più marcate, probabilmente a causa della prossimità della sorgente di Fe che genera un maggiore accumulo del prodotto di corrosione.

I parametri dimensionali impostati per la misura degli anelli, riportati in tabella 4.29 e nei grafici sono: area, asse maggiore e asse minore.

La dimensione minima si osserva nella prima sezione, mentre per le altre è evidente una oscillazione periodica, con due picchi maggiori al 19esimo e 27esimo giorno.

Tabella 4.29 – Parametri dimensionali degli anelli nel campione PL1



Giorni	Area (mm ²)	Asse Minore (mm)	Asse Maggiore (mm)
1-14a	43,87	6,75	8,28
1-19a	50,46	7,34	8,75
1-22a	49,12	6,98	8,96
1-27a	51,88	7,34	9,00
1-36a	48,05	7,00	8,74
1-41a	47,17	7,15	8,40

Sulle medesime sezioni sono state effettuate anche delle misure colorimetriche, elaborate sia attraverso le derivate seconde degli spettri, sia valutando il parametro colorimetro ΔE come differenza tra il prima e dopo la comparsa degli anelli. Nel grafico in figura 4.92 si riportano le derivate seconde delle curve colorimetriche di assorbanza delle sezioni 1-14 e 1-41, confrontati con la pietra di Lecce tal quale (blk) e con lo spettro dell'ocra gialla ($\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, pigmento naturale Zecchi Belle Arti). Si nota come le curve delle sezioni abbiano maggiore somiglianza con l'ocra gialla che con la pietra di Lecce tal quale. Dal punto di vista cromatico, i risultati del ΔE (tabella 4.30) mostrano invece un andamento quasi crescente in relazione al tempo di esposizione al contatto con il ferro. Un elemento interessante è la presenza di un precipitato di colore verde nella sezione al momento del taglio, che scompare per ossidazione in aria (fig. 4.93). Questo può essere attribuito alla Green Rust ($\text{Fe}^{2+}_4\text{Fe}^{3+}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{CO}_3^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ tipo carbonato), un prodotto instabile della corrosione del ferro [106].

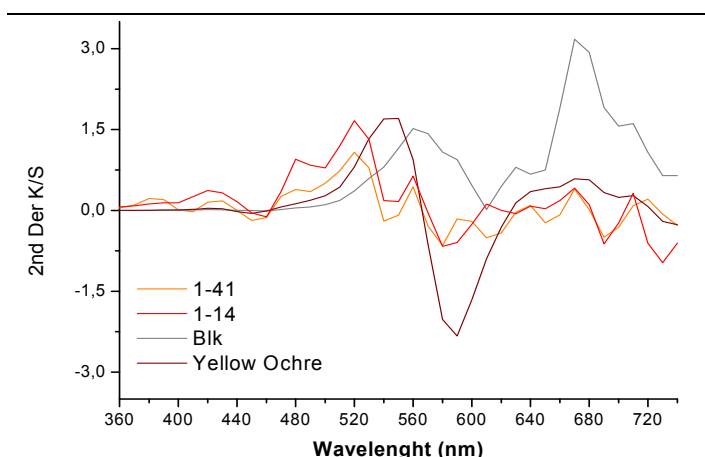


Figura 4.92 Derivate seconde degli spettri colorimetrici delle sezioni 1-14 e 1-41 confrontati con Ocre gialla e il riferimento pietra di Lecce (blk).

Tabella 4.30 – valori del ΔE calcolato sulle diverse sezioni del campione PL1

Campione	ΔE
1-14a	11.96
1-19a	14.39
1-22a	17.80
1-27a	16.67
1-36a	20.97
1-41a	26.62



Figura 4.93 Immagine del precipitato verde visibile al momento del taglio nei campioni a) 9-38, b) 2-21, c) 5-14.

A due mesi di distanza dall'asciugatura della sezione, un'analisi micro raman condotta sul precipitato costituente l'anello del campione LR6-0, mostra la presenza della lepidocrocite (fig. 4.94). Le microfotografie associate al punto di analisi evidenziano chiaramente il bordo rosso (a) ma anche la presenza di piccoli cristalli bianchi nel precipitato (b).

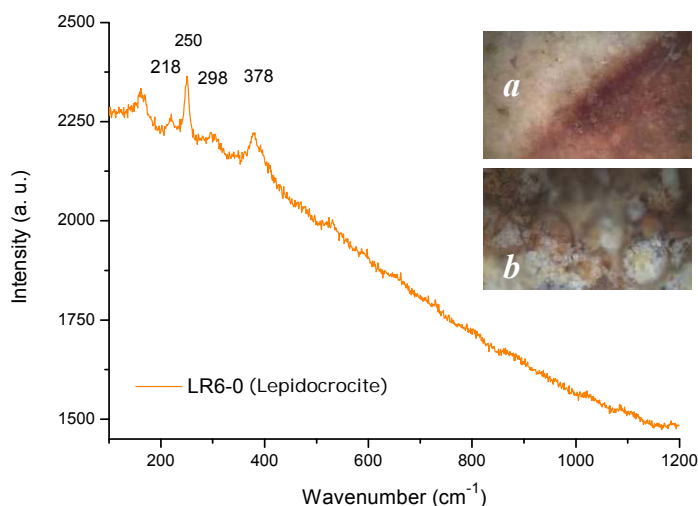


Figura 4.94

Spettro Raman del campione LR6-0 e relative immagini del punto di misura a ingrandimenti 10x (a) e 100x (b).

4.7.2 Simulazione degli anelli di Liesegang in gel di agar

L'esperimento per la realizzazione degli anelli di Liesegang in gel di agar, è stato effettuato utilizzando delle soluzioni con concentrazioni 0.1 e 0.2 molare di entrambi i reagenti FeSO_4 e NaOH .

Con le quattro soluzioni ottenute sono stati preparati dei gel di agar al 4%; i gel a concentrazione 0.2M sono stati colati in una capsula petri del diametro di 60 mm per preparare due dischi dai quali, a raffreddamento avvenuto, è stato ritagliato al loro interno un foro di 20 mm. Nei fori così ottenuti è stato invece colato il gel di agar contenente il reagente opposto e a diversa concentrazione. In questo modo sono stati realizzati due sistemi: il primo costituito da agar - FeSO_4 0.2 M (pH ~5) all'esterno e agar - NaOH 0.1 M (pH 12) all'interno, il secondo da agar - NaOH 0.2 M (pH ~ 12.3) all'esterno e agar - FeSO_4 0.1 M (pH ~ 5.4) all'interno.

I risultati sono stati documentati dopo 8 e 24 ore.

Un elemento caratterizzante sembra essere il colore, che nel retro del disco, con tonalità blu – verde, fa ipotizzare anche in questo caso la presenza della Green Rust (GR) [107, 108].

Dopo 8 ore nel sistema NaOH esterno - FeSO_4 interno, sulla parte a vista della capsula la reazione ha prodotto un anello di colore bruno – rossiccio, che diffonde dal centro verso il gel contenente NaOH (fig.4.95). Lo stesso sistema, visto dal retro, mostra due anelli concentrici, uno più interno e sottile, di colore blu-verde scuro, dello spessore di circa 0.8 mm, ed un anello blu – verde chiaro, con diametro esterno di 24 mm e spessore di 4 mm (fig. 4.96).

In questo caso si può supporre che la colorazione blu – verde, dovuta alla precipitazione di GR-SO_4 , sia visibile solo sul retro del disco a causa di una minore concentrazione di ossigeno, la cui assenza consente un tempo di vita più lungo all'anione Fe^{2+} ossia si ha una cinetica più lenta della sua ossidazione a Fe^{3+} .

A distanza di 24h, il gel di agar mostra una contrazione di volume dovuto all'asciugatura. Nella parte sottostante compaiono due fessure che tagliano l'anello verde, il cui spessore è ora di circa 3mm, e dove, a causa della permeazione di ossigeno, il precipitato GR-SO_4 inizia ad ossidarsi virando verso l'ocra; allo stesso tempo all'interno dell'anello il precipitato assume una colorazione rosso - arancio mentre l'anello scuro sul bordo viene sostituito da una banda, anche in questo caso color ocra.

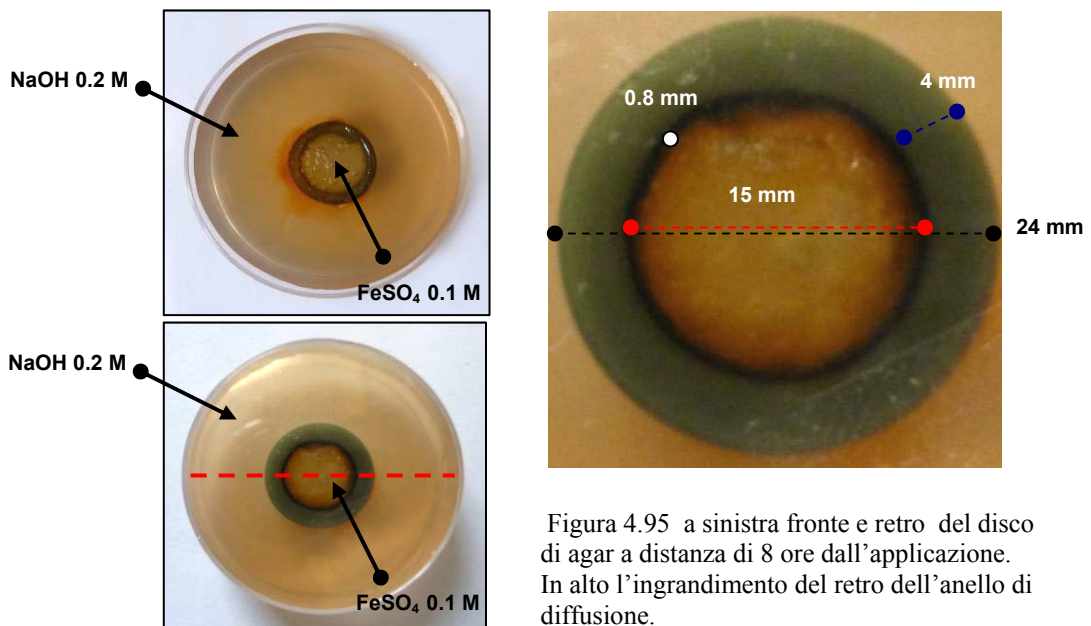


Figura 4.95 a sinistra fronte e retro del disco di agar a distanza di 8 ore dall'applicazione. In alto l'ingrandimento del retro dell'anello di diffusione.

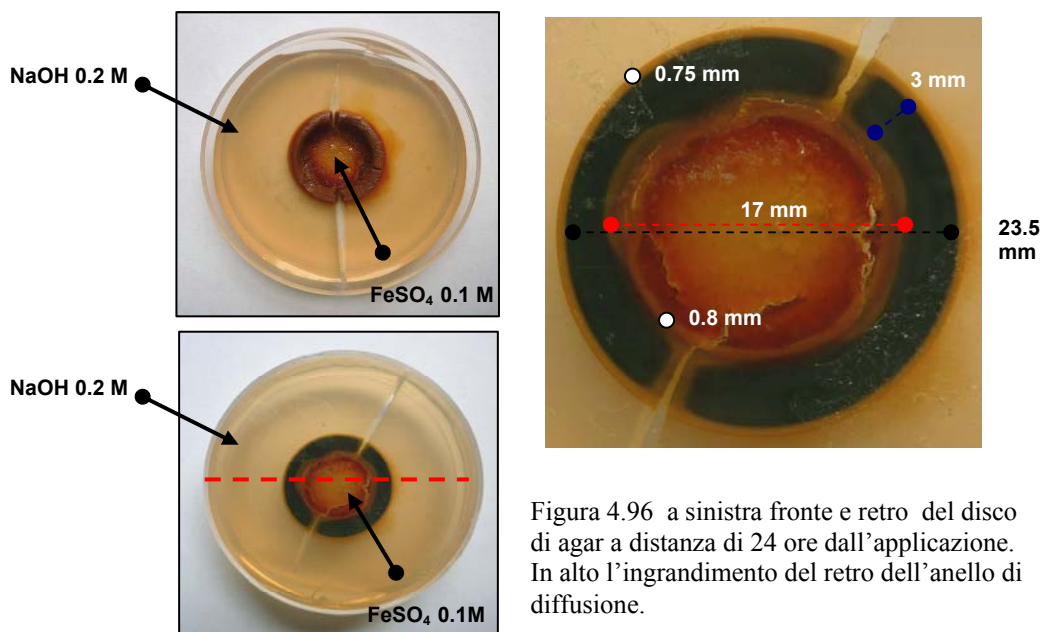


Figura 4.96 a sinistra fronte e retro del disco di agar a distanza di 24 ore dall'applicazione. In alto l'ingrandimento del retro dell'anello di diffusione.

Il risultato è leggermente diverso invertendo l'ordine dei reagenti.

Nel sistema FeSO_4 esterno e NaOH interno, a distanza di 8 ore (fig. 4.97), a differenza del precedente sistema, sia sulla parte a vista che sul retro della capsula compare un anello verde delle dimensioni di circa 1.2 mm di spessore, mentre all'interno il gel è di colore rosso – marrone.

Dopo 24 ore, sulla superficie a contatto con l'aria l'anello verde vira verso il rosso aumentando di spessore. Anche sul retro lo spessore dell'anello verde aumenta, fino a

3.3 mm, e compare sul bordo esterno un nuovo anello color ocre di circa 1mm (fig. 4.98).

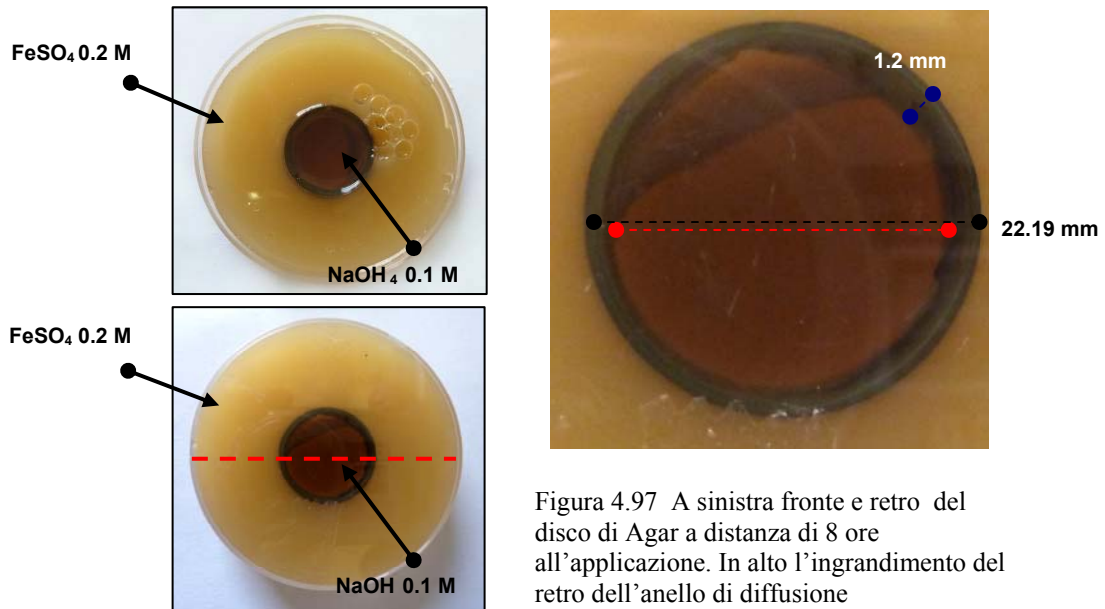


Figura 4.97 A sinistra fronte e retro del disco di Agar a distanza di 8 ore all'applicazione. In alto l'ingrandimento del retro dell'anello di diffusione

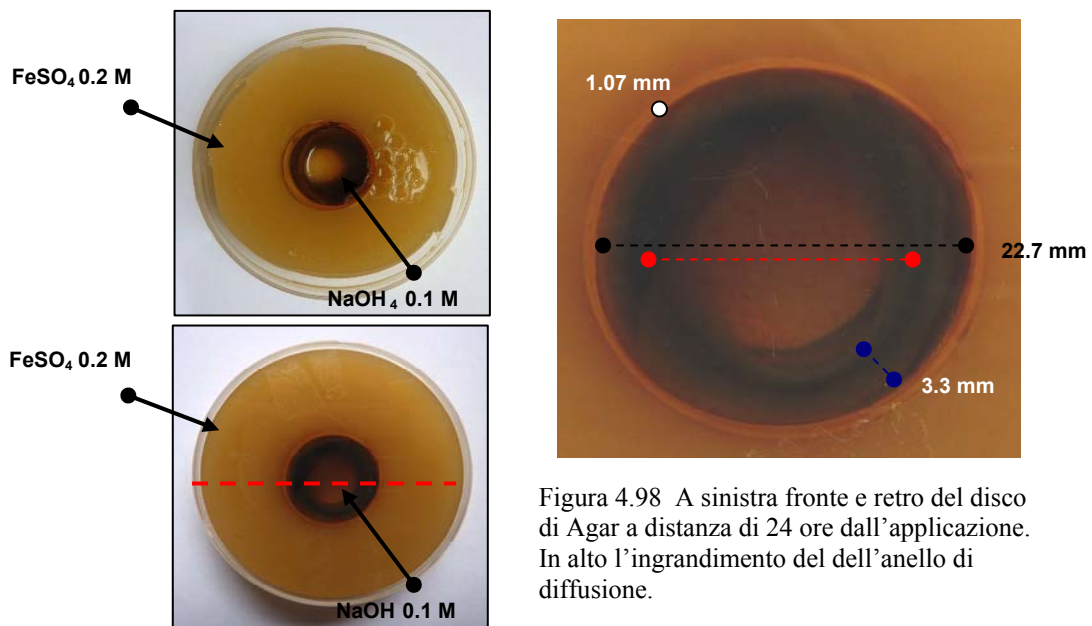


Figura 4.98 A sinistra fronte e retro del disco di Agar a distanza di 24 ore dall'applicazione. In alto l'ingrandimento del dell'anello di diffusione.

In entrambi i test, dopo 24 ore la soluzione contenuta nell'anello interno si è ormai prosciugata.

La soluzione contenente ferro, in presenza di un gradiente, sembra quindi diffondere verso la zona a minor concentrazione.

4.7.3 Considerazioni teoriche sulla formazione delle macchie in ambiente carbonatico

Esaminando la corrosione del ferro dal punto di vista elettrochimico, si possono individuare le equazioni fondamentali che delineano le reazioni delle regioni anodiche e catodiche in oggetto.

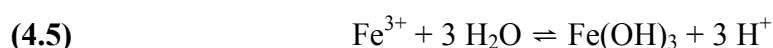
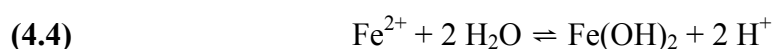
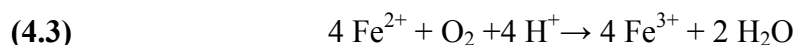
La reazione chiave è quella dell'ossigeno:



poiché si formano ioni idrossido, questo processo è fortemente influenzata dalla presenza di acidi. Infatti, la corrosione di molti metalli da parte dell'ossigeno, viene accelerata a bassi pH. A fornire gli elettroni per la reazione di cui sopra è l'ossidazione del ferro che può essere descritta come segue:



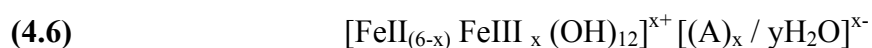
La seguente reazione redox (4.3) si verifica anche in presenza di acqua ed è essenziale per la formazione di ruggine, a cui seguono, frazionate in diversi steps, le reazioni acido-base (4.4) e (4.5).



Al procedere della corrosione, gli ioni ferrosi diffondono lontano dalle zone anodiche e subiscono ulteriori reazioni, secondo l'umidità, pH e disponibilità di ossigeno al contorno. Se i livelli di ossigeno sono alti e il pH locale è inferiore a 6, gli ioni ferrosi possono rimanere in soluzione in quanto in soluzione acida il tasso di ossidazione da ioni ferroso a ferrico è lento [109].

Se i livelli di ossigeno sono bassi, si possono formare composti come l'idrossido ferroso o cloruro ferroso (se presente Cl) che non sono particolarmente stabili, infatti se sottoposti ad ulteriore ossidazione formano le “ruggini verdi” o Green Rusts (GRs). Le GRs (idrossidi di ferro verde-blu) sono fasi intermedie nella formazione di ossidi di Fe (magnetite, lepidocrocite, goethite), in condizioni riducenti e debolmente acide o condizioni debolmente alcaline.

La formula generica per le GRs è la seguente:



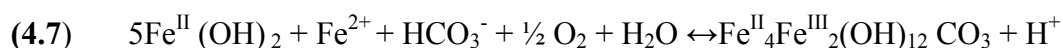
dove x varia da 0,9 a 4,2, A è un anione n -valente (tipicamente CO_3^{2-} , Cl^- o SO_4^{2-}) e y indica le quantità variabili di acqua (varia tipicamente da 2 a 4 per la maggior parte delle GRs).

Nelle sperimentazioni precedentemente descritte, l'anione partecipante è CO_3^{2-} nel caso della pietra di Lecce, e SO_4^{2-} nel caso del gel di agar.

Strutturalmente la GR è costituita da strati di Fe^{2+} e Fe^{3+} , ed appartiene alla classe generale dei doppi idrossidi stratificati, caratterizzati da una struttura cristallina consistente in un impilamento a strati "tipo brucite" che portano cariche positive, ed interstrati costituiti da anioni e molecole d'acqua.

La distinzione tra GR I ($\text{An}^{\text{II-}} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) e GR II ($\text{An}^{\text{II-}} = \text{SO}_4^{2-}$) e GR- CO_3 ($\text{An}^{\text{II-}} = \text{CO}_3^{2-}$) è dovuta ad una classificazione cristallografica delle strutture minerali, in cui la GR I è descritta come rombica, ottenuta con anioni "planari" quali cloruri, carbonato ecc, mentre le GR II e GR- CO_3 sono rappresentate da strutture esagonali, ottenute con anioni tetraedrici tridimensionali (ad esempio solfato o seleniato) [110].

All'interno di una matrice carbonatica la formazione della Green Rust, secondo Drissi et al. (1995) [111], può essere descritta nel seguente modo:



Poiché la chimica e mobilità del ferro sono fortemente legate alle condizioni redox, in ambienti con condizioni ossidanti e riducenti alternate, il ciclo del ferro induce l'ossidazione della GRs da parte dell'ossigeno disciolto.

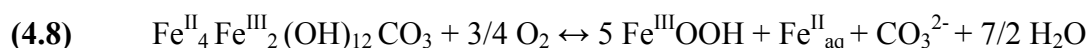
La caratterizzazione dei prodotti risultanti dalla ossidazione della $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ è stata negli ultimi decenni oggetto di numerosi studi, tuttavia i percorsi di reazione non sono stati ancora pienamente compresi.

Rissi et al. (1995) suggeriscono che l'ossidazione della $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ in soluzioni con $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ passi attraverso una cosiddetta fase "amorfa attiva" di $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}$, distinta da α o γ - FeOOH , che Benali et al. (2001) individuano nella ferridrite, proponendo la seguente sequenza per l'ossidazione: $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ si ossida in ferridrite, che successivamente si trasforma in goethite, (α $\text{FeO}(\text{OH})$) o magnetite (Fe_3O_4) secondo Ruby et al. (2009) [112].

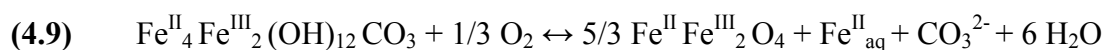
Secondo Misawa et al. (1973 e 1974) il $\text{Fe}(\text{II})$ in sospensione, a causa del suo stato amorfo, presenta una estesa superficie specifica che ne promuove una facile

dissoluzione e un flusso abbastanza grande da compensare quello di ossigeno disciolto. L'ossidazione della fase amorfa solubile Fe (II) potrebbe portare alla produzione di specie intermedie solubili ferroso-ferrico. Secondo questi stessi autori la precipitazione di GR(CO₃²⁻) si ha ovviamente quando la concentrazione delle specie [Fe(II)₂ Fe(III)₁] eccede il limite di solubilità.

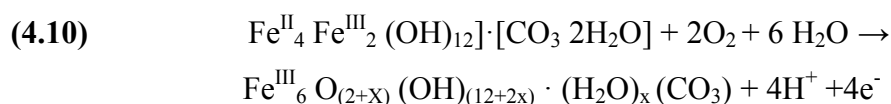
A seguito dell'eq. (4.6), che corrisponde alla formazione della GR(CO₃²⁻), segue una seconda fase di dissoluzione e precipitazione dell'ossi-idrossido ferrico Fe^{III}OOH:



A basse concentrazioni la reazione può essere sostituita dalla seguente:



Di nuovo gli anioni carbonato ritornano in soluzione (il che potrebbe portare al superamento del K_{ps} del CaCO₃ circolante nella rete porosa e determinare la precipitazione dello stesso come calcite ma anche in forme legate al ferro) e parte degli ioni Fe(II) non ossidati rimangono in soluzione. Alla fine, l'equazione complessiva dell'ossidazione della GR (CO₃²⁻) può essere scritta come:



Il prodotto finale, la ex GR(CO₃²⁻), ossia un ossi-idrossi-carbonato ferrico, può rimanere stabile anche per lunghi periodi, sia come polvere secca che come particelle in soluzione [113,114, 115].

In base alle ricerche condotte finora sulla GR (CO₃²⁻) in mezzi acquosi, ad un pH minore di 8, secondo Legrand et al. (2004), il precipitato ferrico favorito è la lepidocrocite (come verificatosi nel nostro campione). Per pH maggiori di 8.9 si forma solo exGR-Fe(III). Per pH tra 8 e 8.9, si ottiene una miscela di entrambe lepidocrocite ed exGR-Fe(III) [41].

Il processo di formazione della ex GR(CO₃²⁻) può essere assimilato ai processi di diffusione, reazione e precipitazione che sono alla base del fenomeno di formazione

degli anelli di Liesegang. In questo caso si suppone che due reagenti, *A* e *B*, reagiscano per formare un prodotto *C* che a sua volta può precipitare formando *D* [36].

Alla luce di quanto detto, il nostro modello di supersaturazione (fig. 4.99), che mostra la precipitazione della GR(CO₃²⁻), può essere spiegato nel seguente modo:

un comune reagente in soluzione, chiamato *A*, diffonde attraverso una matrice porosa che contiene un secondo reagente detto *B*, e insieme reagiscono per formare un prodotto intermedio chiamato *C*, il quale in seguito precipita come solido *D*; ma quando il reagente *B* è contenuto in una matrice solida che ostacola la convezione e la miscelazione, il processo di precipitazione si interrompe brutalmente e ricomincia periodicamente, formando intervalli e quindi schemi ripetitivi [116].

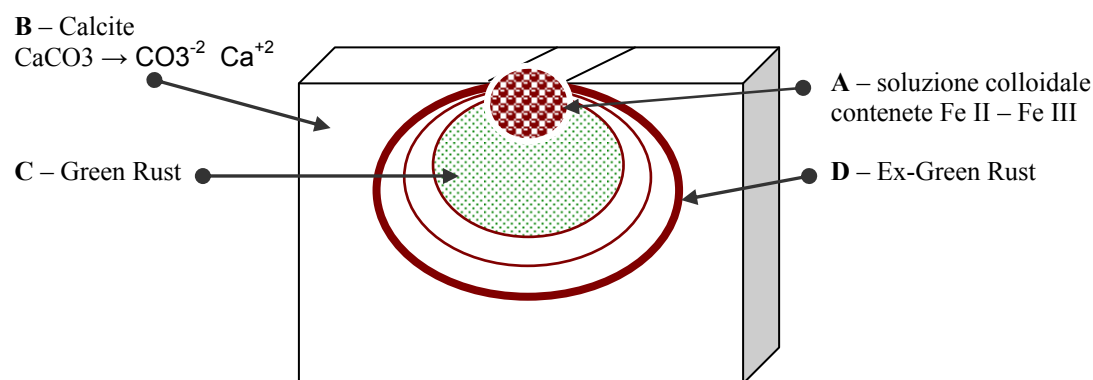
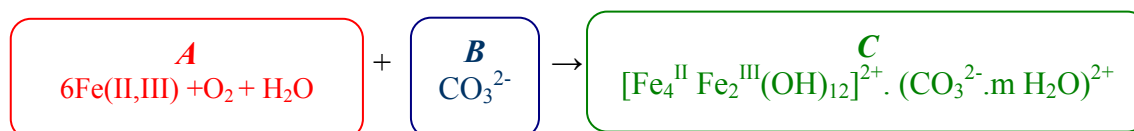


Figura 4.99 Modello di supersaturazione per la formazione degli anelli

Se consideriamo come *A* la soluzione colloidale contenenti ioni Fe²⁺ e Fe³⁺, e come *B* gli ioni carbonato proveniente dalla dissoluzione della matrice solida¹⁸, possiamo tracciare il seguente schema:

A diffonde nella matrice porosa e reagisce con *B* per dare *C*:



Quando tale meccanismo eccede il prodotto di solubilità, *C* (la GR CO₃²⁻), può precipitare come *D*, o ex GR CO₃²⁻, formando il caratteristico anello.

¹⁸ Il carbonato di calcio, considerato una specie relativamente poco solubile (solubilità di CaCO₃ a 25°C = 13 mg/l; K_s(CaCO₃) = [Ca²⁺][CO₃²⁻] = 2.0 x 10⁻⁸) in presenza di acidi tende ad aumentare la sua solubilità mandando in soluzione ioni Ca²⁺ CO₃²⁻.

Il precipitato **D** forma una barriera di diffusione, in grado di ridurre il pH della soluzione di Fe e aumentare quello della matrice.

Successivamente continua la diffusione del reagente **A** attraverso questa zona impoverita che non comporta precipitazioni finché le concentrazioni di sovrasaturazione non vengano superate (**B** è il reagente limitante¹⁹).

Nonostante la barriera del precipitato, la fase **B** (la base solubile CO_3^{2-}) si muove verso l'interno dell'anello e continua a diffondere nella soluzione di Fe [117].

La precipitazione di **C** che si svolge al suo interno viene temporaneamente interrotta.

La precipitazione di una nuova banda inizia quando le concentrazioni locali di **C** superano nuovamente il prodotto di solubilità.

Alla fine del processo, in presenza di un eccesso di CaCO_3 e di un ambiente ossidante, il Fe^{2+} verrà completamente ossidato ed il Fe^{3+} completamente idrolizzato.

In base ai risultati ottenuti dalla sperimentazione e alla letteratura esistente, si possono trarre le seguenti conclusioni:

1) Il ferro esposto all'aria reagisce con una quantità maggiore di ossigeno rispetto alla parte in contatto con la matrice carbonatica. In tal modo si forma una pila ad aerazione differenziale, dove l'esterno funziona da catodo e l'interno da anodo; all'anodo, dove l'ossigeno è carente, avviene la corrispondente reazione anodica, responsabile del processo di dissoluzione del metallo: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ (4.2) che si corroderà più velocemente. Pertanto gli elettroni si muovono dal basso verso la superficie del metallo (fig. 4.00).

Di contro il catodo è sede del processo di riduzione dell'ossigeno. Qui la reazione procede fino alla massima ossidazione del metallo ossia il Fe (II) è un intermedio a vita brevissima e passa rapidamente a Fe (III) (a differenza dell'anodo dove la reazione è più lenta ed il ferro si ritrova in entrambi gli stati di ossidazione).

Nella figura 4.01 si nota in effetti che la parte del chiodo a contatto con la matrice carbonatica risulta verde (presenza di GR1) ma rapidamente vira all'ocra quando esposta all'aria.

¹⁹ Alla diminuzione di ioni CO_3^{2-} in soluzione impegnati nella reazione per formare **C**, deve corrispondere, per rispettare il prodotto di solubilità, un aumento di ioni Ca^{2+} ; ciò comporta la dissoluzione di una certa frazione di carbonato costituente il substrato.

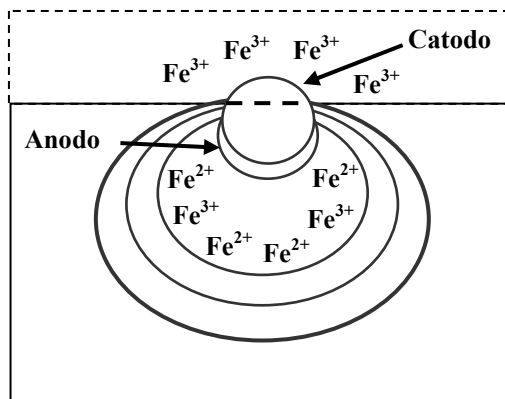


Figura 4.00 In alto il sistema anodo – catodo tra matrice carbonatica ed elemento in ferro.

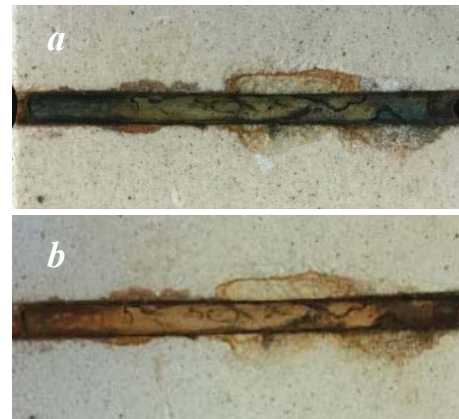


Figura 4.01 Alloggiamento del chiodo in ferro che mostra il viraggio del colore verde della GR (a), in ocra (b) con l'esposizione all'aria

- 2) L'ossidazione del ferro produce tipicamente stati ferrosi, ferrici e precipitati ferroso-ferrici misti.
- 3) L'aggregazione dei prodotti di corrosione del ferro precipitati può comportare la formazione di processi auto-organizzativi a schemi ricorrenti (bande Liesegang).
- 4) A causa della loro sensibilità ai gradienti di pH e pO_2 , che influenzano le reazioni redox, il ferro ha la capacità di trasformarsi da una specie all'altra in entrambe le direzioni. I fenomeni della sua precipitazione sono quindi intrinsecamente dinamici e instabili.

4.7.4 Modellizzazione matematica di anelli di Liesegang in pietre carbonatiche

Abbiamo visto come la precipitazione di cristalli possa comportare la formazione delle bande o anelli di Liesegang: sistemi periodici formati dalle reazioni di alcune sostanze coinvolte con la seguente precipitazione dei prodotti di reazione.

La caratteristica del processo è la regolarità osservata macroscopicamente. Se definiamo x_n la distanza della n -esima banda dal fronte di diffusione, t_n il tempo atteso della n -esima banda e w_n la larghezza della n -esima banda, gli strati di Liesegang presentano le seguenti proprietà di scala (fig. 4.02):

- legge della spaziatura: esiste una costante σ tale che $x_{n+1} = \sigma x_n$;
- legge del tempo: esiste una costante α tale che $x_n = \alpha \sqrt{t_n}$;
- legge dell'ampiezza: esiste una costante tale che $w_n = \beta x_n$.

Tutte le leggi di cui sopra sono valide per n sufficientemente grande.

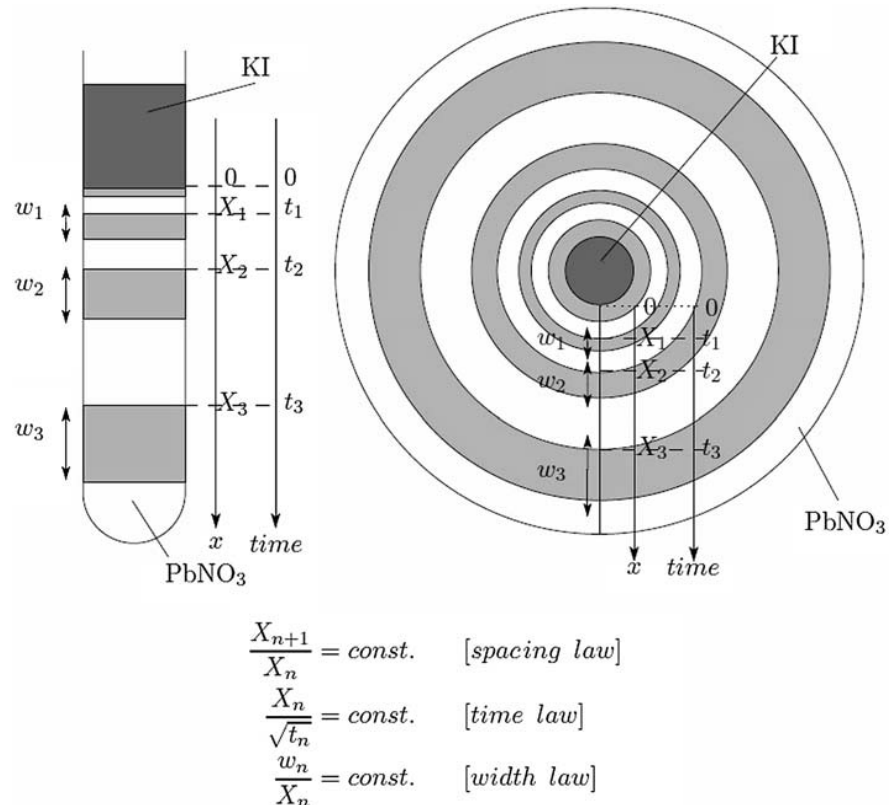


Figura 4.02 Fronte di precipitazione e leggi scalari (da D. Hilhorst et al., J. Stat Phys., 2009).

Il fenomeno ha ricevuto attenzioni da parte della comunità scientifica dall'inizio del secolo. In sostanza, le diverse teorie sviluppate per spiegare la formazione delle bande possono essere classificati in due famiglie:

- (1) pre-nucleazione,
- (2) post-nucleazione.

L'ipotesi di pre-nucleazione è il primo tentativo di descrivere il processo e afferma che le bande Liesegang sono il risultato di un'onda di sovrasaturazione che porta alla precipitazione. In questo gruppo, l'effetto di sovrasaturazione è la prima teoria sviluppata e la prima modellata matematicamente [118, 36]. A partire dal 1980, altri esperimenti hanno invece suggerito che il modello di formazione possa essere un processo di post-nucleazione [119].

Il modello (Filippo Notarnicola et al.²⁰, 2017, IAC - CNR)

In questo studio viene considerata una soluzione acquosa che permea in una pietra. Mentre fluisce nel mezzo poroso, la soluzione reagisce con la pietra stessa formando nuove sostanze. Una di queste può precipitare formando un *anello di Liesegang*.

Per la realizzazione del modello si è fatto riferimento alla teoria di Keller-Rubinow, nel tentativo iniziale di riprodurre i risultati delle simulazioni numeriche riportati nella letteratura stessa [120].

Il modello classico Keller-Rubinow in una dimensione viene descritto dalla reazione-diffusione:

$$(4.11) \quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} a = D_a \frac{\partial^2}{\partial x^2} a - kab, \\ \frac{\partial}{\partial t} b = D_b \frac{\partial^2}{\partial x^2} b - kab, \\ \frac{\partial}{\partial t} c = D_c \frac{\partial^2}{\partial x^2} c + kab - P(c, d), \\ \frac{\partial}{\partial t} d = P(c, d). \end{cases}$$

Ai fini del presente studio, si è presa quindi in considerazione una modifica del modello Keller-Rubinow per tener conto del flusso del fluido della soluzione nella pietra inizialmente asciutta (pietra di Lecce).

Le variabili che entrano in gioco sono:

- A è la soluzione colloidale composta da Fe (II) e Fe (III);
- B sono gli ioni carbonato (calcite);
- C è il prodotto di reazione (Green Rust);
- D è il precipitato di C (ex-Green Rust).

Quello che accade è che A diffonde nella matrice porosa e reagisce con B per produrre C(GR), composta da strati di Fe²⁺ e Fe³⁺. Successivamente, il prodotto intermedio GR, precipita come solido denominato ex-Green Rust (D). La condizione che determina la precipitazione e l'ossidazione della GR è il superamento del limite di solubilità delle specie [(FeII)₂(FeIII)₁]. A temperature ambientali e inferiori, l'ex-GR rimane stabile per molto tempo. La precipitazione di una nuova banda inizia quando le concentrazioni locali superano di nuovo il prodotto di solubilità. Quindi, il fattore critico è rappresentato dal rapporto tra la due velocità di diffusione di A e B.

Partendo dal modello Keller-Rubinow, va considerato che il flusso d'acqua in un mezzo poroso è dato dalla ben nota legge di Darcy:

²⁰ Roberto Natalini, Gabriella Bretti, Maurizio Ceseri

$$(4.12) \quad q = -\frac{k(s)}{\mu_l}(\nabla P_c(s) - \rho_l g)$$

Con $P_c = P_c(\mu_l / n)$ la pressione capillare, k la permeabilità della matrice porosa, μ_l la viscosità del fluido e $s = \mu_l / n$.

Poiché le dimensioni del blocchetto sono piccole, gli effetti di gravità possono essere trascurate in modo sicuro da (4.11). Poi si introduce la funzione B come:

$$\nabla B = -\frac{k(\cdot)}{\mu_l} \nabla P_c(\cdot),$$

Con B espresso da:

$$(4.13) \quad B(s) = \begin{cases} \frac{2}{3}c \left\{ \left(\frac{1-s}{1-a} \right)^2 (3a - 1 - 2s) + (1 - a) \right\}, & \text{if } s \in [a, 1], \\ 0, & \text{if } s \in [0, a), \\ B(1) = \frac{2}{3}c(1 - a), & \text{if } s > 1, \end{cases}$$

e

$$(4.14) \quad \partial_s B(s) = \max \left\{ \frac{4c}{(1-a)^2} (a-s)(s-1), 0 \right\}.$$

Infine il modello adottato per l'imbibizione di acqua nel blocchetto è il seguente:

$$(4.15) \quad n \frac{\partial}{\partial t} s = \text{div}(\text{grad}B(s))$$

cioè:

$$(4.16) \quad n \frac{\partial}{\partial t} s = \text{div} \left\{ \left(\frac{d}{ds} B(s) \right) \text{grad}.s \right\}$$

Dove l'acqua di saturazione s è una funzione di spazio e tempo.

Dai dati di assorbimento totale della pietra di Lecce (tabella 4.31) sono stati desunti i parametri utilizzati per la simulazione (tab. 4.32). Sistema delle unità di misura adottato: centimetro-grammo-secondo (CGS).

Tabella 4.31 – dati di assorbimento totale della pietra di Lecce

Blocchetto pietra di Lecce	
dimensioni	cm 5.5 x 4.5 x 5.2
volume	cm ³ 128.7
Massa (peso secco)	g 214.47
Massa (dopo imbibizione)	g 239.32
Δ massa = Massa H ₂ O assorbita	g 24.85
Volume occupato dall'acqua dopo imbibizione	cm ³ 24.85
Rapporto (spazio occupato dall'acqua per imbibizione)/(volume totale del blocchetto): (cm ³ 24.85)/(cm ³ 128.7)	0.193
porosità	19.3 %

Nella simulazione l'ultimo valore in tabella (0.193) è stato assegnato alla porosità.

Tabella 4.32 – parametri utilizzati per la simulazione

a	0.2
c	$3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$
Condizione iniziale all'interno del blocchetto	Saturazione = 0
Condizioni al contorno su tutte le sei facce del parallelepipedo:	Saturazione = 1 (immersione completa)
tempo finale	180000 sec

Risultati della simulazione:

La figura 4.03 mostra il grafico della pressione capillare in funzione della saturazione:

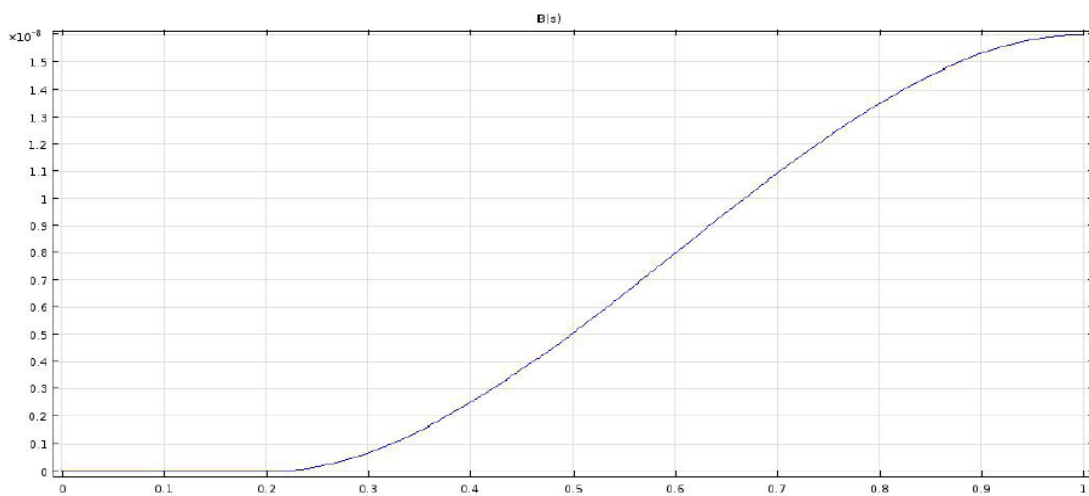


Figura 4.03 Pressione di saturazione capillare.

La figura 4.04 mostra il grafico della derivata rispetto alla saturazione della funzione pressione capillare, cioè, nel modello in questione, della conduttività idraulica in funzione della saturazione. Si può osservare che il massimo valore della conduttività vale $3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$, mentre la minima saturazione richiesta affinché inizi il processo di imbibizione vale 0.2.

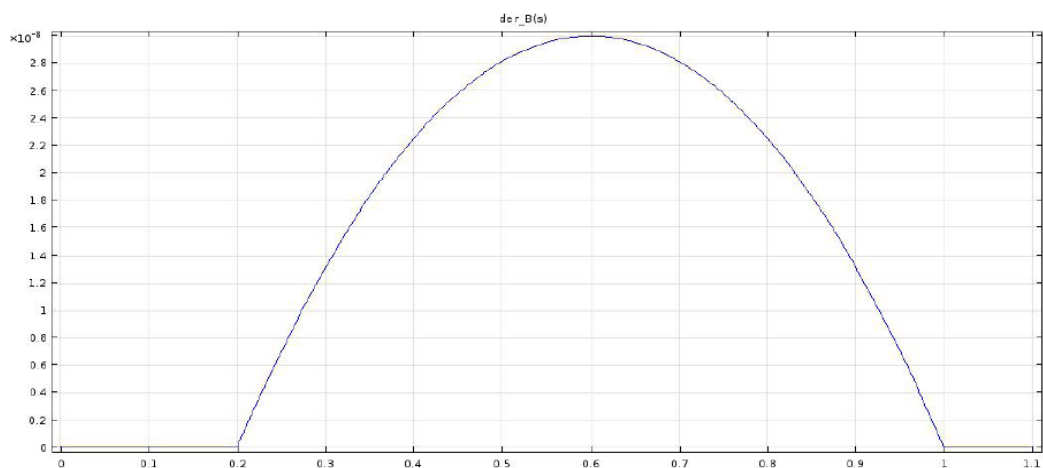


Figura 4.04 Curva derivata rispetto alla saturazione della funzione pressione capillare

La figura 4.05 mostra la saturazione nel blocchetto al tempo $T=180000$ sec (uguale al tempo massimo delle misure utilizzate per l'assorbimento totale). Sono riportati i valori della saturazione dell'acqua in corrispondenza di due facce laterali a contatto con l'acqua e di un piano centrale.

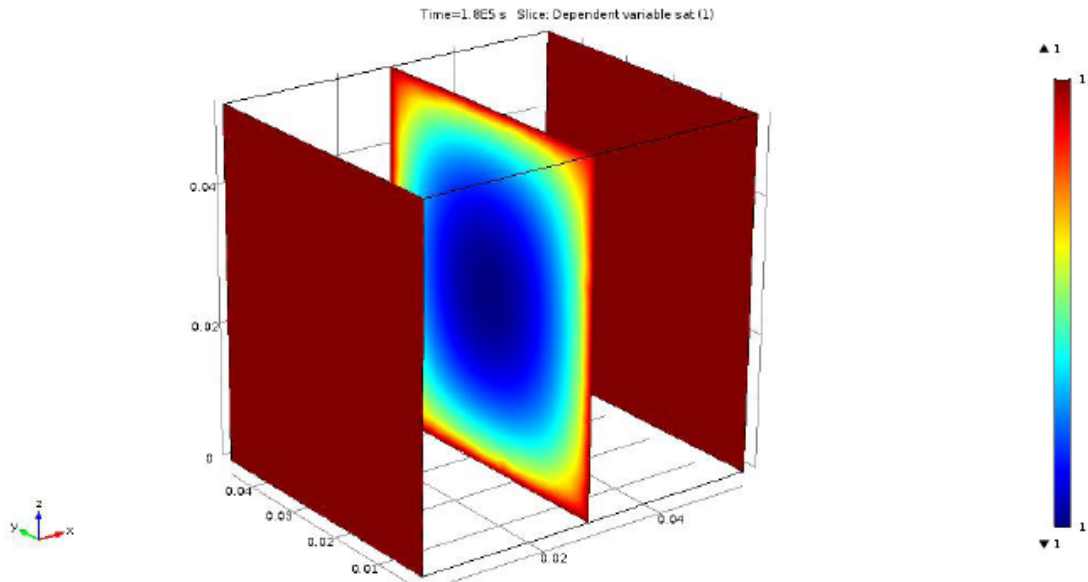


Figura 4.05 Saturazione d'acqua al tempo $T=180000$

La figura 4.06 mostra la evoluzione temporale (simulata) della quantità totale di acqua che penetra nel blocchetto.

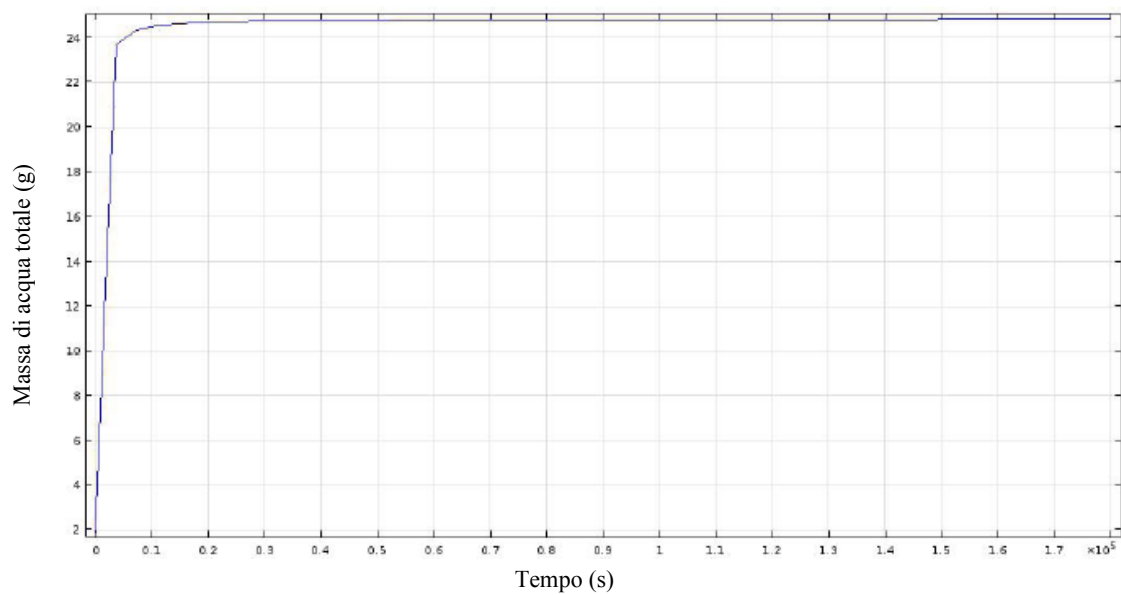


Figura 4.06 Evoluzione temporale dell'acqua totale penetrata all'interno del blocchetto. Valori simulati

Simulazione numerica del modello di Keller Rubinow in un dominio spaziale bidimensionale

E' stata effettuata una prima simulazione numerica col modello di Keller-Rubinow, già riportato nelle eq. 4.11) ed adattato ad un dominio spaziale bidimensionale. Inoltre, nello stesso modello, la funzione di precipitazione $P(C,D)$ è stata modificata con uno *smoothing* nei punti di discontinuità. Pertanto il modello utilizzato per simulare il fenomeno in un dominio spaziale bidimensionale è il seguente:

$$(4.17) \quad \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} a &= D_a \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} a + \frac{\partial^2}{\partial y^2} a \right] - kab \\ \frac{\partial}{\partial t} b &= D_b \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} b + \frac{\partial^2}{\partial y^2} b \right] - kab \\ \frac{\partial}{\partial t} c &= D_c \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} c + \frac{\partial^2}{\partial y^2} c \right] + kab - P(c, d) \\ \frac{\partial}{\partial t} d &= P(c, d) \end{aligned}$$

Il test numerico è stato eseguito con il software COMSOL, al fine di confrontare i risultati della simulazione matematica con gli esperimenti di laboratorio.

A tale scopo il dominio considerato ha le dimensioni riportate nello schema sperimentale (mm. 25 x mm. 30). La scanalatura ha larghezza pari a mm.1. Il raggio del semicerchio e' mm. 0.5 ed il suo centro e' posizionato a mm. 1 dal bordo superiore. Le condizioni al contorno per il reagente a (cfr figura 4.011) sono le seguenti:

sul semicerchio e' stata imposta la condizione di Dirichlet; sulla restante frontiera del dominio sono state imposte le condizioni di flusso nullo.

Inoltre:

- per le sostanze B, C e D, sono state imposte le condizioni di flusso nullo su tutti i bordi del dominio;
- alla sostanza A è stato assegnato un valore iniziale costante non nullo in tutto il dominio;
- a ciascuna delle sostanze C e D è stato assegnato il valore iniziale nullo in tutto il dominio.

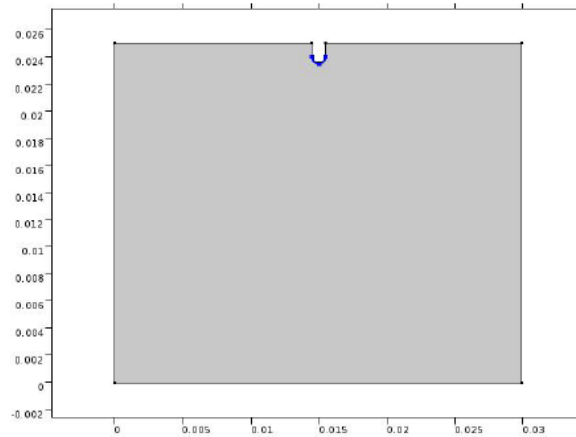


Figura 4.07 Schema sperimentale del modello.

Uno dei frame del file sulla simulazione della crescita degli anelli (mD_2_20.avi) è in fig. 4.07, e descrive la formazione del precipitato D.

Nel test effettuato si vede che la reazione con A consuma tutta la sostanza B presente nel dominio, e quindi, da un certo istante in poi, la sostanza C non viene più prodotta e, conseguentemente, non sorgono più anelli di precipitato (exC).

Come si vede dalla figura 4.08, abbiamo la formazione di anelli. Tuttavia ci sono notevoli discrepanze con i dati sperimentali.

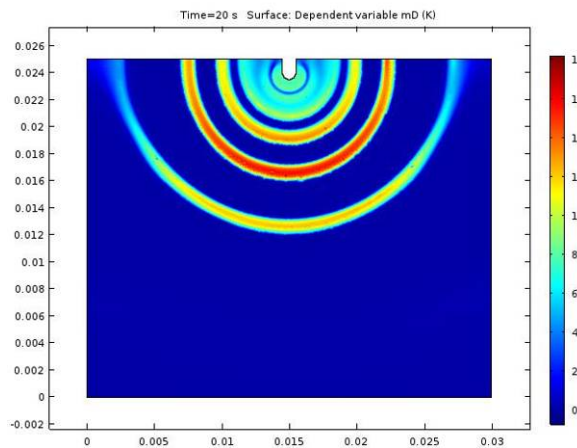


Figura 4.08 Simulazione di crescita degli anelli di Liesegang

- intorno alla scanalatura si osserva sempre una rilevante concentrazione di precipitato.
- c'è una evidente simmetria rispetto alla scanalatura. In particolare gli anelli toccano il bordo superiore, cosa che non avviene negli esperimenti.
- gli anelli ottenuti nella simulazione sono semicircolari, mentre quelli ottenuti nelle prove di laboratorio hanno forma ellissoidali.

A questo proposito, gli ultimi test sperimentali sulla pietra di Lecce, hanno mostrato come la forma geometrica degli anelli dipenda dal tipo di taglio che viene praticato nella pietra e dalla derivante adesione con il chiodo o perno. Si può quindi ipotizzare che la presenza degli anelli venga fortemente influenzata da zone di contatto fisico tra chiodo (o sostanze derivate da esso) e pietra.

Tarando le simulazioni alla opportuna e corretta scala dimensionale sia spaziale che temporale, i risultati del modello appaiono invece somiglianti a quelli degli esperimenti. La precedente simulazione 2D si riferisce infatti all'intero blocchetto usato per la sperimentazione (30x25 mm), mentre zoommando sull'area come per le foto al microscopio mostrate in figura 4.91, si riporta una porzione di blocchetto di circa 13 x 8 mm.

Per quanto osservato precedentemente, la condizione di Dirichelet per la sostanza A viene assegnata sul bordo della porzione di scanalatura evidenziata nella figura 4.09, mentre nella precedente simulazione veniva assegnata all'intero semicerchio inferiore (vedi fig. 4.07).

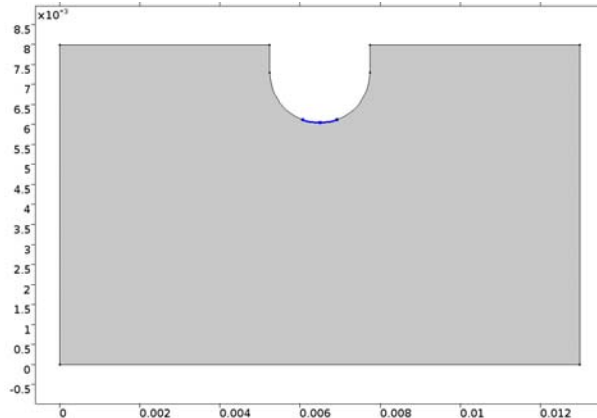


Figura 4.09 In blu il confine per la condizione di Dirichlet per la sostanza A

Nella figura 4.010 sono presenti anelli ottenuti con la simulazione su descritta. Gli anelli sono qualitativamente uguali a quelli delle foto sperimentali.

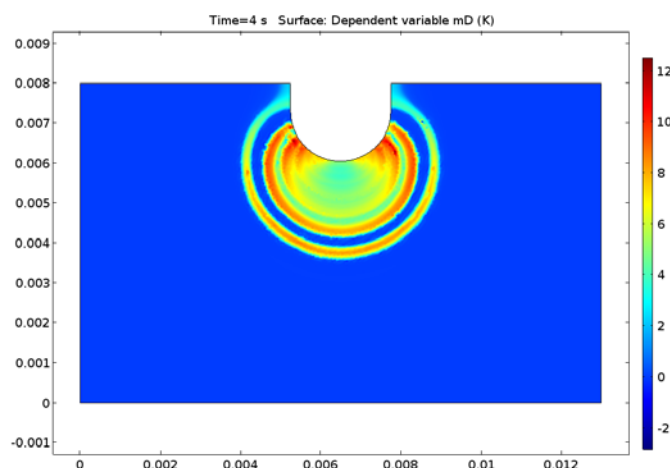


Figura 4.010 Simulazione della precipitazione degli anelli

Le condizioni al contorno per il reagente A sono le seguenti:

(2.1) Sull'arco in fondo alla scanalatura è stata imposta la condizione di Dirichelet.

(2.2) Sulla restante frontiera del dominio sono state imposte le condizioni di flusso nullo.

Le condizioni di flusso al bordo per le restanti tre sostanze sono di flusso nullo.

Questi risultati sono stati ottenuti con valori dei parametri 'sintetici' non ricavati dalle sperimentazioni. Tutte le quantità sono espresse nel sistema MKS. In particolare: le dimensioni del blocchetto di Lecce sono mm. 13 x 8; la larghezza della scanalatura è mm. 2.5; il centro della semicirconferenza inferiore nella scanalatura è posizionata a mm. 0.7 dal bordo superiore. I parametri utilizzati nelle simulazioni sono riportati nella tabella che segue.

Tabella 4.33 – parametri utilizzati nella simulazione

D_a	$= 8.6806 \text{ e}^{-7} \text{ m}^2/\text{sec}$
D_b	$= 1.7361 \text{ e}^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$
D_c	$= 1.7361 \text{ e}^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$
k	$= 50 \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
q_{prec}	$= 100 \text{ sec}^{-1}$
C_{sat}	$= 0.2 \text{ mol}/\text{m}^3$
$C_{supersat}$	$= 0.8 \text{ mol}/\text{m}^3$

Le condizioni al contorno ed iniziali sono le seguenti:

sostanza a: condizione iniziale $a = 0$ su tutto il dominio.

condizioni al contorno: già descritte.

sostanza b: condizione iniziale $b = 2$ su tutto il dominio.

condizioni al contorno: flusso nullo su tutto il dominio.

sostanza c: condizione iniziale $c = 0$ su tutto il dominio.

condizioni al contorno: flusso nullo su tutto il dominio.

sostanza d: condizione iniziale $d = 0$ su tutto il dominio.

Ovviamente non si attribuisce nessuna valenza reale a tali valori: essi sono stati utili solamente al fine di ottenere gli anelli ed eventuali valori realistici dovranno derivare da stime sperimentali.

A tale proposito si sottolinea che i valori di alcuni parametri sono molto critici: piccole variazioni generano significative differenze nel comportamento del sistema. Ad esempio cambiando anche di mezzo ordine di grandezza i coefficienti di diffusione si perdono gli anelli.

5

STUDIO ESPLORATIVO DEI SISTEMI DI RIMOZIONE DELLE MACCHIE DI FERRO

Nel capitolo 1 sono stati definiti alcuni concetti riguardo la patina del tempo, le trasformazioni subite dalla superficie lapidea e i materiali sovrapposti da rimuovere.

Riassumendo la rimozione delle macchie si configura come un'operazione di pulitura e come tale deve rispettare:

- l'integrità fisica del manufatto
- la patina nobile
- le eventuali finiture di superficie che hanno valenza artistica o storica, o che hanno assunto funzioni protettive per il manufatto
- l'identità chimico-mineralogica del materiale

Il metodo di pulitura va scelto in funzione del materiale costitutivo il manufatto, del suo stato di conservazione, e del materiale da rimuovere, a seguito di opportune analisi in situ o di laboratorio.

In base al principio con cui agiscono, le metodologie di pulitura possono essere divise in:

- meccaniche e fisico-meccaniche;
- chimiche
- biochimiche

Queste ultime, di recente introduzione, sono metodologie che si avvalgono di sistemi biotecnologici. Nel caso dei manufatti lapidei ad esempio, lo sfruttamento di specifici processi metabolici di batteri, consente operazioni di biopulitura e bioconsolidamento [121, 122]. In questo lavoro, oltre alle procedure di tipo chimico, viene studiata l'attività di alcuni microrganismi siderofori e riducenti (Dissimilatory Metal-Reducing Bacteria, DMRB) per la rimozione degli ossidi di ferro.

5.1 Scelta dei reagenti per la rimozione degli ossidi di ferro

Nel capitolo 2 abbiamo definito il processo di dissoluzione come quel meccanismo attraverso il quale diviene possibile solubilizzare e quindi rimuovere gli ossidi di ferro. Dall'analisi della letteratura sull'argomento, è stato individuato un largo impiego di agenti chelanti, sostanze acide organiche od inorganiche, e loro sali derivati. La parte carente di questi studi si riscontra invece nella mancata conoscenza dei prodotti di corrosione che si vengono a formare durante il processo di macchiatura, che come visto nel capitolo 3, mostrano una variabilità legata sia alle caratteristiche del supporto che all'azione del tempo (e delle variabili al contorno) e soprattutto allo stato di speciazione e struttura cristallina del ferro nella macchia, che risultano invece determinanti per ottenere un efficiente sistema di rimozione. In effetti nella parte superficiale della macchia si riscontra generalmente la presenza di lepidocrocite, che tende a trasformarsi in tempi più o meno lunghi in forme meglio definite, come goethite ed ematite [123, 124]. Se si suppone invece di essere sempre in presenza, come spesso accade, di goethite o ematite, si dovrebbe anche considerare che i meccanismi di dissoluzione per i diversi ossidi non sono equivalenti, in quanto regolati da prodotti di solubilità diversi. Ciò potrebbe indurre ad esempio, ad una erronea valutazione dei test di pulitura effettuati su macchie ottenute da precipitati di sali di ferro o da contatto con l'elemento metallico per tempi brevi, dove si potrebbe riscontrare la presenza di lepidocrocite o anche di ferridrite.

A tale proposito infatti non esiste un tasso di dissoluzione fisso per una specifica struttura minerale, in quanto diversi campioni dello stesso ossido possono variare notevolmente tra loro, ma da numerosi studi condotti è stato invece possibile individuare alcune differenze specifiche. Ad esempio in acidi forti la ferridrite viene solubilizzata molto più velocemente della goethite ed ematite, con una differenza di circa tre ordini di grandezza [125].

Un ordine simile (ferridrite > ematite > goethite) è stato verificato anche utilizzando l'ossalato a pH 3 e 5. Per ossidi molto cristallini, il tasso segue l'ordine ferridrite > lepidocrocite > magnetite > akaganeite > maghemite > ematite > goethite [126].

Con il solfuro come riducente, ferridrite e lepidocrocite sono significativamente più reattive della goethite ed ematite [127].

Come precedentemente osservato, oltre alla struttura cristallina e alle dimensioni delle particelle, gli altri fattori da prendere in considerazione per definire un sistema di pulitura sono la concentrazione, il pH e il potenziale redox delle soluzioni utilizzate.

Il comportamento di alcuni agenti chelanti è infatti dipendente dal pH della soluzione, e può influire sulle sue capacità durante la formazione di un complesso. Ad esempio, a valori di pH alcalino, nel ferro si formeranno idrossidi, molto insolubili e non facilmente chelabili.

Una variazione del pH di una soluzione pulente può quindi essere utilizzata per aumentare la solubilità di un composto nonché la sua selettività verso uno ione in soluzione rispetto ad un altro; quest'ultima caratteristica è particolarmente importante nel caso della pulitura dove va rimossa la macchia senza intaccare il substrato.

Al fine di scegliere un appropriato agente chelante per la rimozione degli ossidi di ferro, è anche possibile fare riferimento alla costante di formazione K_f per il metallo considerato, correlata all'efficienza del chelante (tab.5.1).

	Reagenti	Formula	Costanti di formazione (log K_1 25°C)		
			Ca	Fe ^{II}	Fe ^{III}
	Acido Cogico	C ₆ H ₆ O ₄	-	-	9.2
	Cisteina	C ₃ H ₇ NO ₂ S	-	6.2	-
Chelanti	Deferiprone	C ₇ H ₉ NO ₂	-	-	Log β1-15.86 Log β2-27.35 Log β3-37.08
	Deferoxamina B	C ₂₅ H ₄₈ N ₆ O ₈	-	-	32.5
	N-Acetilcisteina	C ₅ H ₉ NO ₃ S	-	-	10.58
	Citrato	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ · 2H ₂ O	3.53	4.4	11.46
	EDTA		10.7	14.3	25.7

Vista la complessità dell'argomento trattato, si è preferito non approfondire i meccanismi di rimozione di un singolo reagente, ma valutare più genericamente le capacità di alcuni di questi, sia considerando la loro affinità per il calcio che la loro tossicità ed ecocompatibilità.

In quest'ottica, oltre a materiali comunemente utilizzati nel campo del restauro, una particolare attenzione è stata rivolta a farmaci e sostanze naturali con capacità chelante quali amminoacidi e glicoproteine capaci di reagire con gli ossidi di ferro per formare

complessi idrosolubili. Tra questi, per le loro caratteristiche chimiche, rientrano quelli contenenti il gruppo tiolico.

Numerosi composti tiolici sono adatti alla rimozione del ferro e dei suoi ossidi [128] ed includono aminoacidi quali cisteina e metionina, loro sali, esteri e derivati in cui il gruppo -SH viene mantenuto completamente o parzialmente, o quelli che danno luogo alla formazione di composti contenenti gruppi -SH come ad esempio il tioglicolato di ammonio. Anche albumina e conalbumina possono avere una funzione anti-ossidante a causa dei residui di cisteina [129].

Anche alcuni sistemi biologici, in particolare microrganismi, sono in grado di adottare strategie che consentono loro di sfruttare tutte le fonti di ferro disponibili, indipendentemente dal loro stato di speciazione, rendendo tale meccanismo il più diffuso e di maggior successo²¹. Questi microrganismi producono composti extracellulari contenenti piccole molecole chiamate *siderofori*, (dal greco *trasportatori di ferro*), di peso molecolare relativamente basso, che sono complessanti selettivi con alta affinità per lo ione Fe(III). Aumentare la solubilità degli ossido di ferro con la formazione di complessi, è una loro importante funzione.

I siderofori possono essere suddivisi in tre categorie principali a seconda del tipo di gruppo funzionale che caratterizza i ligandi che possono coordinare il Fe(III): catecolati, fenolati, idrossammati, o α -idrossi - carbossilati. Tuttavia la scoperta di siderofori di "tipo misto", che integrano le caratteristiche chimiche di almeno due classi in una molecola, portano ad una classificazione più complessa. Alcune strutture rappresentative di vari tipi di siderofori sono mostrati in figura 5.1 [130].

I microrganismi produttori di siderofori sono in grado di promuovere la dissoluzione sia dei minerali che degli ossidi di ferro, un esempio è quello della goethite o goethite-ematite in presenza di deferoxamina-B [131] o della deferoxamina-B e ossalato [132]. La nostra selezione dei microrganismi siderofori e riducenti, e i relativi test, è stata

²¹ Il ferro è infatti un elemento essenziale per la maggior parte dei microrganismi aerobi che lo usano come intermedio redox nella catena respiratoria, per la formazione dei gruppi eme e per altre importanti funzioni. Il ferro è un elemento ubiquitario ma, nella maggior parte dei casi, si trova in forme non assimilabili, quali complessi o idrossidi insolubili. A pH fisiologico la concentrazione di ione ferrico biodisponibile è inferiore a 10^{-18} M, mentre la maggior parte degli organismi necessitano per la sopravvivenza di concentrazioni almeno micromolari. Il processo evolutivo ha quindi portato allo sviluppo di diverse soluzioni per assimilare ferro dall'ambiente: in alcuni casi il Fe(III) viene ridotto al più solubile Fe(II), in altri, come negli organismi superiori, il Fe(III) viene assunto con la dieta e quindi solubilizzato a pH acidi; molti microbi hanno sviluppato, invece, i siderofori.

5.2. Materiali e metodi

Con lo scopo di solubilizzare i composti del ferro precipitati nel materiale lapideo, è stata valutata l'efficienza di prodotti comunemente utilizzati negli interventi di restauro e di composti tiolici. Lo studio esplorativo è stato intrapreso sia attraverso prove di estrazione mediante soluzioni acquose su miscele solide di carbonato di calcio e ossidi di ferro misti (ematite: goethite 1:1), sia attraverso prove di pulitura condotte sui provini di marmo di carrara e travertino precedentemente macchiati.

Con la medesima procedura analitica è stata studiata l'efficienza dei microrganismi siderofori.

5.2.1 Processo di estrazione del ferro mediante soluzioni acquose

In questa fase, la valutazione dell'efficienza degli estraenti è stata effettuata su miscele in polvere di carbonato di calcio e ossidi di ferro misti utilizzando soluzioni acquose contenente i diversi reagenti (tabella 5.2) a composizione nota. La cinetica delle reazioni è stata studiata ponendo la soluzione contenente le miscele solide sotto agitazione e misurando, mediante analisi ICP/OES su piccole aliquote campionate a tempi prestabiliti, le percentuali di Fe e Ca rimosse.

Tabella 5.2 - Reagenti utilizzati nel processo di estrazione

Reagenti	Formula	Brand	CAS
Ematite	Fe ₂ O ₃	Sigma Aldrich 99.995%	1309-37-1
	FeOOH	Sigma Aldrich 97%	20344-49-4
Carbonato di Calcio	CaCO ₃	Carlo Erba 99%	471-34 -1
Ammonio Citrato	C ₆ H ₈ O ₇ · 2NH ₃	Merck 98%	3012-65-5
Ammonio Ossalato	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O	Carlo Erba	6009-70-7
Ammono Tioglicolato	NH ₄ ⁺ HSCH ₂ COO ⁻	Sigma Aldrich 60%	5421-46-5
EDTA bisodico	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ · 2H ₂ O	Carlo Erba	6381-92-6
Sodio bicarbonato	NaHCO ₃	Carlo Erba	144-55-8
Sodio Carbonato	Na ₂ CO ₃	Carlo Erba	497-19-8
Sodio Citrato	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ · 2H ₂ O	Carlo Erba	6132-04-3
Sodio ditionito	Na ₂ S ₂ O ₄	Sigma Aldrich >82%	7775-14-6
Conalbumina	-----	Sigma Aldrich	1391-06-6
Lattoferrina	-----	Sigma Aldrich >85%	

La miscela in polvere è stata preparata utilizzando un rapporto Ca / Fe pari a 100: 1, facendo riferimento per la concentrazione del Ferro alla media dei prodotti di corrosione estratti dai campioni storico/archeologici (Natural Stain); per le prove di estrazione (condotte in triplicato), 6 g della miscela in polvere sono stati aggiunti alle beute contenenti 25 ml di soluzione estraente a concentrazione 0.5 mM.

Successivamente le beute sono state poste in agitazione in un bagno Doubnoff a 25°C, a velocità 240 Strokes. A tempi prefissati di 15, 30, 60, 120, 360 e 1440 minuti, sono stati effettuati i prelievi delle soluzioni ed il loro filtraggio con filtri di porosità 0.2 µm e membrana filtrante in acetato di cellulosa (Minisart).

Per le analisi ICP/OES è stato necessario utilizzare diluizioni diverse, in relazione sia al tipo di reagente utilizzato, che ai tempi di prelievo (es. da 1:2 per il bianco a 1:100 per l'EDTA). Lo schema globale della procedura, è illustrato nel diagramma a blocchi in figura 5.2:

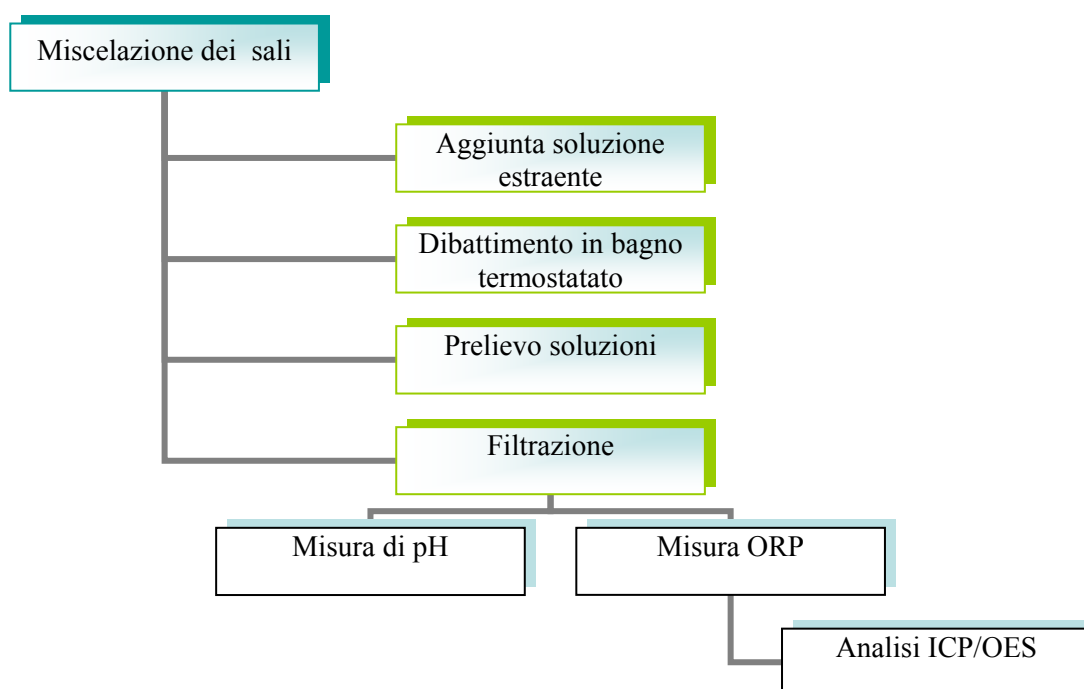


Figura 5.2 Diagramma a blocchi della procedura utilizzata nei test di estrazione con i reagenti chimici

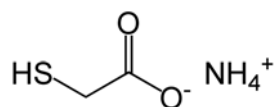
Per le prove di rimozione delle macchie artificiali, sono stati utilizzati i reagenti riportati in tabella 5.3, sia singolarmente che in soluzione tra loro, in concentrazioni tra 0.05 e 0.2 M, a pH spontaneo o portato a valori leggermente alcalini (tra 7 e 9). Come supportanti, oltre alla polpa di cellulosa, sono stati impiegati addensanti naturali quali

gomma di xantano, polvere di *Psyllium plantago* (fibra vegetale con capacità chelanti nei confronti del ferro) [133], agar agar, gellano e di sintesi come il Polivinil-Alcol (PVA)²².

Tabella 5.3 - Reagenti utilizzati nei test di pulitura delle macchie artificiali

Reagenti	Formula	Brand	CAS
Ammono Tioglicolato	$\text{NH}_4^+\text{HSCH}_2\text{COO}^-$	Sigma Aldrich 60%	5421-46-5
L-Cisteina	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$	Fluka, > 99%	52-90-4
N-Acetil Cisteina	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}$	Sigma Aldrich > 99%	616-91-1
Glutazione	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$	Merck	70-18-8
Sodo ditionito	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	Sigma Aldrich >82%	7775-14-6
Acido Dimercapto Propansolfonico	$\text{C}_3\text{H}_8\text{S}_3\text{O}_3$	Acros 95%	4076-02-2
Acido Cogico	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$	Sigma Aldrich 99%	501-30-4
Deferoxamina mesilato, sale	$\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_8 \cdot \text{CH}_4\text{O}_3\text{S}$	Sigma Aldrich 92.5%	138-14-7
Deferiprone	$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2$	Sigma Aldrich 98%	30652-11-0

Di seguito si aggiunge una breve descrizione dei reagenti utilizzati:



Il *tioglicolato di ammonio*, sale di ammonio dell'acido tioglicolico, è un intermedio utile nelle reazioni chimiche quali l'addizione, eliminazione e ciclizzazione. Il gruppo tiolico reagisce con basi, acidi, chetoni e composti organici alogenati, mentre il gruppo carbossilico reagisce preferenzialmente in presenza di alcoli o ammine. Le reazioni principali con il ferro portano alla formazione di due complessi contenenti Fe(II): $\text{Fe}(\text{OH})(\text{RS})^-$ (giallo), e $\text{Fe}(\text{RS})^{2-}$ (rosso).

²² - La gomma di xantano è un polisaccaride utilizzato come additivo alimentare e modificatore reologico. Viene ottenuta mediante processo di fermentazione in coltura pura di un carboidrato (glucosio o saccarosio) da parte di ceppi naturali del batterio *Xanthomonas campestris*, purificato per estrazione con etanolo oppure 2-propanolo, essiccato e macinato.

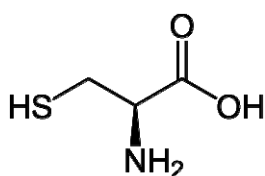
Essa contiene, quali principali esosi, il D-glucosio e il D-mannosio, nonché gli acidi D-glucuronico e piruvico e viene preparata sotto forma di sali di sodio, potassio o di calcio. Le sue soluzioni sono neutre. Si presenta come polvere color crema solubile in acqua ed insolubile in etanolo.

- Agar agar è un polisaccaride usato come gelificante naturale e ricavato da alghe rosse appartenenti a diversi generi (tra i quali *Gelidium*, *Gracilaria*, *Gelidiella*, *Pterocladia*, *Sphaerococcus*).

Dal punto di vista chimico è un polimero costituito principalmente da unità di D-galattosio (è quindi detto poligalattoside). Il galattosio è uno dei due componenti del lattosio, lo zucchero presente anche nel latte; infatti il lattosio è per definizione un disaccaride formato da una molecola di α -glucosio e una di β -galattosio.

- Le fibre di *Psillyum plantago* sono costituite da polisaccaridi eterogenei (emicellulose) che con acqua danno mucillagini, ovvero soluzioni colloidali non adesive (a differenza delle gomme). Dal punto di vista chimico le fibre sono costituite da arabinosio, xilosio, aucubina, acido galatturonico, e oli.

In soluzione alcalina il Fe(III) ossida il tioglicolato a ditioglicolato, $-O_2CCH_2SSCH_2CO_2$ con conseguente riduzione del Ferro a Fe(II). Di contro l'Ossigeno ossida molto rapidamente il Fe(II) a Fe(III) e quindi il risultato netto è l'ossidazione del tioglicolato mentre il ferro torna allo stato Fe(III) comportandosi quindi da catalizzatore. Il tasso di riduzione di Fe(III) da tioglicolato aumenta con l'acidità della soluzione e in soluzioni acide è molto rapido e forma una soluzione incolore che non dà la tipica colorazione rosso intensa in presenza di ossigeno [134].

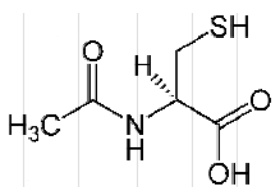


La *cisteina* è un amminoacido con catena laterale polare idrofila e contiene un gruppo tiolico, che le conferisce una pK_R di 8.37, mentre la pK_1 e pK_2 sono rispettivamente 1.92 e 10.7.

Con il ferro forma complessi di elevata stabilità e solo complessi deboli con Ca e Mg. Allo stesso tempo reagisce come agente riducente trasformando i complessi Fe(III)-Cys in complessi incolore Fe(II)-Cys. Alla riduzione del ferro corrisponde l'ossidazione della cisteina in cistina,



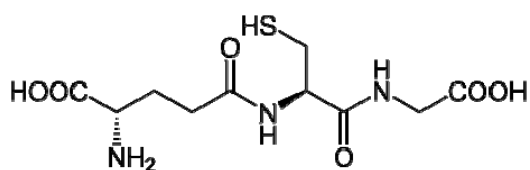
che poiché insolubile in acqua, può formare un precipitato indesiderato. Tuttavia la presenza di agenti in grado di ridurla, quali ad esempio il ditionito, possono evitare questo inconveniente.



N-acetil cisteina (NAC) è un antiossidante naturale contenente il gruppo tiolico, precursore della cisteina e del glutatione.

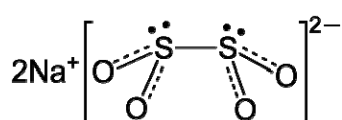
Come struttura molecolare corrisponde all'amminoacido L-cisteina più il gruppo $-\text{CO}-\text{CH}_3$ attaccato al gruppo ammino acetile NH_2 .

Come tutti gli amminoacidi che contengono un gruppo solfidrico ha proprietà antiossidanti. A differenza della L-cisteina, *NAC* (fig.) ha solo due potenziali siti di coordinazione: il gruppo carbossilico (COOH) e il tiolico (SH) che si deprotonano rispettivamente a $pK_{a1} = 3.03$ (3.26) e $pK_{a2} = 9.51$ a forza ionica $I = 0.2 \text{ M}$ (0.1 M in KNO_3) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. *NAC* agisce raramente come chelante bidentato (S, O) ma più spesso come monodentato utilizzando il solo gruppo tiolico.



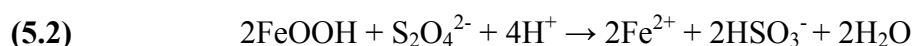
Il *glutathione* (GSH) è un tripeptide formato dai tre aminoacidi cisteina, acido glutammico e glicina, che presenta proprietà sia chelanti che ossidanti. Sulle sue proprietà chelanti nei confronti del Fe(III) sono stati condotti numerosi studi. A pH fisiologico possiede otto potenziali siti di legame: due gruppi carbossilici, uno amminico, un gruppo solfidrico e due ammidici. Poiché i siti di legame non possono essere coordinati simultaneamente ad un singolo ione metallico, la chimica di coordinazione del GSH è caratterizzata dalla formazione di complessi protonati e policiclici [135].

Il processo riduttivo avviene grazie alla presenza del gruppo tiolo, che può essere ossidato per formare un ponte disolfuro: $2\text{G-SH} + \text{Ox} \rightarrow \text{G-S-S-G} + \text{Rosso}$



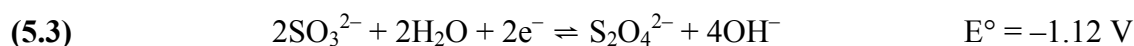
Nel campo della conservazione l'utilizzo del *sodio ditionito* per la rimozione degli ossidi di ferro dalla superficie di materiali lapidei, è noto già dal 1981 (L. L. St. Clair e M. R.D. Seaward, 1981, Gilberg 1982, Barov e McLeod, 1987, D. Vella et al. 2008, S. Lyndsie e S. Tse, 2009, S. Spile et al. 2016).

La reazione complessiva dello ione ditionito ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) con gli ossi idrossidi di Fe (III) ad un pH neutro o leggermente acido è:

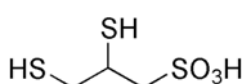


I prodotti di reazione sono ioni Fe(II), idrogeno solfito (HSO_3^-), e acqua.

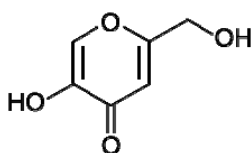
Il suo potere riducente è evidenziato dal valore molto basso del potenziale di riduzione relativo alla riduzione degli ioni solfito (SO_3^{2-}) a ioni ditionito ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$):



Lo ione ditionito reagisce facilmente con l'acqua, anche in assenza di ossigeno, e si decompone in varie specie contenenti zolfo, principalmente ioni bisolfito (HSO_3^-) e tiosolfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Il processo di decomposizione dello ione ditionito è in realtà più complicato, perché le varie specie contenenti zolfo reagiscono una con l'altra per formare altre specie contenenti zolfo quali solfuro di idrogeno (H_2S), polisolfuri (H_2S_x) e zolfo elementare (S). Queste nuove specie possono reagire con ioni ditionito e ridurre ulteriormente la loro concentrazione [136, 137].

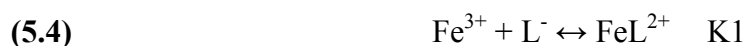


L'acido 2,3 dimercapto 1-propansolfonico (DMPS), è un ditiolo che può coordinare il ferro sia per legame con l'ossigeno che con lo zolfo. Forma principalmente un complesso di colore rosso con il Fe(II); $\text{Fe}^{2+}(\text{DMPS})_2$.



L'acido Cogico (5-idrossi-2-idrossimetilpiran-4-one), è un potente antiossidante naturale, utilizzato nell'industria cosmetica o come additivo alimentare per le sue proprietà schiarenti, derivato da varie specie di *Aspergillus* e *Penicillium*, senza proprietà genotossiche [138]. Contiene una specifica struttura siderofora (Idrossipiranone) in grado di sequestrare ioni Fe(III) coordinandoli attraverso gli atomi di ossigeno carbonilico e ossidrilico fenolico, formando un anello chelato a cinque membri di stabilità relativamente elevata ($\log K_1=10.16$, $\log K_2=8.29$, $\log K_3= 6.90$ [139]). Gli equilibri di formazione del complesso acido cogico – metallo mostrano una dipendenza dal pH.

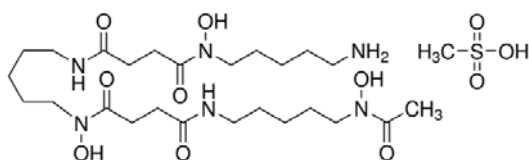
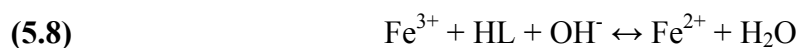
La formazione del complesso può essere descritta dalla relazione:



Durante la reazione da (5.4) a (5.6), nella soluzione avviene la deprotonazione di HL e la protonazione di L^-

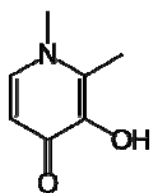


Combinando le equazioni (5.4) e (5.7), la formazione del complesso FeL^{2+} può essere espressa come:



La deferoxamina B (DFBO) è un acido triidrossammico, composto da tre molecole di 1,5-diammino pentano unite da residui di acido succinico; ha quattro protoni acidi (i tre protoni idrossammici e quello dell'ammina terminale), è carica positivamente ed è solubile in acqua. Alcuni studi hanno dimostrato che DFOB promuove la solubilizzazione degli ossi idrossidi di Fe(III), con un alta costante di stabilità. Il

potenziale di ossidoriduzione misurato del complesso Fe(III) DFOB è di -468 mV a pH7 [140].



Il *deferiprone*, 3-idrossi-1,2-dimethylpyridin-4(1H)-one (HPO) è un chelante tridentato ampiamente studiato e utilizzato nella cura per il sovraccarico di ferro. La molecola mima le unità chelanti bidentate identificate nei siderofori. È isoelettrico come i catecolati, ma si deprotona in maniera simile agli idrossammati.

Dalla reazione tra HPO e Fe(III) si forma un complesso rosso che può essere ascritto alle tre molecole chelanti del deferiprone, i tre gruppi idrossili deprotonati, che reagiscono con una molecola di Fe^{3+} .

Il deferiprone mostra proprietà antiossidanti più potenti rispetto all'acido cogico, a causa delle sue maggiori proprietà aromatiche. Infatti, l'ossidrile fenolico nel deferiprone conferisce un minore carattere acido rispetto all'acido cogico a causa della presenza di azoto, meno elettronegativo, anziché ossigeno nell'anello. Ciò può essere verificato confrontando i valori di pKa di questi composti; l'acido cogico ha un pKa di 7.9 – 8.03, mentre il deferiprone 9.7. L'idrogeno labile dell'idrossile fenolico può essere facilmente trasferito [119].

5.2.2 Test di rimozione degli ossidi di Ferro mediante microrganismi siderofori

Tra i campionamenti ambientali effettuati nell'ambito di precedenti progetti di ricerca, sono stati selezionati 9 ceppi produttori di siderofori, riportati in tabella 5.4 .

I ceppi microbici liofilizzati sono stati scongelati da $-80^{\circ}C$ e rivitalizzati attraverso inoculo in idoneo terreno di coltura (Tryptic Soy Broth STD1), esente da ferro. Successivamente sono stati posti in agitazione in incubatore a temperatura ambiente per 24 ore e in seguito strisciati sul terreno TSA (Trypticase Soy Agar) per la verifica di crescita. A sviluppo avvenuto, i ceppi sono stati strisciati su piastre CAS (Saggio Cromo Azurol Sulfonato), un test universale per la rilevazione e la determinazione di siderofori. Il complesso CAS funge da indicatore; quando un forte chelante rimuove il ferro, il suo colore cambia da blu ad arancione. Una banda arancione nell'ex blu medio (accanto alle colonie, fig. 5.3) è indicativo della produzione di sideroforo.

Tabella 5.4 - Microrganismi testati

- Acinetobacter (LAM 21)
- Bacillus cereus (UI 2)
- Bacillus sp (UT 2)
- Chriseobacterium sp (UT 7)
- Ochrobactrum sp (TSNRS 15)
- Pseudomonas stutzeri (CONC 11)
- Pseudomonas sp (UI 1)
- Saccharomyces cerevisiae (K 310)
- Virgibacillus (CONC 13)



Figura 5.3 Test CAS del Chriseobacterium sp

A seguito del test con il complesso CAS sono stati selezionati i tre ceppi che mostravano maggiori capacità siderofore:

1. *Ochrobactrum alaphroteobacteria* (classe), *Rhizobiales* (ordine), Brucellacee (TSNRS 15).
2. *Chryseobacterium flavobacteria* (classe), *Flavobacteriales* (ordine), Flavobacteriaceae (famiglia) (UT 7).
3. *Shewanella gamma-proteobacteria* (classe), Alteromonadales (ordine), Shewanellaceae (famiglia) (CONC 13).

Questi sono stati utilizzati per le prove di riduzione di ossido di Fe(III) (goethite) con colture in batch [141]. La capacità riduttiva è stata misurata in funzione della concentrazione di accettori (goethite) e donatori di elettroni (lattato).

I tre ceppi sono stati fatti crescere separatamente in un terreno di coltura preparato utilizzando un tampone LYM con 1g/L di estratto di lievito, 35 mM di acido lattico, NH_4Cl 1.49 g/L, Na_2HPO_4 0.062 g/L, KCl 0.089 g/L, $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.092 g/L, Na_2HCO_3 2.52 g/L, a pH 6.9, filtrato e sterilizzato. Un' aliquota di 50 ml di ognuno di essi è stata prelevata e inserita insieme a 10 g/L di goethite (0.5 g), in una bottiglia da 200 mL sterilizzata. Contemporaneamente è stato preparato un bianco di rifermento esente da cellule. Per raggiungere le condizioni di anaerobiosi eliminando l'ossigeno, all'interno delle bottiglie è stato flussato N_2 . Successivamente le bottiglie sono state poste in agitazione in incubatore a temperatura ambiente, e a tempi prefissati di 4, 7, 22 e 50 giorni, è stata prelevata da ciascuna di loro una frazione da 10 ml, utilizzata per una prima analisi con spettrofotometro da banco Aqualytic Multidirect e metodo Test IronII (metodo 220), e una frazione da 1 ml per l'analisi ICP/OES (Fig. 5.4).

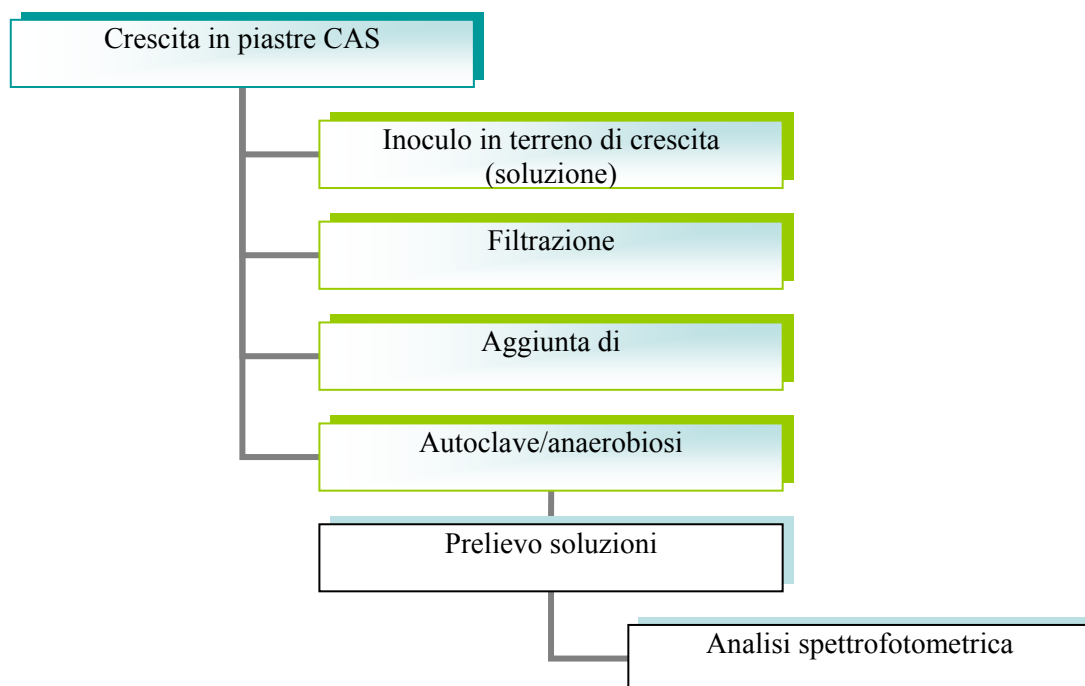


Figura 5.4 Diagramma a blocchi della procedura utilizzata nei test di solubilizzazione con i siderofori

Per la preparazione dei test di pulitura sui provini, facendo riferimento a dati di letteratura [142, 143], sono stati inoculati in TSB i ceppi LAM 21, CONC 11, e UT 7. Le cellule ottenute sono state centrifugate a 10000 rpm a temperatura ambiente per 10 minuti in centrifuga da banco e risospese in tampone LYM diluito 1:10. Al momento dell'applicazione sul provino viene aggiunto il supportante scelto (polpa di carta, laponite, CMC).

5.2.3 ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy*)

La tecnica ICP-OES sfrutta le proprietà di emissione ottica degli atomi ionizzati ottenuti dalla riduzione in fase di plasma del campione.

Il campione viene nebulizzato e vaporizzato con un plasma di Argon. Gli atomi e gli ioni contenuti nella fase vapore-plasma sono eccitati fino ad emettere una radiazione luminosa (fotoni), la cui lunghezza d'onda è caratteristica degli elementi presenti.

La radiazione attraversa uno spettrometro, che opera nella regione spettrale dal visibile al vicino infrarosso, e viene poi raccolta in una CCD (VISTA-MPX CCD SIMULTANEOUS ICP-OES).

Il Software associa le lunghezze d'onda presenti agli elementi corrispondenti, in modo da creare uno spettro completo della composizione del campione. Per l'analisi sono state utilizzate le righe di emissione a 325.887 nm per il Ca e 238.204 nm per il Fe.

L'intensità della radiazione, proporzionale alla concentrazione nel campione dell'elemento corrispondente, viene elaborata mediante le relative curve di calibrazione. In questo caso sono stati utilizzati 4 standard a concentrazione nota per il Calcio (1, 2, 5 e 10 ppm), e 5 per il Ferro (0.25, 0.5, 2, 5 e 10 ppm). In Fig. 5.3 vengono mostrate le curve di correlazione tra concentrazione teorica e misurata dei due elementi considerati.

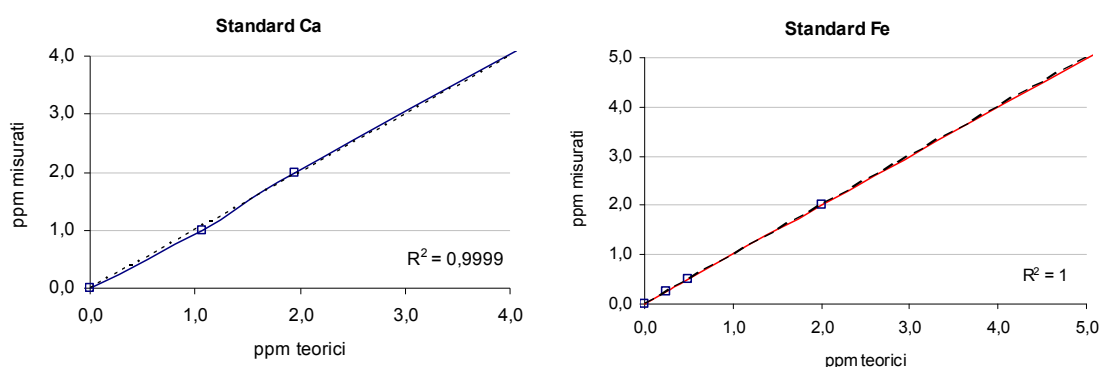


Figura 5.5 curve di correlazione tra concentrazione teorica e misurata ottenute per le 2 serie di standard utilizzati

5.3 Risultati

5.3.1 Confronto dell'efficienza di solubilizzazione del ferro rispetto al calcio, ottenuta con diversi estraenti su miscela solida di ossidi di ferro e carbonato di calcio

Del gruppo di reagenti utilizzati come estraenti in soluzione acquosa, è stato studiato l'andamento nel tempo e controllata la sua ripetibilità. Questa è stata valutata effettuando tre repliche dell'intero processo estrattivo.

Nelle tabelle 5.5 e 5.6 sono riportati i risultati ottenuti dall'analisi ICP/OES, in ppm, rispettivamente per il calcio e per il ferro ai diversi tempi di estrazione stabiliti; nella successiva tabella 5.7 i risultati sono invece riportati in percentuale rispetto alle

concentrazioni di Ca e Fe utilizzate nell'iniziale miscela in polvere (rapporto Ca / Fe 100: 1).

Tabella 5.5 – Concentrazione degli ioni Ca (ppm) rilevati a differenti tempi di prelievo e relativa dev. Std. (analisi ICP/OES)

Tempo (min)	30		60		120		240		360		1440	
Elemento	Ca	SD%	Ca	SD%	Ca	SD%	Ca	SD%	Ca	SD%	Ca	SD%
Blk	8.69	1.2	10.15	0.8	13.07	0.7	13.07	0.5	14.49	1.7	30.39	0.8
Amm. Ossalato	0.63	1.6	0.50	0.6	0.58	3.1	0.58	4.5	0.08	41.7	0.023	5.1
Sodio Ditionito	35.88	1.6	49.1	0.9	95	0.3	105.8	1.4	95.9	1.9	107.42	0.5
Amm. Citrato	75.99	1.2	91.43	2.0	99.24	0.9	106.43	0.4	167.97	1.3	179.31	0.9
Na ₂ EDTA	243.40	0.6	213.65	1.9	277.70	0.8	272.00	0.8	248.94	0.9	234.59	1.0
Amm. Tiogl.	32.03	0.7	31.64	1.7	26.03	0.6	33.91	1.2	35.77	1.2	33.52	1.0
DCB	859.8	1.6	859.38	0.1	887.3	0.6	989.89	0.5	1085.8	0.3	959.51	1.0
DCO	9.16	1.3	17.34	1.7	22.1	1.2	47.9	0.9	38.21	1.2	3.33	1.7
Lattoferrina	9.41	0.6			22.25	1.7					26.07	2.7
Conalbumina	14.48	1.4			17.56	0.6					25.32	1.6

Tabella 5.6 – Concentrazione degli ioni Fe (ppm) rilevati a differenti tempi di prelievo e relativa dev. Std. (analisi ICP/OES)

Tempo (min)	30		60		120		240		360		1440	
Elemento	Fe	SD%	Fe	SD%	Fe	SD%	Fe	SD%	Fe	SD%	Fe	SD%
Blk	0.005	43.4	0.003	8.5	0.008	17.4	0.006	27.7	0.005	24.5	0.014	21.5
Amm. Ossalato	0.022	10.7	0.033	2.7	0.012	70.5	0.008	71.5	0.011	29.4	0.007	77.9
Sodio Ditionito	0.006	51.0	0.029	10.2	0.002	31.7	0.006	21.2	0.007	1.0	0.012	20.9
Ammonio Citrato	0.056	4.5	0.058	3.2	0.043	2.6	0.061	14.5	0.033	11.3	0.041	8.2
Na ₂ EDTA	0.139	0.7	0.147	5.8	0.144	1.4	0.146	1.4	0.124	1.0	0.127	2.2
Amm. Tiogl.	0.02	7.2	0.016	15	0.001	20.8	0.013	28.4	0.007	22.6	0.01	23
DCB	13.589	1.2	19.083	0.6	35.706	0.7	42.752	1.2	45.505	1.8	43.492	0.1
DCO	9.451	3.7	13.728	11.9	4.773	14.6	2.439	16.9	0.111	40.8	0.082	64.8
Lattoferrina	0.041	9.9	-	-	0.049	4.4	-	-	-	-	0.022	11.4
Ovotransferrina	0.084	3.4	-	-	0.098	5.6	-	-	-	-	0.01	5.9

Tabella 5.7 – Concentrazione degli ioni Ca e Fe (%) rilevati a differenti tempi di prelievo (analisi ICP/OES)

Tempo (min)	30		60		120		240		360		1440	
Elemento	Ca	Fe	Ca	Fe	Ca	Fe	Ca	Fe	Ca	Fe	Ca	Fe
Blk	0.04	0.00	0.04	0.01	0.05	0.00	0.05	0.00	0.06	0.00	0.12	0.01
Amm. Ossalato	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sodio Ditionito	0.14	0.00	0.20	0.01	0.38	0.00	0.43	0.00	0.39	0.00	0.43	0.00
Amm. Citrato	0.31	0.02	0.37	0.02	0.40	0.02	0.43	0.02	0.68	0.01	0.72	0.02
Na ₂ EDTA	0.98	0.06	0.86	0.06	1.12	0.06	1.10	0.06	1.01	0.05	0.95	0.05
Amm. TIO	0.13	0.01	0.13	0.01	0.11	0.00	0.14	0.01	0.14	0.00	0.14	0.00
DCB	3.47	5.49	3.47	7.71	3.59	14.43	4.00	17.27	4.39	18.39	3.88	17.57
DCO	0.04	3.82	0.07	5.55	0.09	1.93	0.19	0.99	0.15	0.04	0.01	0.33
LTF	0.04	0.02	-	-	0.09	0.02	-	-	-	-	0.11	0.01
OVT	0.06	0.03	-	-	0.07	0.04	-	-	-	-	0.10	0.00

La tabella dei valori percentuali (Tab. 5.7), riportati per una più facile lettura nei grafici in fig. 5.6 - 5.9, evidenzia la capacità estraente nei confronti dei composti del ferro dei reagenti di uso tradizionale, quali EDTA bisodico, ammonio citrato, sodio ditionito e con valori leggermente minori, ammonio tioglicolato (fig. 5.6). Risaltano invece in maniera evidente gli elevati valori ottenuti utilizzando le soluzioni miste DCB (Ditionito/Citrato/Bicarbonato, riportato per motivi di scala nel grafico con l'EDTA in fig. 5.7), DCO (Ditionito/Carbonato/Ossalato), mentre Lattoterrina (LTF) e Ovotransferrina (OVT) mostrano risultati confrontabili con l'ammonio citrato. Esaminando la capacità estraente nei confronti del calcio, il miglior rapporto Ca/Fe si ha per la soluzione DCO (0.01), seguita nell'ordine da DCB (0.63) (fig. 5.8), LTF e OVT (2), Amm. TIO (13) e EDTA (16.33) (fig. 5.9).

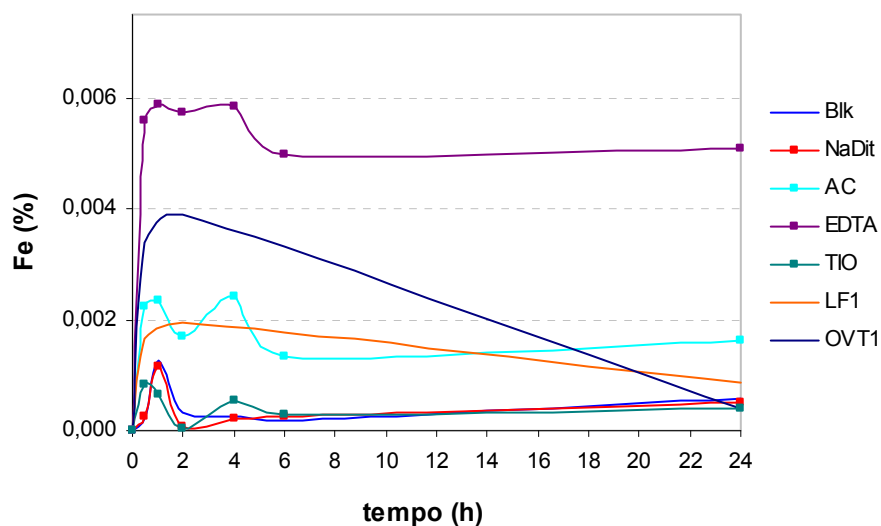


Figura 5.6 Andamento di estrazione dei diversi reagenti per il ferro

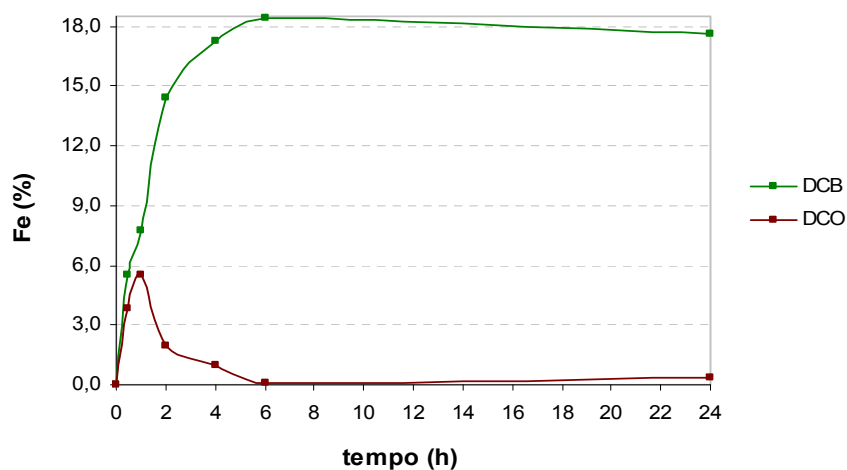


Figura 5.7 Andamento di estrazione dei reagenti DCB e DCO per il Ferro

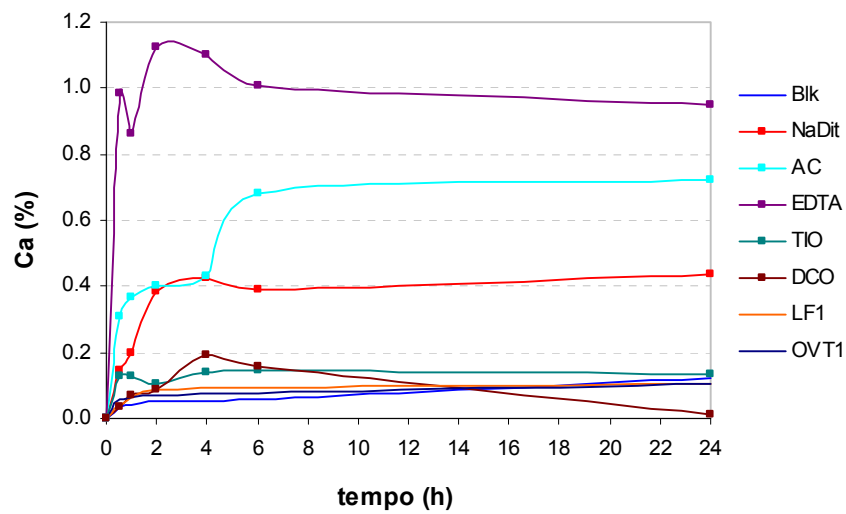


Figura 5.8 Andamento di estrazione dei diversi reagenti per il Ferro

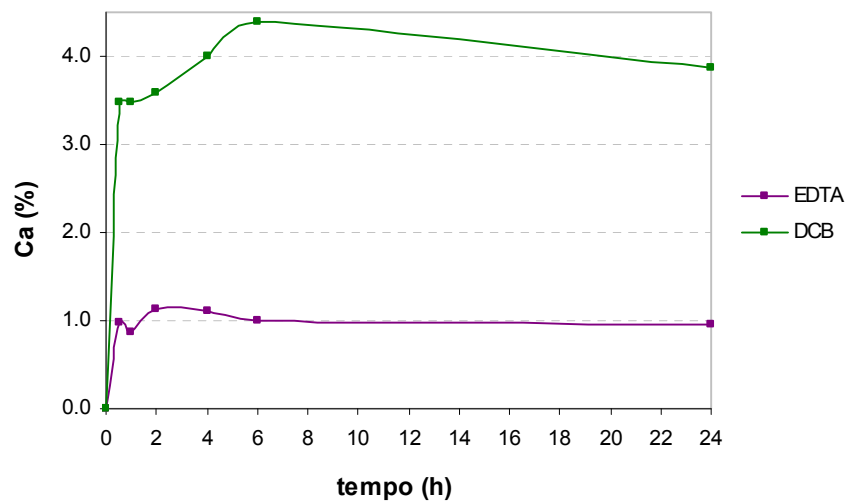


Figura 5.9 Andamento di estrazione dei reagenti EDTA e DCB per il Calcio

Le soluzioni DCO (Ditionito-Citrato-Ossalato) e DCB (Ditionito/Citrato/Biarbonato) vengono utilizzate in ambito geologico per l'estrazione degli ossidi di ferro dai suoli e materiali argillosi [15, 144, 145].

L'acido tioglicolico e il tioglicolato d'ammonio, già applicati in numerosi trattamenti conservativi su pietre calcaree, possono essere considerati i leganti più efficiente per la rimozione delle macchie di ferro [146].

Lattoferrina (LF) e Ovotranferrina (OVT), sono transferrine con catene polipeptidiche ripiegate in due regioni compatte, ognuna delle quali abile a legare un atomo di ferro (terminali *N* e *C*) [147].

In tabella 5.8 vengono riportati i parametri chimico – fisici dei reagenti impiegati

Tabella 5.8 – parametri chimico – fisici dei reagenti impiegati									
ORP									
t (h)	Bianco	Na-DIT	AC	EDTA	TIO-NH ₄ ⁺	DCB	DCO	LTF1	OVT1
0	172.5	162,2	197.0	202.8	-94.8	87.6	87.5	124.2	130.0
½	172.5	123.4	175.3	81.8	-67.5	114.3	82.1	122.1	109.5
1	129.1	89.3	99.1	79.3	110.0	109.8	74.5		
2	127.5	187.0	101.6	180.5	190.4	96.8	72.7	111.6	85.9
4	123.7	106.6	135.8	107.5	162.3	150.2	113.8		
6	91.5	102.5	88.2	74.3	127.7	76.1	48.3		
24	196.7	100.1	74.4	85.0	134.0	68.7	33.0	89.5	84.7
pH									
pH	Bianco	Na-DIT	AC	EDTA	TIO-NH ₄ ⁺	DCB	DCO	LTF1	OVT1
0	5.97	4.05	5.33	4.76	7.03	5.36	4.05	6.20	6.35
½	7.52	7.97	8.00	8.43	7.75	7.48	8.11	7.44	7.51
1	7.61	8.90	8.25	8.45	7.86	7.91	8.42		
2	7.67	8.43	8.15	8.45	7.87	8.33	8.21	7.76	7.77
4	7.77	8.21	8.07	8.17	8.06	7.46	7.87		
6	7.55	7.95	8.20	8.33	7.95	7.58	8.10		
24	7.84	7.55	8.13	8.13	7.79	8.08	8.65	7.71	7.74

5.3.2 Test di rimozione delle macchie artificiali- Reagenti chimici

Dalla sperimentazione precedentemente discussa, la soluzione DCB è risultata essere la più efficiente nella rimozione degli ossidi di ferro (goethite/ematite).

Si è quindi voluta testare la sua efficacia su alcuni provini (marmo di Carrara e travertino) macchiati artificialmente in ambiente esterno con esposizione a tre stagioni consecutive (EAI, Estate-Autunno-Inverno), per avere la certezza di essere in presenza di un prodotto di corrosione misto lepidocrocite/goethite (come riportato dai risultati della spettroscopia Raman). Le soluzioni sono state applicate ad impacco, utilizzando come supportante della polpa di cellulosa e mantenendo un tempo di contatto di 24 h (Fig. 5.10).

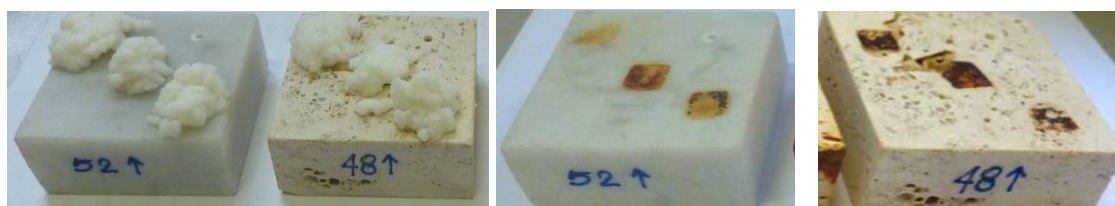


Figura 5.10 Test di pittura con soluzione mista DCB

I risultati sono stati valutati colorimetricamente attraverso il confronto delle curve di riflettenza, ottenute sia prima che dopo la macchiatura e dopo il test di pulitura (fig. 5.11).

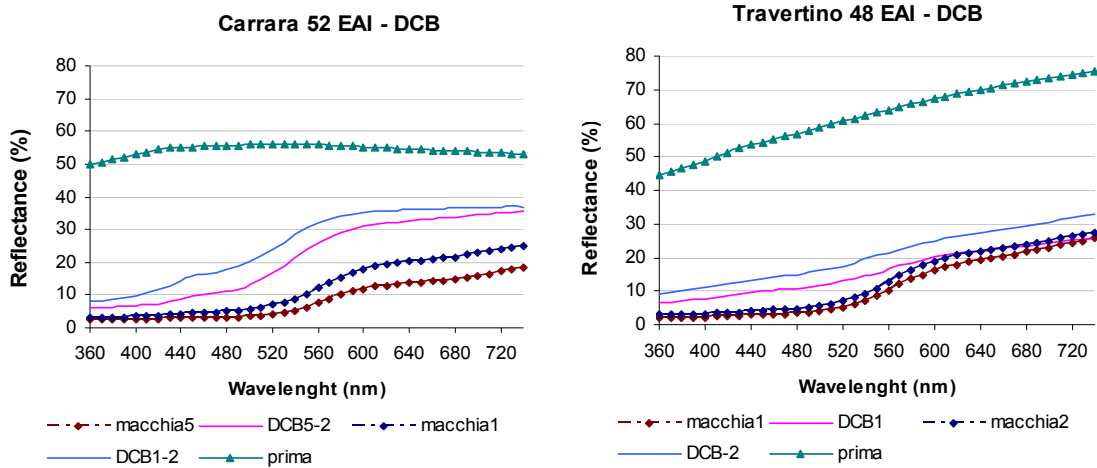


Figura 5.11 Curve di riflettenza ottenute per i test di pulitura

L'effetto della pulitura risulta maggiore per il marmo di Carrara rispetto al travertino ma in entrambi i casi non ripristina il colore originale del substrato. Si nota inoltre la comparsa di un picco a circa 450 nm, riferibile da letteratura [148] sia alla presenza di goethite che di ferridrite (fig. 5.12); ciò lascia supporre una trasformazione delle fasi presenti, goethite e lepidocrocite, in idrossido ferrico amorfo (ferridrite) o sue fasi intermedie [149].

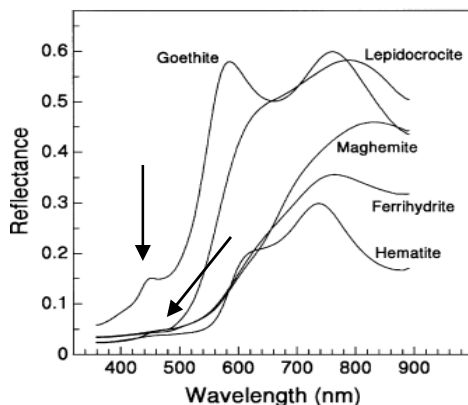


Figura 5.12 Spettri di riflettenza di vari ossidi di Ferro sintetici (<500 nm)

Lo stesso test è stato eseguito su alcuni provini macchiati con sali di ferro (soluzione di $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1M) (fig. 5.13); applicato ad impacco con polpa di cellulosa per 24h sul campione T22 e con due applicazioni da 24h sul campione T44 ottenendo risultati nettamente diversi dai precedenti. La singola applicazione sul campione T22 mostra

risultati sensibilmente migliori, e più vicini a quelli ottenuti utilizzando tioglicolato di ammonio (riferimento), rispetto ai campioni invecchiati naturalmente per esposizione all'aperto (fig. 5.14). La curva ottenuta dalle due applicazioni sul campione T44, ossia dopo una doppia applicazione in successione, porta al quasi completo ripristino del colore originale e risulta confrontabile con quella del tioglicolato (fig. 5.14). Ciò pone in evidenza quanto affermato precedentemente rispetto alla rimozione di ossi-idrossidi di ferro ottenuti con differenti metodologie di macchiatura, e cioè una maggiore facilità nella rimozione di sali di ferro che si formano nella fase iniziale di macchiatura e che presumibilmente sono poco cristallini.



Figura 5.13 Test di pulitura sui provini macchiati con $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

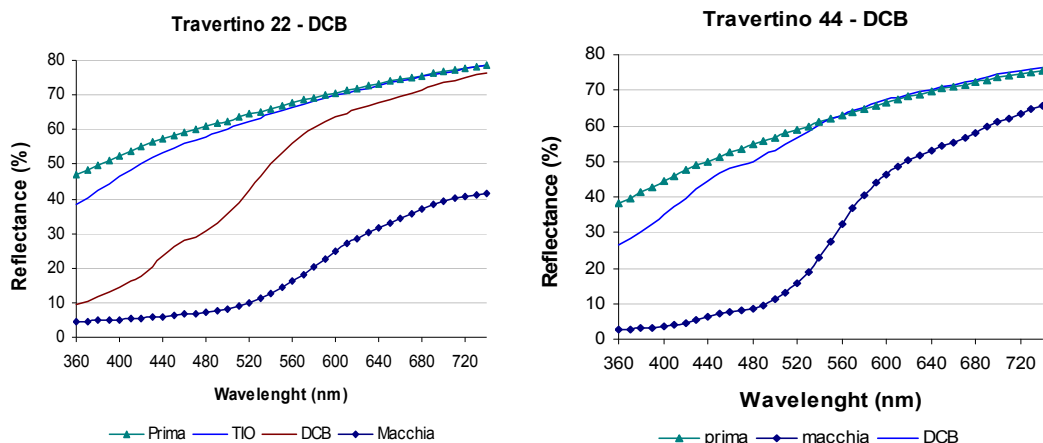


Figura 5.14 Spettri di riflettanza

La numerosità dei reagenti indagati ci ha orientato verso una sperimentazione diretta dei composti tiolici e suoi derivati sulle macchie artificiali.

Su ogni singolo provino dei cicli stagionali completi di entrambi i litotipi marmo di Carrara e travertino, sono stati effettuati degli impacchi utilizzando un diverso reagente (o un loro mix) per macchia, in modo da valutare e confrontare il loro effetto su prodotti di corrosione caratterizzati da diverse combinazioni stagionali. Come supportante è stata utilizzata una miscela al 2% di psyllium e gomma di xantano in rapporto 1:1,

mantenendo un tempo di contatto con la superficie macchiata di 24 ore, e ripetendo il ciclo di applicazione due volte. Il gel formatosi, a causa della sua bassa adesione viene facilmente rimosso con una spatolina e la superficie pulita con tamponcini imbevuti di acqua distillata.

Del marmo di Carrara sono stati utilizzati per i test, le macchie ottenute dai cicli di esposizione **A**, **I** e **P**, di cui si riporta come esempio il ciclo della stagione Invernale prima e dopo i test di pulitura (fig. 5.15), in cui si osserva già ad occhio nudo una maggiore facilità di rimozione dei prodotti di corrosione sul provino da una esposizione stagionale (Inverno) rispetto a quello da quattro.

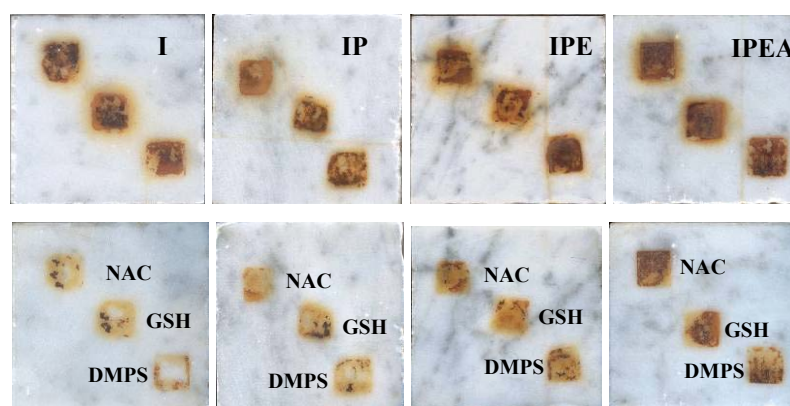


Figura 5.15 Combinazioni stagionali della serie Invernale: Inverno, Inverno-Primavera, Inverno-Primavera-Estate, Inverno-Primavera-Estate-Autunno.

- Sulla suddetta serie sono stati testati *N- acetil cisteina* (NAC), *glutathione* (GSH) e *acido dimercapto propansolfonico* (DMPS).

Nella tabella 5.9 vengono riportati i parametri chimico fisici dei reagenti utilizzati.

Tabella 5.9 – parametri chimico – fisici dei reagenti utilizzati nella serie I					
Carrara serie I	Reagenti	Conc. (M/L)	pH	Eh (μ S)	T ($^{\circ}$ C)
1	NAC	0.2	1.6	-45	
2	GSH	0.2	2.7	-90	23
3	DMPS	0.1	3.67	-132	

I risultati della pulitura sono stati determinati attraverso l'elaborazione delle misure colorimetriche, condotte sui provini nelle seguenti fasi: 1) prima (bianco di riferimento), 2) macchia e 3) pulito. L'efficienza pulente dei reagenti è rappresentata dalla distanza tra le suddette fasi, ovvero il ΔE pulito/bianco (che per una massima efficienza deve tendere a zero) e il ΔE macchia/bianco, visibili nel relativo istogramma (fig. 5.16), e

quantificati numericamente attraverso la differenza dei due ΔE nella tabella 5.10 (maggiore è la differenza, maggiore è l'efficienza del reagente). Si osserva un effetto pulente molto variabile, più rilevante nel caso del NAC a cui seguono il DMPS e GSH.

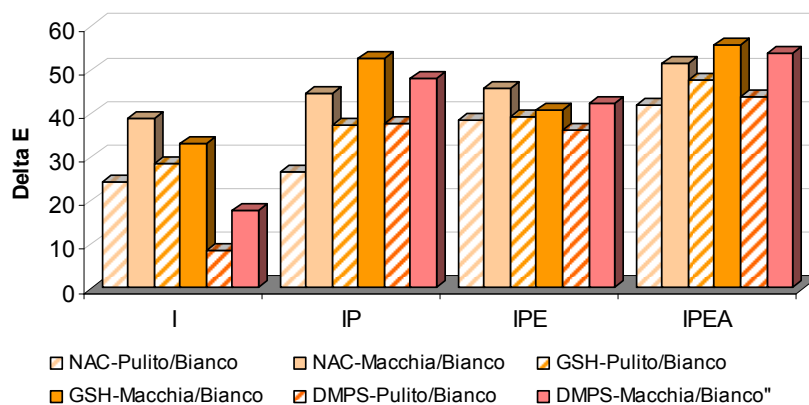


Figura 5.16 Istogramma della serie I

Il valore totale delle differenze definisce l'azione complessiva dei reagenti su ogni esposizione stagionale. Dallo studio effettuato sulle macchie, la presenza di fasi mineralogiche poco definite e nano cristalline come la lepidocrocite, identificata nei campioni da una o due stagioni, giustifica una più facile rimozione dei prodotti di corrosione, e quindi valori delle differenze dei ΔE maggiori, che in questo caso si riscontrano solo nella combinazione Inverno/Primavera (tab. 5.10).

Tabella 5.10 – differenza tra i ΔE “pulito-bianco” e “macchia bianco” per ogni singola esposizione stagionale

I 26			IP 36			IPE 13			IPEA 39		
NAC	GSH	DMPS	NAC	GSH	DMPS	NAC	GSH	DMPS	NAC	GSH	DMPS
14.44	4.61	9.07	17.82	15.31	10.27	7.14	1.63	6.33	9.39	7.99	10.00
Tot. 28.12			Tot. 43.40			Tot. 15.09			Tot. 27.37		

- Sulla serie A i reagenti utilizzati, con i relativi parametri riportati in tabella 5.11 sono: *acido cogico* (KOG), *deferoxamina* (DFBO) e *N-acetil cisteina* (NAC) - *ditionito* (DIT) in rapporto 1:1.

Tabella 5.11 – parametri chimico – fisici dei reagenti utilizzati nella serie A

Carrara serie A	Reagenti	Conc. (M/L)	pH	Eh (μS)	T ($^{\circ}C$)
1	KOG	2%	3.9	188.7	
2	DFBO+Ox	0.1	6	-30	24
3	NAC+DITIO	0.2	6.45	-234	

In questo caso il migliore effetto pulente è dato dall'acido cogico (KOG) seguito dalla deferoxamina (DFBO) e dalla soluzione N-acetil cisteina-ditionito (NAC+DIT).

La deferoxamina sembra avere una maggiore efficienza sulle macchie da una e due esposizioni stagionali (A e AI) (Fig. 5.17), e coerentemente con quanto osservato in precedenza, è proprio su queste due che si osservano le maggiori differenze totali (tab. 5.12)

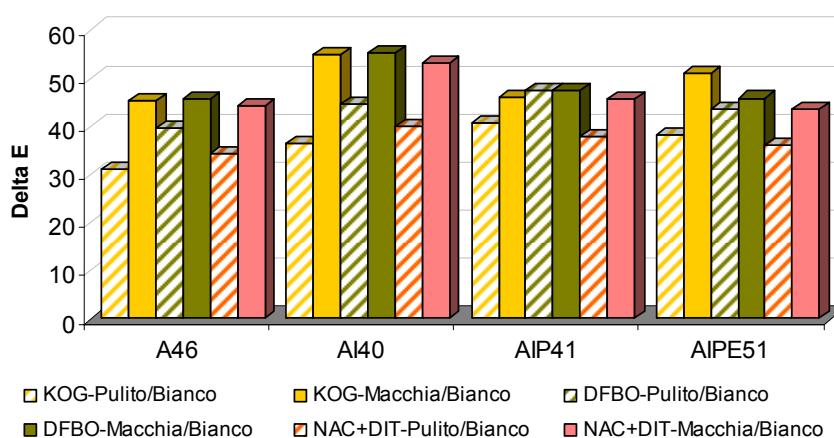


Figura 5.17 Istogramma della serie A

Tabella 5.12 – differenza tra i delta E “pulito-bianco” e “macchia bianco” per ogni singola esposizione stagionale (serie A)

A46			AI40			AIP41			AIPE51		
KOG	DFBO	NAC+DIT	KOG	DFBO	NAC+DIT	KOG	DFBO	NAC+DIT	KOG	DFBO	NAC+DIT
14.26	6.34	9.91	18.46	10.63	13.24	5.30	0.12	7.77	12.76	2.37	7.48
Tot.	30.50			42.33			13.18			22.60	

- Nella serie **P** vengono utilizzati *ditionito*, *N-acetil cisteina* e *glutatione*, variando però il pH con NH_3 verso valori leggermente alcalini (8.5). I relativi parametri vengono riportati nella tabella 5.13.

Tabella 5.13 – parametri chimico-fisici dei reagenti utilizzati nella serie **P** (pH spostato con NH_3)

Carrara serie P	Reagenti	Conc. (M/L)	pH	Eh (μS)	T ($^\circ\text{C}$)
1	NAC	0.2	8.5	-440	
2	GSH	0.2	8.5	-455	23
3	DIT	0.2	8.5	-40	

I risultati ottenuti mostrano una diminuzione dell'azione pulente, confermando la dipendenza dell'efficienza dei reagenti dal pH utilizzato. I valori maggiori si osservano nella combinazione **PE** (Fig. 5.18 e Tab. 5.14).

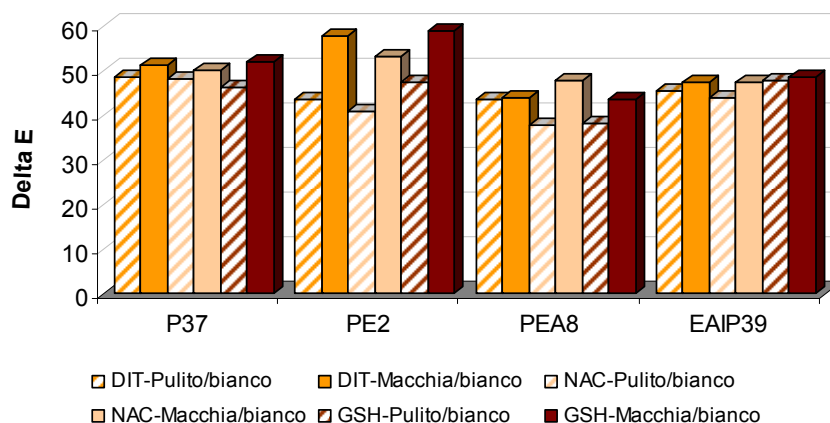


Figura 5.18 Istogramma della serie P

Tabella 5.14 – differenza tra i delta E “pulito-bianco” e “macchia bianco” per ogni singola esposizione stagionale (serie P)

P37			PE2			PEA8			PEAI39		
DIT	NAC	GSH	DIT	NAC	GSH	DIT	NAC	GSH	DIT	NAC	GSH
2.99	2.23	5.56	14.03	12.33	11.35	0.22	9.81	5.23	1.70	3.53	0.73
Tot. 10.77			37.72			15.26			5.95		

Del litotipo travertino sono state utilizzate per le prove di pulitura le serie **P**, **E**, **A**, **I** ed. In basso nella figura 5.19 viene riportata a titolo di esempio la serie **P**.

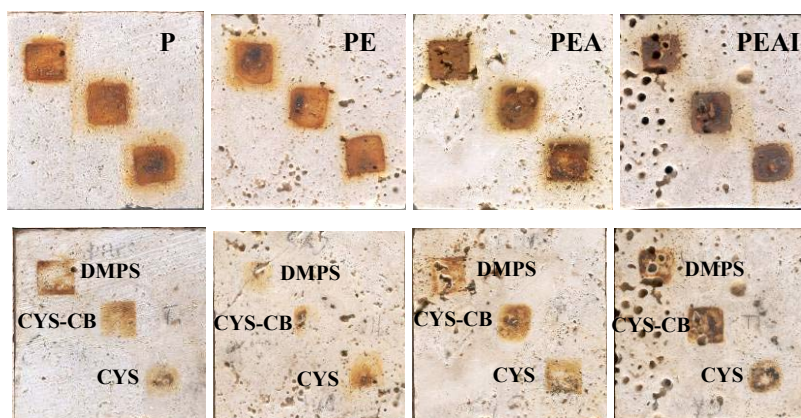


Figura 5.19 Combinazioni stagionali della serie Primavera: Primavera, Primavera-Estate, Primavera-Estate-Autunno, Primavera-Estate-Autunno-Inverno

- Su questa serie i reagenti utilizzati sono *cisteina* (CYS), *cisteina tamponata con carbonato-bicarbonato di sodio* (CYS-CB) e *acido dimercapto propansolfonico* (DMPS). I relativi parametri vengono riportati nella tabella 5.15.

Travertino serie P	Reagenti	Conc. (M/L)	pH	Eh (μ S)	T ($^{\circ}$ C)
1	Cys	0.2	5.1	-264	
2	Cys-CB	0.15 -0.12- 0.1	7.8	-514	23
3	DMPS	0.1	3.67	-132	

In questo caso il migliore effetto pulente è dato dalla cisteina (Cys) che mostra una azione abbastanza costante per tutte le combinazioni stagionali (con un valore maggiore in PE). La stessa, tamponata con carbonato/bicarbonato a pH \sim 8, mostra un'attività ridotta per le combinazioni da due e tre stagioni. Anche il DMPS mostra un'analogha tendenza. In questo caso le maggiori differenze totali si osservano per le combinazioni da una e due stagioni. (fig. 5.20 e tab. 5.16)

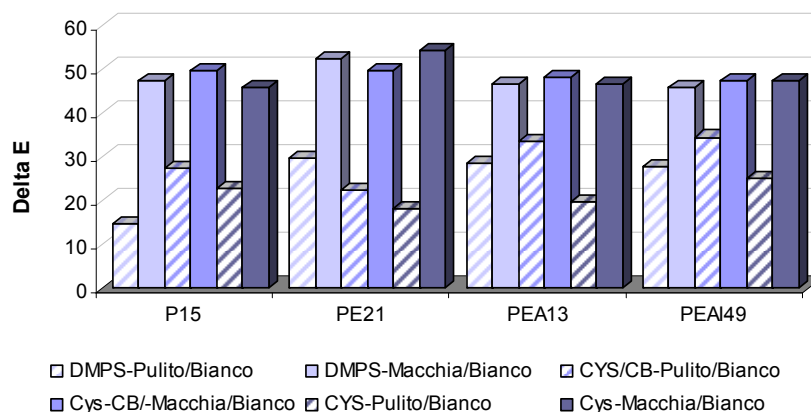


Figura 5.20 Istogramma della serie P

P15			PE21			PEA13			PEA149		
DMPS	CYS-CB	CYS	DMPS	CYS-CB	CYS	DMPS	CYS-CB	CYS	DMPS	CYS-CB	CYS
32.76	21.96	23.16	22.71	27.21	36.00	17.79	14.56	26.85	18.11	13.02	22.11
Tot.	77.88			85.91			59.20			53.24	

- Sulla serie E i reagenti utilizzati sono: *N-acetil cisteina* (NAC), *glutazione* (GSH) e *ditionito* (DIT), variando il pH con NH_3 verso valori leggermente alcalini (8.5). I relativi parametri vengono riportati nella tabella 5.17.

Travertino serie E	Reagenti	Conc. (M/L)	pH	Eh (μ S)	T ($^{\circ}$ C)
1	NAC	0.2	8.5	-440	
2	GSH	0.2	8.5	-455	23
3	DIT	0.2	8.5	-40	

A differenza della medesima prova effettuata sul Carrara, qui il pH sembra avere una influenza minore sull'efficienza della pulitura. Anche in questo caso l'azione maggiore è mostrata dal NAC, seguito con valori molto simili dal DIT e per ultimo il GSH. Di contro, quest'ultimo mostra invece un'elevata efficienza sull'esposizione EAIP (fig. 5.21). Contro ogni tendenza, quest'ultima mostra la maggiore differenza totale (tab. 5.18).

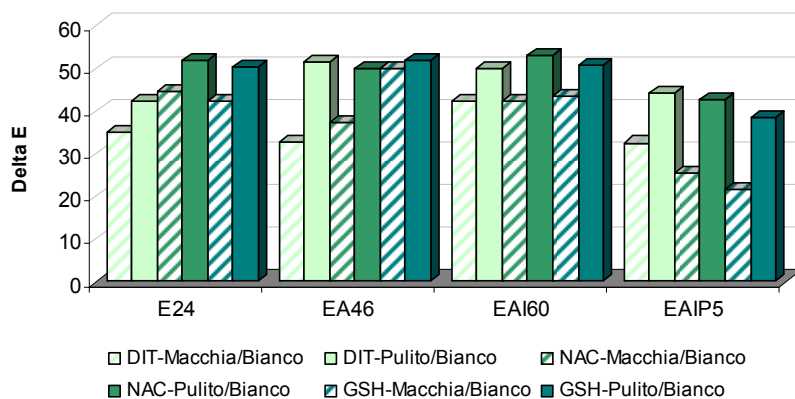


Figura 5.21 Istogramma della serie E

Tabella 5.18 – differenza tra i delta E “pulito-bianco” e “macchia bianco” per ogni singola esposizione stagionale (serie E)

E24			EA46			EA160			EAIP5		
DIT	NAC	GSH	DIT	NAC	GSH	DIT	NAC	GSH	DIT	NAC	GSH
7.31	7.25	7.96	18.88	12.51	1.81	7.67	10.40	7,25	11.62	17.42	16.97
Tot.	22.52		33.21			25.32			46.02		

- Sulla serie A, come per l'omologa del Carrara, i reagenti utilizzati sono: *acido cogico* (KOG), *deferoxamina* (DFBO) e *N-acetil cisteina* (NAC)/*ditionito* (DIT) in rapporto 1:1 (tab. 5.19).

Tabella 5.19 – parametri chimico-fisici dei reagenti utilizzati nella serie A

Travertino serie A	Reagenti	Conc. (M/L)	pH	Eh (μS)	T (°C)
1	KOG	2%	3.9	188.7	
2	DFBO	0.1	4.5	121	23
3	NAC+DIT	0.2 – 0.2	6.45	-234	

Anche in questo caso il migliore effetto pulente è dato dall'acido cogico (KOG), con un comportamento della deferoxamina (DFBO) più o meno equivalente alla N-acetil cisteina-ditionito (NAC+DIT), con una caduta dell'efficienza per entrambe sulla combinazione AIPE (fig. 5.22 e tab. 5.20).

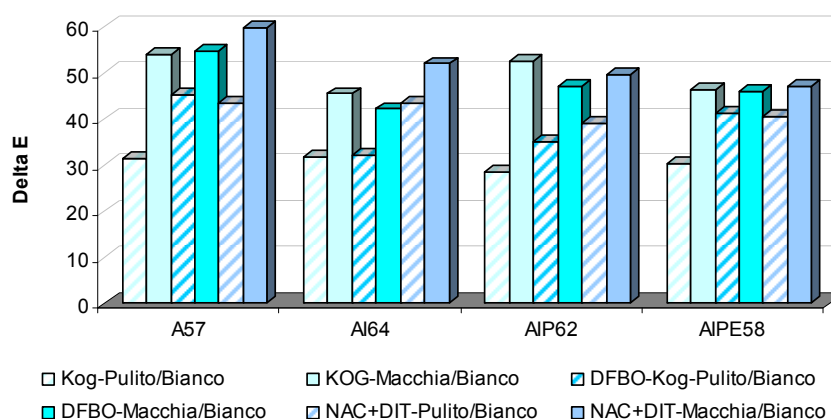


Figura 5.22 Istogramma della serie A

Tabella 5.20 – differenza tra i delta E “pulito-bianco” e “macchia bianco” per ogni singola esposizione stagionale (serie I)											
A57			AI64			AIP62			AIPE58		
KOG	DFBO	NAC	KOG	DFBO	NAC	KOG	DFBO	NAC	KOG	DFBO	NAC
22.51	9.29	16.69	13.72	10.17	8.58	24.09	12.00	10.72	16.12	4.86	6.53
Tot.	48.49			32.47			46.81			27.51	

- Sulla serie I, i reagenti utilizzati sono *glutathione* (GSH), *deferiprone* (DEF) e *N- acetil cisteina*, di cui si riportano i parametri in tabella 5.21.

Tabella 5.21 – parametri chimico-fisici dei reagenti utilizzati nella serie I						
Travertino serie I	Reagenti	Conc. (M/L)	pH	Eh (μS)	T (°C)	
1	NAC	0.3	1.6	-45		
2	GSH	0.2	2.7	-90	23	
3	DIT	0.1	8.9	-464		

Qui il comportamento migliore viene mostrato dal NAC, anche se diminuisce di efficacia nell'esposizione a quattro stagioni, a cui fa seguito il GSH che mostra il medesimo comportamento. Il deferiprone (DEF), con valori più bassi, associa capacità simili sia per le combinazioni I e IP, sia per le combinazioni PEA e PEAI.

Le maggiori differenze totali confermano il trend delle esposizioni da una e due stagioni (fig. 5.23 e tab. 5.22).

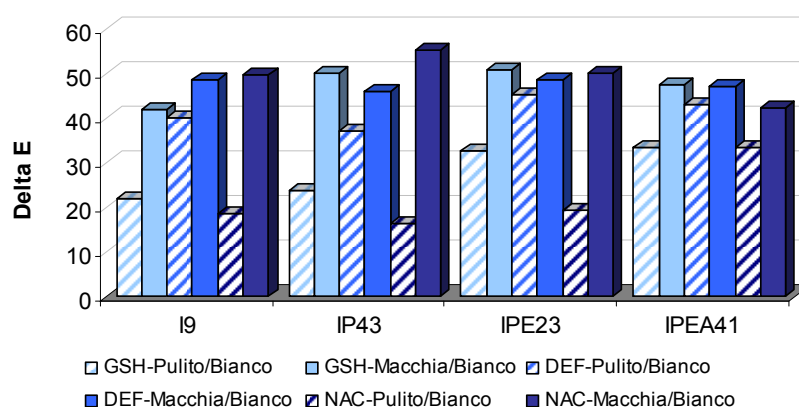


Figura 5.23 Istogramma della serie I

Tabella 5.22 – differenza tra i delta E “pulito-bianco” e “macchia bianco” per ogni singola esposizione stagionale (serie I)

I9			IP43			IPE23			IPEA41		
GSH	DEF	NAC	GSH	DEF	NAC	GSH	DEF	NAC	GSH	DEF	NAC
19.80	8.43	30.85	26.21	8.60	38.71	18.40	3.33	30.97	13.98	4.04	8.68
Tot.	59.07		73.52			52.70			26.70		

Per valutare l'influenza del tipo di supportante utilizzato durante il processo di rimozione delle macchie, sono state effettuate delle prove di pulitura sulle rimanenze dei provini usati per la realizzazione delle sezioni lucide. Nella figura 5.24 si possono osservare alcuni test condotti utilizzando il Polivinil alcol (Politect©) addizionato a tre differenti reagenti già visti in precedenza: a) Tioglicolato b) N-acetil cisteina e c) Cisteina.



Figura 5.24 a) Tioglicolato+PVA, b) N-acetil cisteina + PVA, c) Cisteina+PVA

Oltre ad un incremento dell'azione pulente si osservano alcune colorazioni tipiche dei complessi ferro-tioli (fig. 5.25). In condizioni alcaline la reazione tra ferro e GSH (glutathione) può dare un'intensa colorazione rossa, in maniera simile alla reazione tra ferro-cisteina e ferro-tioglicolato. La reazione tra deferiprone (DEF) e Fe(III) dà origine

ad un complesso rosso che può essere attribuito ai tre gruppi idrossili deprotonati, che reagiscono con una molecola di Fe^{3+} . L'acido dimercapto propansolfonico (DMPS) forma principalmente un complesso di colore rosso-bruno $Fe^{2+}(DMPS)_2$.

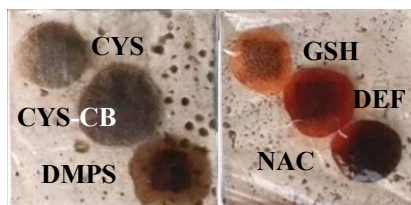


Figura 5.25 Colorazione degli impacchi dovuta alla formazione dei complessi con il Ferro

Il test è proseguito utilizzando dei provini di travertino macchiati in ambiente esterno con esposizione bimestrale. A tale proposito, oltre al polivinilalcol sono stati utilizzati materiali polimerici come i gel di gellano e agar agar, addizionati con ditionito + N-acetil cisteina, deferiprone + N-acetil cisteina, deferiprone e tioglicolato di ammonio (tab. 5.23).

Tabella 5.23 – parametri chimico-fisici dei reagenti utilizzati nei provini 10x10

Travertino 10X10	Reagenti	Conc. (M/L)	pH	Eh (μ S)	T ($^{\circ}$ C)
	DIT+NAC	0.2 e 0.2	6.45	-234	23
	DEF+NAC	0.1 e 0.2	5.2	-56	
	DEF	0.1	7	-108.5	
	TIO	2%	6.58	-265	

I risultati del campione T2 (fig. 5.26), ottenuti utilizzando gellano, agar e PVA con la soluzione mista ditionito+N-acetil cisteina, evidenziano l'importanza della scelta dell'ideale supportante per i reagenti utilizzati. Infatti il relativo istogramma (fig. 5.27) mostra in maniera evidente, attraverso i bassi valori del rapporto pulito/bianco, l'effetto ottenuto dalla pulitura. La differenza della sommatoria dei ΔE pulito/bianco, macchia/bianco, per ogni supportante è:

$$\text{Gellano} = 241.92 \quad \text{Agar agar} = 200.12 \quad \text{PVA(Politect)} = 172.70$$



Figura 5.26 Provino T2 prima e dopo i test di pulitura con Gellano, Agar e PVA addizionati con Ditionito-N-acetil cisteina

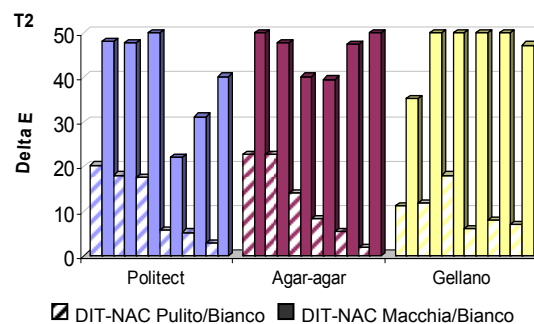


Figura 5.27 Istogramma del campione T2

L'applicazione del PVA sui provini T5 e T6 (fig. 5.28 e 5.29), mostra i migliori risultati nell'associazione con il tioglicolato (TIO), seguito dall'N-acetil cisteina; Il deferiprone (DEF) migliora la sua azione quando miscelato con l'N-acetil cisteina, ma con l'inconveniente di lasciare sulla superficie i residui colorati del complesso (fig. 5.29). In questo caso la differenza della sommatoria dei ΔE pulito/bianco, macchia/bianco, per ogni supportante è:

$$\text{TIO} = 151.23 \quad \text{NAC} = 150.31$$

$$\text{DEF} = 69.93 \quad \text{DEF+NAC} = 86.79$$

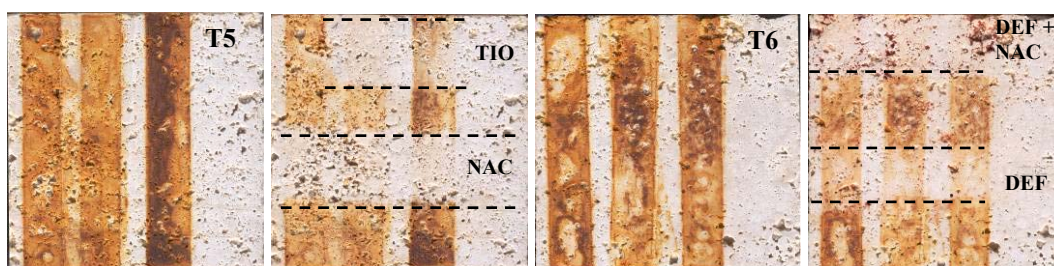


Figura 5.28 Provino T5 prima e dopo il test di pulitura con PVA-TIO e PVA-NAC

Figura 5.29 Provino T6 prima e dopo i test di pulitura con PVA con DEF-NAC e DEF

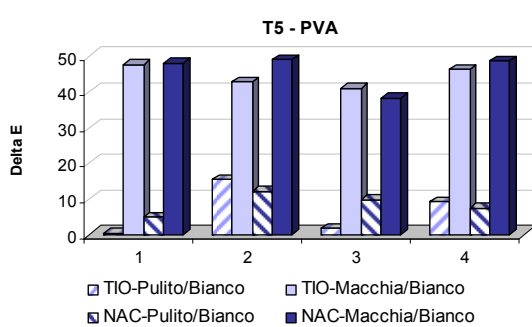


Figura 5.30 Istogramma del campione T6

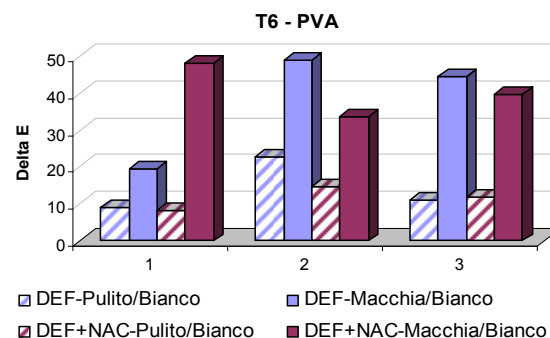


Figura 5.31 Istogramma del campione T5

Dai numerosi test condotti si evince la buona capacità dei tioli utilizzati nel formare complessi con i prodotti di corrosione costituenti le macchie.

Oltre alle già note capacità del tioglicolato di ammonio e ditionito di sodio, l'N-acetil cisteina sembra essere il reagente con le migliori capacità chelanti, sia a pH spontaneo che leggermente alcalino. Proprietà interessanti vengono mostrate anche dal glutatione, cisteina, acido dimercapto propansolfonico e acido cogico. A parte quest'ultimo, il tiolo è il gruppo funzionale che tutti i composti hanno in comune come sito di legame. Tutti i leganti citati possono offrire un sito di ossigeno sia come carbossile, ossidrilico, o funzione estere, e sembra che l'ossigeno cooperi con la funzione di tiolo per dare il

complesso blu. La stereochimica del ligando e la natura dell'ossigeno (sia COO⁻, COOR o OH) possono influenzare la costante di legame e quindi l'intensità del complesso.

Si osserva, inoltre, come l'efficienza dei reagenti possa venire incrementata dall'associazione con gel di gellano e agar agar o film polimerici a base di polivinilalcol, combinando alle capacità chimiche l'effetto meccanico di "peeling".

5.3.3 Test di riduzione di ossido di Fe(III) (goethite) con colture di microrganismi siderofori in batch

I risultati relativi alla concentrazione totale del ferro disciolto dai ceppi TSNRS15, UT7 e CONC13, misurata attraverso analisi ICP, sono mostrati nel grafico in figura 5.32.

Si nota come la concentrazione della goethite disciolta in funzione del tempo, dopo un incremento iniziale resti abbastanza costante. Questa è una caratteristica che si osserva comunemente negli studi sulla dissoluzione [150].

Le concentrazioni, comunque molto basse e vicino ai valori del bianco di riferimento (H₂O deionizzata Millipore, Milli-Q), mostrano che il migliore comportamento è dato da TSNRS15 e UT7.

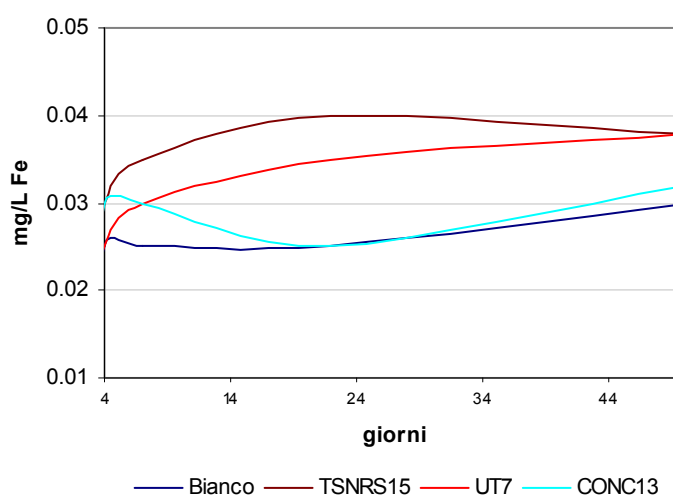


Figura 5.32 Andamento della dissoluzione della goethite nel tempo

Le conoscenze attuali dei meccanismi di adsorbimento e dissoluzione da parte dei siderofori si basano su un piccolo numero di questi²³. L'adsorbimento dei siderofori sulle superfici minerali, che può essere considerato come il primo passaggio necessario

²³ Il più studiato è la deferoxamina B (DFBO), a causa della sua commercializzazione.

per la dissoluzione, costituisce anche una perdita di sideroforo dalla soluzione stessa determinando nel tempo una diminuzione della solubilità del ferro [109].

5.3.4 Test di rimozione delle macchie artificiali – Microrganismi siderofori

L'esperimento è stato condotto su un totale di n°10 provini di dimensioni 5 x 5x 2 cm di marmo di Carrara e travertino, e due provini 10x10 cm di marmo di Carrara, le cui caratteristiche vengono riassunte nella tabella 5.24.

Sono state utilizzate macchie ottenute con le due differenti metodologie già osservate, con cubetti di ferro ed esposizione ambientale di una e due stagioni (E, EA) e con chiodi in ambiente controllato. I due provini C1 e C2 sono stati macchiati sempre in ambiente controllato ma utilizzando lamine di ferro.

Tabella 5.24 – Caratteristiche dei provini utilizzati nei test di pulitura

	Litotipo		Dimensioni		Materiale in Ferro	
	Carrara	Travertino	5x5	10x10	Cubetto	Chiodo
T7		X	X		X	
T17		X	X			X
T45		X	X			X
T67		X	X		X	
C25	X		X			X
C35	X		X			X
C48	X		X		X	
C61	X		X		X	
C1	X			X		
C2	X			X		

Sui provini 5x5 sono state testate le soluzioni contenenti i ceppi UT7, Conc11 e LAM21, supportate con polpa di carta, secondo lo schema riportato in figura 5.33.

I risultati ottenuti dall'elaborazione dei parametri colorimetrici $L^*a^*b^*$, riassunti nel grafico in figura 5.34, mostrano una buona efficienza per UT7, comunque vicina ai valori del non trattato (NT, dove probabilmente l'effetto pulente è dovuto alla diffusione della soluzione sulla superficie lapidea) e del solo supportante (laponite), mentre in LAM 21 si osserva un'elevata variazione della luminosità e al contrario una variazione minima delle coordinate cromatiche a^* e b^* .

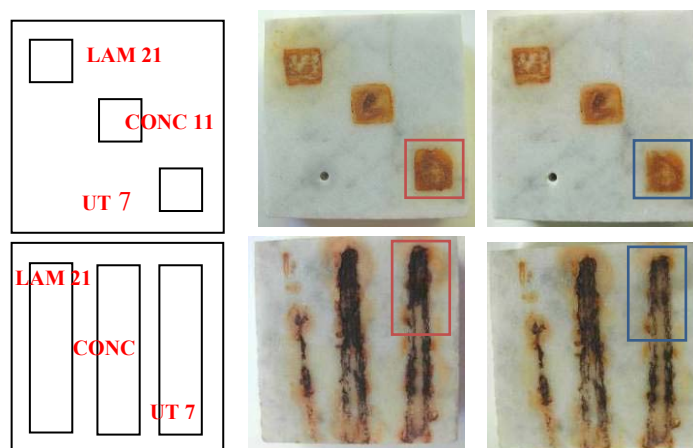


Figura 5.33 Schema dei test effettuati e selezione dell'area di pulitura con UT7

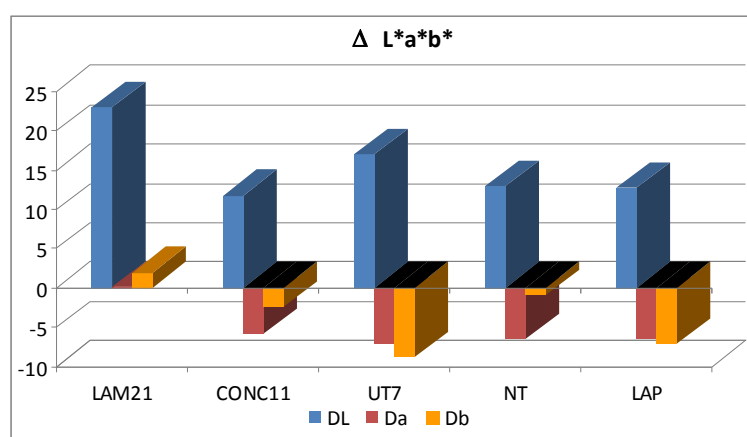


Figura 5.34 Istogramma delle medie dei valori L* a* b* ottenute dalle prove di rimozione sui provini 5x5 cm.

Nel test effettuato sui provini 10x10, i microrganismi impiegati in diverse combinazioni tra loro sono un fungo, *Saccharomyces cerevisiae* (K 310) e due batteri, *Pseudomonas stutzeri* (CONC11) e *Chriseobacterium sp* (UT 7). L'applicazione è stata effettuata tramite polpa di cellulosa a cui sono stati aggiunti i surnatanti (sn) di coltura dei batteri (liquido di coltura centrifugato esente da cellule e contenente i siderofori) utilizzati per sospendere le cellule del fungo (fig. 5.35):

Provino *Ci*: sn UT7 (pH 5) + K310, Bianco (sn UT7), H₂O

Provino *Cp*: sn CONC11 (pH 5) + K310, Bianco (sn CONC11), H₂O

Dato il maggior numero di dati colorimetrici acquisiti (13 punti di misura per 4 righe), i risultati dei test sono stati elaborando utilizzando il parametro Delta E.

Dagli istogrammi del campione *Ci* si osserva che l'azione del surnatante di UT7 è comparabile con quella dell'acqua, anche se la sua efficacia sembra essere incrementata nella sospensione in K 310.

Nel campione *Cp* l'efficienza del trattamento con il surnatante CONC11 è maggiore, ma non sembra esserci un incremento significativo di questo in sospensione con K310.

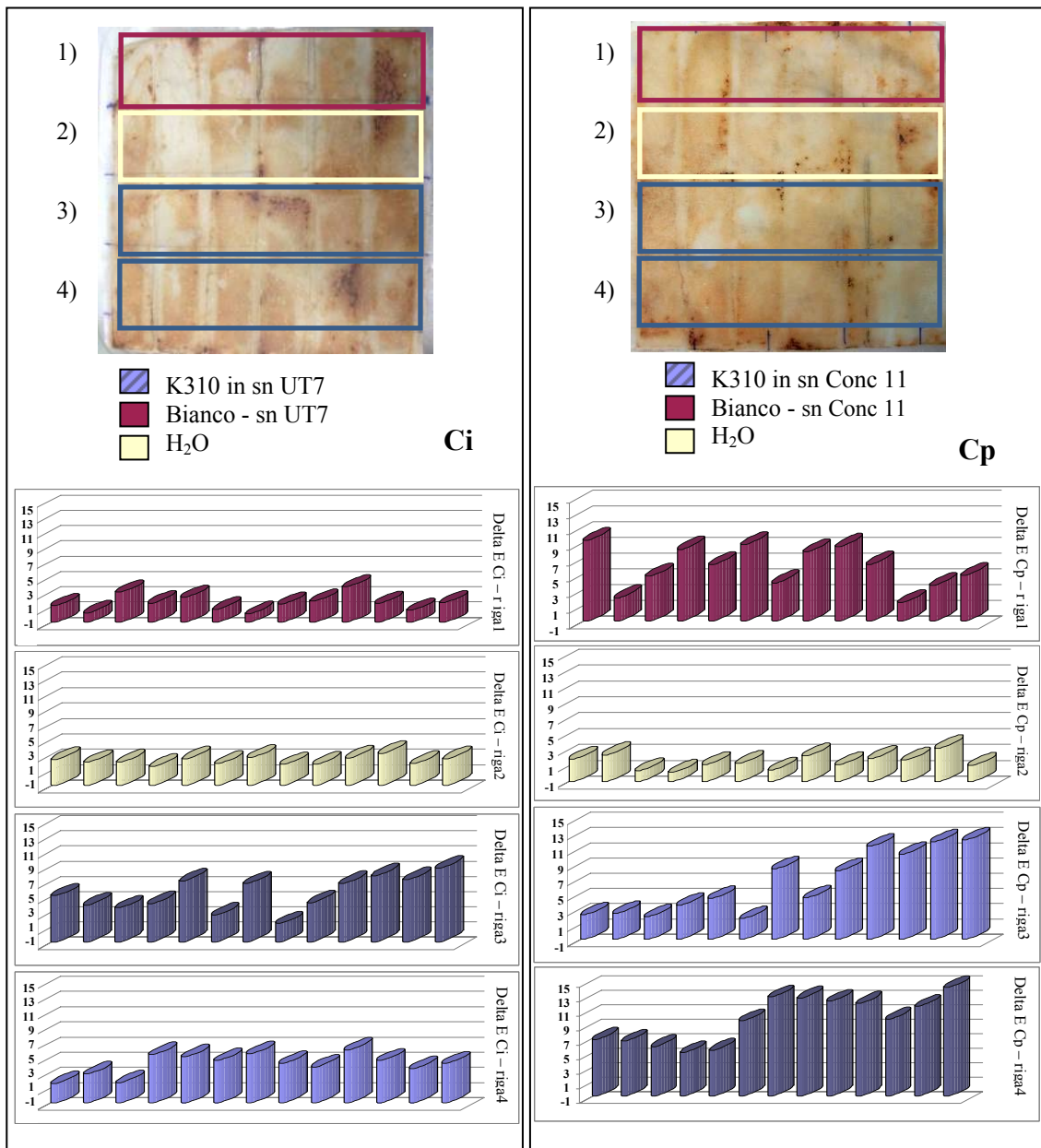


Figura 5.35 Immagini dei campioni *Ci* e *Cp* con i relativi istogrammi dei test di rimozione delle macchie con i batteri siderofori *Pseudomonas stutzeri* (CONC11) e *Chriseobacterium sp* (UT 7) sospesi nel surnatante del fungo *Saccharomyces cerevisiae*

5.3.5 Analisi delle componenti principali (PCA)

Un'interpretazione generale dei risultati ottenuti è stata effettuata analizzando i parametri colorimetrici attraverso l'analisi delle componenti principali (PCA), in modo da poter osservare simultaneamente le distanze tra le variabili analizzate.

Pur non essendo particolarmente indicata per l'analisi di poche variabili (in questo caso tre), la PCA consente una chiara interpretazione dei dati colorimetrici, generalmente poco intuitivi in altre forme grafiche.

La matrice in particolare è composta dalle variabili L^* e C^* (dove $C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$) relative a prima e dopo la macchia e alle prove di rimozione, quest'ultime indicate attraverso le sigle dei reagenti utilizzati. Per semplificare l'interpretazione il grafico utilizzato è un biplot e contiene sia gli scores (variabili scalate) che i loadings (contributo delle variabili originali). La prima componente principale, la direzione lungo la quale si registra la massima dispersione dei dati, cattura gran parte della variabilità presente (da 88.9 % a 92.5). La seconda descrive la rimanente variazione (da 20.1 a 7.55%), poiché generalmente le componenti principali successive spiegano sempre una minore percentuale della variabilità originale. La variabile L^* ovviamente descrive bene i due litotipi, in quanto le componenti cromatiche nel travertino e in maniera più accentuata nel Carrara, sono molto basse.

Tabella 5.25 - Intervalli massimi e minimi dei parametri colorimetrici L^* e C^*

Campioni		L^*		C^*	
		max	min	max	min
Carrara	prima	84.58	75.31	2.2	0.99
	macchia	66.5	30.59	40.01	12.86
	pulito	77.41	35.24	38.19	5.16
Travertino	prima	87.7	77.76	14.99	5.58
	macchia	50.79	29.22	50.79	10.6
	pulito	76.88	33.45	41.27	10.13
Carrara/Travertino Reagenti	prima	88.98	75.44	21.36	1.37
	macchia	52.36	29.92	40.01	10.6
	pulito	77.41	35.24	32.96	10.02
Travertino 10x10	prima	86.64	76.94	14.95	5.58
	macchia	77.07	37.94	58.4	23.33
	pulito	83.06	65.79	30.18	10.32
Carrara/Travertino - Siderofori	prima	87.65	75.99	9.61	0.83
	macchia	54.06	26.45	50.23	9.2
	pulito	69.54	32.57	36.49	12.23
Carrara 10x10 - Siderofori	prima	85.36	72.67	3.12	0.8
	macchia	71.62	38.62	34.63	10.87
	pulito	74.11	41.28	35.49	10.03

La variabile C* identifica invece l'alterazione cromatica, caratterizzata da una maggiore o minore dispersione in relazione sia al litotipo (il travertino risulta meno "disperso" del carrara) che al processo di formazione delle macchie (fig. 5.36 e tab. 5.25).

Le variabili L* e C* si trovano su lati opposti e la riduzione della loro distanza è rappresentativa dell'efficacia del sistema di rimozione delle macchie (reagenti e supportanti). Da un sistema totalmente efficace ci si aspetterà quindi una sovrapposizione dei valori della pulitura dei reagenti con quelli del "prima" della macchia.

Nel biplot del Carrara vengono messi in evidenza il miglior comportamento dei reagenti *tioglicolato di ammonio*, *N-acetil cisteina* e *acido dimercapto propansolfonico*. (asse positivo della 1° componente, correlazione positiva)

Si osserva invece un maggior numero di correlazioni positive nel biplot del travertino; in questo caso i reagenti individuati sono: *N-acetil cisteina*, *acido dimercapto propansolfonico*, *cisteina*, *glutazione* (pH 8.5) e *tioglicolato di ammonio*.

Il biplot Carrara/travertino evidenzia, come nel caso del solo Carrara, la maggiore efficacia dei reagenti *N-acetil cisteina* e *acido dimercapto propansolfonico*.

I test sul travertino 10x10x rappresentano il nostro sistema totalmente efficiente; *ditionito+N-acetil cisteina*, supportati da gel di gellano e agar, mostrano una totale sovrapposizione con le variabili del "prima" della macchia. Con valori prossimi, supportati dal polivinil alcool, si individuano il *tioglicolato*, *N-acetil cisteina*, *deferiprone* e *deferiprone+N-acetil cisteina*.

Nel biplot Carrara/travertino relativo ai test di pulitura con i microrganismi siderofori si osserva una maggiore dispersione dei dati (2° componente principale 20.1 %) e malgrado una discreta separazione tra gli scores delle macchie e quelli della pulitura con i siderofori, i valori del non trattato (NT) e dell'impacco con solo laponite (LAP) coincidono con questi ultimi. La presenza di un solo punto che si discosta (UT7) fa pensare ad una casualità.

La mancanza di una netta separazione tra "macchia" e "reagenti" nel carrara 10x10, e il raggruppamento degli scores dell'acqua con questi ultimi, pone in evidenza la debole azione dei siderofori nella rimozione degli ossidi di ferro.

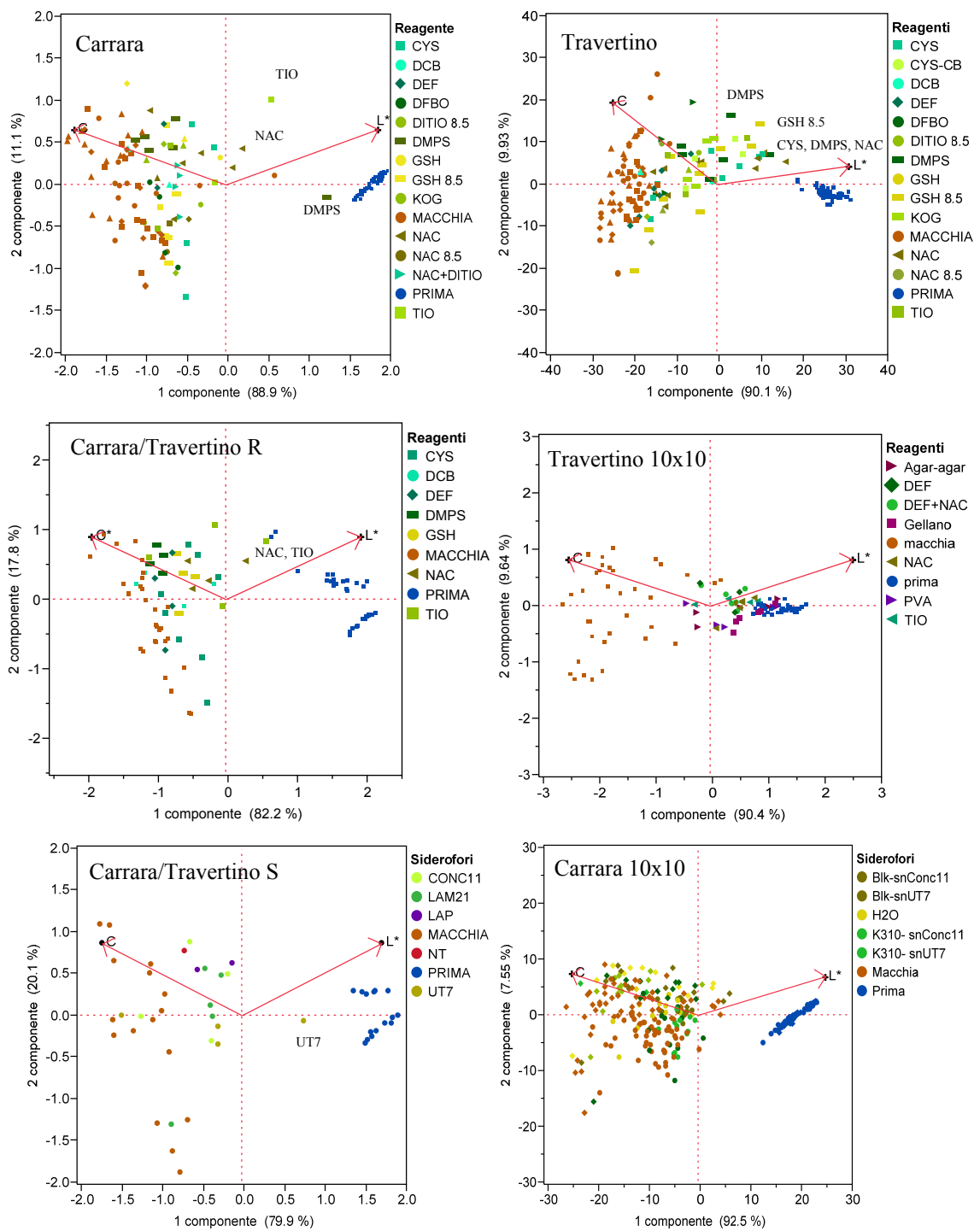


Figura 5.36 biplot dei test di rimozione effettuati con reagenti e siderofori

Conclusioni

Le differenti metodologie utilizzate in questa ricerca per lo studio delle macchie di ferro in materiali lapidei carbonatici, sia indotte artificialmente che di origine spontanea, hanno permesso di identificare i meccanismi che sono alla base della formazione delle stesse, e della loro diffusione all'interno della matrice porosa.

Attraverso la simulazione degli anelli di Liesegang sono stati identificati gli steps iniziali del fenomeno, ossia la corrosione del ferro e la formazione di una soluzione colloidale contenente ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} , che penetrando all'interno della matrice carbonatica reagisce con questa, e attraverso fasi di dissoluzione e riprecipitazione, porta alla formazione della *Green Rust (fougerite)*. Questa fase minerale, a seconda delle condizioni al contorno, può rimanere stabile per tempi più o meno lunghi o precipitare in forme cristalline meglio definite come ad esempio la *ferridrite* o la *lepidocrocite*. L'aspetto teorico degli equilibri chimici che hanno luogo durante questo processo è stato in parte convalidato dall'analisi XPS, attraverso la quale si evidenzia, all'interfaccia tra lo strato di ossido di ferro e la matrice carbonatica, la presenza degli elementi coinvolti nei processi di dissoluzione e precipitazione, come Ca, CaO, CO_3^{2-} , Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Questi stessi processi sono inoltre responsabili di alcune trasformazioni che avvengono nella struttura cristallina, visibili sia nelle immagini in microscopia ottica che in quelle in microscopia elettronica.

Dalle sezioni sottili si osserva che nel processo di sostituzione Ca - Fe, la diffusione degli ossidi di ferro procede principalmente attraverso gli spazi intergranulari, con una maggiore concentrazione nelle aree a grana più minuta, sottolineando in questo caso l'importanza della dimensione e del numero dei pori.

Quando il flusso di ioni ferro diventa importante, gli spazi intergranulari si saturano, aumentando di volume a discapito dei grani di calcite confinanti, e la diffusione procede a questo punto attraverso i piani di sfaldatura. A tale proposito le microfotografie al SEM mostrano zone dove il volume dei pori è aumentato notevolmente, e la sostituzione lascia isolati frammenti di calcite originari o riprecipitati durante i processi di dissoluzione.

Le trasformazioni delle fasi minerali che hanno luogo nel tempo, sono invece documentate dalla spettroscopia Mössbauer, dove gli spettri delle macchie "naturali"

mostrano la presenza di cluster amorfi con particelle di dimensioni nanometriche di Fe(II) e Fe(III), le quali tendono nel tempo ad assumere dimensioni maggiori e migliore forma cristallina. In generale si osserva che dalla presenza di fasi minerali miste, contenenti ioni Fe^{2+} , $Fe^{2.5+}$ e Fe^{3+} , si passa, attraverso reazioni di ossidazione/deidratazione, a fasi contenenti solo Fe^{3+} , come la lepidocrocite, a cui fanno seguito la comparsa della goethite, magnetite/maghemite e come ultima formula l'ematite.

Nel processo di formazione della macchia non è coinvolto il solo fenomeno di diffusione interna, ma può essere presente anche una diffusione esterna, ovvero una crescita dello spessore dello strato di ossido verso l'esterno della matrice carbonatica.

Lo sviluppo di un fenomeno rispetto all'altro, è strettamente dipendente dal tipo di contatto che si ha tra l'elemento in ferro e la matrice carbonatica.

Le macchie "naturali" indagate (NS1, NS3 e NS8), sono originate o da un perno inserito all'interno del materiale lapideo, o semi incluso, e comunque in una condizione tale da isolare quasi completamente il metallo, in maniera simile al metodo adottato nella nostra simulazione degli anelli di Liesegang.

Nella sperimentazione in ambiente esterno, o in laboratorio, le macchie "artificiali" sono invece ottenute dall'ossidazione del ferro a contatto con la superficie lapidea.

In questo caso si ha un maggiore sviluppo del film di ossido verso l'esterno, e i processi di ossidazione, e quindi le trasformazioni di fase, sono più rapidi, a causa della presenza più o meno costante di acqua e ossigeno, e senza evidenze di Fe^{2+} .

Infatti i campioni del ciclo annuale Carrara *P* (*P*, *PE*, *PEA*, *PEAI*) analizzati tramite spettroscopia Raman, mostrano che la lepidocrocite, appena accennata nel campione da una stagione, si trasforma gradualmente attraverso il passaggio a goethite (macchie da esposizione a due e tre stagioni) e infine a ematite nel campione esposto per un anno.

Tali risultati sono confermati in parte dalla spettroscopia Mössbauer, che seppur analizzando campioni "misti", cioè prodotti di corrosione raschiati dalla superficie verso l'interno del provino, mette in evidenza l'evoluzione di una sostanza amorfa di dimensioni nanometriche; il prodotto misto di Fe^{2+} Fe^{3+} , identificato nello spettro da una stagione (*P*) come fougerite e/o amakinite e ferridrite, si trasforma negli spettri da due e tre stagioni (*PE* e *PEA*) in lepidocrocite, e successivamente nel campione da quattro stagioni, nell'ematite. Anche le intensità mostrano un andamento crescente.

Nell'analisi dei campioni esposti per una stagione, l' XPS mette in evidenza un eccesso di ossigeno, dovuto probabilmente all'acqua di idratazione del ferro, maggiormente concentrata nel travertino, a causa della sua elevata porosità. A seconda del numero di molecole di acqua presenti, i vari ossidi possono essere identificati come ferridrite, lepidocrocite o goethite.

Riassumendo, nell'interazione con la matrice carbonatica, gli ioni ferrosi e ferrici contenuti in una soluzione acquosa, in relazione al pH, presenza specifica di anioni, e condizioni redox dell'ambiente, possono prendere parte a numerose sequenze di reazioni che portano alla formazione di diverse fasi solide di ossi – idrossidi.

Nel nostro caso, le informazioni acquisite mostrano che le specie contenenti Fe (II) si riscontrano solo nello strato più interno del materiale lapideo, e che la presenza di altre specie può essere imputata alle diverse reazioni che hanno luogo nel tempo.

I risultati ottenuti consentono di realizzare una rappresentazione schematica della formazione dinamica delle macchie di ferro (fig. 5.37), che partendo dalla formazione di una soluzione colloidale di ioni ferro, diffonde dalla superficie sia verso l'interno, attraverso gli spazi intergranulari, difetti e piani di sfaldatura, sia verso l'esterno della matrice carbonatica. Sulla superficie del campione è presente una quantità significativa di frazione nanometrica di ossido di ferro III, identificabile come lepidocrocite, che tende a svilupparsi nel tempo in forme meglio definite, come goethite ed ematite.

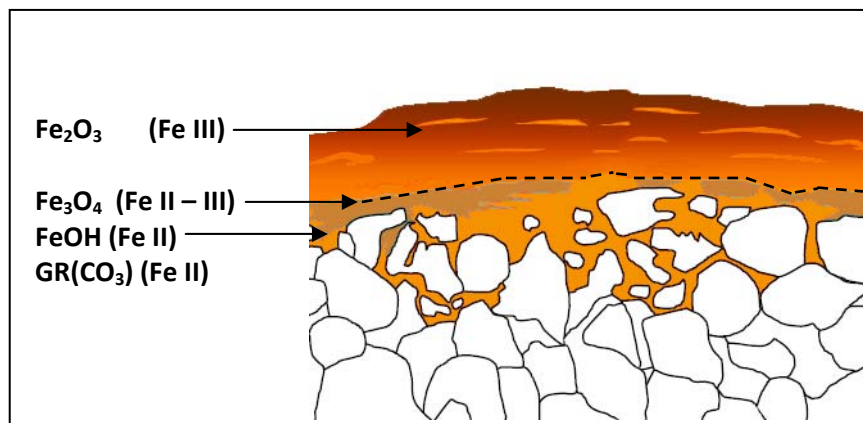


Figura 5.37 Rappresentazione schematica della formazione di una macchia di Ferro

All'interno lo sviluppo ha origine dalla presenza della Green Rust che evolverà, seppure con tempi più lunghi a causa della ridotta presenza di acqua e ossigeno, nella ex GR o ferridrite, e seguendo l'ordine, nella formazione delle specie sopra descritte.

Seppur parziali, i preliminari riscontri sperimentali ottenute dall'elaborazioni del modello matematico, confermano la validità sia dei ragionamenti teorici, sia dei risultati ottenuti dalla nostra ricerca.

Ai fini conservativi queste informazioni condizionano le operazioni di pulitura delle macchie, limitando la loro rimozione, seppure difficoltosa a causa della presenza di Fe(III), al solo strato superficiale. Nella rimozione delle macchie dallo strato interno si dovrà invece tenere conto della possibile presenza di complessi e/o sostituzioni della calcite all'interno della matrice carbonatica.

Per quanto riguarda lo studio dei reagenti con le migliori caratteristiche chelanti e/o riducenti, i test in soluzione acquosa ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeOOH}+\text{CaCO}_3$ +reagenti) pur mostrandosi un ottimo strumento per il controllo delle proprietà chimico-fisiche e delle cinetiche di reazione, non trova spesso una totale corrispondenza con i risultati ottenuti su matrici cristalline, come nel caso reale delle macchie. Questo a causa della diversa stabilità termodinamica e reattività interfacciale degli ossidi di ferro, dipendente, come già accennato in precedenza, sia dalla forma e dimensione delle particelle, sia dalle condizioni ambientali [151]. Lo stesso motivo rende facilmente realizzabile la rimozione delle macchie ottenute da precipitati di sali di ferro o macchie ottenute dal contatto con elementi in ferro per tempi brevi.

I test di rimozione con sostanze mediche chelanti e tioli, condotti sui provini macchiati artificialmente, hanno mostrato l'indiscutibile capacità di alcuni di loro nel chelare e/o ridurre il ferro trivalente. La loro attività è nella maggior parte dei casi dipendente dal pH, e la sua variazione a valori maggiormente alcalini e sicuri per l'integrità delle superfici carbonatiche, porta ad una drastica diminuzione nella capacità di dissoluzione degli ossidi di ferro. Alcuni reagenti mostrano comunque una buona attività chelante; ad esempio l'N-acetil-cisteina, sia individualmente che in miscela con altri, il glutatione e l'acido dimercapto propansolfonico, che mostrano risultati altrettanto notevoli.

Anche il supportante utilizzato influenza significativamente i risultati: la miscela di psyllium e gomma di xantano, associa alla facilità di preparazione e applicazione una grande capacità di ritenere acqua e di conseguenza la possibilità di mantenere tempi di contatto per i reagenti più o meno lunghi, in base alle esigenze richieste. Lo stesso dicasi per il gellano e agar agar, con cui sono stati ottenuti i migliori risultati, anche se in questo caso la preparazione dei gel risulta un po' più elaborata. I film polimerici a

base di polivinilalcol (Politect®) associano invece alle capacità chimiche dei reagenti l'effetto meccanico di "peeling", incrementandone l'efficienza.

L'impiego dei sistemi biologici quali agenti chelanti e/o riducenti nei confronti del Fe(III) (batteri e funghi), ha messo in evidenza una bassa capacità di chelazione/riduzione da parte dei microrganismi impiegati; comunque alcune potenzialità sono state individuate nei ceppi di *Chryseobacterium flavobacteria* e *Saccharomyces cerevisiae*, rispettivamente un batterio e un fungo, presenti anche in letteratura per le loro capacità siderofore. Ciò sottolinea l'importanza di un approfondimento della metodologia applicativa basata su tali presupposti.

BIBLIOGRAFIA



La bibliografia consultata si compone di articoli su riviste internazionali, rapporti tecnici e linee guida che illustrano i principali risultati ottenuti dalla ricerca scientifica nel settore.

- [1] L. Campanella et al., "Chimica per l'arte", Ed. Zanichelli 2007
- [2] M. Leoni, "Elementi di metallurgia applicata al restauro delle opere d'arte" Ministero per i Beni Culturali e Ambientali, Opificio delle Pietre Dure e Laboratori di Restauro, Firenze. Ed. *Opus Libri*.
- [3] <http://www.unife.it/> Dispense di Bioinorganica.
- [4] Cotton, F.A.; Wilkinson, G., "Chimica inorganica", III ed., 1984
- [5] U.Schwertmann (1988) Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments, pp. 267-308 in: Iron in Soils and Clays Minerals (J.W. Stucki, B.A. Goodman & U. Schwertmann, editors). NATO ASI Series, 217.
- [6] Hill, Roderick J., James R. Craig, and G. V. Gibbs. "Systematics of the spinel structure type." *Physics and chemistry of minerals* 4.4 (1979): 317-339.
- [7] W.R. Fisher, U. Schwertmann. *Clays Clay Miner.*, 23 (1975)
- [8] R. M. Cornell, U. Schwertmann, "The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", *Wiley-Vch Verlag GmbH & Co.* 2nd Edition 2003
- [9] E.J.Fasiska, 1967. "Structural aspects of the oxides and oxidehydrates of iron". *Corrosion Science*, 7:833-839.
- [10] T. Ishikawa, S. Nitta, S. Kondo (1986) "Fourier-transform infrared spectroscopy of colloidal α , β e γ ferric oxide hydroxides". *J Chem.Soc Faraday Trans I* 82:2401-2410
- [11] D. A. Scott, G. Eggert, "Iron and Steel in Art, Corrosion, Colorant, Conservation", *Archetype Publication Ltd.* London 2007.
- [12] B. Zinder, G. Furrer, W. Stumm, "The coordination chemistry of weathering: II. Dissolution of Fe(III) oxides", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 50, Issue 9, September 1986, Pages 1861-1869.
- [13] W. Stumm, G. Furrer, "The dissolution of oxide and alluminium silicates: examples of surface-coordination-controlled kinetics", *Aquatic surface chemistry*, Wiley and Sons, New York, 197-219.
- [14] C. A. Lanz, J.Baltrusaitis, D. M. Cwiertny, "Dissolution of Ematite Nanoparticle Aggregates: Influence of Primary Particle Size, Dissolution Mechanism, and Solution pH", *Langmuir*, 2012, 28 (45), pp 15797-15808.
- [15] P. S. Sidhu, R. J. Gilkes, R. M. Cornell, A. M. Posner, J. P. Quirk, "Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids", *Clays Clay Miner.* 1981.
- [16] R. M Cornell, P.W. Schindler, "Photochemical dissolution of in acid/oxalate solution". *Clays Clay Miner* 35.5 (1987): 347-352.
- [17] S. Oh Lee et al. "Study on the kinetics of iron oxide leaching by oxalic acid, nt. *J. Miner. Process*". 80 (2006) 144 - 152.
- [18] U. Schwertmann, "Solubility and dissolution of iron oxide", *Plant and Soil*, January 1991, Volume 130, Issue 1, pp 1-25.

- [19] D. Concepción, R. Rodríguez-Clemente, M. Blesa. "Morphological properties of α -FeOOH, γ -FeOOH and Fe₃O₄ obtained by oxidation of aqueous Fe (II) solutions." *Journal of colloid and interface science* 165.1 (1994): 244-252.
- [20] W. W. Frenier, F. B. Growcock, "Mechanism of Iron Oxide Dissolution. A Review of Recent Literature", *Corrosion—Nace*, Vol. 40, No. 12, December 1984.
- [21] R. M. Cornell, R. Giovanoli, W. Schneider "Review of the Hydrolysis of Iron(III) and the Crystallization of Amorphous Iron(III) Hydroxide Hydrate", *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1989, 46, 115-134.
- [22] Enciclopedia dell'Arte Antica, Classica e Orientale Treccani, Roma, 1958-73.
- [23] Carta Giacimentologica dei Marmi delle Alpi Apuane a scala 1: 10.000 e sua informatizzazione. Relazione finale. Convenzione Regione Toscana – Università di Siena - Centro di Geotecnologie.
- [24] A. Criscuolo, S. Lisi, "Il marmo di Carrara: aspetti geologici merceologici e minerari", *Eurominerals and the Society of Mining Professor*, settembre 12-16, Carrara, Italy.
- [25] A. Acocella, D. Turrini, Travertino di Siena. Ediz. italiana e inglese, Alinea Editrice (2010)
- [26] Uggeri, Geologia dei travertini.
- [27] C. Cherubini, A. Reina, D. Bruno, *Le rocce tenere del salento: proposta di classificazione con l'uso delle caratteristiche tecniche e meccaniche*, Geologi e Territorio, Ordine Regionale Dei Geologi - Puglia n° 2-2007 pagg. 37-47.
- [28] E.L. Sjöberg, "A fundamental equation for calcite dissolution kinetics", *Geochemical et Cosmochimica Acta*. 1976. Vol. 40. pp. 441 lo 447.
- [29] F. Guidobaldi, "Piogge acide e piogge naturali: analisi dell'interazione diretta con i monumenti in marmo o pietra calcarea", Bollettino d'Arte Istituto Poligrafico Zecca dello Stato.
- [30] E. Marilyn, Lever and Ian N. , M. Wainwright, "An investigation of the dissolution of a marble petroglyph site by acidic precipitation", *Studies in Conservation* 40, 1995.
- [31] www.chimica.uniba.it/didattica/publicazioni, Bioelettrochimica Lezione 2.
- [32] K.M. Towe, W. B. Bradley, "Mineralogical constitution of Colloidal Hydrous Ferric Oxides", *J. of Colloid and Interface Science*, 24, 384 – 392 (1967).
- [33] G.G. Amoroso, M. Camaiti, "Scienza dei materiali e restauro", *Editrice Alinea*, Firenze, 1997.
- [34] H.J. Krug, H. Brandtstaldter, "Morphological Characteristics of Liesegang Rings and Their Simulations", *J. Phys. Chem.* 1999, 103, 7811-7820.
- [35] <http://www.insilico.hu/liesegang/theories/theories.html>
- [36] J.B. Keller, S.I. Rubinow, "Recurrent precipitation and Liesegang rings", *J. Chem. Phys.* 74, 5000–5007, 1981.
- [37] D. Hilhorst, R. van der Hout, M. Mimura, I. Ohnishi, *A Mathematical Study of the One-Dimensional Keller and Rubinow Model for Liesegang Bands*, *J. Stat Phys* (2009) 135: 107–132
- [38] D. Hilhorst, R. van der Hout, M. Mimura, I. Ohnishi, *Fast reaction limits and Liesegang Bands*, in: Free Boundary Problems: Theory and Applications. Ed. I. Narra Figueiredo, L. Santos, 2006
- [39] E. M. Winkler, "Natural rust on stones" in Stone: Properties, Durability in Man's Environment, pp 164-168, *Springer Science & Business Media*, 2013.
- [40] Zhao, H. Ren, H. Dai, W. Jin, *Composition an expansion coefficient of rust based on X-ray Diffraction and thermal analysis*, *Corrosion Science* 53 (2011) 1646–1658
- [41] V. Bams, S. Dewaelem, *Staining of white marble*, *Materials Characterization* 58, 2007, 1052–1062.
- [42] Beltran, M., Playà, E., Artigau, M., Arroyo, P., & Guinea, A. (2016). Iron patinas on alabaster surfaces (Santa Maria de Poblet Monastery, Tarragona, NE Spain). *Journal of Cultural Heritage*, 18, 370-374.
- [43] E. T. Clarke, R. H. Loeppert, And J. M. Ehrman, "Crystallization of iron oxides on calcite surfaces in static systems", *Clays and Clay Minerals*, Vol. 33, No. 2, 152-158, 1985.
- [44] R.H. Loeppert, E.T. Clarke, *Reactions of Fe²⁺ and Fe³⁺ in calcareous soils*, *Journal of Plant Nutrition*, 7(1-5), 149-163 (1984).

- [45] I. P. Kremenetskaya, O. P. Korytnaya, T. N. Vasileva, A. T. Belyaevskii, *Reactions of Calcite and Dolomite with Iron(III) Sulfate Solutions*, Russian Journal of Applied Chemistry, 2007, Vol. 80, No. 10, pp. 1621.
- [46] J.E. Wajon, Goen-Eng Ho, P. J. Murphy, "Rate of precipitation of ferrous iron and formation of mixed iron-calcium carbonates by naturally occurring carbonate materials", *Water Research*, volume 19, Issue 7, 1985, Pages 831-837
- [47] Y. Wang, S. Sikora, H. Kim, T.H. Boyer, J.C. Bonzongo, & T.G. Townsend, (2013). "Effects of solution chemistry on the removal reaction between calcium carbonate-based materials and Fe (II)", *Science of the Total Environment*, 443, 717-724.
- [48] N. Pirazzoli "Le diverse idee di restauro", *Biblioteca Universitaria*, Edizioni Essegi, 1988
- [49] Y. Zhao, H. Ren, H. Dai, W. Jin, "Composition and expansion coefficient of rust based on X-ray diffraction and thermal analysis", *Corrosion Science* 53 (2011) 1646–1658.
- [50] A. Macchia, S. A. Ruffolo et al., "The treatment of iron-stained marble: toward a "green" solution", *International Journal of Conservation Science*, Volume 7, Special Issue 1, 2016: 323-332.
- [51] S. Spile, Sanne, et al., "Effective cleaning of rust stained marble", *Heritage Science* 4.1 (2016): 1-10.
- [52] M. Cushman, R. Wolbers. "A new approach to cleaning iron stained marble surfaces." WAAC newsletter 29 (2007): 23-8.
- [53] A. Simanova, "Molecular Perspectives on Dissolution in the Presence of Oxalate and Desferrioxamine-B", Department of Chemistry, Umeå University, 2011.
- [54] P. M. Borera, et al. , "Effect of siderophores on the light-induced dissolution of colloidal iron(III) (hydr)oxides", *Marine Chemistry* 93 (2005) 179- 193
- [55] R. Saha1, N. Saha, R. S. Donofrio, L.L. Bestervelt, "Microbial siderophores: a mini review", *Journal of Basic Microbiology* 2012, 52, 1–15
- [56] Chu, Byron C., et al. "Siderophore uptake in bacteria and the battle for iron with the host; a bird's eye view." *Biometals* 23.4 (2010): 601-611.
- [57] F. Fittschen, C. Meirer, P. Streli, J. Wobrauschek, G. Thiele, Falkenberg, G. Pepponi, "Characterization of atmospheric aerosols using Synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence and Fe K-edge total reflection X-ray fluorescence-X-ray absorption near-edge structure", *Spectrochimica Acta Part B* 63, (2008) 1489–1495.
- [58] A. Navrotsky, L. Mazeina, Size-driven structural and thermodynamic complexity in Iron oxide, *Scienze* 319 (2008) 1635-1638
- [59] UNI EN 1182/2006. Alterazioni macroscopiche dei Beni culturali –. Alterazioni macroscopiche dei materiali lapidei : lessico.
- [60] Normal 3/80 : Materiali lapidei : campionamento
- [61] M. A. Chan, et al., "Models of iron oxide concretion formation: field, numerical, and laboratory comparisons", *Geofluids* (2007) 7, 356–368.
- [62] UNI 10859 Protocol "Cultural Heritage -Natural and artificial stones -Determination of water absorption by capillarity"
- [63] Normal 7/81 Protocol "Cultural Heritage -Natural and artificial stones -Imbibitions Capability"
- [64] S. Das, M. J. Hendry, "Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes", *Chemical Geology* 290 (2011) 101–108
- [65] J.E. Castle, A.M. Salvi, "Chemical state information from the near-peak region of the X-ray photoelectron background", *J. Electron Spectrosc Relat Phenom* 2001, 114-116:1103-1113
- [66] J.E. Castle, H. Chapman-Kpodo, A. Proctor, A.M. Salvi, "Curve-fitting in XPS Using Extrinsic and Intrinsic Background Structure". *J. Electron Spectrosc. Relat Phenom* 1999, 106(1):65-80.
- [67] D. Briggs, M.P. Seah, "Practical Surface Analysis", *John Wiley and Sons*, Chichester, U.K.;13: 9780471920816 19901, Appendix 6 and Chapter 5.
- [68] D. Briggs, J.T. Grant, "Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", *IM Publications*, Chichester, U.K.;1901019047 2003.

- [69] A. M. Salvi, F. Langerame, A. Macchia, M. P. Sammartino, M. L. Tabasso, "XPS characterization of (copper-based) coloured stains formed on limestone surfaces of outdoor Roman monuments", *Chemistry Central Journal* 2012, 6(Suppl 2):S10
- [70] http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/mossbauer.html.
- [71] L. May, "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy", *Plenum Press*, New York- London, 1971.
- [72] J. Torrent, V. Barron, "Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides", *Enciclopedia*. pdf
- [73] J. D. da Silva Aguiar, "Analysis, Testing and Development of Safe Cleaning Methods of Rusted Stone Material" tesi in Conservazione e Restauro, 2014.
- [74] E. Merino, A. Banerjee, "Terra Rossa Genesis, Implications for Karst, and Eolian Dust: A Geodynamic Thread" *The Journal of Geology*, 2008, volume 116, p. 62–75
- [75] R. H. Loeppert, L. R. Hossner, "Reaction of Fe²⁺ and Fe³⁺ with Calcite", *Clays and Clay Minerals*, Vol. 32, No. 3, 213-222, 1984.
- [76] M. S. Magalhaes, P. R. G. Brandao & R. P. Tavares, "Types of iron ores from Quadrilátero Ferrífero and their implications in the sintering process", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 116:1, 54-64.
- [77] D. Carroll, H. C. Starkey, "Reactivity of clay minerals with acids and alkalis", *Clays and Clay Minerals*, 1971, Vol. 19, pp. 321-333.
- [78] B. Shradar "Infrared and Raman Spectroscopy" *Weunheim* (1995).
- [79] N. Buzgar, A.I. Apopei, "The Raman study of certain carbonates" *Geologie. Tomul LV*, nr. 2, 2009
- [80] R. C. McCreery. "Raman Spectroscopy for the Chemical Analysis" *Wiley-Interscience*, New York (2000).
- [81] D. L. A. De Faria, S. V. Silva and M. T. de Oliveira "Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides" *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 28, No. 11, 1997, pp. 873-878.
- [82] M. Hanesch "Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy) hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies" *Geophys. J. Int.* (2009) 177, 941–948.
- [83] S. J. Oh, D.C. Cook, H.E. Townsend "Characterization of iron-oxides commonly formed as corrosion products on steel" *Hyperfine Interactions* 112, 59–65, 1998.
- [84] S. Das, M.J. Hendry, "Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes", *Chemical Geology* 290 (2011) 101–108.
- [85] U. Schwertmann, R.M. Taylor "The transformation of Lepidocrocite to " *Clay and Clay minerals*, 1972, Vol. 20 pp 151-158.
- [86] Y. Cuddenec, A. Lecerf, "Topotactic transformation of and lepidocrocite into ematite and maghemite", *Solid State Science*, 2005, 520-529.
- [87] E. Mendelovici, S. Nadiv, I.J. Lin, "Morphological and magnetic changes during mechano-chemical transformation of lepidocrocite to ematite" *Journal of Material Science* 19, 1983, 1556-1562.
- [88] L.B. Gurlet, D. Neff, Réguer, J. Monnier, M. Saheb, P. Dillmann "Raman study of corrosion layer formed on archaeological irons in various media" *Journal of Nano Research* 8 (2009) 147-156.
- [89] R.A. Antunes, I. Costa, D.L.A de Faria, "Characterization of corrosion products formed on steels in the first months of atmospheric exposure" *Materials Research* 6, 403– 408, 2003.
- [90] T. D. Glotch, M. D. Kraft "Thermal transformations of akaganéite and lepidocrocite to ematite: assessment of possible precursors to Martian crystalline ematite", *Phys Chem Minerals*, (2008) 35:569–581.
- [91] P. Colombari, "Potential and Drawback of Raman microspectrometry for the understanding of iron and steel corrosion", www.intechopen.com, 2011
- [92] D. Neff, S. Reguer, L. Bellot-Gurlet, P. Dillmann, R. Bertholon, "Structural characterization of corrosion products on archaeological iron: an integrated analytical approach to establish corrosion forms", *Journal of Raman Spectroscopy* 35, 739–745, 2004

- [93] Carraro, Giorgio, et al. "Ag and Pt Particles Sputtered on β -Fe₂O₃: An XPS Investigation" *Surface Science Spectra* 19.1 (2012): 1-12.
- [94] Graat et al. "Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra." *Applied Surface Science* 100 (1996): 36-40.
- [95] M.C. Biesinger, et al., "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni." *Applied Surface Science* 257.7 (2011): 2717-2730.
- [96] J.G.Stevens, A.M. Khasanov, J.W. Miller, H. Pollak, Z. Li "Mössbauer Mineral Handbook", *Mössbauer Effect Data Center*, 1998
- [97] A. Joos, C. Rumenapp, F.E. Wagner, B. Gleich, "Characterisation of iron oxide nanoparticles by Mössbauer spectroscopy at ambient temperature", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015
- [98] R. R. Gabbasov, V. M. Cherepanov, M. A. Chuev, M. A. Polikarpov, V. Y. Panchenko, "Size effect of Mössbauer parameters in iron oxide nanoparticles", *Hyperfine Interact*, 09 January 2014
- [99] F.Trolard, G. Bourrié, M. Abdelmoula, Ph. Refait, F. Feder, "Fougerite, a new mineral of the pyroaurite-iowaite group: description and crystal structure", *Clays and Clay Minerals*, 55, 323-334, (2007).
- [100] E. Murad, U. Schwertmann, "The Mössbauer spectrum of ferrihydrite and its relations to those of other iron oxides", *American Mineralogist*, Volume 65, pages 1044-149, D80.
- [101] U. Schwertmann, R.M. "Taylor, Natural and sintetic poorly crystallized lepidocrocite", *Clay Minerals* (1979) 14, 285.
- [102] T. Kamimura, S. Nasu, T. Tazaki, K. Kuzushita, S. Morimoto, "Mössbauer spectroscopy study of rust formed on a weathering steel and mild steel exsposed for a long term in an industrial environment", *Material Transaction*, Vol.43, No. 4, (2002) pp. 694 to 703.
- [103] K.K. P Srivastav, "Mossbauer quadrupole splitting of Fe²⁺ in carbonates", *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 16 (1983).
- [104] S. Musi et al. "The Effect of Bicarbonate/Carbonate Ions on the Formation of Iron Rust", *Croatica Chemica Acta*, 77 (1-2) 141-151 (2004)
- [105] D. Carroll, H. C. Starkey, "Reactivity of clay minerals with acids and alkalies", *Clays and Clay Minerals*, 1971, Vol. 19, pp. 321-333.
- [106] D.A. Scott, G. Eggert. "Iron and steel in art. Corrosion, Colorants, Conservation", *Archetype Publications*, London (2009).
- [107] R. Guilbaud, M. L. White, S.W. Poulton, "Surface charge and growth of sulphate and carbonate green rust in aqueous media", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 108 (2013) 141-153
- [108] U. Schwertmann A. H. Fechter, "The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite", *Clay Minerals* (1994) 29, 87-92
- [109] L. S.Selwyn,, P.J. Sirois, V.Argyropoulous, (1999). "The corrosion of archaeological iron with details on weeping and akaganeite". *Studies in Conservation* 44, 217-232
- [110] L.Legrand et al., "Raman and infrared study of a new carbonate green rust obtained by electrochemical way". *Corrosion Science*, Leeds, v.43, n.9, p.1739-1749, 2001.
- [111] S.H. Drissi, Ph. Refait, M. Abdelmoula And J.M.R. Génin, "The preparation and thermodynamic properties of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-carbonate (Green Rust 1); Pourbaix diagram of iron in carbonate-containing aqueous media", *Corrosion Science*, Vol. 37, No. 12, pp. 2025-2041, 1995
- [112] M. Abdelmoula, F. Trolard, G. Bourriè, J. M. R. Génin, "Evidence for the Fe(II)-Fe(III) Green Rust "Fougerite" mineral occurrence in a Hydromorphic soil and its transformation with depth". *Hyperfine Interactions*, December 1998, Volume 112, Issue 1, pp 235-238
- [113] L. Legrand, L. Mazerolles, A. Chausse, "The oxidation of carbonate green rust into ferric phases:solid-state reaction or transformation via solution", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, No. 17, pp. 3497-3507, 2004

- [114] J.M.R. Génin, Ph. Refait, L. Simon and S.H. Drissi, "Preparation and Eh–pH diagrams of Fe(II)–Fe(III) green rust compounds; hyperfine interaction characteristics and stoichiometry of hydroxy-chloride, -sulphate and -carbonate", *Hyperfine Interactions*, 111 (1998) 313–318.
- [115] C. Ruby et al. "Oxidation modes and thermodynamics of Fe^{II-III} oxyhydroxycarbonate green rust: dissolution-precipitation versus in-situ deprotonation; about the fougérite mineral", *Geochim. Cosmochim. Acta*, June 2009
- [116] D. A. Stone "The aggregated precipitation of iron minerals in three systems: tubular growth, liesegang patterns, and interfacial cementation", PhD. Thesis
- [117] E. T. Clarke, R. H. Loeppert, J. M. Ehrman, "Crystallization Of Iron Oxides On Calcite Surfaces In Static Systems", *Clays and Clay Minerals*, Vol. 33, No. 2, 152-158, 1985.
- [118] W. Ostwald Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, Engelmann, Leipzig, 1897.
- [119] S. Kai, S.C. Muller "Spatial and Temporal Macroscopic Structures in chemical Reaction Systems: Precipitation Patterns and Interfacial Motion" *Sci. Form I* (1985), 9-39.
- [120] F. Izsák and I. Lagzi, "Simulation of Liesegang pattern formation using a discrete stochastic model", *Chem. Phys. Lett.*, 371, 321-326, 2003
- [121] E. Gioventù, P. Lorenzi, M. C. Improta, F. Cappitelli, "Bacterial cleaning technology for marble surfaces affected by black crust: comparison with chemical and laser treatments", 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, Columbia University, New York, 2012
- [122] A.R. Sprocati, "Il Biorestauro: microrganismi al servizio dell'arte"
- [123] C. Pelé, E. Guilminot, S. Labroche, G. Lemoine, G. Baron, "Iron removal from waterlogged wood: Extraction by electrophoresis and chemical treatments", *Studies in Conservation* 2015 VOL. 60 N. 3
- [124] T. Stambolov, "Notes on the Removal of Iron from Calcareous Stone", *Studies in Conservation*, Vol. 13, No. 1 (1968). pp 46.
- [125] R.M. Cornell, A.M. Posner, J.P. Quirk, "Crystal morphology and the dissolution of", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 36(9):1937-1946 · September 1974
- [126] P.S. Sidhu, R.J. Gilkes, R.M. Cornell, A.M. Posner, J.P. Quirk, "Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids", *Clays and Clay Minerals*, Vol. 29, No. 4, 269-276, 1981
- [127] D.E. Canfield, "Reactive iron in marine sediments", *Geochim Cosmochim Acta*. 1989; 53:619-32.
- [128] G. F. Pavelko, "Reactions of thiols and organic disulfides with iron and its oxides", *Russian Chemical Bulletin*, International Edition, Vol. 55, No. 8, pp. 1436—1439, August, 2006
- [129] H.C. Hatcher, R.N. Singh, F.M. Torti, S.V. Torti, "Synthetic and natural iron chelators: therapeutic potential and clinical use", *Future Med Chem.* 2009 December; 1(9)
- [130] M. Miethke, M.A. Marahiel, "Siderophore-Based Iron Acquisition and Pathogen Control", *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, Sept. 2007, p. 413–451
- [131] S.M. Kraemer, 2004. "Iron oxide dissolution and solubility in the presence of Siderophores". *Aquat. Sci.* 66, 3–18
- [132] Kraemer S. M., Cheah S., Zapf R., Xu J., Raymond K. N. and Sposito G. (1999) "Effect of hydroxamate siderophore on Fe release and Pb(II) adsorption by". *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3003–3008.
- [133] R. Fernandez, M.D. and S. F. Phillips, M.D. "Components of fiber bind iron in vitro", *The American Journal of Clinical Nutrition* 35: JANUARY 1982, pp. 100-106.
- [134] D.L. Leussinc, I. M. Kolthoff, "Iron-Thioglycolate Complexes", *Contribution from the School of Chemistry*, University Of Minnesota, 1953
- [135] M. Y. Hamed, J. Silver, M. T. Wilson, *Studies of the Reactions of Ferric Iron with Glutathione and some Related Thiols*, *Inorganica Chimica Acta*, 78 (1983) 1-11
- [136] L. Selwyn, S.Tse, "The chemistry of sodium dithionite and its use in conservation", *Studies in Conservation*, 53: sup2, 61-73

-
- [137] S. Irwin, "A comparison of the use of sodium metabisulfite and sodium dithionite for removing rust stains from paper", *American Institute for Conservation, Book and Paper Specialty Group* 2011.
- [138] M. Mohammadpour, M. Behjati, A. Sadeghi, "Wound healing by topical application of antioxidant iron chelators: kojic acid and deferiprone", 2012 Blackwell Publishing Ltd and Medicalhelplines.com
- [139] W. McBryde and G. Atkinson, "Spectrophotometric study of the reaction between iron (III) and kojic acid", *Canadian Journal of Chemistry*, 39, 510 (1961).
- [140] D. Kim, O. W. Duckworth, T. J. Strathmann, "Reactions of aqueous iron–DFOB (desferrioxamine B) complexes with flavin mononucleotide in the absence of strong iron(II) chelators", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (2010) 1513–1529.
- [141] C. Liu, S. Kota, J.M. Zachara, J.K. Fredrickson, C. K. Brinkman, "Kinetic Analysis of the Bacterial Reduction of ", *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 2482-2490.
- [142] C. Dorsey et al., "The Siderophore-mediated iron acquisition systems of *Acinetobacter baumannii* ATCC 19606 and *Vibrio anguillarum* 775 are structurally and functionally related", *Microbiology* 150, 3657–3667 10.1099/mic.0.27371-0 (2004).
- [143] S. A. Essen, A. Johnsson, D. Bylund, K. Pedersen, U. S. Lundstrom, "Siderophore Production by *Pseudomonas stutzeri* under Aerobic and Anaerobic Conditions", *Applied And Environmental Microbiology*, Sept. 2007, p. 5857–5864, Vol. 73, No. 18
- [144] C. Varadachari, G. Goswami, K. Ghosh, "Dissolution of Iron oxide", *Clay Research*, vol. 25, pp. 1-19, 2006.
- [145] O.P. Mehra, and M.L. Jackson, 1960. "Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate". *Clays Clay Miner.* 7: 317-327.
- [146] A. Thorn, "Treatment of Heavily Iron-stained limestone and marble sculpture". In *I. Verger*, J. James editors, ICOM Committee for Conservation 14th Triennial meeting, vol. 2, Copenhagen: ICOM publication; 2005, pp. 888-94.
- [147] J. Williams, R. W. Evans, K. Moreton, "The iron-binding properties of Hen Ovitransferrin", *Bioche. J.* 1978, 173, 535-542.
- [¹⁴⁸] J. Torrent, V. Barrón, *Diffuse Reflectance Spectroscopy of Iron Oxides* Universidad de Córdoba, Córdoba, Spain
- [149] R.M. Cornell, A.M. Posner, J.P. Quirk, "Crystal morphology and the dissolution of ", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Volume 36, Issue 9, September 1974, Pages 1937-1946
- [150] P.U. Reichard, R. Kretschmar, S.M. Kraemer, "Dissolution mechanisms of in the presence of siderophores and organic acids", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 (2007) 5635–5650
- [151] D. Faivre, "Iron oxide: from nature to application" *Wiley – VCH* (2016).