



Università degli Studi di Cagliari

**Dottorato di Ricerca in Scienze e Tecnologie Chimiche**

Ciclo XXXII

**Progettazione e sintesi di nuovi materiali per la protezione, il ripristino e la conservazione di manufatti lapidei carbonatici**

Settore scientifico-disciplinare di afferenza

**CHIM/03 CHIMICA GENERALE E INORGANICA**

Presentata da: Laura Giacometti

Tutor: Prof. Massimiliano Arca

Esame finale anno accademico 2019 – 2020

Tesi discussa nella sessione d'esame di maggio 2021



REGIONE AUTONOMA DELLA SARDEGNA



La presente tesi è stata prodotta durante la frequenza del corso di dottorato in Scienze e Tecnologie Chimiche dell'Università degli Studi di Cagliari, XXXII ciclo, con il supporto di una borsa di studio finanziata con le risorse del P. O. R. Sardegna F. S. E. 2014–2020 - Asse III “Istruzione e Formazione” - Obiettivo Tematico 10, Priorità d’investimento 10ii), Obiettivo Specifico 10.5, Azione dell’accordo di Partenariato 10.5.12

# Sommario

Elenco dei composti .....	8
1. Introduzione.....	11
1.1. La conservazione ed il restauro dei beni culturali .....	11
1.2. Materiali lapidei carbonatici .....	16
1.2.1. Il marmo .....	20
1.2.1.1. Caratteristiche tecnologiche dei lapidei ornamentali e dei marmi in particolare .....	24
1.2.1.2. I marmi bianchi carraresi: caratteristiche microstrutturali .....	25
1.2.2. I calcari bioclastici biomicritici: aspetti generici e loro classificazione .....	26
1.2.2.1. Composizione chimica e mineralogica dei calcari biomicritici .....	27
1.2.2.2. Caratteristiche fisico-meccaniche dei calcari biomicritici .....	28
1.3. Il degrado dei materiali lapidei carbonatici .....	29
1.3.1. Degrado fisico.....	30
1.3.2. Degrado chimico.....	37
1.3.3. Degrado biologico.....	41
1.4. I trattamenti consolidanti .....	49
1.4.1 Consolidanti organici .....	51
1.4.2 Consolidanti ibridi .....	57
1.4.3 Consolidanti inorganici .....	59
1.4.3.1 Idrossido di calcio, idrossido di bario e nanocalci .....	59
1.4.3.2 Ossalato di ammonio.....	61

1.4.3.3 Diammonio fosfato (DAP), fosfato di alluminio (AP) e alcossidi di calcio .....	63
2. Obiettivi.....	73
3. Risultati e discussione .....	76
3.1. Sintesi e caratterizzazione dei nuovi sali di ammonio.....	77
3.1.1. Sintesi e caratterizzazione di AmEtOx (composto 1) .....	77
3.1.2. Sintesi e caratterizzazione degli ossamati d'ammonio (composti 15–20) .....	80
3.1.3 Misure di solubilità .....	104
3.2. Caratterizzazione e trattamento dei materiali lapidei .....	106
3.2.1. Caratteristiche petrografiche dei campioni lapidei .....	106
3.2.1.1. Marmo statuario Michelangelo delle alpi Apuane.....	107
3.2.1.2. Calcare di Santa Caterina di Pittinuri.....	108
3.2.2.1. Procedura di invecchiamento accelerato attraverso trattamento termico.....	111
3.2.2.2. Effetti dei trattamenti termici su campioni di marmo .....	113
3.2.3. Tecniche di applicazione degli agenti consolidanti a campioni lapidei.....	120
3.2.3. Applicazione di AmEtOxam (15) e AmPicOxam (20) su campioni di pietra .....	147
3.3. Calcoli DFT .....	157
3.3.1 Calcoli DFT su alchil/aryl-ossalati e ossamati.....	160
3.3.2 Calcoli DFT su <i>N</i> -picolil- e <i>N</i> -piridil-ossalati isolati.....	166
3.3.3 Studio DFT dell'interazione anioni–calcite .....	176
4. Conclusioni.....	180
5. Parte sperimentale .....	186

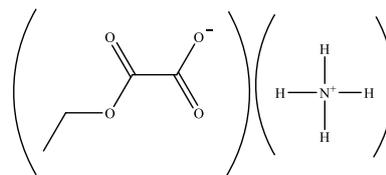
5.1. Strumentazione .....	186
5.1.1. Spettroscopia di assorbimento UV-Vis-NIR.....	186
5.1.2. Spettroscopia FT-IR .....	186
5.1.3. Spettroscopia <sup>1</sup> H-NMR .....	186
5.1.4. Punto di fusione .....	187
5.1.5. Analisi elementare.....	187
5.1.6 Diffrazione di raggi X su cristallo singolo (XRD).....	187
5.2. Sintesi .....	188
5.2.1. Ammonio monoetilossamato (AmEtOx, 1) .....	188
5.2.2. Metil- <i>N</i> -etilossamato (2).....	189
5.2.3. Metil- <i>N</i> -propilossamato (3).....	189
5.2.4. Metil- <i>N</i> -isopropilossamato (4) .....	190
5.2.5. Metil- <i>N</i> -butilossamato (5).....	190
5.2.6. Metil- <i>N</i> -benzilossamato (6) .....	191
5.2.7. Metil- <i>N</i> -2-picolilossamato (7).....	191
5.2.8. Etil- <i>N</i> -etilossamato (8) .....	192
5.2.9. Etil- <i>N</i> -propilossamato (9) .....	193
5.2.10. Etil- <i>N</i> -isopropilossamato (10).....	193
5.2.11. Etil- <i>N</i> -butilossamato (11).....	194
5.2.12. Etil- <i>N</i> -benzilossamato (12) .....	195
5.2.12. Etil- <i>N</i> -2-picolilossamato (13) .....	196

5.2.12. Bis( <i>N</i> -2-picolil)ossamato (14).....	197
5.2.12. <i>N</i> -Etilossamato di ammonio (AmEtOxam, 15).....	198
5.2.16. <i>N</i> -Propilossamato d'ammonio (AmPrOxam, 16).....	198
5.2.17. <i>N</i> -Isopropilossamato d'ammonio (Am <sup>i</sup> PrOxAm, 17) .....	199
5.2.18. <i>N</i> -Butilossamato d'ammonio (AmBuOxam, 18) .....	200
5.2.19. <i>N</i> -Benzilossamato d'ammonio (AmBzOxam, 19).....	200
5.2.20. <i>N</i> -2-Picolilossamato d'ammonio (AmPicOxam, 20) .....	201
5.3. Preparazione dei campioni di pietra invecchiamento termico e trattamento .....	202
5.3.1. Selezione e preparazione dei campioni di materiale lapideo .....	202
5.3.2. Trattamento termico dei campioni di pietra .....	203
5.3.3. Applicazione dei consolidanti (trattamento per immersione) .....	203
5.4. Caratterizzazione minero-petrografica .....	203
5.4.1. Microscopia ottica in luce polarizzata (MO) .....	203
5.4.2. Analisi mineralogiche in diffrazione di raggi X (pXRD) .....	204
5.4.3. Diffrazione di raggi X di sincrotrone attraverso il substrato (tts- $\mu$ XRD) .....	205
5.4.4. Microscopia elettronica a scansione (SEM) e microanalisi (EDS).....	205
5.5. Caratterizzazione fisico-meccanica .....	206
5.5.1. Porosimetria a intrusione forzata di mercurio (MIP) .....	206
5.5.2. Valutazione della velocità di propagazione del suono (UNI EN 14579-2005) ....	206
5.5.3. Assorbimento d'acqua per capillarità (UNI EN 15801-2010) .....	207
5.5.4. Assorbimento dell'acqua sottovuoto (UNI EN 1936: 2010) .....	208

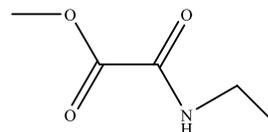
5.5.5. Misura dell'indice di asciugamento (Normal 29/88) .....	209
5.5.6. Determinazione della resistenza all'adesione (UNE EN 1015-12: 2000).....	209
5.5.7. Colorimetria .....	210
5.6. Calcoli quantomeccanici.....	211
6. Bibliografia.....	213
Ringraziamenti .....	231
Materiale Supplementare.....	233

## Elenco dei composti

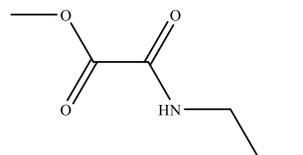
1 Monoetilossalato di ammonio (AmEtOx)



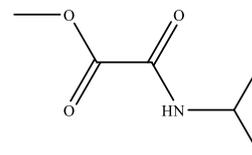
2 Metil-*N*-etilossamato



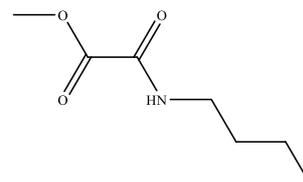
3 Metil-*N*-propilossamato



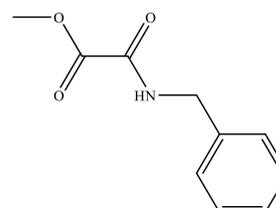
4 Metil-*N*-isopropilossamato



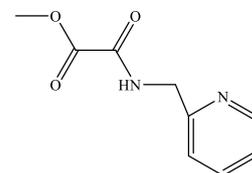
5 Metil-*N*-butilossamato



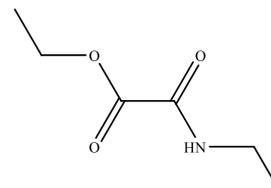
6 Metil-*N*-benzilossamato



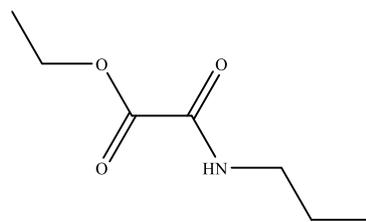
7 Metil-*N*-benzilossamato



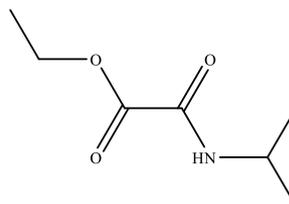
8 Etil-*N*-etilossamato



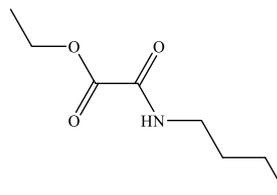
9 Etil-*N*-propilossamato



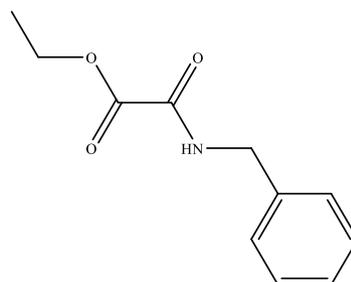
10 Etil-*N*-isopropilossamato



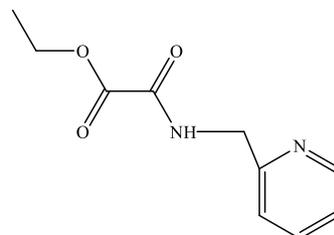
11 Etil-*N*-isopropilossamato



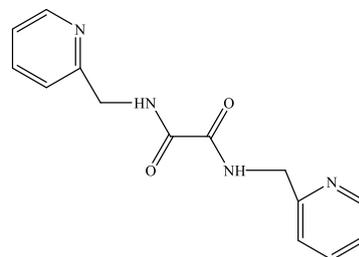
12 Etil-*N*-benzilossamato



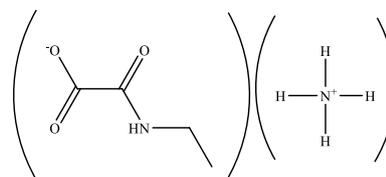
13 Etil-*N*-2-picolilossamato



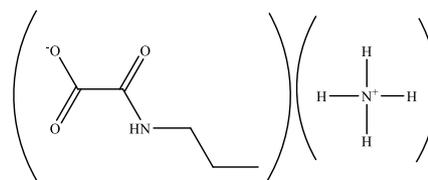
14 Bis(*N*-2-picolil)ossamato



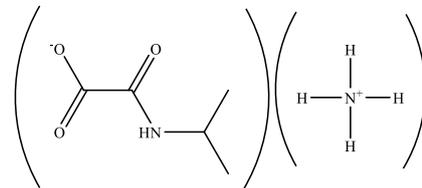
15 *N*-Etilossamato di ammonio (AmEtOxam)



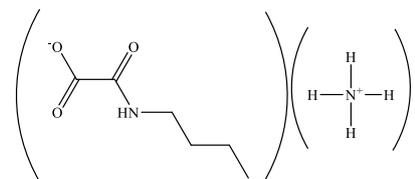
**16** *N*-Propilossamato d'ammonio (AmPrOxam)



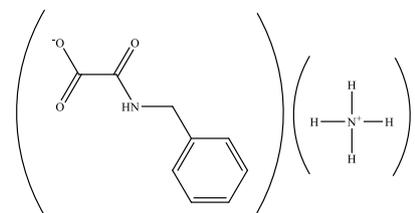
**17** *N*-Isopropilossamato d'ammonio (Am<sup>i</sup>PrOxAm)



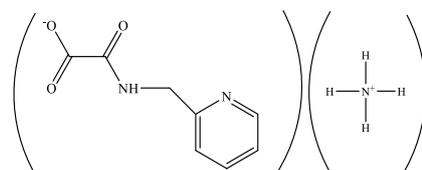
**18** *N*-Butilossamato d'ammonio (Am<sup>i</sup>PrOxAm)



**19** *N*-Benzilossamato d'ammonio (AmBzOxam)



**20** *N*-2-Picolilossamato d'ammonio (AmPicOxam)



# 1. Introduzione

## 1.1. La conservazione ed il restauro dei beni culturali

La conservazione e il restauro dei beni culturali rappresentano settori della ricerca teorica e sperimentale a tutt'oggi in continua evoluzione. Negli ultimi decenni, grazie ai progressi scientifici raggiunti in vari settori come la chimica, la geologia, l'architettura, l'ingegneria, la biologia e l'informatica, le conoscenze relative alle metodologie di restauro e conservazione hanno trovato un ulteriore sviluppo, anche tramite l'impiego di innovative tecnologie e di nuovi materiali atti a mitigare i processi di deterioramento, antropici e naturali, che interessano il materiale che costituisce i beni culturali.

Nonostante le continue ricerche e le sperimentazioni, anche *in situ*, rimangono in ambito conservativo ancora molte problematiche aperte.

Nell'ambito della conservazione, il consolidamento corticale delle superfici rappresenta una pratica imprescindibile per garantire il mantenimento e la durabilità dei manufatti e la possibilità di essere consegnati, nella loro unicità, alle generazioni future.

Con l'introduzione rispettivamente della Carta di Atene<sup>1</sup> e della Carta Italiana del Restauro,<sup>2</sup> la concezione di restauro acquisiva un innovativo significato, tramite l'introduzione del concetto di "restauro scientifico", basato su un'oggettiva metodologia diagnostica, mirata anche alla tutela e alla fruibilità del manufatto artistico. A fronte dello sviluppo scientifico e tecnologico nel campo della conservazione si è reso indispensabile predisporre un metodo di studio univoco e normativo in grado di classificare le forme di alterazione nei materiali lapidei e specificare i criteri d'intervento e i protocolli di controllo e di monitoraggio. Infatti, la progettazione di un intervento conservativo prevede, oltretutto indagini storico-artistiche del manufatto, anche metodologie scientifico-sperimentali di diagnosi, evitando il "bioco empirismo" causa di molti danni, talora irreversibili, nel passato.

Le Raccomandazioni NORMAL (Normativa Manufatti Lapidari)<sup>3</sup> nascono negli anni '80 del XX secolo, dall'iniziativa di studiosi del CNR e dell'Istituto Centrale per il Restauro di Roma che hanno iniziato a collaborare per elaborare e infine diffondere una serie di documenti normativi riguardanti tutti gli aspetti conservativi, tecnici e procedurali per la salvaguardia dei manufatti lapidei di rilevanza storico-artistico. Inoltre sono standardizzate le varie forme di alterazione, l'efficacia dei prodotti consolidanti, le metodologie da utilizzare nell'esecuzione delle prove sperimentali e di caratterizzazione. Molte raccomandazioni sono ora convertite in norme EN UNI<sup>4</sup> e rappresentano quindi principi metodologici imprescindibili per le differenti attività incardinate nel processo conservativo.

Un intervento nel campo del restauro e della conservazione per essere considerato "rispettoso" e "adeguato" prevede una attenta analisi dei materiali che costituiscono l'opera (composizione chimico-mineralogica, strutturale e tessiturale), la presenza di pregressi restauri, ed uno studio approfondito delle cause dei processi di degrado e delle condizioni microclimatiche in cui il materiale oggetto di studio è inserito, al fine di individuare e progettare i vari stadi dell'attività tecnico-scientifica per la conservazione dell'opera. È inoltre necessario pianificare operazioni di manutenzione preventiva e ordinaria, nonché azioni di monitoraggio del manufatto artistico, per prevenire e ridurre potenziali "effetti indesiderati" o addirittura il restauro in fase di emergenza.<sup>8</sup>

La scienza nel campo della Conservazione ha raggiunto un carattere interdisciplinare negli ultimi decenni, coinvolgendo differenti competenze e adottando spesso metodologie non invasive (ad es. la fluorescenza e la spettroscopia a raggi X, le indagini riflettografiche, la spettroscopia Raman, le indagini geofisiche ed altre) e micro-distruttive (analisi chimiche, fisiche e microchimiche anche con il prelievo di piccoli campioni) che permettono di condurre una campagna diagnostica tematica. La Chimica in tali ambiti è stata considerata una scienza "di supporto", conoscenza a cui affidarsi solo per un contributo di tipo tecnico considerato

ancora marginale. Il ruolo della Chimica diventa una risorsa fondamentale per la tutela del patrimonio storico-artistico sostanzialmente a partire dalla fine del XX secolo, quando diverse multinazionali della chimica e del farmaco (Rhône-Poulenc, Rohm & Haas, Evonik-Degussa, Montedison-Syremont ed altre) iniziarono una specifica sintesi di prodotti dedicati alla conservazione. La Chimica ha avuto, e continua ad avere, una funzione primaria nell'intervento di restauro finalizzato all'utilizzo di metodologie efficaci e rispettose dell'opera, non solo con l'utilizzo di nuove tecniche diagnostiche ma anche con prodotti di nuova sintesi utilizzati per la pulitura, il consolidamento e la protezione delle opere d'arte.

Un nuovo approccio e un importante contributo sono oggi rappresentati dalla chimica computazionale. Essa svolge un ruolo importante nel fornire elementi di conoscenza, anche di carattere predittivo, sulle interazioni atomiche tra materiali posti a reagire. Con potenti funzionalità di previsione, è complementare all'indagine sperimentale ed è di grande supporto nell'interpretazione dei risultati nel dare completezza scientifica ai processi di interazione tra il materiale costitutivo del bene culturale e le varie sostanze con cui può interagire, rivelandosi un valido aiuto nel restauro e nella conservazione. Tra i vari metodi teorici il più utilizzato è la teoria funzionale del funzionale di densità da primi principi (Density Functional Theory) basata sulla teoria della struttura elettronica di Kohn-Sham (KS),<sup>5,6,7</sup> uno strumento prezioso per la comprensione delle proprietà dello stato fondamentale dei sistemi nella scienza dei materiali, in chimica, mineralogia e biologia, e che solo recentemente ha preso piede nel campo dei beni culturali. In generale, le simulazioni da primi principi rappresentano una tecnica molto promettente che permette di studiare separatamente le varie fasi del meccanismo di interazione all'interfaccia. L'enorme sviluppo delle tecniche di calcolo e delle potenzialità dei calcolatori consente di ottenere informazioni su scala molecolare e atomica spesso non accessibili sperimentalmente o comunque complementari alle misure sperimentali. Rappresenta quindi un valido supporto anche per l'interpretazione dei processi di degrado e per lo studio

dell'interazione tra un composto per il consolidamento e l'opera.

Vista l'elevata quantità di materiale lapideo impiegato nella realizzazione delle opere di interesse storico-artistico, architettonico e archeologico, la conservazione dei manufatti litici (naturali e artificiali) ha assunto un'importanza crescente, e negli ultimi anni sono state testate numerose strategie per il loro consolidamento e la protezione.

Il deterioramento della pietra è fin troppo familiare a chiunque abbia osservato attentamente un edificio o un monumento interessato da degrado. Il settore monumentale, grazie alla ampia varietà di materiali inseriti in una finestra temporale più o meno ampia, consente di esaminare integralmente le patologie in atto, la ricostruzione dei processi di degrado governati dalle interazioni ambientali e microclimatiche e gli effetti selettivi di specifici agenti di invecchiamento (*weathering*).

Riguardo la conservazione dei materiali lapidei, la selezione del trattamento più appropriato deve essere condotta tenendo conto di almeno tre caratteristiche fondamentali: la compatibilità chimica-fisica, la stabilità e la ritrattabilità. È indispensabile raccogliere informazioni oggettive sullo stato di conservazione del materiale attraverso indagini chimico-fisiche, meccaniche e prove di simulazione, contestualmente alla misura o conoscenza dei parametri ambientali. Dal punto di vista operativo, un trattamento applicativo consolidante o protettivo sull'opera d'arte deve essere preceduto da un intervento di pulitura delle superfici, tale da promuovere efficacemente la veicolazione del prodotto. In alcuni casi di degrado molto avanzato, è necessario intervenire con un pre-consolidamento prima di intraprendere una qualsiasi operazione di pulitura o di consolidamento e protezione *tout court*.

Gli interventi operativi si compongono di differenti procedure gerarchiche, basate sulla urgenza dell'intervento e da calibrare adeguatamente caso per caso.<sup>8</sup>

- diagnosi storico-scientifica: ricostruzione dettagliata del vissuto e del materiale che compone il manufatto e analisi dello stato di conservazione in cui si presenta;

- pre-consolidamento: fase operativa che precede l'intervento di pulitura, con la finalità di evitare fenomeni di decoesione e di distacco che potrebbero verificarsi nelle fasi successive del restauro;
- pulitura: intervento finalizzato alla rimozione di depositi e di prodotti di degrado di neo-formazione sul manufatto; a seconda del materiale da rimuovere vengono impiegati metodi di pulitura di tipo chimico-fisico o meccanico. Inoltre, la pulitura superficiale permette una migliore adesione di eventuali prodotti protettivi;
- consolidamento: trattamento del materiale lapideo con sostanze che penetrando nel materiale riescono a ristabilire una continuità tra parte deteriorata e quella intatta, ottimizzando le proprietà fisiche-meccaniche e strutturali del materiale;
- protezione: trattamento chimico complementare alla fase di consolidamento. Lo strato protettivo mitiga le conseguenze dannose dell'acqua e degli agenti atmosferici e antropici sulla superficie del manufatto lapideo;
- revisione periodica (manutenzione): complesso delle attività per valutare lo stato di conservazione dell'opera, finalizzato a verificare che le forme di degrado non risultino, nel tempo, dannose e irreversibili.

Nel corso degli interventi di manutenzione programmata dovrebbe anche essere monitorata e valutata l'efficacia e la stabilità nel tempo degli interventi conservativi pregressi, con eventuale rimozione o ri-applicazione degli stessi in caso di necessità.

Allo scopo di selezionare i prodotti e i metodi applicativi più adatti, sarà necessario effettuare una serie di prove su campioni prelevati *in situ* o provenienti da cave dello stesso materiale e successivamente trattati in laboratorio anche attraverso procedure di degrado artificiale. Questi trattamenti consentono di verificare il comportamento del materiale alla specifica azione di un formulato; forniscono pertanto importanti informazioni sulla compatibilità, sul miglioramento della coesione, sul grado di idrorepellenza, sulla durabilità, sulla capacità di penetrazione del

prodotto e su possibili alterazioni cromatiche. I test di laboratorio sono evidentemente molto importanti ma purtroppo non riproducono fedelmente le condizioni e le sollecitazioni a cui sono sottoposti i materiali nel loro contesto reale. Anche i test *in situ* possono essere di ausilio e di complemento, pur riguardando sempre porzioni limitate di materia.

In estrema sintesi un progetto conservativo moderno è frutto di attività integrata multidisciplinare: ha come fondamentale obiettivo la ricostruzione della “storia degradativa” del bene culturale, la valutazione dello stato di salute dello stesso e delle *cure* che possono essere adottate, con discernimento critico e scientifico, per migliorare la durabilità e la conservazione di tutti gli elementi che esprimono unicità e originalità del manufatto, senza mai tradirne l’essenza materica ed estetica.

## **1.2. Materiali lapidei carbonatici**

In questa sezione verranno forniti alcuni riferimenti di carattere generale sulle caratteristiche composizionali, tessiturali, fisico-meccaniche e sull’utilizzo di due differenti litotipi carbonatici, tra le numerose tipologie esistenti, selezionati nell’ambito di studio e sperimentazione della presente tesi di dottorato.

Le rocce carbonatiche sono rocce sedimentarie, costituite da materiali che si sono formati specificatamente nel luogo di accumulo o nelle vicinanze del sedimento e rappresentano una tipologia di rocce di formazione locale, quindi autoctone. Nel processo di sedimentazione carbonatica i fattori più importanti sono quelli biologici e chimici. I calcari organogeni o biogeni sono rocce originate da processi biologici di resti di organismi in ecosistema marino, composte prevalentemente da carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Le rocce di derivazione chimica sono originate da processi chimici, quali ad esempio la precipitazione di composti insolubili depositati sul fondo di bacini idrici, l’ossidazione e l’alterazione per dissoluzione di rocce

preesistenti.<sup>9</sup> I minerali più comuni nelle rocce carbonatiche sono la calcite  $\text{CaCO}_3$  e la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Nei sedimenti carbonatici può essere presente anche il polimorfo rombico a maggior densità della  $\text{CaCO}_3$ , l'aragonite,<sup>10</sup> che essendo metastabile, a temperatura e pressione ambiente si trasforma facilmente in calcite o si scioglie quando un calcare viene a contatto con acque meteoriche circolanti.<sup>11</sup>

Nella Figura 1 è riportato un diagramma composizionale delle rocce carbonatiche con agli estremi calcite e dolomite e il vertice superiore rappresentante le rocce non carbonatiche (marne).<sup>12</sup>

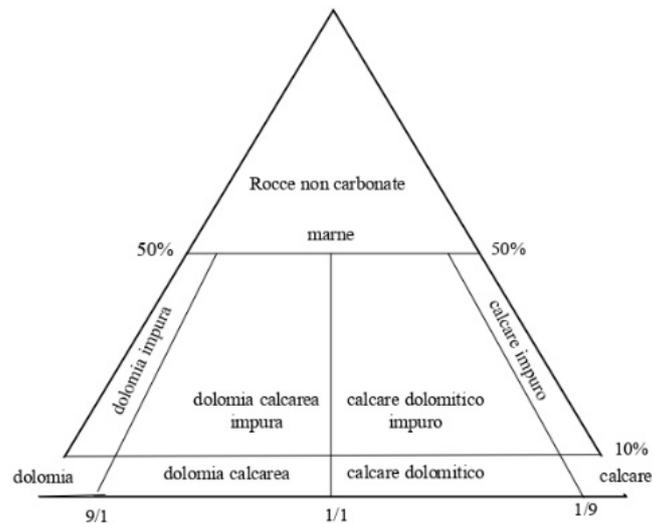


Figura 1 - Classificazione mineralogica delle rocce carbonatiche. Adattato da rif. 12.

La calcite cristallizza secondo un sistema trigonale ed è caratterizzata da strati alternati di ioni di calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e anioni carbonatico  $\text{CO}_3^{2-}$  orientati perpendicolarmente all'asse cristallografico  $c$ . I cationi quindi sono coordinati da sei atomi di ossigeno, ciascuno appartenente ad uno specifico gruppo  $\text{CO}_3^{2-}$ . Ogni atomo di ossigeno è a sua volta coordinato da due cationi metallici appartenenti a strati di cationi separati (Figura 2-A).<sup>13,14</sup> L'aragonite cristallizza invece secondo un sistema ortorombico (Figura 2-B).<sup>16</sup> Oltre a calcite e aragonite in natura esiste anche un'altra

struttura cristallina del  $\text{CaCO}_3$  nota come vaterite che cristallizza secondo il sistema esagonale (Figura 2-C).<sup>10,15</sup>

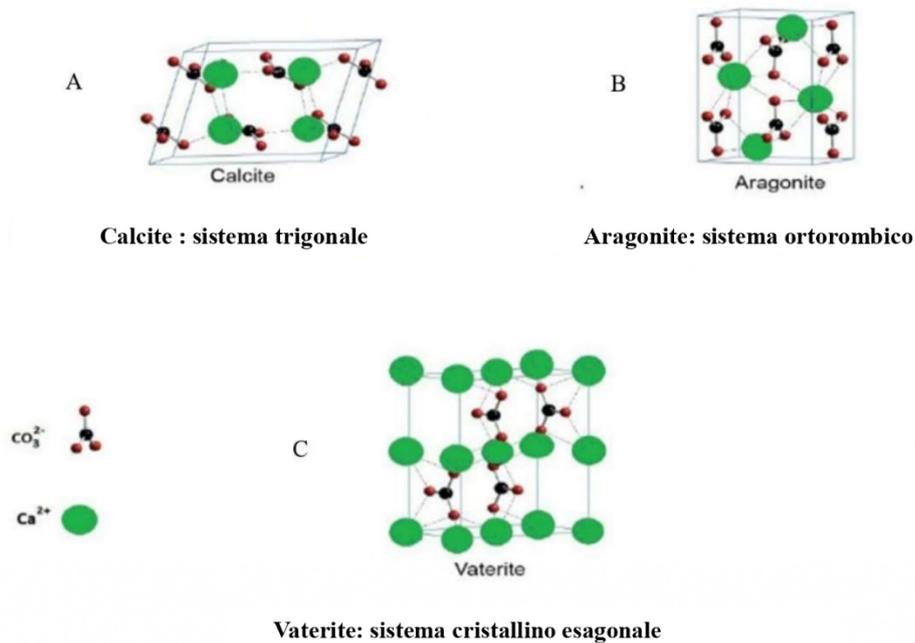


Figura 2 - Tre strutture polimorfe del carbonato di calcio; calcite, aragonite e vaterite. Tratto dal rif. 16.

La dolomite è invece un carbonato romboedrico con struttura “derivata” da quella della calcite. La dolomite rappresenta un minerale secondario che sostituisce il carbonato di calcio e può formarsi poco dopo la deposizione dei sedimenti. La dolomite è caratterizzata da strati alternati di  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  intervallati da gruppi orientati perpendicolarmente all’asse cristallografico  $c$  (Figura 3-B). I gruppi  $\text{CO}_3^{2-}$  nella dolomite sono disposti come nel reticolo cristallino della calcite, con ciascun catione metallico coordinato da sei atomi di ossigeno. Tuttavia, nella struttura dolomitica, la differenza di densità di carica tra  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  (dovuta alla grande differenza nei raggi ionici) si traduce in uno spostamento degli atomi di ossigeno verso il piano dello ione  $\text{Mg}^{2+}$  (Figura 3-B).<sup>17</sup>

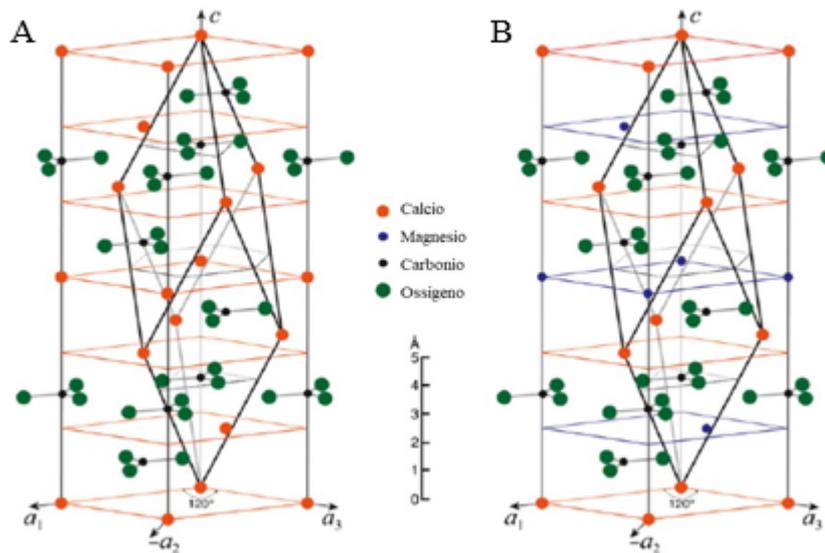


Figura 3 - Cella unitaria esagonale sovrapposta alla cella unitaria romboedrica: calcite (A) dolomite (B).

Tratto dal rif. 17.

Le rocce carbonatiche che hanno un importante impiego nell'edilizia sono i calcari, le dolomie, i marmi, il travertino e l'alabastro calcareo. Esistono differenti principi di classificazione, ma al fine della conoscenza dei materiali da costruzione, il più utile è rappresentato dall'origine della roccia, che caratterizza la lavorabilità e la resistenza meccanica del materiale.

Tra i vari criteri di classificazione delle rocce non meno importante è la composizione, ovvero le specie minerali presenti e come sono aggregate tra di loro, dalla quale dipendono molte caratteristiche chimiche e fisiche.

Vista l'elevata diffusione delle matrici carbonatiche impiegate come materiale da costruzione e da ornamento sia in età antica che moderna, sono state selezionate nel presente studio due rocce caratterizzate dalla dominante presenza carbonatica ma differenti dal punto di vista microstrutturale, quali marmi e calcareniti.

### 1.2.1. Il marmo

Il marmo, dal greco μαρμαίρω, splendere, rappresenta la roccia ornamentale per eccellenza grazie alla relativa facilità di lavorazione, alla propensione alla lucidatura e alle varietà cromatiche e tessiturali, che consentono la realizzazione di manufatti di particolare pregio estetico ed artistico.

I marmi sono rocce che hanno origine da un processo metamorfico di pietre carbonatiche pure o impure che, in specifiche condizioni di temperatura e di pressione possono portare alla struttura granoblastica saccaroide tipica dei marmi. Sono conseguenza di questo processo la formazione di marmi venati nelle quali venature si riscontrano prevalentemente impurezze (minerali accessori); ancora possiamo avere marmi brecciati costituiti da frammenti di altre rocce tenuti uniti da una matrice di natura argillosa. Il tipo di impurezza presente nella matrice carbonatica definisce una specifica varietà di marmo con differente composizione, tessitura e tonalità cromatiche caratteristiche. Il processo metamorfico determina la presenza di determinati fattori quali: la grana cristallina, le varietà cromatiche e il *pattern*, che caratterizza l'impiego di una specifica tipologia di marmo, di conseguenza il grado di lavorabilità, la resistenza meccanica del materiale e il valore estetico dei marmi. Anche i sistemi di estrazione e lavorazione incidono più o meno profondamente sulle caratteristiche tecnologiche e sulla durevolezza del materiale lapideo.

La grana o granulometria (distribuzione dimensionale media dei suoi componenti) è originata dai processi di formazione (genesi) e rappresenta un parametro che influenza la lavorabilità, le proprietà di finitura (levigatura, lucidatura e sabbiatura) ma anche le caratteristiche fisico-meccaniche quali la resistenza a compressione, flessione, trazione e al logoramento dei materiali lapidei.<sup>18</sup>. Nello specifico la resistenza è maggiore nelle rocce che presentano una grana fine o finissima essendo caratterizzate da una maggior forza di coesione intergranulare, ma presentano lo svantaggio di essere meno facilmente lavorabili perché più compatte. Al

contrario le rocce a grana grossa sono caratterizzate da maggiore porosità, capacità di assorbimento e dilatabilità termica. Pertanto, viene attribuito un maggior valore commerciale ad un materiale lapideo a grana mediofine. La grana influenza inoltre profondamente le caratteristiche estetiche del marmo a parità di dominante cromatica.<sup>8,18</sup>

Il *pattern* riproduce la tessitura ovvero la dimensione, la forma e la posizione dei cristalli che compongono le rocce, in genere visibili a scala microscopica. Nel marmo si possono classificare due tipi di *pattern* cui spesso corrispondono un suo diverso impiego come materiale da costruzione e da ornamento. Pattern che non presentano una particolare orientazione degli elementi costitutivi sono definiti isotropi e pattern con visibile orientazione dei cristalli e/o altri costituenti sono definiti anisotropi. I primi sono particolarmente idonei al rivestimento di ampie superfici in cui è spesso richiesta una certa omogeneità delle caratteristiche qualitative; per i litotipi caratterizzati da pattern orientati si cerca di sfruttare al massimo l'effetto estetico del "movimento".

Un ulteriore aspetto da considerare è rappresentato dal colore, che è stato da sempre considerato la proprietà più rilevante che determina l'impiego dal punto di vista estetico di una determinata varietà di marmo. Esistono diverse sfumature cromatiche, si possono ottenere marmi dal bianco, passando per il nero fino ad arrivare alle tonalità del rosso e del giallo. A seconda dell'effetto ricercato e del suo impiego, la colorazione influisce in maniera predominante sulla richiesta di mercato di un determinato tipo di marmo.<sup>8</sup> Nella Tabella 1 sono riportate le diverse dominanti di colore disponibili delle pietre carbonatiche.

Tabella 1 – Varietà cromatiche per le pietre carbonatiche.

COLORE PREDOMINANTE	Calcari e onici	Marmi cristallini	COLORE PREDOMINANTE	Calcari e onici	Marmi cristallini
Bianco	●	●●●	Marrone	●●●	□
Bianco con venature di vario colore	□	●●●●	Nero di varia intensità	●●●	□
Giallo	●●	●	Verde chiaro o scuro	●	●
Beige	●●●	●	Grigio	●●●	●●●
Rosa	●●	●	Blu	X	●
Rosso	●●	□	Blu medio e scuro	□	X
Viola, Amaranto, porpora	□	□	Ocra, Marron, Arancio	●●●	□

X= nessuna; □= molto rara; ● = rara; ●● = media; ●●● = elevata; ●●●● = molto elevata

La varietà cromatica del materiale deriva principalmente dalla composizione mineralogica (Tabella 2). La base cromatica predominante è data dalla presenza, in diversa misura, di impurità minerali, della disposizione tessiturale e dalla loro stabilità nel tempo. Contribuiscono a diversi effetti cromatici la presenza nel reticolo cristallino di difetti, di composti fortemente pigmentati o di costituenti minerali dispersi. La microstruttura può determinare differenti tonalità di colore: un marmo con un grado di purezza elevato presenta una dominante cromatica grigio chiara con una granulometria di considerevoli dimensioni, mentre grani di piccola dimensione conferiscono effetti cromatici più chiari.<sup>8</sup>

Tabella 2 - Fasi minerali e colori dominanti responsabili della colorazione nel marmo.

Minerali presenti	Colore dominante			
calcite, dolomite e talvolta leucite bianca, quarzo, ortoclasio bianco	Bianco, biancastro, grigio chiarissimo,			
biotite, augite, magnetite, ossidi di Mn, grafite, ilmenite, particelle carboniose, sostanze bituminose	Nero con intensità variabile			
Glaucofane, sodalite, dumortierite, riebeckite, pirite finemente dispersa	Blu, azzurro e grigio scuro			
Clorite, anfiboli di particolare natura, pirosseni di particolare natura, talco, epidoti, olivina, serpentino	Verde con intensità variabile			
Ematite, ortoclasio rosso (o altri feldspati), ilmenite, ossidi di Mn, alcuni tipi di granato	Rosso, porpora, amaranto, violetto			
Minerali di Mn, ortoclasio rosa (o altri feldspati), limonite rossa	Rosa, rosato, porpora chiaro			
Limonite (presenza di ossidi di Fe a differente stato di ossidazione), muscovite	Giallo con intensità variabile, arancio, marrone			

Difetti strutturali associati a processi di estrazione e di lavorazione, differenti concentrazioni di elementi chimici in determinate fasi mineralogiche, distorsioni tessiturali sono da considerarsi pregi e non difetti essendo queste considerate caratteristiche originali e uniche tipiche di prodotti naturali.<sup>8,18</sup>

### 1.2.1.1. Caratteristiche tecnologiche dei lapidei ornamentali e dei marmi in particolare

Per determinare le proprietà di un materiale lapideo e definire l' idoneità all'impiego in campo artistico ed edilizio possono essere attuate molteplici prove tecnologico-scientifico.

Nel tempo ogni Stato ha elaborato una propria normativa per la caratterizzazione dei materiali, ma attualmente grazie all'azione di armonizzazione delle differenti normative, si è arrivati, alla standardizzazione a livello europeo delle differenti prove (EN). Il Comitato tecnico CEN (Comitè Européen de Normalization), che vede l'afferenza di circa 20 paesi, ha elaborato il documento "CEN TC 246 Natural Stone"<sup>19</sup> sulla standardizzazione delle prove sui materiali lapidei naturali.

Tabella 3 - Principali proprietà fisico-meccaniche di marmi Apuani.

Marmi Apuani Principali Varietà Commerciali	Massa unità di volume	Rottura a compressi one	Rottura dopo gelività	Coeff. di imbibizio	Resistenza a flessione	Energia di rottura	Dilatazion e termica lin.	Resistenza all' usura	Modulo di Elastic.	Microdur. Knoop
	kg/m <sup>3</sup>	MPa	MPa	%	MPa	cm	10 <sup>-6</sup> / °C	-	MPa	MPa
Bianco P	2710	122	123	1.10	22	57	2.9	0.20		1340
Statuario	2724	110	104	3.45	21	58	6.8	0.60	72400	1340
Statuario venato	2702	136	124	0.22	24.3	49	-	-	78200	-
Bianco Arni	2679	147	142	0.15	23.5	49	-	-	75800	-
Iuliano venato	2660	141	127	3.97	13	89	6.8	0.81	47300	4823
Arabescato Corchia	2550	122	190	2.92	21	100		0.81		4240
Arabescato S.E.A.	2700	103	94	1.85	13	51	54	0.55		1400
Arabescato Vagli	2740	125	144	2.94	8.5	38	7.7	0.25	55800	1800
Cipollino	2689	249	243	1.2	16	41	4.6	0.69	72200	1950

Nella Tabella 3 sono elencate le principali proprietà fisico-meccaniche di marmi provenienti dalle cave delle Alpi Apuane, forse il bacino estrattivo di rocce ornamentali marmoree più importanti a livello mondiale. I dati mostrano come i marmi non degradati hanno

ottime proprietà di resistenza alla compressione semplice, i valori in alcuni casi superano ampiamente i 110 MPa. Inoltre i dati relativi alla resistenza alla flessione e di energia di impatto sono apprezzabili. Al contrario, i valori di microdurezza Knoop e la durezza Mohs (4 e 4.5) sono alquanto bassi, essendo la calcite, presente come minerale dominante, contraddistinta da una ridotta resistenza alla penetrazione. Il coefficiente di dilatazione termica presenta valori più alti, principalmente dipendenti dalla disposizione tessiturale del materiale lapideo.<sup>8</sup>

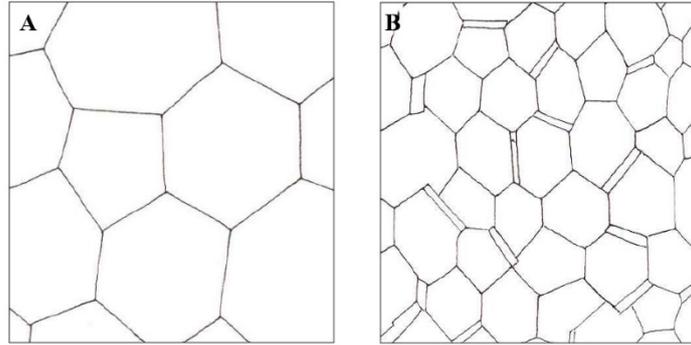
### **1.2.1.2. I marmi bianchi carraresi: caratteristiche microstrutturali**

Come accennato in precedenza, per le rocce metamorfiche tra cui i marmi, possiamo effettuare una prima classificazione in:

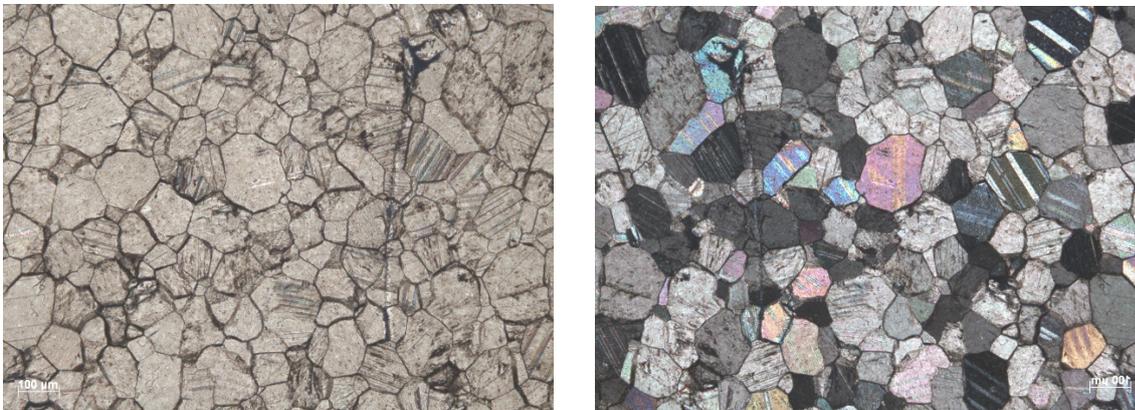
- Strutture isotrope, originate da una organizzazione casuale, con gli assi cristallografici e di altre proprietà fisico-meccaniche simili in tutte le direzioni.
- Strutture anisotrope contraddistinte da una tessitura orientata con direzioni preferenziali delle fasi minerali; in tal caso la collocazione delle proprietà-fisico meccaniche dipenderanno dalle differenti direzioni.

I marmi originati da metamorfismo non orientato sono caratterizzati dalla struttura denominata *poligonale* (Figura 4-A) con interfacce rettilinee. Possiamo anche avere la struttura definita *granoblastica* (Figura 4-B), cioè una struttura *omeoblastica* in cui sono presenti cristalli equigranulari.

In Figura 5 sono riportate le immagini in microscopia ottica in luce polarizzata, della struttura caratteristica di un marmo di Carrara. Si evidenzia una tessitura a grana pseudoregolare (*struttura granoblastica*), composta di giunzioni triple e di plagioclasti geminati (cristalli di piccola dimensione di colore grigio-neri). I minerali accessori rilevati in questa struttura sono la muscovite, quarzo e pirite idiomorfa.<sup>8</sup>



*Figura 4 - Struttura poligonale (A) e struttura granoblastica (B) del marmo. Tratto dal rif. 8*



*Figura 5 - Struttura granoblastica in un marmo di Carrara.*

### **1.2.2. I calcari bioclastici biomicritici: aspetti generici e loro classificazione**

Le rocce bioclastiche biomicritiche sono rocce di origine sedimentaria clastiche, risultato di processi geologici complessi che consentono l'instaurarsi di condizioni favorevoli per la deposizione dei carbonati nei bacini sedimentari. Pertanto, la natura degli apporti, la batimetria, l'idrodinamica, la temperatura, l'ossigenazione delle acque e le forme biologiche concorrono a creare tali condizioni deposizionali. Per la classificazione geologica di questi calcari particellari si fa riferimento a tre costituenti tessiturali principali:

- impalcatura granulare (granuli) composti da materiale di origine organica (resti organismi animali e vegetali) e precipitazione di materiale inorganico come ooidi e/o frammenti di rocce di natura carbonatica preesistenti;
- materiale riempitivo (matrice) di ridotte dimensione concentrata negli spazi intergranulari;
- cemento, costituito da cristalli di calcite spatica o calcite microcristallina (micrite) che si originano da processi determinati processi chimici e fisici.

Per la loro corretta classificazione si fa riferimento alla classificazione di Folk<sup>20</sup> o di Dunham.<sup>21</sup>

La classificazione di Folk si basa sulla composizione, precipitati originati da processi chimici che non hanno subito un'azione di trasporto (ortochimici) e frammenti di derivazione calcitica che hanno al contrario subito trasporto (allochimici).

La classificazione di Dunham distingue le rocce carbonatiche considerando l'originaria tessitura del processo di deposizione. La distinzione riguarda tessitura originata da granuli ravvivati (carbonati grano-sostenuti) e dispersi nel cemento (fango-sostenuti). Una categoria differente è quella dei "boundstone", calcari biocostruiti a intelaiatura massiccia. La classificazione di Dunham enfatizza l'importanza del processo idrodinamico che portano alla formazione di sabbie senza la componente fangosa indicativi di ambienti dilavanti e fanghi composti da grani rappresentativi di condizioni idrodinamiche a bassa energia.

#### **1.2.2.1. Composizione chimica e mineralogica dei calcari biomicritici**

I calcari biomicritici sono rocce di tipo sedimentario microparticellari, la maggior parte delle quali originariamente composte dall'accumulo di sedimenti marini. I componenti cementanti, seppur scarsamente presenti, possono essere rappresentati da calcite, aragonite e dolomite; meno riscontrabili sono minerali come la magnesite, la siderite, l'ankerite e la rodocrosite.

Nelle bio-pelmicriti, la calcite è il minerale dominante e si può avere una variazione del contenuto in tale minerale sensibilmente ampia, che porta la roccia a poter essere classificata anche come un calcare impuro (generalmente da 75 al 90% in peso di  $\text{CaCO}_3$ ). La calcite in forma di micrite ingloba una abbondante fauna marina fossilifera (bioclasti) e forma la matrice di fondo scarsamente cementata.

#### **1.2.2.2. Caratteristiche fisico-meccaniche dei calcari biomicritici**

Il colore della maggior parte dei calcari biomicritici è l'avorio chiaro, fino al giallo avana-ocraceo originato dalla presenza di minerali contenenti ferro. Le interazioni di tipo coesivo tra i costituenti particellari influenzano le caratteristiche fisico-meccaniche: generalmente i singoli cristalli micritici presentano forma pseudo-sferoidale con diametro massimo di 4  $\mu\text{m}$ , con prevalenza di grani di diametro pari a 2  $\mu\text{m}$ . Tra i grani della matrice pertanto esiste una porosità interstiziale elevata, generalmente superiore al 30% (fango carbonatico). Conseguentemente le proprietà relative all'assorbimento dell'acqua per capillarità o saturazione sono molto elevate. L'acqua ha l'effetto di allentare ulteriormente la coesione particellare e far precipitare la resistenza a compressione del 50% circa rispetto a quella del materiale secco (circa 12 MPa). Il rilascio dell'acqua pellicolare, capillare e adsorbita può richiedere tempi piuttosto elevati a causa dell'elevata tortuosità del network poroso, della dimensione dei pori e dell'effetto relativo alle elevate tensioni superficiali. Questo litotipo è pertanto estremamente sensibile al contatto prolungato con l'acqua e ai sali.

### **1.3. Il degrado dei materiali lapidei carbonatici**

I processi portano al deterioramento della pietra sono stati oggetto di numerose pubblicazioni,<sup>22,23,24,25</sup> tuttavia sono stati trovati solo pochi casi in cui la causa del deterioramento della pietra è stata determinata in modo inequivocabile. Il processo di degrado di un'opera d'arte ha inizio ancor prima che essa venga realizzata. Già dall'estrazione dalla cava si vengono a creare sollecitazioni meccaniche dovute all'ottenimento dei blocchi, per proseguire nella lavorazione del materiale (forgiatura) per ottenere la forma desiderata. Durante questa fase si creano microfessurazioni e difetti strutturali del materiale che si aggiungeranno alle sollecitazioni future che l'opera andrà a subire nell'ambiente in cui verrà collocato, sia che l'ambiente circostante sia in luogo chiuso sia che sia ambiente esterno.<sup>26</sup> Il materiale lapideo, venendosi a trovare in un contesto totalmente differente in termini di sollecitazioni ambientali, subisce delle variazioni di assestamento naturali e intrinseche, che non sempre compromettono dal punto di vista conservativo le caratteristiche del materiale. I fattori di degrado considerati tra le principali cause del deterioramento delle pietre da costruzione sono attivati prevalentemente da fattori di natura esogena (fisica, chimica e biologica) che compiono in modo combinato come ad esempio la cristallizzazione di sali, la dissoluzione in acqua, i danni da gelo, la crescita microbiologica.<sup>8</sup> Il comportamento del materiale all'attacco dei sopracitati agenti dipende da fattori endogeni, quindi il tipo di roccia e la sua origine, composizione, tessitura e struttura. Di norma questi processi interessano tutti i materiali e avvengono in maniera lenta ma continua. Tra le condizioni che più di tutte influenzano il processo di alterazione dei materiali sia dal punto di vista chimico che fisico, soprattutto se presente una tessitura con pori, è la co-presenza di acqua, attraverso processi fisici (cristallizzazione di sali, azione meccanica della pioggia, cicli di gelo-disgelo) e chimico (formazione di piogge acide potere solvente, idrolizzante dell'acqua).<sup>27</sup> Responsabili in aggiunta a quelli precedentemente elencati, che contribuiscono all'accelerazione dei processi di alterazione sono l'incremento

degli agenti inquinanti, la scelta non adeguata del tipo di materiale lapideo da impiegare e le azioni errate di conservazione. I fenomeni di alterazione dei materiali lapidei (naturali e artificiali) dovuti principalmente all'esposizione ad agenti atmosferici e agli impatti antropici sono classificati nella norma UNI EN 11182:2006-04-3,<sup>28</sup> versione aggiornata della vecchia raccomandazione NORMAL 1/85.<sup>29</sup> Nel seguito sono presentate alcune tra le forme di alterazione-degrado più diffuse sulle superfici litiche:

- erosione con caratteristiche differenti, alveolizzazione e pitting (fori ciechi) producono una perdita materica del substrato;
- lacune, distacco, esfoliazione e polverizzazione del substrato con conseguente compromissione delle caratteristiche morfologiche del manufatto;
- deposito superficiale, concrezione–incrostazione, efflorescenza, patina di natura biologica portano alla formazione di composti secondari e conseguente alterazione cromatica delle superfici;
- deformazione, rigonfiamento, fessurazione portano ad una diminuzione della resistenza meccanica per stress e associato *microcracking*;
- macchia, patina con dimensioni e morfologie diverse che si manifestano sulla superficie della pietra alterandone le proprietà cromatiche.

### **1.3.1. Degrado fisico**

Il degrado di tipo fisico non comporta cambiamenti nella composizione dei minerali originari, ma induce una riduzione graduale della resistenza meccanica della pietra, che di conseguenza appare più fragile e decoesa sia internamente che in superficie, con un aumento della superficie di interazione esposte. Come risultato si ha una maggiore reattività e propensione al degrado di

natura chimica.<sup>30,31</sup> I principali fattori di degrado fisico sono imputabili all'azione dell'acqua, alle sollecitazioni termiche, e in generale alle condizioni atmosferici. L'acqua allo stato solido, liquido e gassoso può interagire con il materiale lapideo contraddistinto da una matrice porosa e indurre fenomeni di erosione del substrato, subfluorescenze ed effluorescenze con conseguente formazione di sali sulla superficie. La cristallizzazione dei sali solubili porta alla fratturazione e fessurazione del materiale e fenomeni di alveolizzazione, che si manifesta con cavità cieche percettibili (alveoli), sulla superficie del materiale lapideo, con dimensioni che variano a seconda della porosità del materiale (Figura 6).



*Figura 6 - Alveolizzazione di una parete in pietra calcarea.*

Lo stress termico (fluttuazioni e sbalzi termici) può provocare pressioni meccaniche a carico della matrice e causare fenomeni di contrazioni ed espansioni, di differente entità a seconda del coefficiente di dilatazione, determinando modifiche dimensionali e volumetriche. Si possono quindi presentare fenomeni come sgretolamento, esfoliazione, rigonfiamento, incrinatura (Figura 7).



*Figura 7 - Deformazione di un'antica lapide sepolcrale (bending) presso il cimitero di Bonaria.*

Il vento, oltre ad un'azione meccanica di disgregazione, con conseguente asportazione di porzioni di materiale e di trasporto particellare, determina una ripartizione disomogenea delle polveri trasportate e della pioggia sulle superfici in vista. Inoltre, accelera i processi di evaporazione con una conseguente migrazione dell'acqua dall'interno all'esterno. Il vento aumenta inoltre l'azione meccanica delle piogge sui manufatti (Figura 8).



*Figura 8 - Fenomeno di erosione causata dal vento su un'arenaria.*

Lo stress termico, in particolare per il marmo, è quello che produce le più gravi ripercussioni sia sul piano estetico che strutturale. Cicli continui di variazione termica producono espansioni e contrazioni nella matrice carbonatica, e i cristalli di calcite, caratterizzati da una notevole differenza nei valori del coefficiente di dilatazione termica lungo gli assi cristallografici, e vincolati da bordi di grado serrati e micro-strutturalmente ricchi di giunzioni triple (*stress concentrator points*), sono soggetti a campi tensionali che ne provocano l'irreversibile allentamento della microstruttura con deformazioni e fratture fino alla rottura del materiale.

La cosiddetta “disintegrazione zuccherina del marmo” è un fenomeno di degrado che spesso colpisce il materiale già nei fronti di cava, oltre che nei monumenti.

Cicli termici sono responsabili della formazione di micro-fessurazioni in corrispondenza dei grani di calcite, con conseguente disintegrazione superficiale, tale che con la semplice pressione di un dito il marmo può essere ridotto a una polvere simile allo zucchero, formato da isolati granuli di calcite, dando così il nome al fenomeno. Anche se sono state individuate diverse cause sono per questo tipo di degrado, come la dissoluzione acida e la cristallizzazione di sali, è opinione generale attuale che l'effetto dell'aspetto zuccherino o “marmo cotto” sia originato

principalmente dall'esposizione al calore del marmo, anche quando i cambiamenti di temperatura non sono particolarmente grandi.<sup>22,32,33,34,35</sup>

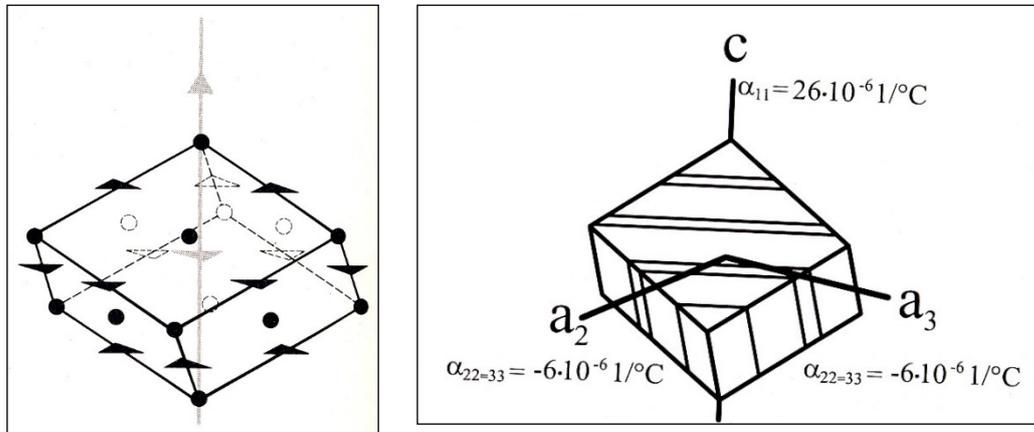


Figura 9 - Cella romboedrica primitiva della calcite e distribuzione dei coefficienti di dilatazione termica.

Tratta dal rif. 36.

Diversi studi hanno dimostrato che i cristalli di calcite sono caratterizzati da un forte comportamento anisotropico quando sottoposti a una variazione termica; si espandono parallelamente all'asse cristallografico  $c$  e si contraggono perpendicolarmente allo stesso asse (Figura 9).<sup>34,36,37</sup> Le tensioni meccaniche, si concentrano in corrispondenza di determinati settori (giunzioni triple), che diventano concentratori di stress (Figura 10).<sup>8</sup>

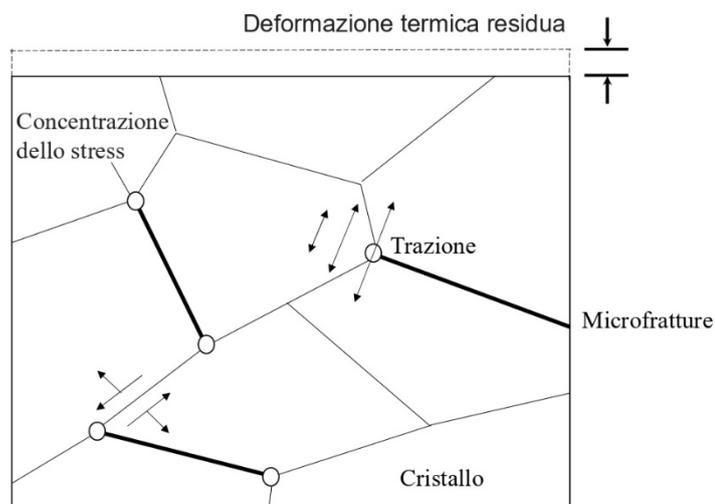
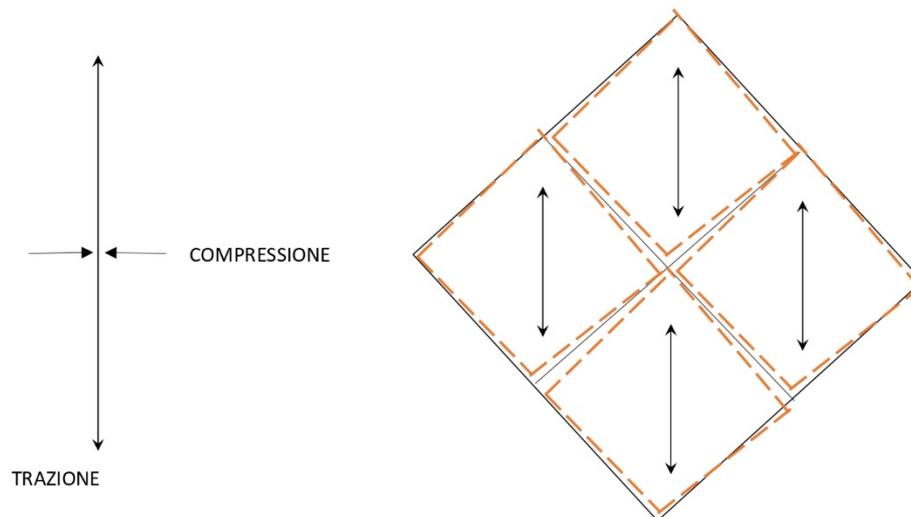


Figura 10 - Struttura cristallina schematica di un marmo: individuazione delle tensioni.

A causa di tale comportamento anisotropico, nei marmi calcitici gli sbalzi di temperatura ambientale (variazioni di temperatura giorno/notte e cicli di riscaldamento/raffreddamento) possono causare la separazione dei cristalli dai loro bordi, portando all'apertura di nuove microcrepe e l'espansione di quelle esistenti.<sup>32,38</sup> In corrispondenza dei bordi dei cristalli, si verificano dei fenomeni di stress a trazione, che possono causare distacco intergranulare e fenomeni a compressione con conseguente dislocazione di alcuni bordi di grano. La decoesione granulare è il segno più importante di danno a livello microstrutturale del materiale (rilevabile ad esempio dalla porosità aperta, dalla distribuzione delle dimensioni dei pori e dalla composizione chimico-mineralogica delle fasi), che in sinergia con altri tipi di fattori, conduce alla perdita di estese parti o di piccoli dettagli intagliati compromettendo in maniera irreversibile la componente estetica dell'opera. La natura e l'intensità degli stress e dei danni meccanici associati a tali fenomeni sono intrinsecamente collegati alla orientazione e distribuzione statistica dei granuli e quindi dei rispettivi assi.

In una struttura in cui gli assi cristallografici  $c$  dei singoli microcristalli sono orientati parallelamente, le massime sollecitazioni a trazione sono riscontrate preferenzialmente in questa direzione, con la massima deformazione compatibile con il gradiente termico. Nella microstruttura a causa della contrazione si avrà un aumento degli spazi intergranulari nella direzione ortogonale (Figura 11).



*Figura 11 - Schematizzazione delle tensioni di un marmo con cristalli isorientati.*

I marmi degradati termicamente subiscono inoltre un drammatico aumento della porosità aperta e uno spostamento nella distribuzione della dimensione dei pori verso pori più grandi, creando una porosità secondaria.<sup>32,38</sup> Tali alterazioni nella struttura dei pori sono, a loro volta, responsabili di una riduzione della resistenza e di un aumento dell'assorbimento di acqua. Quest'ultimo aspetto minaccia ulteriormente la durabilità del marmo, perché, attraverso la nuova formazione di micro-crepe, l'acqua piovana e gli inquinanti gassosi atmosferici in essa disciolti penetrano maggiormente nel marmo, peggiorando così i relativi fenomeni (dissoluzione, formazione del gesso e cristallizzazione di sali).<sup>39,40,41</sup> Inoltre, in presenza di acqua, il degrado termico è accelerato, poiché, a causa del riscaldamento, essa esercita una pressione contro i pori capillari, causando una sollecitazione di trazione all'interno del marmo.<sup>38,42,43,44</sup> La Tabella 4 mostra come la variazione di porosità influisca su diverse condizioni di alterazione del marmo.<sup>8</sup> Tali alterazioni nella struttura dei pori, a loro volta, sono responsabili di una riduzione della forza coesiva della matrice carbonatica, e di un aumento di assorbimento dell'acqua nel materiale, responsabile di tutti i meccanismi veicolati dall'acqua (cicli di gelo - disgelo, cristallizzazione di sali solubili, gonfiore di argille).

Tabella 4 - Tipologie di alterazione del marmo. Tratto dal rif. 8

Classe di danno	Porosità (%)	Vp (km/s)	Condizione
0	<0.5	>5.0	Fresco
I	0.5÷1.3	3.0÷5.0	Incremento della porosità
II	1.3÷3.0	2.0÷3.0	Disgregazione “ <i>sugar like</i> ”
III	3.0÷5.3	1.5÷2.0	Infragilimento
IV	>5.0	<1.5	Polverizzazione e “ <i>crumbling</i> ”

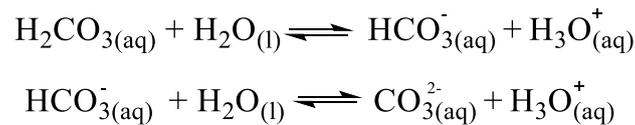
Sebbene questi effetti possano sembrare essere limitati alla superficie dove uno dei più gravi problemi è rappresentato dalla perdita degli elementi decorativi, non è trascurabile che abbiamo una ripercussione sulla stabilità strutturale dei manufatti d’interesse.

### 1.3.2. Degrado chimico

Con alterazione di natura chimica, si intende la conversione dei minerali presenti originariamente in sostanze differenti, con l’effetto di trasformare uno o più minerali di una roccia in specie mineralogiche differenti, o in sostanze inorganiche amorfe, che spesso sono più facilmente solubili.<sup>45</sup> Questo tipo di degrado è favorito sensibilmente dall’azione di agenti fisici che producono modifiche strutturali del materiale con disfacimento della matrice rocciosa, e la creazione di nuove superfici di contatto esposte all’azione degli agenti chimici.<sup>46</sup>

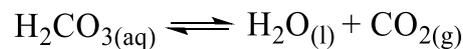
L’azione dell’acqua in forma pura o come veicolante contenente gas disciolti (piogge acide), ha un ruolo fondamentale nei principali processi che causano un’alterazione chimica del materiale lapideo, attraverso processi di idratazione, idrolisi e dissoluzione.<sup>47</sup> L’acqua presente nel materiale lapideo si lega chimicamente alla struttura cristallina del minerale (idratazione), causando un incremento di volume all’interno della microstruttura del minerale, e di conseguenza si verificano dannosi fenomeni di dilatazione che possono facilitare la

fratturazione delle rocce interessate. Un comune esempio d'idratazione è la trasformazione dell'anidrite (solfato di calcio anidro  $\text{CaSO}_4$ ), in gesso (solfato di calcio diidrato  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Il carbonato di calcio con un prodotto di solubilità pari a  $K_{sp} = 3.3 \cdot 10^{-9}$  risulta in particolare soggetto all'attacco delle piogge acide. In soluzione acquosa sono presenti gli equilibri tra carbonato, bicarbonato e acido carbonico come illustrato nelle seguenti reazioni:



Gli equilibri sono caratterizzati dalle costanti di dissociazione  $K_1 = 2.5 \cdot 10^{-4}$  e  $K_2 = 4.6 \cdot 10^{-7}$ .

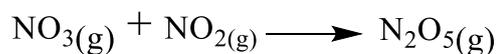
L'acido carbonico in acqua e anidride carbonica è in equilibrio con:



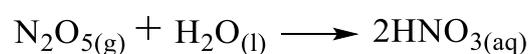
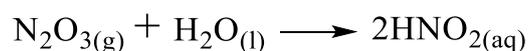
Sulla base degli equilibri precedentemente illustrati è possibile costruire un diagramma di Bjerrum in cui si riporta la distribuzione delle specie in equilibrio in funzione del pH.<sup>48</sup>

Il pH delle piogge ha un valore sostanzialmente di 5.6 che può diminuire in ambienti dove sono presenti un'alta concentrazione di inquinanti arrivando ad un valore di 4.<sup>49,50</sup> In queste condizioni le sostanze che prevalgono sono il bicarbonato, che presenta in acqua una solubilità 10000 volte superiore a quella del carbonato corrispondente (166 e 0.014 g/L per  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  e  $\text{CaCO}_3$ , rispettivamente), mentre l'acido carbonico è in equilibrio con acqua e diossido di carbonio.

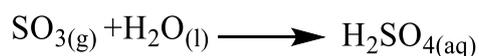
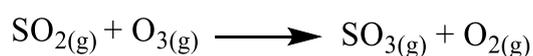
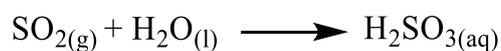
Gli inquinanti aeriformi di origine chimica e di derivazione antropica, quali  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$ ,<sup>51,52,53</sup> prodotti ad esempio dai bruciatori degli impianti delle centrali termoelettriche, sono tra i principali agenti chimici del processo di acidificazione dell'atmosfera.



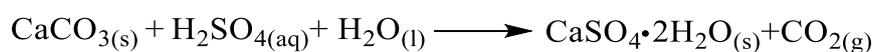
Gli ossidi acidi  $\text{NO}_x$ , in presenza di acqua piovana, generano acido nitroso e nitrico secondo le seguenti equazioni:



$\text{SO}_2$  invece può reagire con l'acqua per dare acido solforoso, mentre  $\text{SO}_3$  può dare acido solforoso in presenza di ozono e di radiazioni UV, subire una ossidazione catalitica e portare alla formazione di acido solforico, secondo le seguenti reazioni:



Tali specie acide, disciolte ad esempio nell'acqua piovana, reagiscono con la calcite per dare rispettivamente nitrato di calcio e gesso:



Il nitrato di calcio ed il gesso hanno una solubilità largamente superiore rispetto a quella della calcite  $K_{ps} = 1.61 \cdot 10^2$  e  $3.14 \cdot 10^{-5}$ ,<sup>54</sup> rispettivamente, e dunque l'effetto delle piogge acide ha come esito netto la dissoluzione della calcite. Inoltre, la formazione del gesso porta a un fenomeno noto detto “croste nere” (Figura 12).<sup>55,56,57</sup>



*Figura 12 - Croste nere presenti nelle zone in ombra maggiormente protette dal dilavamento (cimitero monumentale di Bonaria).*

Una matrice gessosa tiene insieme incrostazioni composte principalmente di gesso sottoforma di cristalli aghiformi con crescita perpendicolare alla superficie degradata, che accorpa particelle di varia natura (particolato atmosferico, polline, sostanze bituminose e carboniose) che conferiscono alla pietra una colorazione grigio-nerastra. La conversione della calcite in gesso interessa la superficie e si propaga anche all'interno del materiale, creando prima forti tensioni e perdita di coesione della pietra sottostante la crosta nera, ed in seguito il distacco della parte superficiale alterata, esponendo lo strato sottostante ad ulteriori processi di degrado. Questo fenomeno di formazione delle croste nere nella maggior parte dei casi porta alla perdita di particolari ornamentali in maniera irreversibile (Figura 13).<sup>58</sup>



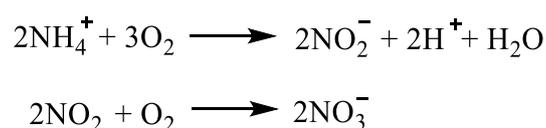
*Figura 13 - Tomba monumentale e particolare con evidente presenza di croste nere e perdita materica.*

Infine, anche il processo di ossidazione causato dall'azione dell'ossigeno atmosferico o disciolto nell'acqua presente su alcuni tipi di minerali componenti le rocce provoca un'alterazione evidente sul substrato lapideo. Questa alterazione colpisce nello specifico i silicati ferri (dalle iniziali di ferro e magnesio) che contengono  $Fe^{2+}$ , quali anfiboli, pirosseni e biotite. L'ossidazione atmosferica porta alla formazione di ossido ferrico  $Fe_2O_3$  (ematite) o una miscela di ossidi di ferro idrati (limonite), impartendo alle rocce alterate tipiche colorazioni rossastre o giallastre.<sup>59</sup>

### **1.3.3. Degrado biologico**

Un'altra causa di degrado del patrimonio artistico monumentale è rappresentata dall'attacco biologico, detto biodeterioramento. Con questo termine si intende qualunque tipo di processo geofisico e geochimico irreversibile che causa effetti fisici indesiderati, alterazioni chimiche, meccaniche ed estetiche sui monumenti storici e opere d'arte. È un processo complesso che illustra l'interazione di una o più popolazioni di organismi viventi con il suo substrato e l'ambiente. La colonizzazione biologica responsabile dell'attacco biologico è da attribuire a diverse forme di organismi viventi: licheni, alghe, muschi, funghi, e piante vascolari.<sup>60,61,62,63</sup>

Questi microrganismi attraverso diversi meccanismi noti di deterioramento causano danni al substrato in pietra con risultante perdita irreversibile e irreparabile della loro forza fisica e alterazione del loro aspetto estetico. Inoltre, le strutture in pietra sono altamente suscettibili all'azione degli agenti atmosferici (come la luce, temperatura, umidità, inquinanti e piogge acide e azione del vento) a causa della loro natura chimica e dalle caratteristiche intrinseche del materiale (tessitura, elevata porosità). Il biodeterioramento e la biodegradazione della pietra sono indotti dalle attività metaboliche degli organismi viventi, con conseguenti sollecitazioni di tipo meccanico e alterazioni di tipo chimico, estetico e strutturale. Il degrado biologico può essere suddiviso in biofisico-meccanico e biochimico. Il primo è causato dalle sollecitazioni continue di radici e ife che penetrano all'interno del materiale e nelle fessure preesistenti; il secondo è legato a processi di deterioramento microbico che comprendono le reazioni acide, basiche o di complessazione, nonché altri processi enzimatici, ma anche processi di ossidazione e riduzione, o di degradazione di complessi metallici da parte dei microorganismi.<sup>64,65</sup> Il rilascio biogenico di acidi è probabilmente il meccanismo di danno biogeochimico più conosciuto e più comunemente studiato nei materiali inorganici. Il processo, noto come biocorrosione, è causato dalla secrezione microbica di acidi inorganici e organici, che dissolvono e rimuovono la matrice minerale con conseguente indebolimento del sistema legante.<sup>66</sup> Tale reazione acido-base può derivare principalmente dall'attività di microrganismi chemiolitotrofici, in particolare batteri che formano acido nitrico e solforico. I batteri nitrificanti, ad esempio, causano l'ossidazione di sali d'ammonio (principalmente provenienti da fertilizzanti agricoli) e biossido di azoto (derivante da inquinamento atmosferico) negli acidi nitroso e nitrico solubili:



La loro reazione con il carbonato di calcio e altri minerali ha come risultato la formazione di nitrato e nitrito di calcio, più solubili delle fasi minerali originali.<sup>67,68</sup>



I batteri che ossidano lo zolfo producono invece acido solforico durante il loro metabolismo che reagisce con il carbonato di calcio per formare solfato di calcio idrato (gesso).<sup>69</sup>

L'attività biocorrosiva dei microrganismi chemioorganotrofici, compresi i licheni, è invece principalmente caratterizzata dalla secrezione di acidi organici. Questi includono una varietà di acidi, come acido ossalico,<sup>70</sup> citrico, gluconico, 2-ossogluconico, 2-ossoglutarico, gliossalico, ossalacetico e fumarico, nonché l'acido carbonico inorganico formatosi durante la respirazione.<sup>71</sup> Questi acidi sono anche in grado di chelare cationi di metalli quali  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  presenti nei minerali sotto forma di complessi stabili.<sup>66,72</sup>

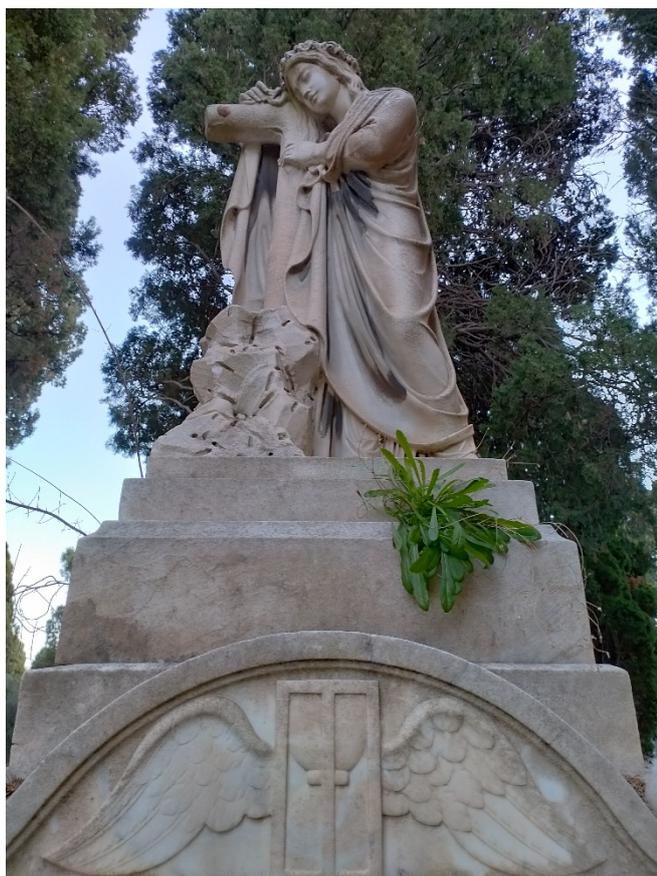


*Figura 14 – Degradazione biologica su opere in marmo presso il cimitero monumentale di Bonaria: presenza di funghi neri meristemati, licheni e alghe.*

Questo tipo di degrado, oltre ad avere un impatto sulla integrità del materiale, produce un'evidente alterazione estetica, causando variazioni nel colore e formazione d'incrostazioni e patine.<sup>73</sup> Di norma il degrado biologico inizia con la crescita da parte di microrganismi autotrofi, i quali a loro volta sono usate come fonte di nutrimento da microrganismi secondari eterotrofi. I biodeteriogeni più diffusi nel materiale lapideo sono le alghe e licheni. Sulla superficie dei substrati lapidei si individuano principalmente alghe di colore verde di natura

epilitica la cui crescita è influenzata da specifici parametri ambientali, quali la temperatura, la luce, il pH, ma soprattutto la presenza di umidità<sup>74</sup>. Infatti, il biofilm formato dalle alghe è riscontrato maggiormente vicino al livello del suolo, dove l'umidità è indotta da schizzi di pioggia e umidità di risalita con una tipica morfologia associata a quella della patina (Figura 14). Le irregolarità della superficie influenzano il drenaggio superficiale e possono fornire micrositii per la colonizzazione algale, per tale motivo le superfici ruvide presentano maggiore biorecettività rispetto ai substrati lisci. Inoltre, tra i vari supporti lapidei questo tipo di biodeteriogeno è più frequentemente riscontrato nelle pietre calcaree.<sup>75</sup>

I licheni sono una forma di vita, frutto di una simbiosi tra un fotobionte rappresentato da cianobatterio o alga ed un fungo. La loro classificazione è basata sulla tassonomia della specie fungina.



*Figura 15 - Presenza di vegetazione in una tomba monumentale presso il Cimitero di Bonaria.*

La morfologia del tallo lichenico (corpo vegetativo del fungo) presenta una struttura particolare, portando allo sviluppo di diverse morfologie di crescita, quella più presente sulla pietra è di natura crostosa caratterizzata da una tipica colorazione vivace. Sono organismi capaci di sopravvivere a condizioni ambientali dannose, come essiccazione o sostanze chimiche tossiche grazie all'azione protettiva della specie funginea nei confronti dell'alga. I licheni sono presenti in diverse tipologie di substrati naturali e artificiali e il loro ancoraggio è favorito dalla porosità e fessurazione del materiale (Figura 14).

Le condizioni che facilitano la crescita di piante inferiori (muschi) e superiori sono: un sufficiente apporto di luce e di acqua, in concomitanza ad una struttura porosa del materiale, che favorisce sia il ristagno di acqua che la penetrazione delle radici. Nei processi di biodegrado, il danno arrecato dalla vegetazione è di tipo chimico con rilascio di sostanze organiche colorate e meccanico attraverso le sollecitazioni esercitate dalle radici con conseguente fratturazione del substrato (Figura 15).<sup>76</sup> Questo processo è amplificato in presenza di un substrato decoeso e degradato da precedenti alterazioni fisico-chimiche. Inoltre, la crescita di piante causa modificazioni dei parametri microclimatici sulle superfici che possono favorire la colonizzazione da parte di organismi biodeteriogeni secondari. Nella Tabella 5 sono riportati i microrganismi responsabili dei danni a carico delle superfici in pietra di monumenti e opere d'arte.

Tabella 5 - Microrganismi e fattori ambientali coinvolti nel biodeterioramento di edifici architettonici e opere d'arte. Adattato da rif. 77

Gruppo dei microorganismi	Organismi	Tipo di degrado	Meccanismo
Fotoautotrofi	Cianobatteri	Deterioramento estetico e chimico	Formazione di biofilm; alterazione del colore; formazione di patina; formazione di crosta; biodegrado come conseguenza dell'assorbimento di calcio, precipitazione di sale di calcio e formazione di minerali secondari <sup>78</sup>
	Lichene	Degrado chimico e meccanico	Estrazione di nutrienti dalla superficie della pietra; formazione di ossalato; produzione di acidi carbonici associata alla biometria; intrusioni fisiche in piccoli pori <sup>78,79</sup>
	Alghe	Degrado estetico e chimico	Formazione di biofilm; alterazione del colore; formazione di crosta nera <sup>80,81</sup>
	Muschi e epatiche		Decolorazione; macchie grigio-verdi; estrazione di minerali dalla superficie della pietra <sup>82</sup>
Chemioautotrofi	Zolfo ossidante, batteri nitrificanti	Degrado chimico	Formazione croste nere <sup>83,64</sup>
Chemioeterotrofi	Batteri eterotrofi	Degrado estetico e chimico	Formazione di croste; patina; esfoliazione; colore alterazione <sup>80,84,85</sup>
	Attinomiceti	Degrado estetico	Polvere grigio biancastro; patine; efflorescenze di sale bianco <sup>80,85,84</sup>
	Funghi	Degrado estetico, chimico, fisico e meccanico	Diagenesi fungina; alterazione del colore; formazione di ossalato; biodegrado da acidi secreti; proprietà chelanti degli acidi secreti; intrusione fisica o penetrazione di ife fungine e destabilizzazione della tessitura della pietra <sup>64,86</sup>
Chemioorganotrofi	Batteri zolfo riduttori	Degrado chimico	Conversione del solfato in solfito che funge da fonte di nutrimento per i batteri che ossidano lo zolfo <sup>64</sup>
Piante superiori	Piante superiori	Degrado meccanico	Intrusione di radici all'interno delle crepe e dei pori; crollo e distacco della struttura in pietra <sup>85,64</sup>

## 1.4. I trattamenti consolidanti

Con il termine consolidamento si intende un'azione atta a implementare la resistenza meccanica del materiale lapideo, nello specifico a trazione e compressione, e ad apportare migliorie alla sua struttura interna. Attraverso il consolidamento si cerca di ridurre o uniformare la struttura porosa, riportandola idealmente a valori prossimi a quelli caratteristici del substrato lapideo non degradato, ostacolando l'ingresso dell'acqua e delle soluzioni acide o con un contenuto salino.<sup>87,88</sup> Obiettivo principale del trattamento, dunque, è l'aumento della resistenza ai processi di alterazione ed il ripristino di proprietà di adesione e coesione prossime a quelle originali, evitando sforzi meccanici a carico della struttura interna del materiale.<sup>89</sup> Nonostante il grande numero di trattamenti che sono stati utilizzati e sono ancora in uso, non viene impiegato attualmente un unico trattamento che risulti totalmente adeguato al consolidamento di ogni matrice lapidea.<sup>90</sup> Questo è stato riscontrato sia nei trattamenti organici che inorganici, che dimostrano ancora alcune lacune nel garantire esiti soddisfacenti per affrontare le varie problematiche legate al deterioramento dei beni culturali di natura carbonatica.<sup>8</sup>

Il consolidante deve avere un buon potere penetrante, in grado di raggiungere un'adeguata profondità nella matrice, migliorando le proprietà coesive e meccaniche del materiale stesso e permettendo l'aderenza delle parti degradate al substrato non alterato.

L'efficacia dell'azione di penetrazione del prodotto dipende da:

- tipologia di prodotto impiegato per il consolidamento;
- grado di porosità del materiale lapideo;
- tipo di solvente adottato (che può aumentare la profondità di penetrazione);
- metodi di applicazione del consolidante (immersione, pennello, impacchi).

Non sempre serve un'elevata profondità di penetrazione del prodotto: ad esempio, in una pietra originariamente poco porosa e alterata solo superficialmente è soddisfacente che la penetrazione interessi solo gli strati più esterni del materiale.

Oltre alla capacità di penetrazione, un adeguato prodotto consolidante viene considerato tale se risponde positivamente ad una serie di requisiti fondamentali:

- resistenza chimico-meccanica: il consolidante deve contrastare gli attacchi degli agenti atmosferici (ad esempio vento, pioggia, raggi ultravioletti), dei fattori inquinanti e di biodegradazione, quindi non presentare alterazioni nel tempo.
- impregnazione: il trattamento non deve riempire completamente i pori del materiale ma rispettare i valori di porosità del materiale originale.
- affinità di natura fisico-chimica: il prodotto deve avere una buona compatibilità con il substrato degradato, non devono essere presenti delle discontinuità nelle proprietà del nuovo che si viene a formare tra pietra e consolidante: inoltre, chimicamente non deve essere reattivo quindi non deve dare origine ad alcun tipo di reazione con il materiale trattato per evitare che si creino prodotti secondari dannosi.
- reversibilità: un prodotto consolidante non può essere totalmente reversibile in quanto è praticamente impossibile che rimanga nel tempo inalterato e che possa essere rimosso totalmente senza produrre conseguenze che si ripercuotano sul materiale lapideo originale. Risulta più appropriato riferirsi alla reversibilità di un prodotto consolidante come la possibilità di renderlo solubile in maniera sufficiente a permettere successivi interventi di restauro. Rimane di fondamentale importanza la scelta del prodotto per il consolidamento, attraverso un'adeguata e accurata metodologia tecnico-scientifica, che indaghi sull'interazione substrato-consolidante, sul metodo di applicazione più efficace e anche sul microclima in cui si trova il manufatto oggetto di studio.<sup>89,91</sup>

### **1.4.1 Consolidanti organici**

I consolidanti organici sono stati ampiamente impiegati nel consolidamento, perché tipicamente in grado di “saldare” tra loro le parti decoese del materiale lapideo e dotati di caratteristiche idrorepellenti e quindi con azione protettiva nei confronti del substrato trattato. Inoltre, risultano trattamenti con caratteristiche di reversibilità: i composti polimerici sono infatti solubili in solventi organici facilmente eliminabili dal substrato trattato. Nel tempo si è però riscontrato che le proprietà iniziali non permangono nel tempo, e vengono a creare effetti secondari come interazioni con il substrato e precoce invecchiamento. I composti organico-polimerici presentano proprietà di incompatibilità col substrato e di irreversibilità a lungo termine (a causa delle modificazioni chimico fisiche a carico del polimero stesso) soprattutto nei confronti della maggior parte degli agenti atmosferici tra cui la luce, l’ossigeno, la temperatura, l’acqua allo stato liquido e il vapore acqueo. La loro facilità alla fotodegradazione è dovuta alla presenza di gruppi funzionali sensibili all’ azione della radiazione ultravioletta. Inoltre, essendo costituiti da molecole di grandi dimensioni, il loro potere di penetrazione in un materiale poroso risulta limitato. Una prima classificazione dei polimeri organici di sintesi, chiamati comunemente resine sintetiche o materie plastiche, può essere eseguita sulla base della struttura molecolare che può presentarsi lineare o reticolare tridimensionale.<sup>92</sup> I consolidanti organici utilizzati sui materiali litici possono essere classificati in due differenti categorie: resine termoplastiche e termoindurenti. Le resine termoplastiche sono costituite da polimeri a struttura lineare o ramificata che conferiscono al polimero grande flessibilità. La solubilità in appropriati solventi organici<sup>93,94,95</sup> ne garantisce una reversibilità a fronte dell’intervento di restauro. Il processo che prevede la fusione e a seguire la solidificazione di questi polimeri può essere riprodotto più volte senza generare cambiamenti sulle prestazioni della resina, e durante il processo di plastificazione non si hanno variazioni a livello delle proprietà chimiche.

I polimeri a base di esteri acrilici e metacrilici sono ampiamente utilizzati nel campo della conservazione di monumenti e di altre opere d'arte, grazie alla loro capacità di formare pellicole idrorepellenti, ben aderenti e otticamente trasparenti.<sup>96,97</sup> Essi hanno una struttura principalmente amorfa<sup>98</sup> e sono solitamente ottenuti dalla polimerizzazione dei corrispondenti monomeri (acido acrilico e metacrilico e relativi esteri, Figura 16) i quali polimerizzano per via radicalica (Figura 17).

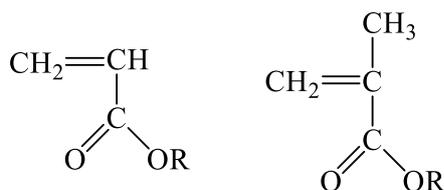


Figura 16 - Acrilato e metacrilato.

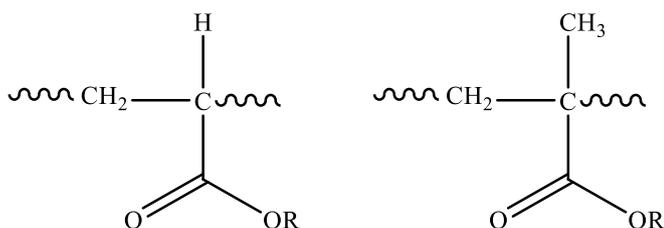
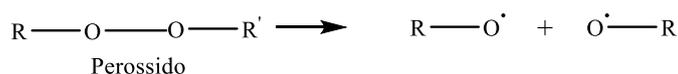


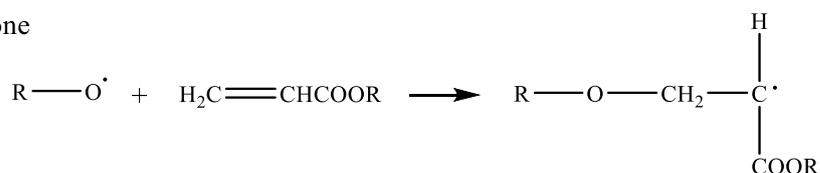
Figura 17 - Polimero acrilico e metacrilico.

Il processo di polimerizzazione per via radicalica può essere suddiviso in una *fase di iniziazione* in cui si forma un radicale primario per rottura omolitica di un legame covalente “attivato” da energia esterna, una *fase di propagazione* in cui i monomeri si addizionano al macroradicale propagando la reazione di concatenazione, e una *fase di terminazione* in cui manca il centro attivo e si interrompe le reazioni radicale-radicali (Figura 18).

Inizio



Propagazione



Terminazione (combinazione)

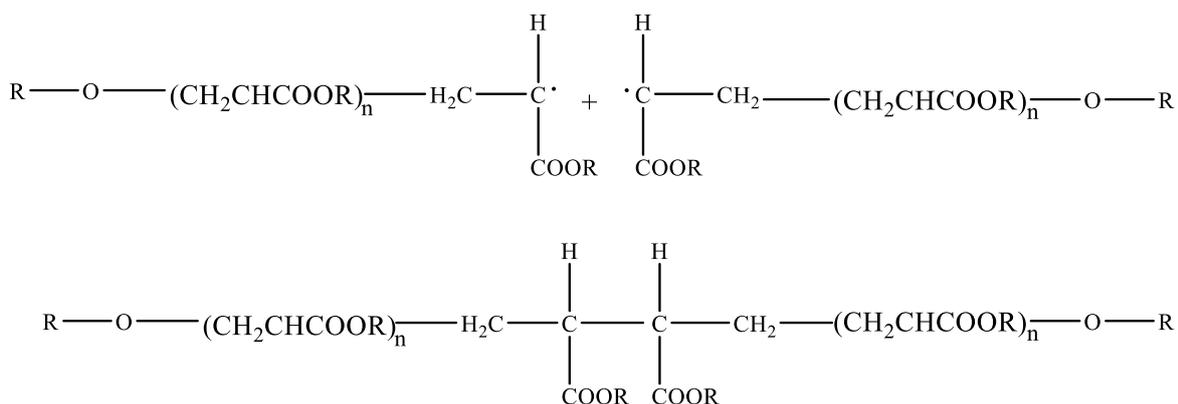


Figura 18 - Esempio di una reazione di polimerizzazione radicalica a carico di un acrilato.

I polimeri sono caratterizzati da un'elevata trasparenza e flessibilità e – a seconda della lunghezza dei gruppi funzionali presenti – è possibile modulare alcune proprietà come resistenza chimica, solubilità e viscosità. Esposti alla luce solare, i gruppi esterei terminali tendono a idrolizzarsi, causando una estesa reticolazione.<sup>99,100,101</sup> L'ossidazione è favorita dalla presenza di atomi di idrogeno situati sul carbonio terziario delle unità acriliche, o eventualmente dai gruppi esterei della catena laterale, che possono essere facilmente rimossi dai radicali formati nel sistema<sup>102</sup> attraverso reazioni Norrish I e Norrish II.<sup>103</sup> Tra i materiali commercialmente utilizzati ricordiamo il Paraloid B72, una resina acrilica impiegata sia come consolidante sia come protettivo per il consolidamento per materiali compatti e porosi (Figura 19).

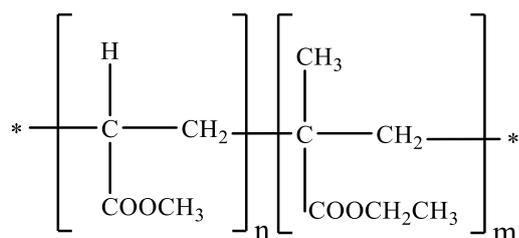


Figura 19 - Formula chimica del Paraloid B72.

Un'altra classe di polimeri commerciali acrilici impiegati nel settore del restauro sono Paraloid B66, Primal AC33 e Elvacite 2016.

I polimeri vinilici impiegati come consolidanti creano un film compatto per evaporazione del solvente. Benché economicamente convenienti, essi mostrano minor potere di resistenza e legante rispetto ai polimeri acrilici soprattutto in emulsione acquosa. Anche i polimeri vinilici polimerizzano con meccanismo radicalico (Figura 18). In Figura 20 è riportato uno dei polimeri più comunemente impiegati nella conservazione: il polivinile acetato (PVAc). Polimeri appartenenti a questa tipologia possono ingiallire e rilasciare acido acetico a seguito della degradazione, in grado di reagire con il substrato trattato, introducendo ulteriori fenomeni degradativi.<sup>104</sup>

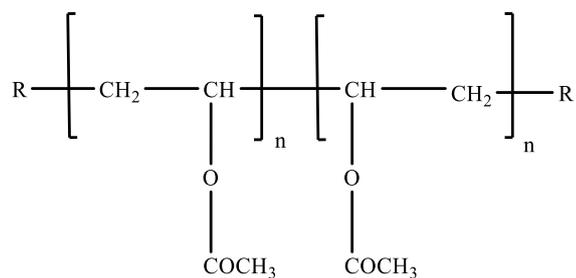


Figura 20 - Struttura chimica del polivinile acetato.

Anche i polimeri fluorurati sono stati usati nella conservazione di materiali lapidei.<sup>105,106</sup> Questi prodotti, insieme ad altre proprietà, mostrano una buona resistenza al foto-degrado in

considerazione della maggiore stabilità dei legami C–F rispetto ai legami C–H.<sup>107</sup> Ne esistono diversi esempi impiegati nel restauro, fra i quali i perfluoro-polieteri (Figura 21),<sup>105</sup> come il Fomblin® M: sono dotati di una consistenza oleosa e non producono composti solidi. Il loro utilizzo è considerato ormai superato.

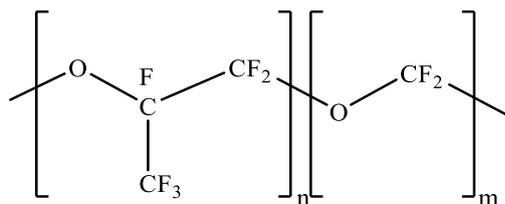


Figura 21 - Esempio di perfluoropolietere.

I fluoro-elastomeri presentano stabilità alla luce, e la presenza di gruppi CF<sub>3</sub> e CH<sub>3</sub> conferisce buone proprietà di idrorepellenza e unite ad una buona affinità chimica con il supporto, accompagnate però da uno scarso potere penetrante. Sono solubili in acetone, metiletilcheton e ed esteri. In Figura 22 rappresentato un esempio del copolimero di esafluoropropene e fluoruro di vinile.

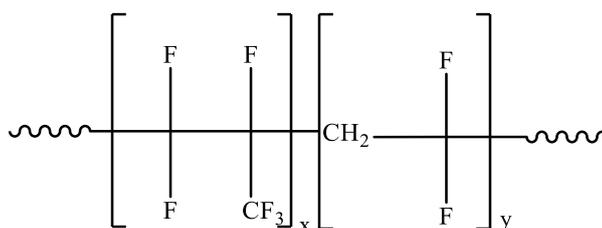


Figura 22 - Copolimero di esafluoropropene e fluoruro di vinile.

Le resine termoindurenti sono polimeri che possiedono una struttura reticolare che attribuisce loro un ottimale potere adesivo ma insufficiente flessibilità. Materiali di questo tipo, per azione del calore, inizialmente rammolliscono e tendono ad assumere la forma desiderata ma,

prolungando nel tempo il riscaldamento della resina, si verificano delle reazioni chimiche che conducono alla formazione di un unico complesso non più lavorabile con conseguenti ridotte proprietà meccaniche.

Le resine epossidiche<sup>22</sup> sono sostanze plastiche termoindurenti, sono composte da due costituenti: resina e indurente (Figura 23). Sono prodotti con una alta resistenza chimica e meccanica e presentano una buona resistenza alle sollecitazioni di trazione e compressione.

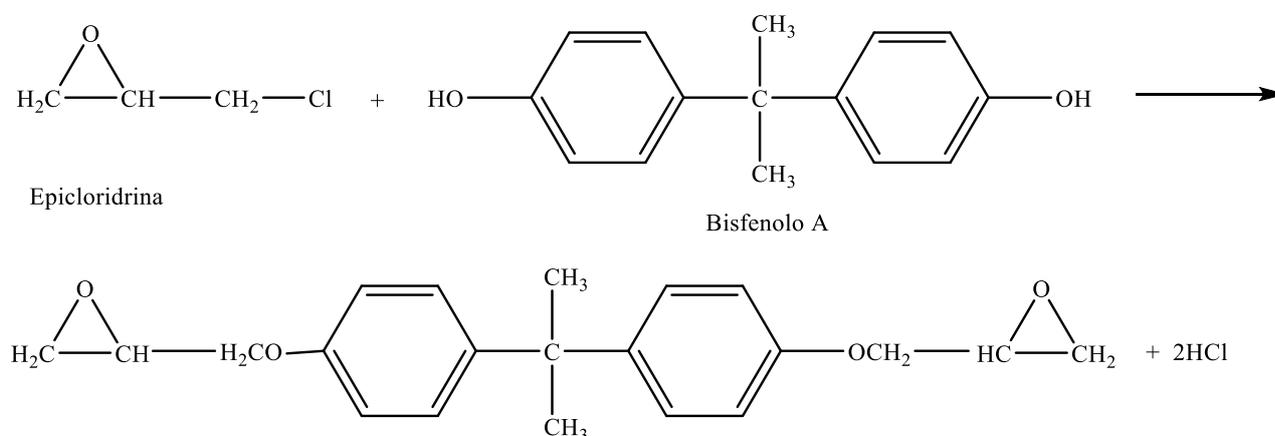


Figura 23 - Esempio di sintesi di una resina epossidica.

Mostrano una buona resistenza all'azione dell'acqua e ai solventi organici, ma possiedono alti valori di viscosità con scarso potere penetrante. Sono composti che per interazione con la luce e l'ossigeno, ingialliscono e convertono la loro struttura in maniera irreversibile.<sup>104</sup>

In generale i consolidanti organici sono spesso caratterizzati da una limitata stabilità chimica, che determina una alterazione del polimero, soprattutto in corrispondenza dello strato superficiale dove si presenta un fenomeno di ingiallimento e di crettatura.<sup>22</sup> Alcuni consolidanti organici sono poi caratterizzati da scarse capacità di penetrazione. Risultati di alcuni studi<sup>108,109</sup> mettono in evidenza che i polimeri possono essere vulnerabili al degrado biologico ma con diversi livelli di resistenza. Nel caso dei polimeri nuovi questa resistenza è maggiore, mentre sui polimeri invecchiati è nettamente più bassa.<sup>110</sup>

## 1.4.2 Consolidanti ibridi

Un'altra classe di consolidanti sono quelli definiti ibridi che sono classificati come materiali "organici e inorganici". Tra i più conosciuti vi sono i materiali ibridi a base di tetraetilortosilicato (TEOS,  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , Figura 24).

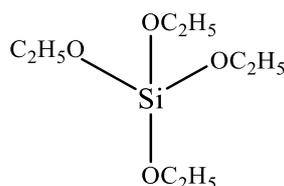


Figura 24 - Struttura del TEOS.

Questi consolidanti sono commercializzati come fluidi a bassa viscosità, in grado di penetrare in profondità nella pietra e, attraverso un processo sol-gel, di precipitare formando un gel che agisce cementando i costituenti. Questo permette di ristabilire la coesione tra i granuli minerali allentati e la resistenza meccanica originale nel materiale deteriorato.<sup>104,111</sup>

Il processo di sintesi sol-gel è un metodo che permette di lavorare a temperature relativamente basse e porta alla formazione di una sospensione colloidale costituita da particelle solide disperse all'interno di un liquido e alla successiva fase di gelificazione (gel). Il prodotto finale ottenuto successivamente a reazioni di idrolisi e condensazione, è un reticolo continuo inorganico al cui interno include una fase liquida che viene rimossa dal gel nelle fasi di essiccamento e solidificazione, con conseguente incremento delle proprietà meccaniche.

La formazione di un film solido avviene attraverso due tipi di reazione: idrolisi (Figura 25) e in seguito condensazione (Figura 26).

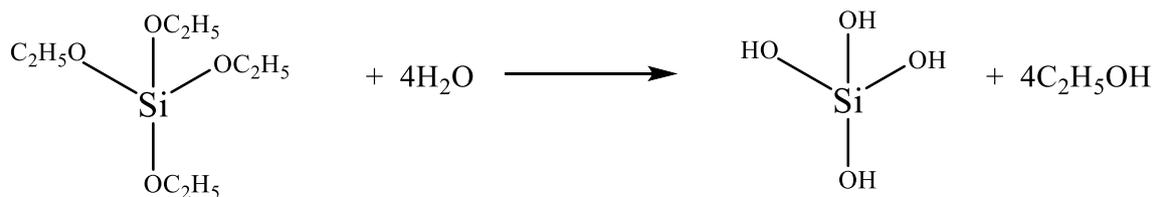


Figura 25 - Idrolisi completa del TEOS.

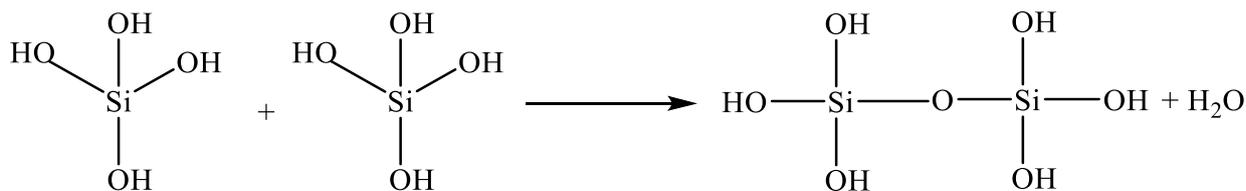


Figura 26 - Reazione di condensazione del TEOS.

L'inizio della polimerizzazione porta alla formazione di un dimero (Figura 26), che a seguire con lunghe catene siliconiche costruisce ponti di aggancio tra i grani del materiale lapideo decoeso.

Tuttavia, l'efficacia di questi composti come consolidanti dipende dalle proprietà delle fasi TEOS sia del sol che del gel. Il TEOS mostra proprietà eccellenti nella fase sol, ma le proprietà del gel spesso non sono quelle desiderate. Si osserva molto spesso la tendenza del gel a rompersi e restringersi durante la fase di essiccamento.<sup>112,113</sup> Questo fenomeno prende il nome di *cracking*, e si verifica a causa di uno stress negativo (pressione capillare).<sup>114,115</sup>

Nel caso specifico del consolidamento, in assenza di gruppi -OH nei costituenti della pietra, la silice ottenuta si colloca nelle porosità o negli spazi intergranulari del materiale lapideo conferendo maggiore proprietà di resistenza alla compressione, senza tuttavia instaurare un'azione di coesione tra i minerali disgregati. È questa una delle ragioni per cui il consolidamento con TEOS non si adatta indiscriminatamente a tutti i litotipi, ma si è rivelato più efficace per quelli in cui sono presenti i gruppi OH, come le arenarie e litotipi contenenti

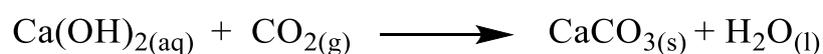
fillosilicati, mentre non è di grande utilità per pietre principalmente di natura carbonatica come marmi e calcari puri.

### **1.4.3 Consolidanti inorganici**

Negli ultimi decenni, a fronte delle problematiche legate all'impiego di consolidanti di tipo organico la ricerca si è focalizzata sull'utilizzo di composti inorganici. Una proprietà generale dei prodotti inorganici è la formazione di composti insolubili in superficie o all'interno del substrato lapideo degradato. L'applicazione, generalmente in soluzione acquosa, avviene per precipitazione, sulla superficie e all'interno dei pori o nelle pareti dei capillari, di sali insolubili ottenuti per reazione del consolidante con l'anidride carbonica o con l'acqua o con un costituente del materiale lapideo. I vantaggi riscontrati per questa tipologia di consolidanti sono da attribuire alla loro elevata affinità chimica con il substrato lapideo, la stabilità nel tempo, ed il loro maggiore potere di penetrazione. Di contro, questa loro stabilità dal punto di vista chimico ne limita anche il potere adesivo, infatti generalmente svolgono un'azione prevalentemente riempitiva, portando a un'occlusione dei pori del materiale trattato e quindi ad un'azione consolidante insufficiente.<sup>116</sup>

#### **1.4.3.1 Idrossido di calcio, idrossido di bario e nanocalci**

Per il materiale lapideo di matrice carbonatica, il consolidante inorganico più idoneo per affinità con il materiale risulta l'idrossido di calcio in forma di soluzione o sospensione acquosa (acqua di calce, latte di calce o grassello).<sup>117,118</sup> L'idrossido reagisce con la CO<sub>2</sub> atmosferica secondo la seguente reazione portando alla formazione di CaCO<sub>3</sub>:



Il metodo però presenta molte limitazioni, infatti le caratteristiche della calcite come la struttura cristallina e l'estensione dei grani risultano diverse da quella originaria. Per tale motivo si ottiene dal trattamento, una minore penetrazione nel substrato e la formazione di un nuovo composto scarsamente coesivo.

L'esplicarsi dei processi di carbonatazione porta alla formazione finale, nel caso di manufatti trattati con l'idrossido, di un esile strato di carbonato neoformato, che può esercitare una blanda azione protettiva sulle superfici attraverso la modificazione della distribuzione porosimetrica e la corrispondente riduzione dei vuoti di maggiori dimensioni. L'azione consolidante-riaggregante appare tuttavia debole in quanto la quantità di idrossido introdotta nelle matrici risulta in generale piuttosto scarsa. Questo è dovuto in gran parte alla sua bassa solubilità (1.7 g/L a 20 °C,  $K_{ps} = 2.15 \cdot 10^{-6}$ ),<sup>119</sup> che si riduce ulteriormente in presenza di solfati. Per tale motivo il prodotto su superfici solfatate è inutilizzabile se non attraverso molteplici applicazioni.

Per superare i limiti del tradizionale trattamento a base di calce, sono state proposte nanocalci di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .<sup>120,121,122</sup> Grazie alle loro dimensioni nanometriche, il processo di carbonatazione risulta più veloce e la profondità di penetrazione dovrebbe essere maggiore. Tuttavia, poiché le nanoparticelle di calce tendono ad agglomerarsi, esse si accumulano vicino alla superficie creando un conseguente sbiancamento della pietra trattata. Per migliorare questi aspetti, sono attualmente allo studio diverse strategie per la messa a punto del solvente utilizzato per la dispersione delle particelle.<sup>123,124,125</sup>

Nel tempo sono stati sperimentati trattamenti a base di idrossido di bario,<sup>126,22,127</sup> che presenta solubilità più alte rispetto a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (35 volte superiore, 60 g/L a 20 °C,  $K_{ps} = 4.03 \cdot 10^2$ ).<sup>128</sup> Anche questo trattamento sfrutta la capacità dell'idrossido di formare carbonato di bario all'interno della struttura porosa del materiale lapideo per reazione con il diossido di carbonio:

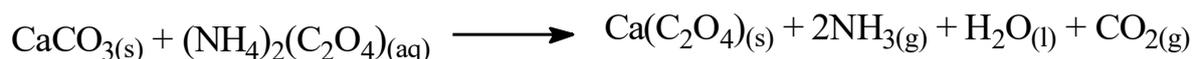


Il carbonato ottenuto presenta delle proprietà riconducibili al carbonato di calcio, risulta insolubile (24 mg/L a 20 °C,  $K_{\text{ps}} = 5.1 \cdot 10^{-9}$ )<sup>129,130</sup> e presenta proprietà cementanti tra le parti di materiale decoeso. Nelle operazioni di desolfatazione di manufatti calcarei degradati, l'idrossido di bario converte il gesso in solfato di bario insolubile.<sup>98</sup> Sfortunatamente il trattamento a base di idrossido di bario presenta tempi di carbonatazione normalmente assai lunghi.

#### **1.4.3.2 Ossalato di ammonio**

Una tipologia di consolidanti inorganici utilizzati da lungo tempo nel campo del restauro sono gli ossalati, che risultano resistenti agli attacchi di soluzioni acide e si manifestano spontaneamente sulla superficie dei manufatti calcarei come patine protettive. Un trattamento innovativo con ossalato di ammonio è stato messo a punto ormai da anni presso il Laboratorio Scientifico dell'Opificio delle Pietre Dure di Firenze, osservando la formazione e la morfologia di patine ad ossalato che si formano in maniera spontanea in corrispondenza della superficie dei manufatti.<sup>131,132,133</sup>

Sulle proprietà vantaggiose di protezione da parte degli ossalati si basa dunque l'intervento a base di ossalato di ammonio ( $\text{AmOx}$ ),<sup>134</sup> che reagendo con la calcite e con il gesso presenti sulla pietra, conduce alla formazione di un rivestimento di ossalato di calcio con finalità protettive e passivanti. Il rivestimento così ottenuto presenta una bassa solubilità rispetto al carbonato di calcio ( $K_{\text{ps}} = 2.0 \cdot 10^{-9}$  contro  $3.3 \cdot 10^{-9}$ ),<sup>135,136</sup> secondo la reazione:



La presenza di impurezze o materiale esterno antropico conferisce alle patine di origine naturale una colorazione differente da quella originale del materiale, tuttavia, se l'ossalato di calcio viene prodotto chimicamente in maniera controllata, esso risulta bianco e quindi rispetta il colore naturale della pietra. Il trattamento a base di ossalato di ammonio, risulta dal punto di vista applicativo molto semplice ed economico, può portare alla formazione di un layer attraverso il deposito di strati sottilissimi, svolge un'azione desolfatante, rispetta la naturale porosità del materiale lapideo conferendo un efficace protezione al materiale.

Il nuovo layer di ossalato di calcio ottenuto per applicazione di AmOx è composto principalmente da whewellite  $\text{CaOx} \cdot \text{H}_2\text{O}$  e weddellite  $\text{CaOx} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $K_{ps} = 2.0 \cdot 10^{-9}$  e  $3.8 \cdot 10^{-9}$ , rispettivamente, a 25 °C).<sup>131-133,166</sup> I principali vantaggi di questo trattamento sono rappresentati dal fatto che, lo strato protettivo che si viene a formare resiste all'azione acida di agenti atmosferici rispetto al materiale trattato e non vengono alterate le proprietà idrofile che rimangono del tutto simili a quelle dei supporti lapidei trattati, rispettandone quindi le proprietà chimico-fisiche, in particolare in relazione alla permeabilità all'acqua. Inoltre, in presenza di gesso, AmOx produce anche un'efficace azione desolfatante, convertendo il gesso in ossalato di calcio insolubile e in solfato di ammonio facilmente eliminabile per la sua solubilità (754 g/L) secondo la reazione:

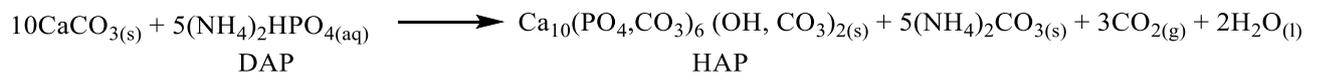


Gli svantaggi del trattamento con AmOx sono il limitato effetto di penetrazione nella pietra, principalmente a causa della sua scarsa solubilità e della concentrazione relativamente bassa

delle soluzioni utilizzate (concentrazione massima raggiungibile: 0.4 M, 5% w/w),<sup>137</sup> e la formazione di neocristalli di piccole dimensioni non sempre capaci di colmare le fratture.<sup>138</sup>

### 1.4.3.3 Diammonio fosfato (DAP), fosfato di alluminio (AP) e alcossidi di calcio

L'idrossiapatite (HAP),  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  essendo la fase principale del tessuto osseo, è stato largamente impiegato in campo biomedico e in campo ingegneristico per la rigenerazione ossea.<sup>139</sup> Il suo impiego nel campo della conservazione<sup>140</sup> è dettato dalla sua bassa solubilità ( $K_{ps} = 1.6 \cdot 10^{-117}$ ) e dalla compatibilità del reticolo cristallino con quello della calcite. Esso inoltre ha una maggiore capacità di resistere agli attacchi acidi. L'accrescimento e la precipitazione di HAP vengono ottenute per reazione tra un precursore fosfatico il diammonio idrogenofosfato (DAP, con formula chimica  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) che viene fatto reagire con ioni calcio forniti dal supporto o da una fonte di calcio aggiuntiva. Si ottengono uno o più neofasi minerali metastabili, tra cui l'idrossiapatite in maggior quantità secondo la reazione:<sup>141</sup>



Studi su materiale lapideo degradato artificialmente hanno dimostrato come il trattamento a base di HAP aumenti significativamente le proprietà meccaniche, e sia in grado di penetrare in profondità nella pietra (>2 cm) e portare ad un significativo rafforzamento dopo soli 2 giorni di reazione.<sup>142</sup> Inoltre, il trattamento con HAP ha anche l'effetto positivo di non modificare sostanzialmente la distribuzione dimensionale dei pori del marmo trattato. Questo è un aspetto importante per quanto riguarda la resistenza del marmo trattato agli agenti atmosferici termici, poiché l'occlusione dei pori potrebbe persino portare a un peggioramento del degrado del marmo.<sup>33</sup> Il consolidante a base di HAP, quindi, sembra essere una valida alternativa ai tradizionali trattamenti applicati per il restauro delle pietre calcaree, superando molte delle

limitazioni di questi ultimi.<sup>142,143,144</sup> Tuttavia, la stabilità e la solubilità del rivestimento è compromessa dalla formazione aggiuntiva di neofasi metastabili più solubili e la cattura di ioni esterni. Vari studi su HAP mostrano che la protezione offerta dai rivestimenti è limitata a causa della porosità del nuovo rivestimento. La crescita e l'uniformità del film sono state migliorate dall'aggiunta di cloruro di calcio e carbonato di ammonio in quantità millimolari e micromolari, rispettivamente. In particolare, il cloruro di calcio aumenta la crescita e l'uniformità del film senza causare screpolature o altri effetti indesiderati.<sup>145</sup>

Per superare i limiti dell'idrossiapatite recentemente si è testato un altro fosfato che ha una corrispondenza maggiore con la matrice carbonatica, ovvero il fosfato di alluminio  $AlPO_4$ , che ha un reticolo con parametri reticolari che differiscono solo per circa 1% da quelli della calcite.<sup>146</sup> In base ai dati di letteratura<sup>147,148</sup> si stima che il prodotto di solubilità di  $AlPO_4$  pari a  $5.7 \cdot 10^{-22}$ , molto inferiore a quello della calcite. Il trattamento con fosfato di alluminio è risultato essere più efficace rispetto al trattamento con idrossiapatite.

Tra i trattamenti inorganici, una classe di composti molto studiati per il consolidamento della pietra sono poi gli alcossidi di calcio, composti di formula generale  $Ca(OR)_2$ . Essi attraverso un processo di carbonatazione per reazione con l'umidità o la  $CO_2$  atmosferica portando alla formazione di  $CaCO_3$ .

Dagli studi effettuati, il processo di carbonatazione negli alcossidi può seguire due percorsi differenti,<sup>149</sup> che portano entrambi alla formazione di  $CaCO_3$  (Figura 27).<sup>150</sup>

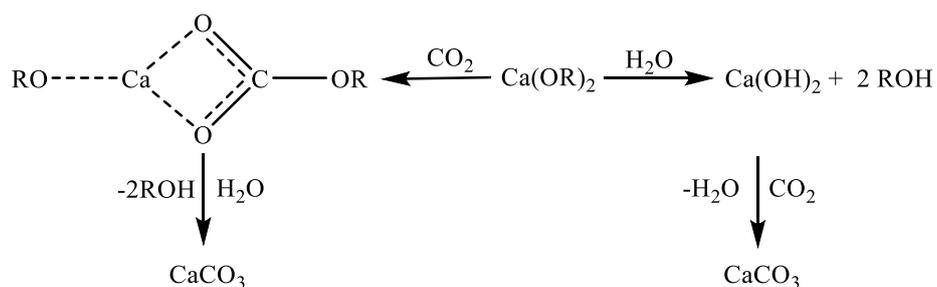
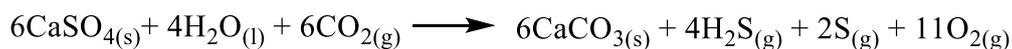


Figura 27 - Processo di carbonatazione di un alcossido  $Ca(OR)_2$ . Adattato da rif. 150.

La prima reazione avviene attraverso l'inserimento di  $\text{CO}_2$  con formazione di un derivato alchilcarbonato, successivamente trasformato in  $\text{CaCO}_3$ ; il secondo avviene per idrolisi del  $\text{Ca(OR)}_2$  a  $\text{Ca(OH)}_2$ , che viene poi carbonato a  $\text{CaCO}_3$ . La sintesi a partire da diversi alcossidi ha permesso di apportare delle modifiche alle proprietà chimico-fisiche dei composti finali, in modo da poter migliorare il grado di penetrazione e ottenere una distribuzione omogenea all'interno dei materiali lapidei. Ulteriori studi sono necessari per accertare gli effetti della lunghezza della catena e dei sostituenti o eteroatomi nella catena sul grado di oligomerizzazione, sulla solubilità dei composti e loro cinetica di carbonatazione e i loro rivestimenti.<sup>24,150,151</sup>

#### **1.4.4 Biomineralizzazione**

Un altro trattamento per il ripristino del patrimonio culturale che rappresenta un metodo innovativo nel settore delle biotecnologie sfrutta l'uso sequenziale di cellule batteriche vitali per fortificare le opere in pietra. Questo processo, mediante il quale gli organismi viventi producono minerali, nello specifico carbonato di calcio all'interno della struttura porosa del materiale, è noto come biomineralizzazione.<sup>152,153,154,155,156</sup> Oggi sappiamo che la biomineralizzazione batterica è uno dei fenomeni più diffusi in natura, infatti la maggior parte delle rocce calcaree sono di origine biologica. I primi studi che dimostrano il ruolo positivo dei microrganismi nella pulizia delle strutture del patrimonio culturale risalgono alla fine del XX secolo.<sup>157,158</sup> Studi preliminari hanno utilizzato microrganismi anaerobici, principalmente batteri che riducono i solfati (*Desulfovibrio desulfuricans*), per l'eliminazione delle croste nere gessose.<sup>159,160,161</sup> La tecnica prevede l'utilizzo di batteri solfato-riduttori che convertono lo zolfo elementare in acido solfidrico, che si disperde nell'atmosfera senza nessun impatto sul substrato e sull'ambiente, secondo la seguente reazione:



Sebbene l'attenzione sull'argomento sia diminuita progressivamente nel tempo, recentemente la biopulitura e il biorestauro hanno ricevuto una rinnovata attenzione con lo sviluppo di nuovi approcci microbiologici e biotecnologici.

La biocalcite indotta da *Myxococcus xanthus*<sup>162</sup> e da batteri appartenenti ai generi *Pseudomonas*, *Pantoea* e *Cupriavidus*<sup>163</sup> protegge efficacemente e consolida il calcare ornamentale poroso, e cementa i grani di calcite depositandosi sulle pareti dei pori senza tapparli. I risultati del bio-trattamento hanno mostrato che ogni microorganismo ha i suoi vantaggi e svantaggi, per quanto riguarda l'efficienza della biomineralizzazione, la coerenza con il substrato, l'impatto cromatico su pietra e la morfologia biominerale. Un'indagine più dettagliata per quanto riguarda tempo di biomineralizzazione, assimilazione dei nutrienti e bioprecipitazione del carbonato di calcio è in corso.

Un beneficio nell'impiego dei batteri calcinogenici per il consolidamento dei manufatti in materiale carbonatico-calcareo è che la biocalcite è più inalterabile rispetto a quella ottenuta con i trattamenti convenzionali e la sua formazione e il suo impiego rappresentano un intervento rispettoso dell'ambiente.<sup>164</sup> Inoltre il processo di biomineralizzazione ha capacità consolidanti che raggiungono profondità maggiori rispetto a quelle ottenute dai consolidanti inorganici. Ad oggi le biotecnologie basate sull'utilizzo di prodotti microbici hanno un forte impatto innovativo sullo sviluppo di nuovi prodotti per il restauro (biorestauro), sia per i trattamenti consolidanti che per la pulitura dei manufatti. Sono prodotti sicuri e privi di restrizione di impiego.<sup>165</sup>

## 1.5. Nuovi agenti consolidanti: ossalati e ossamati nella conservazione

Gli svantaggi principali dei consolidanti attualmente in uso sono la loro scarsa solubilità, la loro limitata resistenza alle sollecitazioni meccaniche e la limitata capacità di penetrare in profondità nel materiale. Per superare questi ostacoli, recentemente una particolare attenzione è stata rivolta alla scelta di vie di sintesi che permettano di modulare la solubilità finale del composto e quindi migliorare il suo potere come consolidante. La formazione di un rivestimento artificiale di ossalato di calcio,<sup>166,167,168,169</sup> ottenuta mediante trattamento con ossalato di ammonio (AmOx), si è dimostrata una tecnica molto promettente per la protezione dei materiali lapidei (cfr. paragrafo 1.4.3.2), ma rimangono ancora degli aspetti critici come la bassa concentrazione di AmOx disponibile in soluzioni acquose. Studi recenti hanno dimostrato come l'impiego di AmOx su superfici in marmo o pietra calcarea porti alla formazione di uno strato di passivazione di ossalato di Calcio che si limita ad alcuni micrometri di spessore (~10 µm) nel marmo<sup>170</sup> e 30–40 µm di spessore fino ad arrivare a 180 µm nel trattamento di materiali più porosi come la biomicrite, aumentando e migliorando i tempi e i metodi di applicazione.<sup>134</sup> Per questo motivo, nel corso degli ultimi anni, è stata orientata la ricerca verso nuovi consolidanti basati su derivati dell'acido ossalico. La funzionalizzazione dell'acido ossalico per dare monoesteri e monoammidi (ossamati) può consentire di modulare la solubilità dei sali di ammonio e di calcio corrispondenti al fine di aumentare la solubilità dei primi e diminuire quella dei secondi. In particolare, sono stati sintetizzati i sali di ammonio di monometilossalato (AmMeOx), ossamato (AmOxam),<sup>171</sup> e *N*-fenilossamato (AmPhOxam, Figura 28).<sup>172</sup>

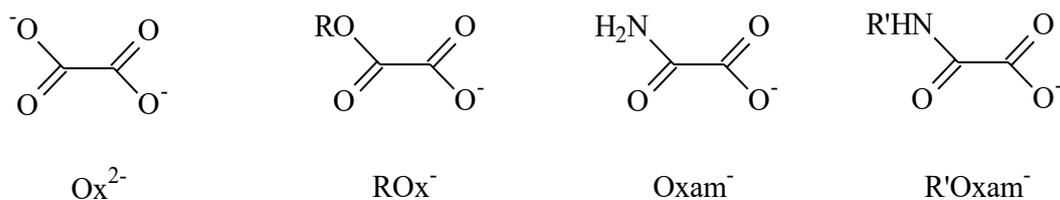


Figura 28 - Anioni ossalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{Ox}^{2-}$ ) alchil/aryl ossalato ( $\text{RC}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{ROx}^-$ ), ossamato ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Oxam}^-$  e *N*-alchil/aryl ossamato ( $\text{R}'\text{HC}_2\text{NO}_3^-$ ,  $\text{R}'\text{Oxam}^-$ ).

Analisi spettrofotometriche hanno evidenziato che AmMeOx ( $\sim 140 \text{ g L}^{-1}$ , 1.01 M) e AmOxam ( $\sim 130 \text{ g L}^{-1}$ , 1.22 M) hanno effettivamente una grande solubilità in acqua rispetto ad AmOx ( $\sim 45 \text{ g L}^{-1}$ , 0.36 M), mentre CaOxam presenta una bassissima solubilità, riflessa in un valore di  $K_{ps}$  pari  $3.67 \cdot 10^{-7}$ . Il sale di ammonio AmPhOxam ha una solubilità minore a causa del sostituente fenilico. Tuttavia in soluzione idroalcolica EtOH:H<sub>2</sub>O 1:3 presenta una solubilità pari a 2.5% p/p (0.4 M). Il corrispondente sale di calcio CaPhOxam, sintetizzabile direttamente per reazione dell'acido fenilossamico con idrossido di calcio, in soluzione acquosa satura a 25 °C ha una solubilità pari a  $1.64 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  ( $K_{ps} = 1.75 \cdot 10^{-5}$ ). AmOxam e AmPhOxam risultano stabili in soluzione, e reagiscono con la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) formando il corrispondente ossamato di calcio (CaOxam e CaPhOxam) insolubile (Figura 29 per CaOxam).

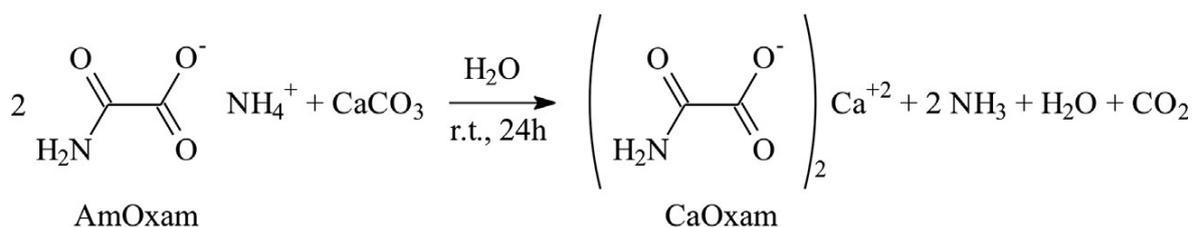
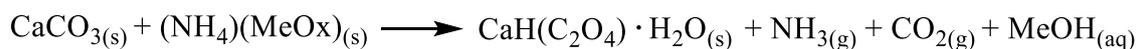


Figura 29 - Reazione tra  $\text{CaCO}_3$  e AmOxam in sospensione acquosa a temperature ambiente.

AmMeOx reagisce invece con  $\text{CaCO}_3$  per formare, in seguito a idrolisi, ossalato di calcio (CaOx) idratato (whewellite).



I sali di ammonio AmMeOx, AmOxam e AmPhOxam sono stati testati direttamente su due tipologie di pietre carbonatiche, marmo di Carrara ed un calcare biomicritico.

A titolo di esempio, le immagini SEM in Figura 30 mostrano che, dopo il trattamento con soluzioni acquose di AmOxam e AmMeOx, i campioni di marmo sono coperti da una patina cristallina di neoformazione di CaOxam e CaOx, rispettivamente.

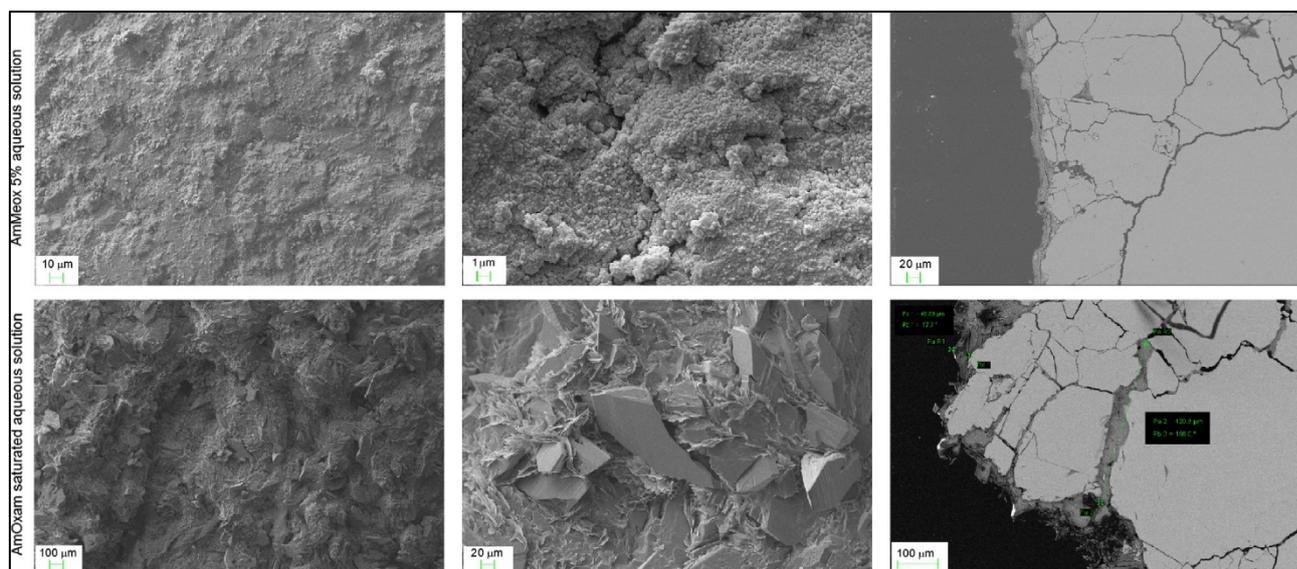


Figura 30 - Immagini SEM del marmo di Carrara dopo il trattamento con una soluzione acquosa di AmMeOx 5% p/p (sopra), con una soluzione acquosa 11.5% di AmOxam 3:1 (in basso) in un bagno statico a temperatura ambiente per 24 ore. Tratto dal rif. 171.

Tra i trattamenti in soluzione acquosa (5% e 11.5% p/p), quelli a più alta concentrazione producono gli effetti più promettenti su entrambe le matrici. Il trattamento con soluzioni sature di AmMeox determina effetti più marcati sulla rete porosa del materiale, mentre la soluzione

acquosa di AmOxam porta alla formazione di rivestimenti cristallini caratteristici sullo strato superficiale.

Un confronto dei risultati ottenuti nel trattamento della pietra con AmOxam e AmMeOx con quelli mostrati da AmOx evidenzia che le dimensioni dei cristalli di sale di calcio sulla superficie delle pietre calcaree dipende in gran misura dalla natura degli anioni.

I campioni di marmo e biomicrite sono inoltre stati trattati con *N*-fenilossamato di ammonio (AmPhOxam), generando il corrispondente sale di calcio CaPhOxam (Figura 31).

Un confronto dei risultati ottenuti dal trattamento della pietra campioni con AmOxam e AmMeOx con quelli trattati con AmOx evidenzia che le dimensioni dei cristalli di sale di calcio sulla superficie delle pietre calcaree dipende in gran misura dalla natura degli anioni.

Nel caso di una soluzione al 5% p/p di AmOxam su campioni di marmo, sono stati osservati cristalli di CaOxam appartenenti a due diverse classi dimensionali, rispettivamente una più piccola (circa 20  $\mu\text{m}$ ) e una più grande (più di 100  $\mu\text{m}$ ) e uno spessore del rivestimento di circa 30  $\mu\text{m}$  e cristalli neoformati fino a 200  $\mu\text{m}$  di profondità, mentre una soluzione satura ha portato alla formazione di un rivestimento da 30 a 50  $\mu\text{m}$ , e una profondità massima di conversione di circa 400  $\mu\text{m}$ . I campioni di biomicrite trattati con una soluzione satura di AmOxam presentano un ricoprimento di neoformazione di spessore 100  $\mu\text{m}$  fino a 1  $\mu\text{m}$  di profondità massima, mentre la soluzione diluita porta alla formazione di un omogeneo rivestimento di solo 70  $\mu\text{m}$  di spessore.

I campioni di marmo trattati con una soluzione diluita di AmMeOx mostrano la formazione di un deposito permeabile sottile (10–15  $\mu\text{m}$  di spessore), mentre il trattamento con una soluzione satura ha prodotto un rivestimento con una morfologia discontinua. I campioni di biomicrite trattati con una soluzione satura AmMeOx presentano la formazione di un rivestimento cristallino fine sulla superficie di 40  $\mu\text{m}$ , mentre nessuna patina cristallina significativa è stata osservata su campioni trattati con la soluzione diluita.

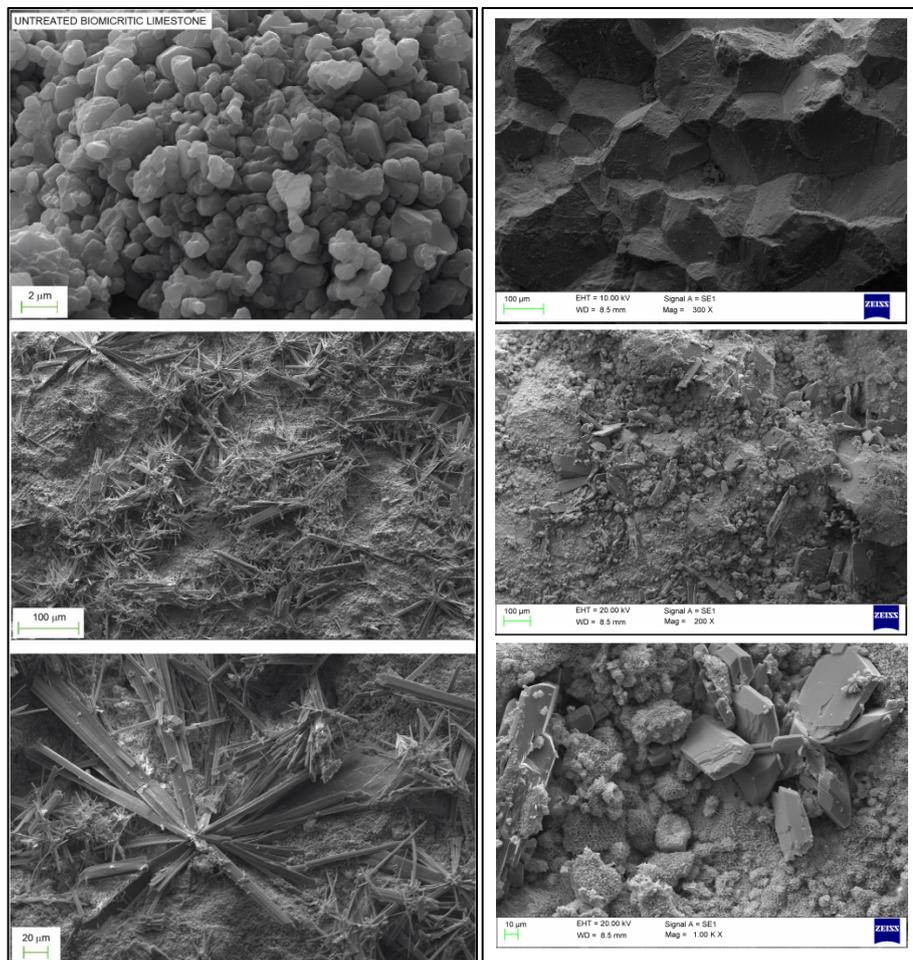


Figura 31 - Immagini SEM della biomicrite prima (sinistra) e dopo il trattamento con AmPhOxam (2.5% p/p EtOH:H<sub>2</sub>O soluzione 1:3 v/v, sinistra metà e fondo), in lotti statici a temperatura ambiente per 24 ore. Immagini SEM del marmo di Carrara. Campione non trattato (destra in alto), campione di marmo trattato (destra al centro); primo piano dell'immagine precedente che mostra il rivestimento minerale (destra in basso). Tratto dal rif. 172.

Le immagini al SEM mostrano un rivestimento sottile e non altrettanto omogeneo a causa della scarsa solubilità in acqua di AmPhOxam, causata dal gruppo fenilico, con conseguente utilizzo di soluzioni idroalcoliche in concentrazione del 2.5% p/p. I rivestimenti ottenuti dopo trattamento hanno uno spessore di 15 μm per il marmo e di spessore 4 μm e profondità di 0.3 μm per la biomicrite.

Per valutare la reattività chimica dei tre anioni ossamato, monometilossalato e *N*-fenilossamato e la loro capacità di interagire con il carbonato di calcio mediante la loro porzione carbossilica sono stati utilizzati dei modelli predittivi applicando metodi computazionali, in particolare dei calcoli di meccanica quantistica mediante Teoria del Funzionale di Densità (DFT), che hanno consentito di prevedere le caratteristiche strutturali, elettrochimiche o spettroscopiche dei derivati dell'acido ossalico (monoesteri e monoammidi) sintetizzati. Tali metodi hanno consentito di evidenziare gli effetti della sostituzione chimica sulla struttura elettronica dei diversi derivati dell'ossalato di interesse, permettendo così la progettazione di nuovi composti impiegabili come substrati di consolidamento di restauro e per le pietre carbonatiche di interesse archeologico.

I risultati di questo approccio teorico dimostrano che l'ossalato e gli anioni ossamati possono potenzialmente interagire in maniera efficace con il reticolo cristallino della calcite, attraverso il loro gruppo carbossilico.

In conclusione, AmMeOx è un precursore per la protezione ad opera dell'ossalato di calcio più solubile del più classico ossalato di ammonio. AmOxam e AmPhOxam rappresentano una valida alternativa agli ossalati per ottenere uno strato passivante di ossamati di calcio sui supporti di pietra, e possono essere utilizzati come agenti protettivi senza che modifichino le proprietà microstrutturali e cromatiche dei campioni di pietra trattati. Tuttavia, il trattamento a base di tali composti presenta dei limiti per quanto riguarda la capacità di penetrazione, l'omogeneità e lo spessore dello strato protettivo formato.

## 2. Obiettivi

Il presente lavoro di tesi sviluppato nell'ambito del dottorato di Ricerca in "Scienze e Tecnologie Chimiche" propone lo studio di una nuova classe di composti da impiegare come possibili consolidanti per differenti litotipi carbonatici impiegati nella realizzazione di manufatti di interesse nell'ambito dei beni culturali.

L'obiettivo principale è quello di sfruttare un approccio quanto più possibile multidisciplinare che coniughi le conoscenze chimiche di sintesi e caratterizzazione, utilizzando anche metodi e materiali derivati dalle metodologie sperimentali e teoriche più all'avanguardia, con le competenze nell'ambito della protezione, della conservazione e del restauro di un manufatto artistico, garantendo così la possibilità di ottenere un valido approccio alla problematica conservativa dei manufatti lapidei.

Sulla base dei risultati precedentemente ottenuti e delle attuali linee di ricerca si è orientata la ricerca ai derivati dell'acido ossalico. Una prima fase della ricerca riguarda pertanto la progettazione e la sintesi di un nuovo gruppo di sali di ammonio derivati dell'acido ossalico con caratteristiche più promettenti, rispetto ai composti già testati. Di particolare importanza è l'ottenimento di sali di ammonio dotati di una solubilità quanto più possibile maggiore rispetto ai corrispondenti sali di calcio, in maniera da poter utilizzare i sali di ammonio quali agenti di trattamento in soluzione che determinino la neoformazione del corrispondente sale di calcio sulla superficie della campione lapideo.

La classe di nuovi composti è costituita da derivati esterei e amidici dell'ossalato d'ammonio aventi formule generali  $ROC(O)COONH_4$  e  $RNHC(O)COONH_4$ . La ricerca si propone di esplorare composti differenti per ingombro e proprietà elettroniche dei gruppi R, includendo gruppi alchilici a catena corta e sostituenti eterociclici. Risulta della massima importanza individuare vie sintetiche il più possibile efficaci, economiche e veloci per ottenere composti

con un elevato grado di purezza e con un impiego che sia il più compatibile e rispettoso del materiale lapideo.

Alla sintesi si affiancherà costantemente una fase di analisi microanalitica, spettroscopica, e ove possibile strutturale, che accerti la purezza dei composti sintetizzati e ne permetta una completa caratterizzazione. L'obiettivo applicativo successivo risiederà nella validazione dell'efficacia e della compatibilità dei nuovi formulati come possibili consolidanti al fine di incrementare la resistenza del materiale lapideo agli agenti di degrado e di promuovere il rinforzo e la coesione dando luogo a fasi di "neoformazione".

Lo studio della matrice carbonatica sarà attuato attraverso la collaborazione con un gruppo di figure professionali nel campo della conservazione e dello studio dei materiali.

- Le soluzioni dei nuovi sali sintetizzati saranno saggiate su campioni dei substrati di pietra (marmo e biomicrite) presso il Laboratorio di restauro Colle di Bonaria, grazie alla collaborazione con la Dott.ssa Paola Meloni. I campioni di pietra saranno caratterizzati prima e dopo trattamento con differenti tecniche strumentali (microscopio ottico in luce polarizzata MO, microscopio elettronico a scansione SEM, diffrazione di raggi X su polveri, determinazione della velocità di propagazione degli ultrasuoni, porosimetria per intrusione forzata di mercurio e misure colorimetriche).
- L'efficacia del trattamento potrà essere verificata tramite determinazione delle proprietà di trasporto dell'acqua e test di *pull-off*, condotta in collaborazione con il Prof. Domingo Gimeno dell'Università di Barcellona.
- Per verificare più approfonditamente la natura chimica dei microcristalli depositi sulla superficie e quindi l'effettiva formazione di uno stato protettivo, si prepareranno sezioni sottili dei materiali che saranno ulteriormente indagate tramite tecnica microdiffattometrica  $\mu$ XRD grazie al contributo del gruppo di ricerca del Prof. Jordi Rius dell'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB).

Inoltre, le misure sperimentali saranno affiancate da studi computazionali utilizzando calcoli di meccanica quantistica (QM) svolti a livello della Teoria Funzionale della Densità (DFT), per studiare gli effetti elettronici e strutturali derivanti dalla funzionalizzazione degli acidi investigati e per valutare l'efficienza del trattamento di campioni reali. A completezza dello studio multidisciplinare, uno studio quantomeccanico fornirà un ulteriore strumento, inestimabile ma raramente implementato per la comprensione dei risultati sperimentali nel campo della tutela e restauro dei manufatti lapidei di interesse culturale e di interesse storico. Quest'ultimo aspetto sarà condotto grazie a risorse computazionali sia dell'Università degli Studi di Cagliari sia con l'ausilio di supercomputer accessibili tramite progetti di calcolo condotti in collaborazione con il Consorzio Interuniversitario del Nord-Est per il Calcolo Automatico.

### 3. Risultati e discussione

I trattamenti di natura inorganica in soluzione acquosa hanno in comune l'obiettivo di indurre la precipitazione *in situ* del consolidante sul materiale lapideo. La caratteristica di questo gruppo di consolidanti è pertanto la loro solubilità in acqua, che comporta trattamenti rispettosi dell'ambiente e sicuri per gli operatori, preferibili ai trattamenti a base di solventi organici, tipicamente più tossici. Tuttavia, l'acqua è spesso considerata il più importante attivatore del deterioramento a lungo termine: per tale motivo sono da preferire trattamenti in cui siano previste meno applicazioni ma che garantiscano un buon potere penetrante nella matrice da consolidare. Nel presente lavoro è stata proposta una nuova strategia volta a migliorare le prestazioni dei derivati dell'ossalato. Essa consiste nella funzionalizzazione di uno solo dei due gruppi carbossilici, ottenendo così una maggiore solubilità del sale di ammonio e una riduzione della solubilità del corrispondente sale di calcio. I sali dei monoanioni derivanti conservano un gruppo carbossilico libero, capace di interagire con la matrice lapidea, mentre la parte terminale può essere funzionalizzata nei monoesteri alchilici o arilici (ROx) o nelle monoammidi (ossamati, ROxam).

Si è dimostrato che il monometilossalato di ammonio, AmMeOx, rappresenta un valido trattamento per ottenere strati protettivi di ossalato di calcio (CaOx) con proprietà consolidanti per il materiale lapideo, a causa della sua tendenza all'idrolisi direttamente sulla superficie e della sua maggiore solubilità rispetto all'ossalato d'ammonio tradizionalmente impiegato.<sup>171</sup> Inoltre, studi effettuati su *N*-fenilossamato (AmPhOxam) e sull'ossamato di ammonio (AmOxam) suggeriscono che gli ossamati siano molto meno inclini all'idrolisi e che possano essere usati come agenti protettivi alternativi per il trattamento della pietra attraverso la formazione di un efficace strato consolidante (CaOxam).<sup>172</sup> A partire da queste promettenti evidenze scientifiche si è proceduto a indagare da un lato un ossalato alternativo che risulti più

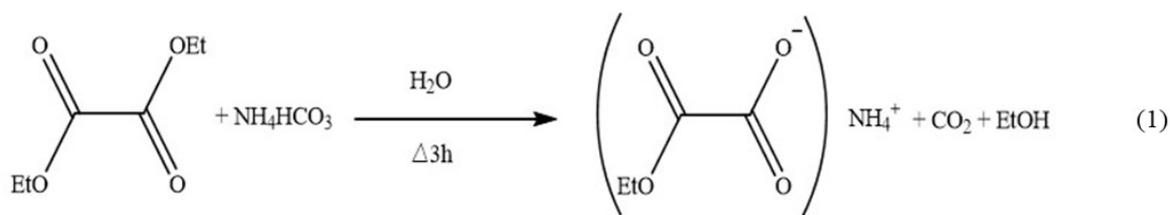
solubile di AmMeOx e nel contempo a studiare nuovi ossamati con sostituenti arilici o alchilici che permettano di modulare le proprietà di solubilità del sale.

### **3.1. Sintesi e caratterizzazione dei nuovi sali di ammonio**

Di seguito saranno discusse le vie sintetiche adottate per i nuovi sali. I dettagli sperimentali sono integralmente riportati nella Parte Sperimentale di questa tesi (Paragrafo 5.2 e seguenti). Sono state sperimentate varie procedure sintetiche per ottenere gli ossalati e ossamati da impiegare come trattamento della pietra. Tutti i composti sintetizzati sono stati ricristallizzati o purificati su colonna cromatografica e successivamente accuratamente caratterizzati. La stechiometria e la purezza dei composti è stata confermata mediante cromatografia su strato sottile, analisi elementare e determinazione del punto di fusione, confrontato con quello dei reagenti di partenza. La spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  ha permesso di verificare la presenza dei gruppi sostituenti R desiderati e di individuare la presenza di impurezze, quali le diammidi nel caso della sintesi degli ossamati. La spettroscopia FT-IR ha permesso di individuare i gruppi funzionali principali (C=O, NH delle ammidi e dello ione ammonio nei sali). La determinazione della solubilità è stata effettuata per via spettrofotometrica, previa registrazione di una curva di calibrazione assorbanza/concentrazione, che ha permesso anche di escludere fenomeni di associazione. Per tutti i composti sintetizzati si è tentato ripetutamente di ottenere cristalli singoli adatta alla diffrazione di raggi X. Sfortunatamente, solo nel caso dei derivati picolinici questo è stato possibile.

#### **3.1.1. Sintesi e caratterizzazione di AmEtOx (composto 1)**

Il monoetilossalato di ammonio (AmEtOx, **1**) è stato sintetizzato mediante idrolisi controllata del dietilossalato con un leggero eccesso molare di  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  in soluzione acquosa, secondo la Reazione 1.



La miscela di reazione è stata posta a riflusso per 3 h e successivamente lasciata evaporare a temperatura ambiente. Il solido risultante di colore bianco è stato lavato con etere dietilico e la resa è stata del 47%. Il composto è stato caratterizzato attraverso tecniche microanalitiche e misure spettroscopiche quali UV-Vis (Figura 32), FT-IR (Figura 33) e <sup>1</sup>H-NMR (Figura 34). Nella Tabella 6 è riportata l'analisi elementare ed il punto di fusione determinato sperimentalmente.

Tabella 6 - Analisi elementare (%C, %H, %N) sperimentale e calcolata e punto di fusione (p.f., °C) per il composto AmEtOx (1).

	<b>Sperim.</b>	<b>Calc.</b>
C%	35.19%	35.55%
H%	6.31%	6.71%
N%	10.85%	10.37%
p.f.	65	–

Lo spettro di assorbimento UV-Vis (Figura 32) presenta un massimo di assorbimento a 194 nm ( $\epsilon = 6910 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Le misurazioni spettroscopiche UV-Vis effettuate a diverse concentrazioni (fino a  $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) non mostrano alcuna deviazione dalla linearità nelle soluzioni diluite.

Lo spettro FT-IR (Figura 33) mostra le bande associabili ai moti di stiramento dei gruppi carbonile C=O non equivalenti a 1650 e 1730  $\text{cm}^{-1}$ , e piegamenti della parte alifatica della molecola a 1400  $\text{cm}^{-1}$ . I moti di stiramento C–H (etile) e N–H (ione ammonio) contribuiscono all'insieme di bande nell'intervallo 2900–3500  $\text{cm}^{-1}$ .

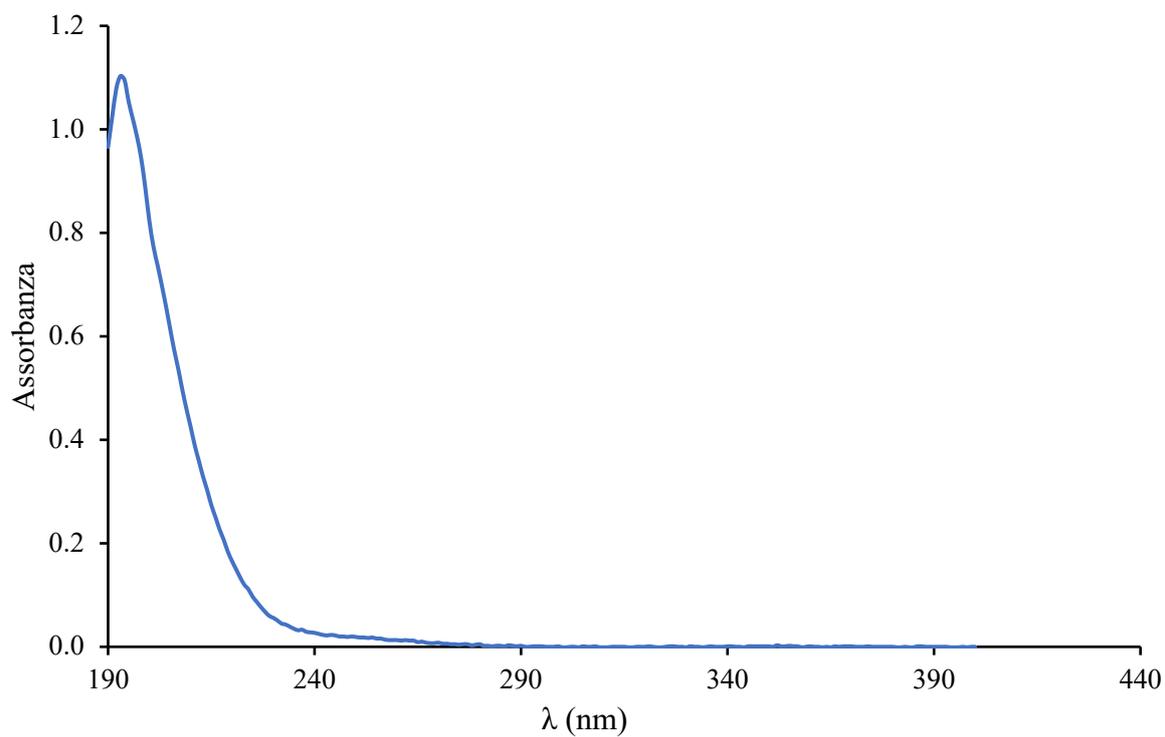


Figura 32 - Spettro di assorbimento UV-Vis del composto AmEtOx (I) in soluzione acquosa ( $C = 1.58 \cdot 10^{-4} M$ ).

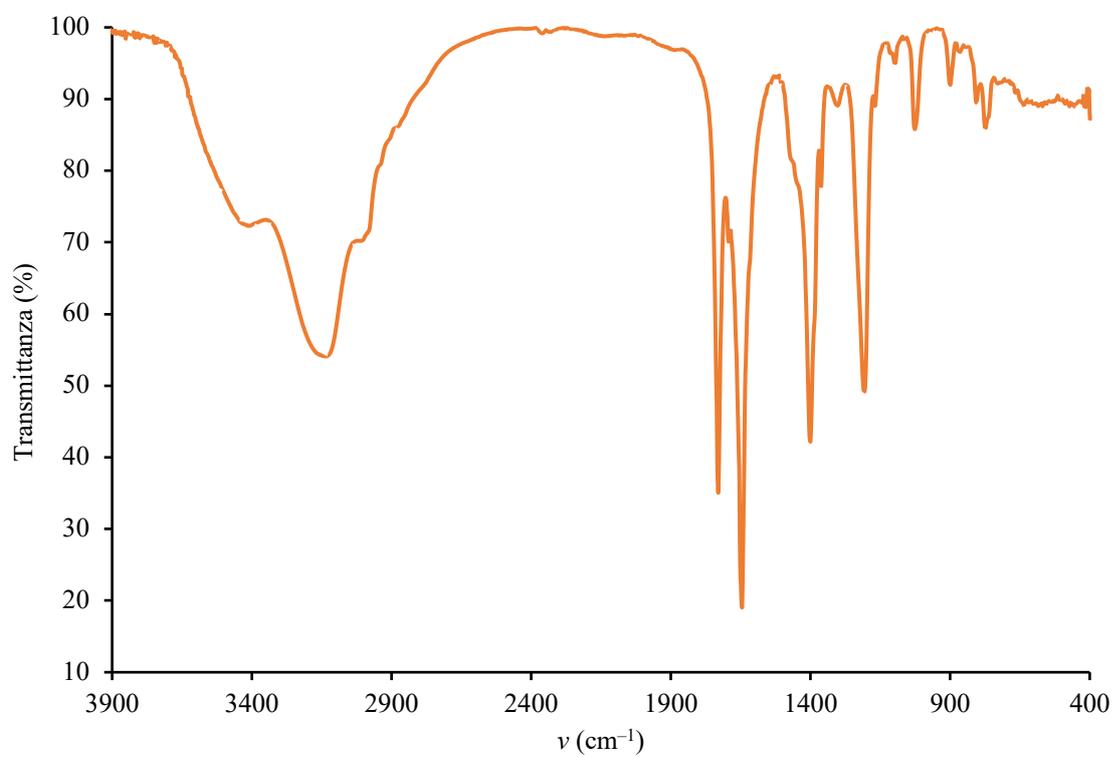


Figura 33 - Spettro FT-IR del composto AmEtOx (I, pasticca di KBr).

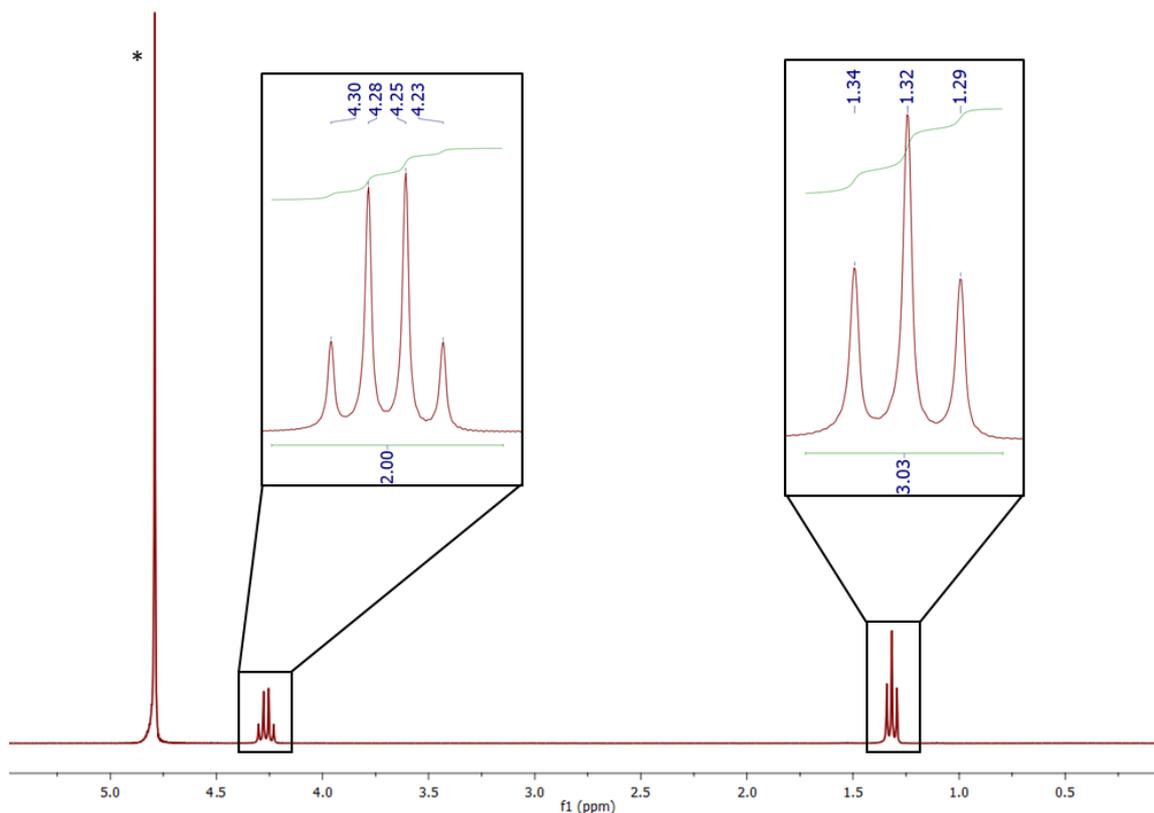


Figura 34 - Spettro  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300.13 MHz) del composto AmEtOx (**1**). Il picco indicato con un asterisco si riferisce al segnale residuo del solvente.

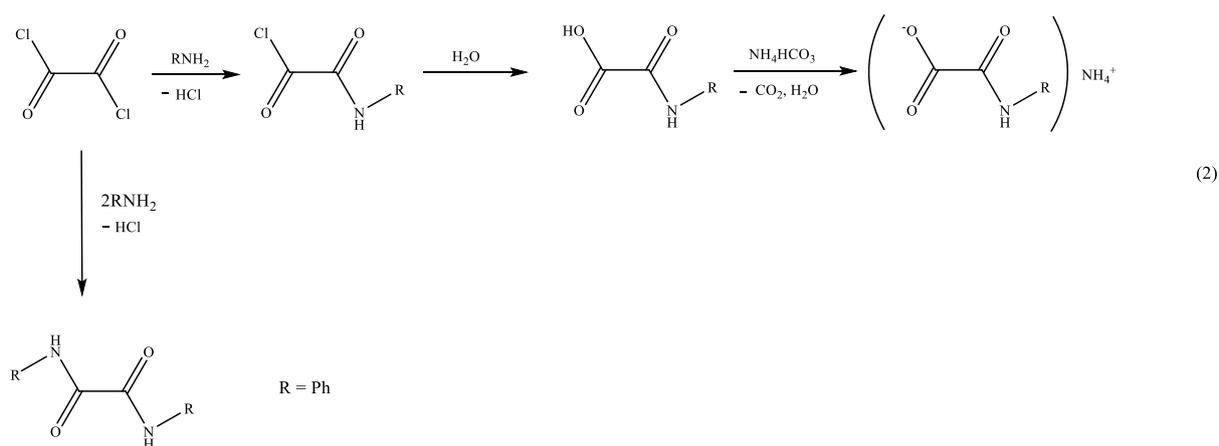
Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  (Figura 34) in  $\text{D}_2\text{O}$  conferma l'elevato grado di purezza del composto ottenuto, in cui sono presenti i 2 segnali del gruppo etilico corrispondenti al  $\text{CH}_2$  a 4.27 ppm ed al  $\text{CH}_3$  a 1.32 ppm.

### 3.1.2. Sintesi e caratterizzazione degli ossamati d'ammonio (composti 15–20)

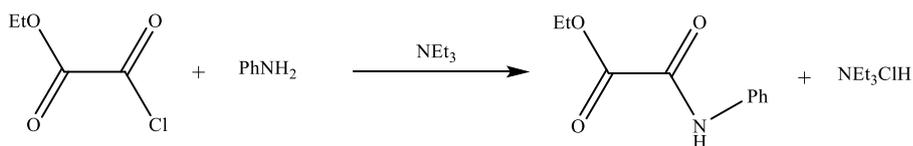
Gli ossamati di ammonio, quali AmOxam e AmPhOxam, sono stati sintetizzati in passato mediante la reazione tra i corrispondenti precursori acidi (acido ossamico, e *N*-fenilossamico) e idrogenocarbonato d'ammonio in soluzione acquosa. Questa via sintetica presenta alcuni limiti, legati principalmente alla scarsa varietà di acidi ossamici disponibili commercialmente,

ed al loro elevato costo. Per ovviare a questi inconvenienti sono state esplorate vie sintetiche alternative.

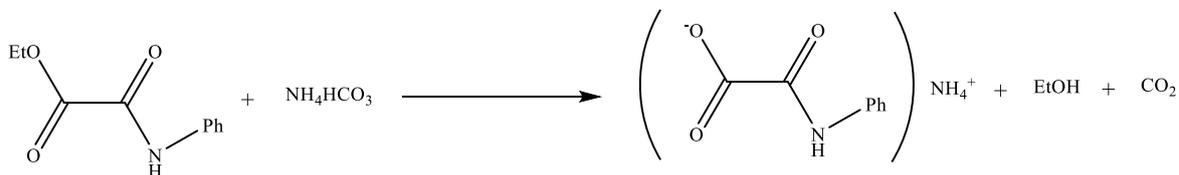
Una prima procedura sintetica prevede l'impiego del dicloruro acilico derivante dall'acido ossalico (cloruro di ossalile).<sup>173</sup> Come caso di studio, si è tentato di preparare AmPhOxam impiegando cloruro di ossalile e anilina quali precursori (Reazione 1).



L'eccessiva reattività del cloruro di ossalile ha portato esclusivamente alla diamide, isolata e caratterizzata mediante spettroscopia FT-IR e <sup>1</sup>H-NMR (analisi elementare: sperimentale C% 69.56, H% 5.20, N% 11.30; calc. C% 69.99, H% 5.03, N% 11.66; punto di fusione > 240 °C). Si è quindi tentato l'utilizzo dell'estere etilico del monocloruro acilico dell'acido ossalico, l'etilcloroossoacetato (etilclorodiossillato), che è stato fatto reagire con anilina a 0 °C per ottenere lo etil-*N*-fenilossamato, la cui reazione con idrogenocarbonato di ammonio porta al *N*-fenilossamato di ammonio desiderato (Reazione 2).<sup>174</sup>



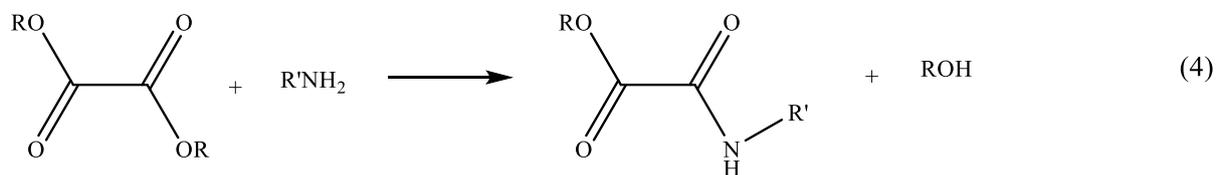
(3)



Dalla reazione fra etilcloroossoacetato e anilina in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in piccola scala (10 mmol) è stato ottenuto un solido, ricristallizzato da etanolo (resa 45%). Lo spettro FT-IR ha mostrato i picchi corrispondenti al gruppo NH a  $3345 \text{ cm}^{-1}$  e al gruppo C=O a  $1708 \text{ cm}^{-1}$ , mentre nello spettro  $^1\text{H-NMR}$ , registrato in DMSO deuterato, si possono osservare i picchi del gruppo etilico a 4.40 e 1.45 ppm e i segnali relativi al gruppo Ph che cadono a 7.40 ppm. Il prodotto ottenuto dalla reazione è risultato ragionevolmente pulito anche da analisi elementare (sperimentale C% 61.89, H% 5.05, N% 8.34; calc. C% 62.17; H% 5.76; N% 7.25; punto di fusione di  $63 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Nonostante il risultato promettente, si è osservato sperimentalmente che aumentando la scala di reazione la sintesi non ha dato il prodotto atteso ed è risultata non riproducibile.

Per questo motivo si è optato per utilizzare quali precursori i diesteri dell'acido ossalico  $[\text{ROC}(\text{O})]_2$ , meno reattivi dei cloruri, e ideali per ottenere una buona resa e una maggiore riproducibilità sintetica. La procedura di sintesi prevede due passaggi, con l'iniziale reazione dei diesteri alchilici di partenza con un'ammina primaria  $\text{R}'\text{NH}_2$  per dare la monosostituzione di un gruppo RO- con un gruppo RNH-, seguita dalla reazione del monoestere dell'ossalato  $\text{ROC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{NHR}'$  con idrogenocarbonato di ammonio in rapporto 1:1 (Reazione 4). Sono stati utilizzati i diesteri dimetilico e dietilico ( $\text{R} = \text{Me}$  e  $\text{Et}$ , rispettivamente) che hanno portato alla formazione di sali con un grado di purezza molto elevato. Inoltre, a fronte della bassa solubilità riscontrata per AmPhOxam,<sup>172</sup> sono stati sintetizzati una nuova classe di composti in cui il

sostituente è un gruppo 2-picolinico,<sup>175</sup> un sostituente aromatico polare che dovrebbe aumentare la solubilità del corrispondente sale di ammonio in acqua.

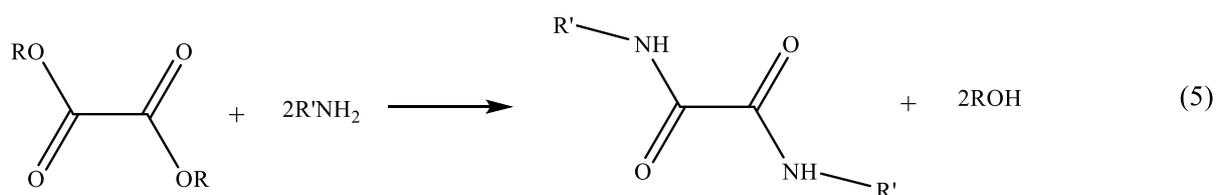


R = Me, Et

R' = Et, Pr, <sup>i</sup>Pr, Bu, Bz,  
2-picolile

R = Me	R' = Et (2)
R = Me	R' = Pr (3)
R = Me	R' = <sup>i</sup> Pr (4)
R = Me	R' = Bu (5)
R = Me	R' = Bz (6)
R = Me	R' = 2-picolile (7)
R = Et	R' = Et (8)
R = Et	R' = Pr (9)
R = Et	R' = <sup>i</sup> Pr (10)
R = Et	R' = Bu (11)
R = Et	R' = Bz (12)
R = Et	R' = 2-picolile (13)

Parallelamente alla Reazione 4, può verificarsi la reazione che porta alla formazione della diammide (Reazione 5).



R = Me, Et

R' = Et, Pr, <sup>i</sup>Pr, Bu, Bz,  
2-picolile

Il controllo stechiometrico non ha permesso di evitare completamente la formazione della diammide. Pertanto, i composti **2–13** sono stati sottoposti a dei passaggi di purificazione per l'eliminazione dei sottoprodotti diammidici. In questo contesto, il bis-(*N*-2-picolil)ossamato (composto **14**) è anche stato sintetizzato direttamente a partire da dimetilossalato e 2-

picolilamina in rapporto 1:2. La Figura 35 e la Figura 36 riportano gli spettri FT-IR e  $^1\text{H}$ -NMR del composto.

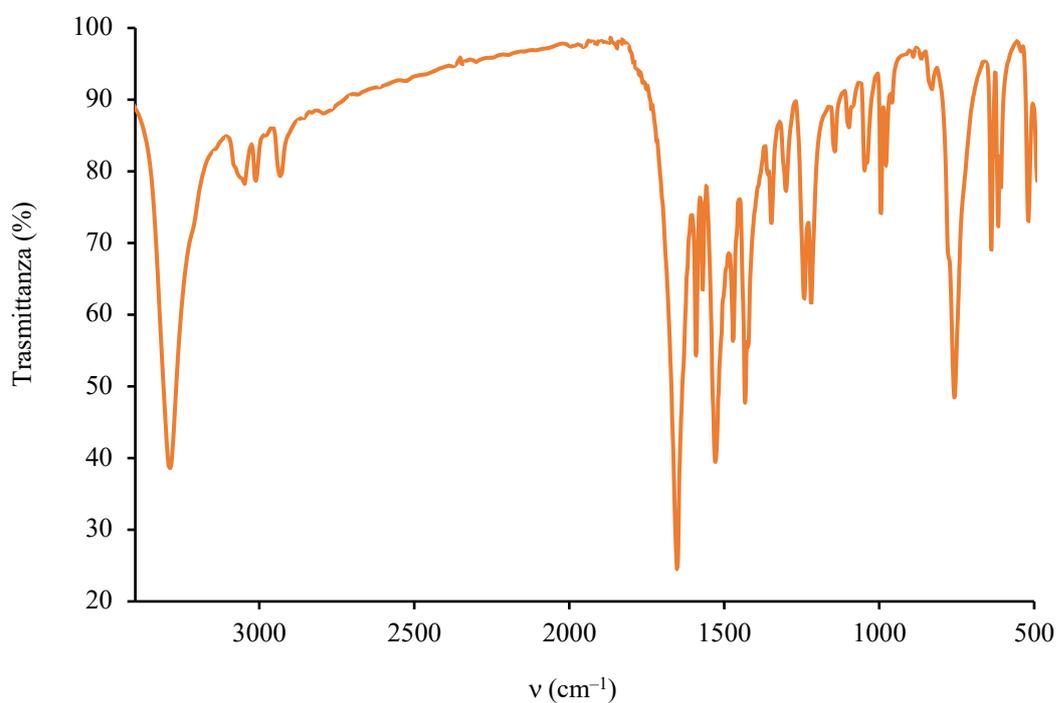


Figura 35 - Spettro FT-IR del composto **14** (pasticca di KBr).

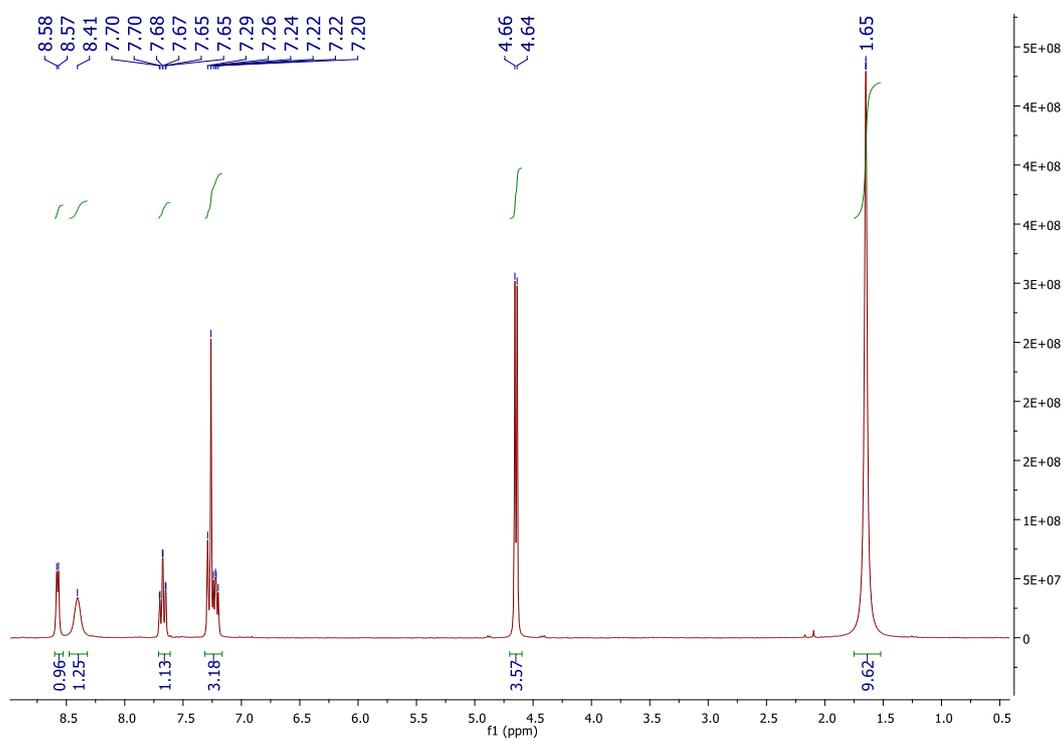
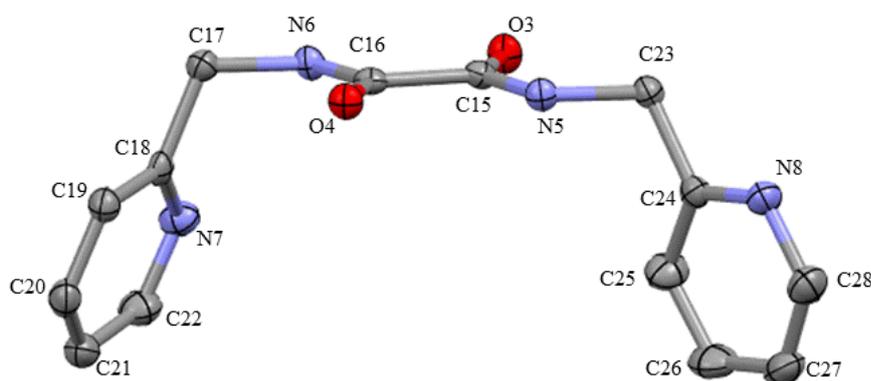


Figura 36 - Spettro  $^1\text{H}$ -NMR del composto **14** in  $\text{CDCl}_3$ .

Nello spettro FT-IR (Figura 35) sono state individuate le bande tipiche per le ammidi primarie: la banda relativa al bending del gruppo N–H e quella relativa allo stretching del C=O risultano sovrapposte ( $1652\text{ cm}^{-1}$ ), mentre la banda dello stretching del gruppo N–H si trova a  $3289\text{ cm}^{-1}$ . Le bande relative ai legami C–C e C–N della piridina cadono a  $1591\text{ cm}^{-1}$  e  $1471\text{ cm}^{-1}$ . Nello spettro  $^1\text{H-NMR}$  è possibile individuare chiaramente i segnali attesi (in particolare (N)H a 8.41, (C)H a 4.65, oltre ai segnali dei protoni piridinici a 7.25, 7.65 e 8.57 ppm). Lo spettro di assorbimento UV-Vis-NIR ( $1.06 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ ) in acetonitrile mostra due massimi relativi ( $\lambda = 202$  e  $259\text{ nm}$ ;  $\varepsilon = 6100$  e  $2200\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ , rispettivamente).



*Figura 37 - Struttura e schema di numerazione per il composto 14. Una sola delle due unità molecolari indipendenti è rappresentata. Gli atomi di idrogeno sono stati omessi per chiarezza. Gli ellissoidi sono mostrati con un livello di probabilità del 50%.*

Mediante lenta infusione di n-esano in una soluzione in diclorometano del composto **14** è stato possibile ottenere cristalli singoli adatti alla diffrazione di raggi X. Nella Tabella 7 sono riportati i dati cristallografici del composto **14**.

Tabella 7 - Dati cristallografici del composto **14**.

Formula Empirica	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Peso molecolare	270.29
Dimensione cristallo (mm)	0.459 x 0.11 x 0.08
Sistema cristallografico	triclino
Gruppo spaziale	P 1
<i>a</i> (Å)	5.07121(7)
<i>b</i> (Å)	10.52142(17)
<i>c</i> (Å)	12.20349(15)
Volume (Å) <sup>3</sup>	648.875(16)
Z	2
Densità calcolata (Mg m <sup>-3</sup> )	1.383
Riflessi unici	5901
R <sub>int</sub>	0.0375
Parametri	373
Indice R finale[I > 2σ (I)]	0.0345
wR2 (tutti i dati)	0.0876

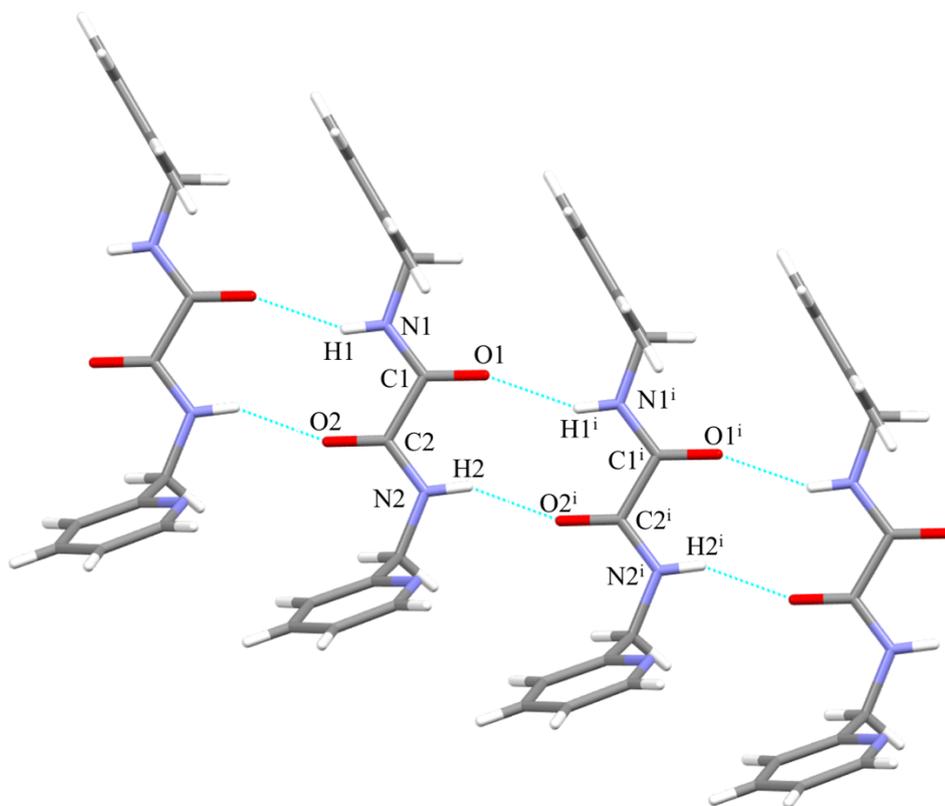


Figura 38 - Interazioni intermolecolari per il composto **14**. <sup>i</sup> = 1+x, y, z.

Nell'unità di cella sono presenti due molecole indipendenti di diammidide, entrambe in configurazione *trans* (Figura 37), con una struttura planare ad eccezione dei sostituenti piridinici rivolti in direzione periplanare rispetto al piano dell'ossamato. Nella Tabella 8 sono riportate le distanze, gli angoli di legame e i diedri del composto **14**. In questa struttura osserviamo che la distanza media per il legame C–C è 1.540(3) Å, mentre il valore medio per i legami C–O è 1.231(3) Å. I gruppi CO e NH sono coinvolti in legami ad idrogeno con molecole adiacenti giacenti sullo stesso piano (O1 $\cdots$ H1<sup>i</sup>–N1<sup>i</sup>; O1 $\cdots$ N1<sup>i</sup>, 2.854 Å; N2–H2 $\cdots$ O2<sup>i</sup>, N2 $\cdots$ O2, 2.857 Å; <sup>i</sup> = 1+x, y, z) a formare un nastro infinito allineato lungo l'asse cristallografico *a* (Figura 38). Gli anelli piridinici delle molecole di ogni nastro si dispongono parallelamente fra loro con distanze fra i relativi centroidi pari a 5.071 Å, ma con distanze fra coppie di atomi degli anelli di circa 3.38 Å, che suggeriscono un'interazione di impilamento  $\pi$  di tipo *slipped* (C8<sup>i</sup> $\cdots$ C6, 3.380 Å, e N3<sup>i</sup> $\cdots$ C5, 3.372 Å).<sup>176</sup> I nastri sono impaccati nel reticolo grazie a deboli contatti C8–H8 $\cdots$ N4<sup>ii</sup> (2.717 Å, <sup>ii</sup> = x, y, z–1).

Tabella 8 - Distanze di legame (Å), angoli di legame (°) e diedri (°) per il composto **14**. Schema di numerazione come nella Figura 37.

C1-O1	1.230(3)	C15-N5	1.327(3)	C17-N6-C16	121.0(19)
C1-C2	1.541(3)	N5-C23	1.454 (3)	N6-C17-C18	113.09(19)
C2-O2	1.235(3)	C23-C24	1.511(3)	C17-C18-C19	121.49(2)
C2-N2	1.324(3)	C24-C25	1.386(4)	C17-C18-N7	115.22(2)
N2-C3	1.457(3)	C25-C26	1.395(4)	O1-C1-C2-N2	2.43(3)
C3-C4	1.512(3)	C26-C27	1.375 (5)	O1-C1-C2-O2	-176.31(2)
C4-C5	1.381(3)	C27-C28	1.372(4)	O2-C1-C2-N1	3.07(3)
C5-C6	1.390(4)	C28-N8	1.338(4)	O2-C2-N2-C3	-0.21(3)
C6-C7	1.379(4)	N8-C24	1.338(3)	N2-C3-C4-C5	52.90(3)
C7-C8	1.370(4)	O2-C1-C2	121.54(2)	N2-C3-C4-N3	-128.09(2)
C8-N3	1.354(4)	O1-C1-N1	126.15(2)	O1-C1-N1-C9	-1.87 (4)
N3-C4	1.335(3)	C1-N1-C9	122.86(2)	C1-N1-C9-C10	110.83(2)
C1-N1	1.321(3)	C2-C1-N1	113.09(17)	N1-C9-C10-C11	-58.93(3)
N1-C9	1.464(3)	C10-C9-N1	112.53(19)	N1-C9-C10-N4	122.94(2)
C9-C10	1.514(3)	C9-C10-C11	121.31(2)	C2-C1-N1-C9	178.78(18)
C10-C11	1.382(4)	C9-C10-N4	116.29(13)	C1-C2-N2-C3	-178.90(19)
C11-C12	1.379(5)	O2-C2-N2	125.11(2)	C2-N2-C3-C4	87.72(3)
C12-C13	1.358(5)	C1-C2-N2	113.34(18)	N2-C3-C4-C5	52.90(3)
C13-C14	1.367(5)	C2-N2-C3	121.60 (19)	N2-C3-C4-N3	-128.09(2)
C14-N4	1.351(4)	N2-C3-C4	112.73(19)	O4-C16-C15-N5	1.20(3)
N4-C10	1.325(3)	C3-C4-C5	120.43(2)	O4-C16-C15-O3	-179.54(2)
C15-C16	1.540(3)	C3-C4-N3	116.76(14)	O3-C15-C16-N6	0.52(3)
C16-O4	1.228(3)	O4-C16-C15	121.47 (19)	C15-C16-N6-C17	-179.92(19)
C16-N6	1.324(3)	C16-C15-O3	121.13(19)	C16-N6-C17-C18	-81.46(3)
N6-C17	1.461(3)	C16-C15-N5	113.08(18)	N6-C17-C18-N7	-56.92(3)
C17-C18	1.513(3)	O3-C15-N5	125.77(2)	N6-C17-C18-C19	124.69(2)
C18-C19	1.380(3)	C15-N5-C23	112.43(19)	C16-C15-N5-C23	-179.06(2)
C19-C20	1.382(4)	N5-C23-C24	112.23(19)	C15-N5-C23-C24	-115.94(2)
C20-C21	1.371(4)	C23-C24-N8	116.39(2)	N5-C23-C24-N8	-124.28(2)
C21-C22	1.387 (4)	C23-C24-C25	120.98(2)	N5-C23-C24-C25	56.58(3)
C22-N7	1.334(4)	C15-C16-N6	113.07(19)		
C15-O3	1.234(3)	O4-C16-N6	125. 5(2)		

In seguito alla purificazione, tutti gli intermedi **2–13** hanno mostrato un punto di fusione inferiore a 25 °C, con l’eccezione di quelli recanti sostituenti aromatici (composti **6**, **7** e **12–**

**13).** Le rese ottenute sono comprese tra 16% e 68%. I composti sono stati principalmente caratterizzati tramite spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ : la Figura 39 e la Figura 40 riportano a titolo di esempio gli spettri dei composti **9** e **13** in  $\text{CDCl}_3$ , in cui si nota il segnale corrispondente all' $\text{NH}$  ammidico a 7.12 e 8.29 ppm, rispettivamente.

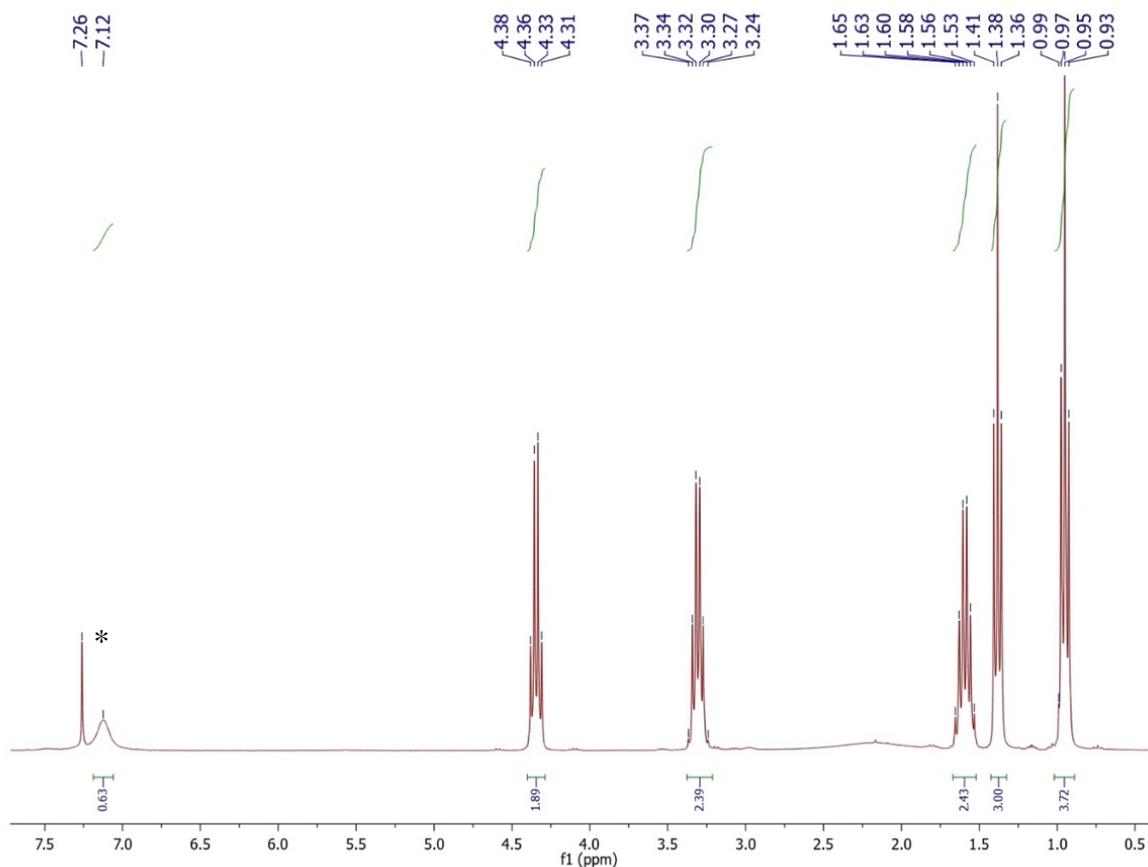


Figura 39 - Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del composto **9** in  $\text{CDCl}_3$ . Il picco indicato con un asterisco si riferisce al segnale residuo del solvente.

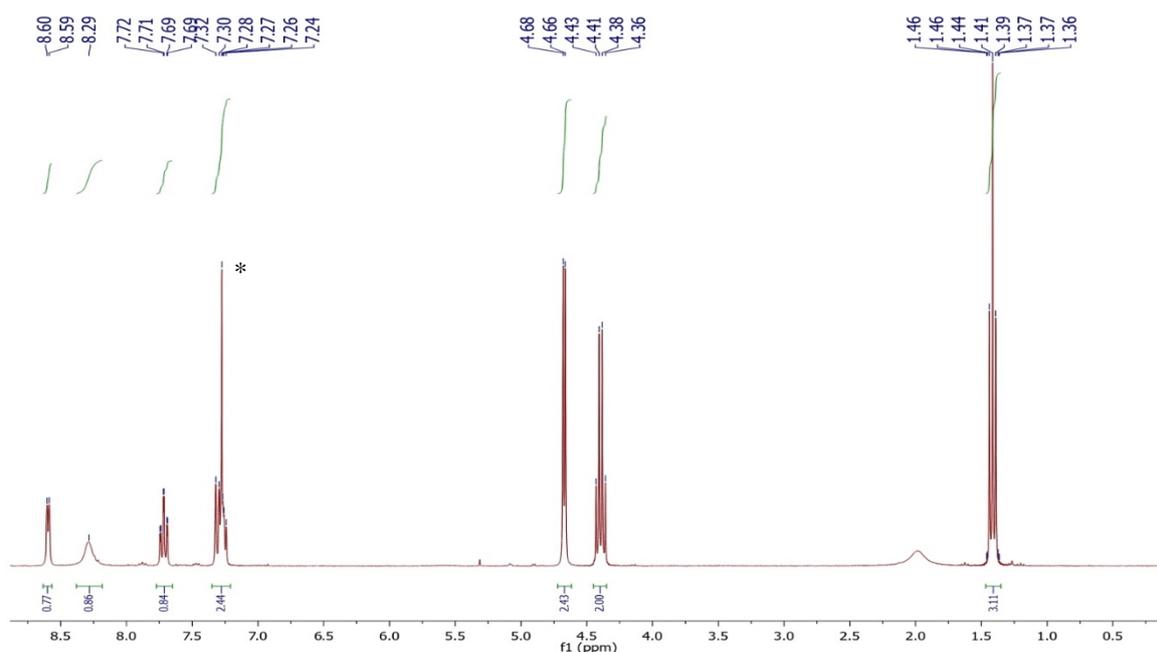


Figura 40 - Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del composto **13** in  $\text{CDCl}_3$ . Il picco indicato con un asterisco si riferisce al segnale residuo del solvente.

La purezza dei composti **6**, **7**, **12** e **13** (solidi a temperatura ambiente) è stata confermata anche tramite analisi elementare (Tabella 9).

Tabella 9 - Analisi elementare (%C, %H, %N) sperimentale e calcolata e punti di fusione (p.f.,  $^\circ\text{C}$ ) dei composti **6**, **7**, **12** e **13**.

	Sperim. 6	Calc. 6	Sperim. 7	Calc. 7	Sperim. 12	Calc. 12	Sperim. 13	Calc. 13
C%	62.99%	62.17%	55.59%	55.67%	63.83%	63.76%	57.54%	57.69%
H%	5.63%	5.74%	3.23%	5.19%	6.36%	6.32%	4.50%	5.81%
N%	7.62%	7.25%	14.28%	14.43%	6.72%	6.76%	13.42%	13.45%
p.f.	115	—	73	—	221	—	50	—

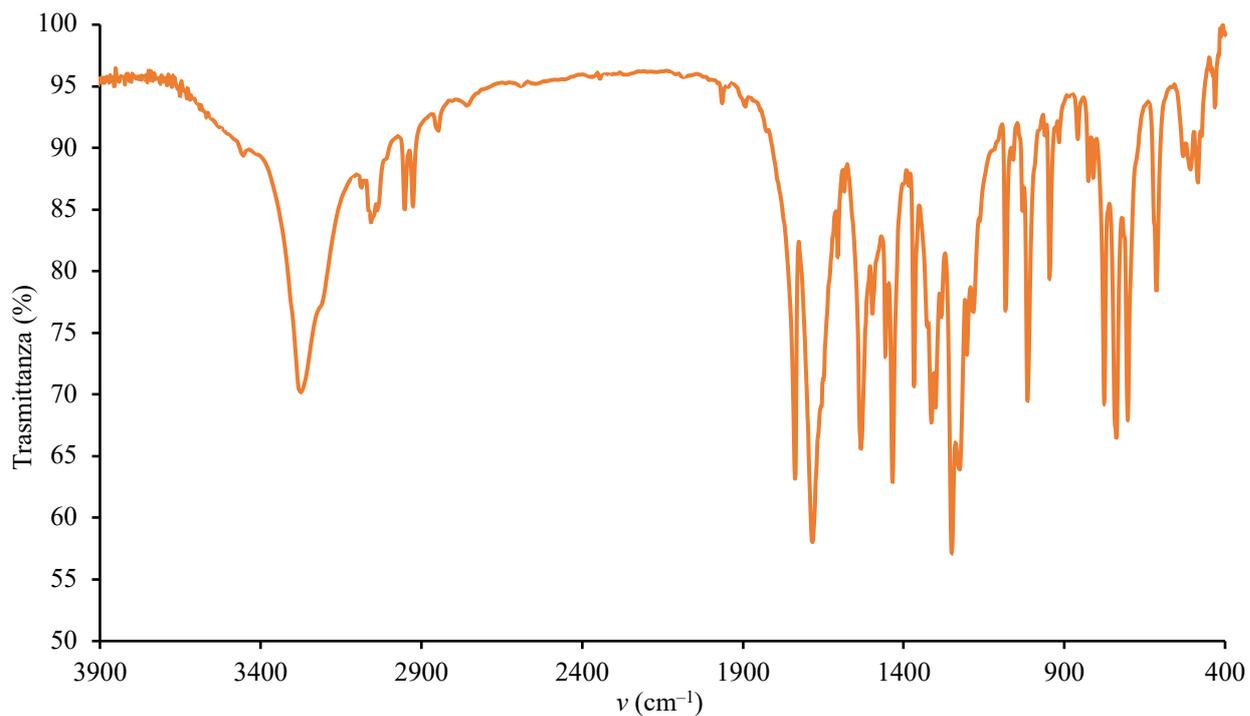


Figura 41 - Spettro FT-IR del composto 6 (pasticca di KBr).

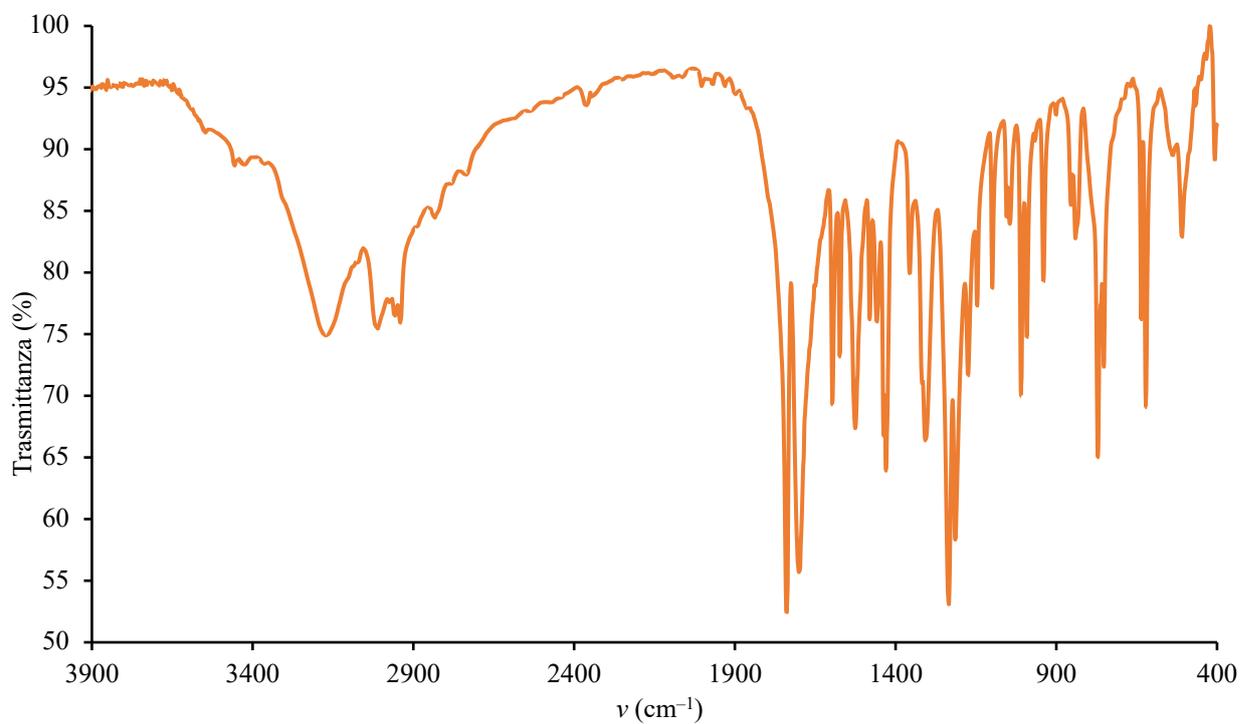


Figura 42 - Spettro FT-IR del composto 7 (pasticca di KBr).

Questi composti sono stati anche caratterizzati mediante spettroscopia FT-IR, che ha mostrato i picchi relativi allo stiramento del gruppo N–H nella regione 3100–3300 cm<sup>-1</sup> (si vedono a titolo di esempio le Figura 41 e Figura 42).

Per il composto **7** è anche stato possibile ottenere cristalli singoli adatti all'analisi diffrattometrica per lenta infusione di etere dietilico in una soluzione del composto in diclorometano. I principali dati cristallografici sono riassunti nella Tabella 10.

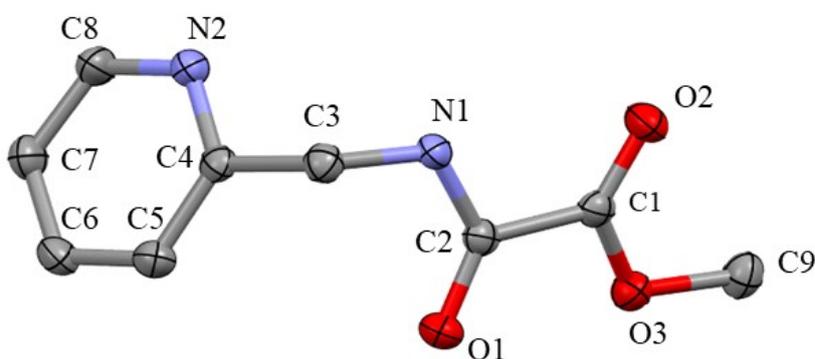


Figura 43 - Struttura e schema di numerazione per il composto **7**. Gli atomi di idrogeno sono stati omissi per chiarezza. Gli ellissoidi sono mostrati con un livello di probabilità del 50%.

Tabella 10 - Dati cristallografici per il composto **7**.

Formula Empirica	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Peso molecolare	194.19
Dimensione cristallo (mm)	0.317 x 0.28 x 0.06
Sistema cristallografico	monoclinico
Gruppo spaziale	P 2 <sub>1</sub> /c
<i>a</i> (Å)	4.46315(5)
<i>b</i> (Å)	10.15544(10)
<i>c</i> (Å)	20.2323(2)
Volume (Å) <sup>3</sup>	916.590(18)
Z	4
Densità calcolata (Mg m <sup>-3</sup> )	1.407
Riflessi unici	1668
R <sub>int</sub>	0.0305
Parametri	131
Indice R finale[I > 2σ (I)]	0.0301
wR2 (tutti i dati)	0.0786

La molecola ha una conformazione *quasi-planare*, con la sola eccezione del sostituito piridinico, e presenta i due gruppi C=O disposti in *trans* (Figura 43). In Tabella 11 sono elencate le distanze e gli angoli di legame del composto 7: la distanza del legame C–C è 1.540(15) Å, mentre il valore medio dei legami C–O è pari a 1.262(13) Å. Nel reticolo cristallino le molecole si dispongono in coppie, tenute insieme da mutue interazioni ad idrogeno fra il gruppo N–H di una e l’azoto piridinico dell’altra (N1⋯N2<sup>i</sup> 2.932 Å; H1⋯N2<sup>i</sup> 2.104 Å; N1–H1⋯N2<sup>i</sup> 163.39°; <sup>i</sup> = 1–x, 1–y, 1–z; Figura 44).

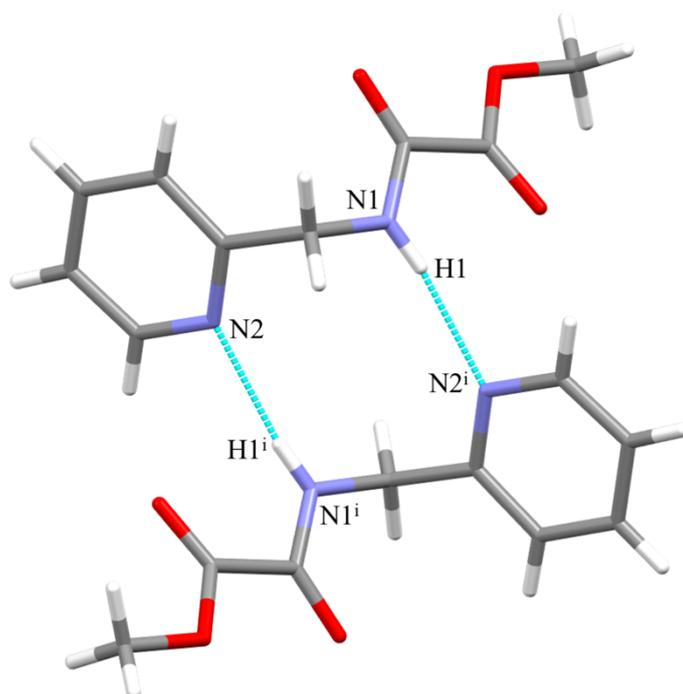


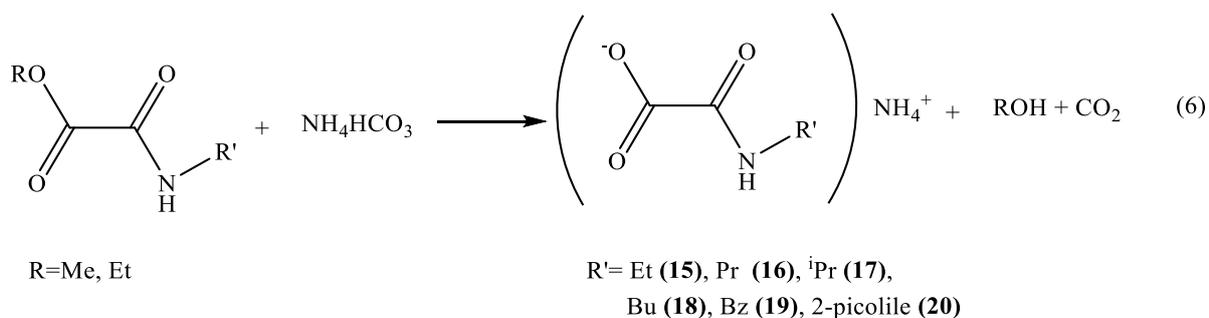
Figura 44 – Interazioni intermolecolari per il composto 7. <sup>i</sup> = 1–x, 1–y, 1–z.

Deboli contatti C–H⋯O, inferiori alla somma dei raggi di van der Waals degli atomi coinvolti, sono responsabili per l’impaccamento cristallino (C8–H8⋯O2<sup>ii</sup>, 2.566 Å; C7–H7⋯O2<sup>iii</sup>, 2.636 Å; O3⋯H9B<sup>iv</sup>, 2.484 Å; O3⋯H9C<sup>v</sup>, 2.642 Å; <sup>ii</sup> = –x, 1–y, 1–z, <sup>iii</sup> = x, 1+y, z, <sup>iv</sup> = –x, 1/2+y, 3/2–z, <sup>v</sup> = 1–x, 1/2+y, 1/2–z).

Tabella 11 - Distanze di legame (Å), angoli di legame (°) e diedri (°) per il composto 7. Schema di numerazione come nella Figura 43.

C9-O3	1.454 (13)	C6-C5	1.385(16)
O3-C1	1.321(13)	C9-O3-C1	115.94(8)
C1-O2	1.203 (13)	O3-C1-O2	125.73(10)
C1-C2	1.540(15)	O2-C1-C2	123.25(10)
C2-N1	1.333(14)	C1-C2-O1	121.68(9)
C2-O1	1.226(13)	C1-C2-N1	112.68(9)
C3-N1	1.460(13)	O1-C2-N1	125.64(10)
C3-C4	1.514(14)	C2-N1-C3	120.24(9)
C4-C5	1.387(15)	N1-C3-C4	112.34(8)
C4-N2	1.340(14)	O2-C1-C2-O1	-169.62(10)
N2-C8	1.341(14)	O2-C1-C2-N1	9.64(14)
C8-C7	1.384(16)	C2-N1-C3-C4	-78.36(12)
C7-C6	1.379(17)	O3-C1-C2-O1	9.80(14)

Gli intermedi amidici **2–13** sono stati fatti reagire successivamente con idrogenocarbonato di ammonio per formare i sali corrispondenti AmEtOxam (**15**), AmPrOxam (**16**), Am<sup>i</sup>PrOxam (**17**), AmBuOxam (**18**), AmBzOxam (**19**) e AmPicOxam (**20**) secondo la Reazione 6, con rese comprese tra 24% e 89%.



I composti ottenuti sono stati caratterizzati mediante analisi elementare, determinazione del punto di fusione, spettroscopia FT-IR, UV-Vis-NIR e di risonanza magnetica nucleare (<sup>1</sup>H-NMR). Inoltre, è stata eseguita la determinazione della solubilità in acqua di alcuni dei sali d'ammonio ottenuti, al fine di individuare quelli più promettenti per il trattamento della pietra.

Nelle Tabelle 12 e 13 sono riportate le analisi elementari e i punti di fusione determinati per i composti **15–20**.

Tabella 12 - Analisi elementare (%C, %H, %N) sperimentale e calcolata (tra parentesi) e punto di fusione (p.f., °C) dei composti **15–17** (*AmEtOxam*, *AmPrOxam* e *Am<sup>i</sup>PrOxam*, rispettivamente).

	Sperim. 15	Calc. 15	Sperim. 16	Calc. 16	Sperim. 17	Calc. 17
C%	33.10%	35.82%	39.01%	40.53%	36.83%	40.53%
H%	7.33%	7.51%	8.51%	8.16%	8.81%	8.16%
N%	20.08%	20.88%	18.56%	18.91%	18.42%	18.91%
p.f.	120	–	120	–	115	–

Tabella 13 - Analisi elementare (%C, %H, %N) sperimentale e calcolata (tra parentesi) e punto di fusione (°C) dei composti dal **18–20** (*AmBuOxam*, *AmBzOxam* e *AmPicOxam*, rispettivamente).

	Sperim. 18	Calc. 18	Sperim. 19	Calc. 19	Sperim. 20	Calc. 20
C%	45.94%	44.43%	54.02%	55.09%	45.97%	48.73%
H%	9.19%	8.70%	6.39%	6.16%	4.94%	5.62%
N%	16.99%	17.27%	13.11%	14.28%	20.05%	21.31%
p.f.	140	–	162	–	195	–

La Figura 45 e la Figura 46 riportano a titolo di esempio gli spettri FT-IR dei composti *AmEtOxam* (**15**) e *AmPicOxam* (**20**), che mostrano la presenza dei picchi corrispondenti allo stiramento dei gruppi carbonilici intorno ai 1620–1670 cm<sup>-1</sup>, ed un profilo strutturato di bande sovrapposte corrispondente alle vibrazioni di stiramento dei legami CH e NH del residuo ammidico e dello ione ammonio nella regione 2850–3400 cm<sup>-1</sup>. Nel caso del composto **20**, si osservano chiaramente le bande aggiuntive tipiche delle vibrazioni di stiramento dell'anello piridinico (1587 e 1570 cm<sup>-1</sup> nella piridina).<sup>177</sup>

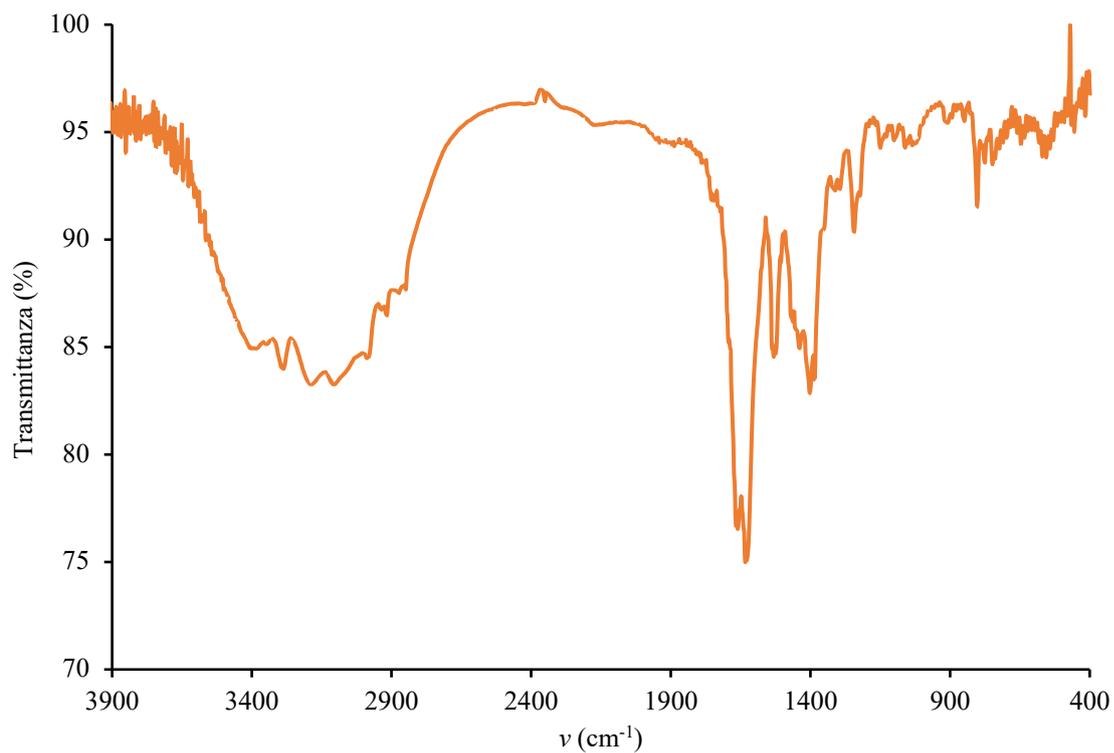


Figura 45 - Spettro FT-IR del composto AmOxam (**15**, pasticca di KBr).

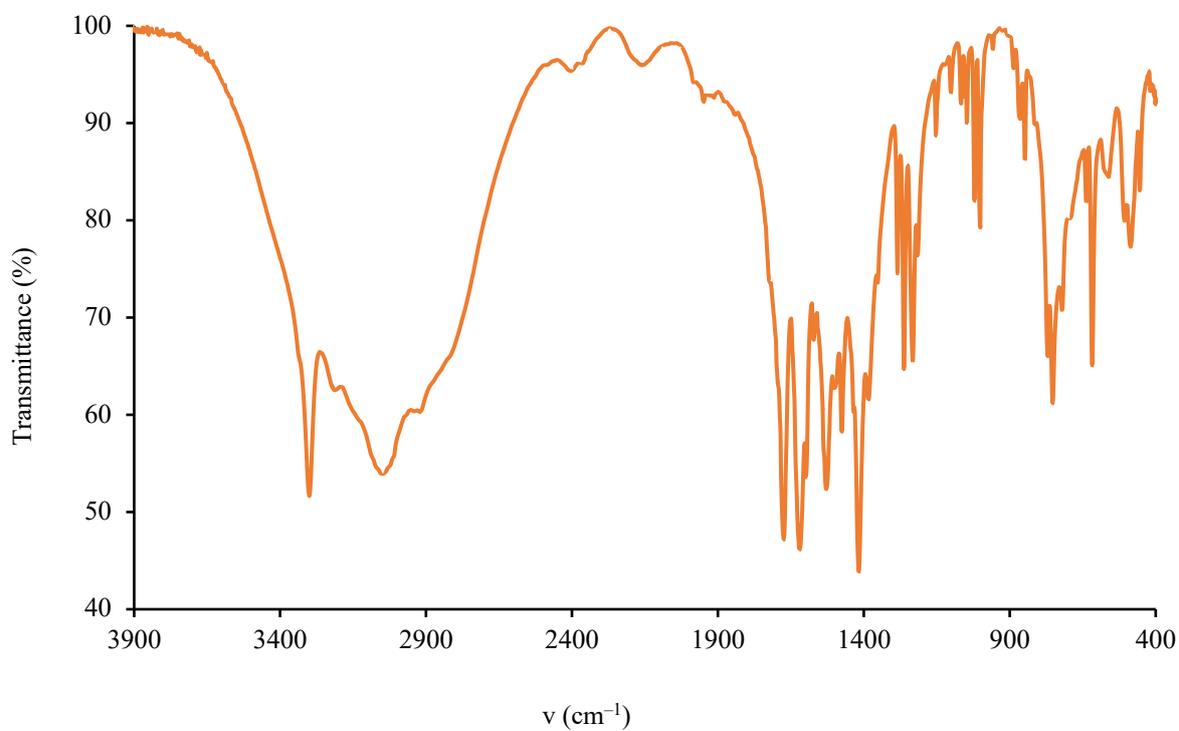


Figura 46 - Spettro FT-IR del composto AmPicOxam (**20**, pasticca di KBr).

Nelle Figura 47 e Figura 48 sono invece riportati di spettri  $^1\text{H-NMR}$  dei composti **15** e **20** in  $\text{DMSO-d}_6$ , che confermano l'elevato grado di purezza dei prodotti. Nello spettro del composto **15** si possono osservare i picchi del gruppo etilico a 3.04 e 1.00 ppm, mentre il segnale relativo al gruppo NH ammidico cade a 7.98 ppm. Per quanto riguarda il composto **20**, invece, il picco dell'(N)H cade nella regione 7.10–7.60 ppm, insieme al picco dello ione ammonio e alcuni dei protoni aromatici.

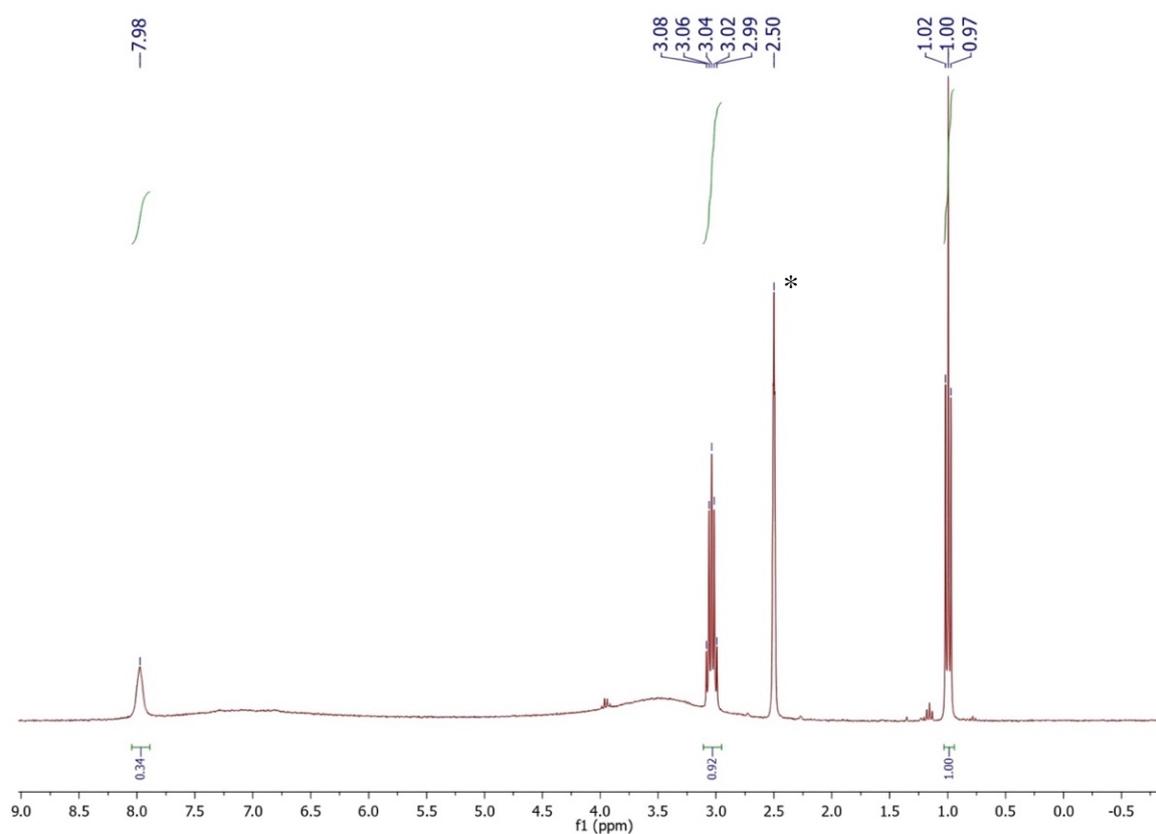


Figura 47 - Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del composto AmEtOxam (**15**) in  $\text{DMSO-d}_6$ . Il picco indicato con un asterisco si riferisce al segnale residuo del solvente.

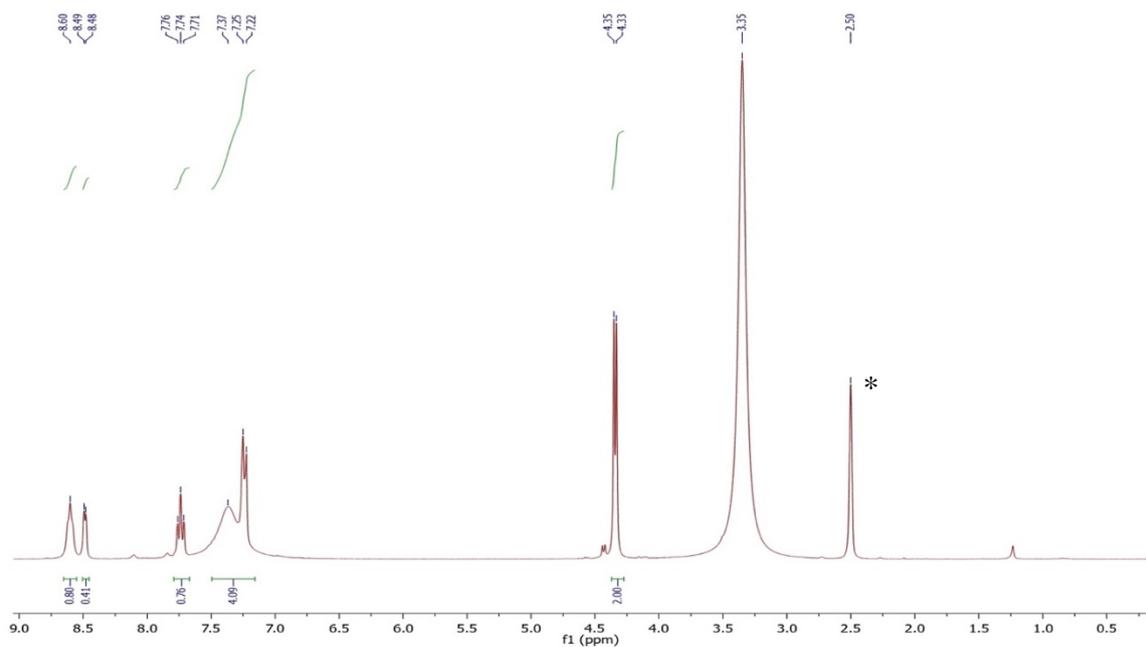


Figura 48 - Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del composto AmPicOxam (**20**) in  $\text{DMSO-d}_6$ . Il picco indicato con un asterisco si riferisce al segnale residuo del solvente.

Tutti i sali d'ammonio **15–20** presentano assorbimenti nella regione dell'ultravioletto. In presenza di sostituenti alchilici, il massimo di assorbimento cade intorno a 200 nm. Lo spettro di assorbimento UV-Vis del composto **15** in soluzione acquosa (Figura 49) mostra ad esempio un massimo di assorbimento a 194 nm ( $\epsilon = 6950 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

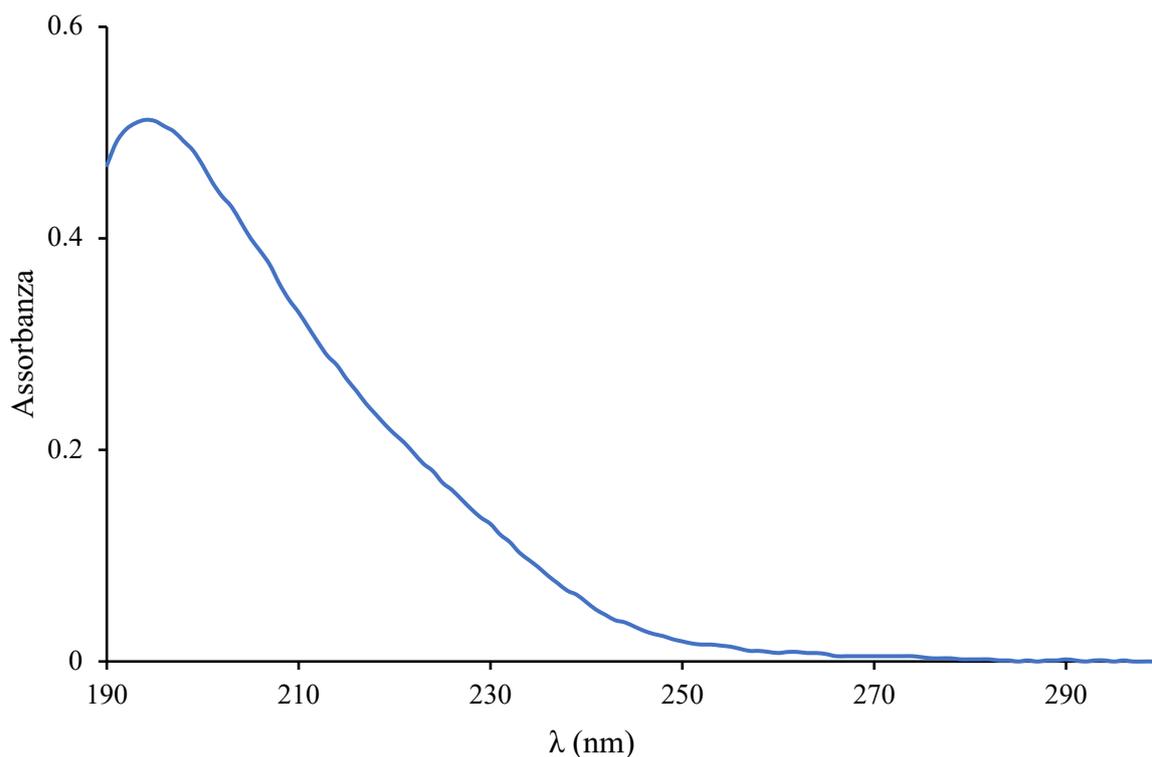


Figura 49 - Spettro di assorbimento UV-Vis del composto **15** in soluzione acquosa ( $C = 7.3 \cdot 10^{-5} M$ ).

Lo spettro di assorbimento nella regione UV-Vis del composto AmPrOxam (**16**) in soluzione acquosa (Figura 50), simile a quello registrato per il composto **15**, mostra un massimo di assorbimento a 197 nm ( $\epsilon = 6975 M^{-1} cm^{-1}$ ).

In presenza di sostituenti aromatici, il massimo di assorbimento UV cade a lunghezze d'onda maggiori. Lo spettro di assorbimento UV-Vis del composto AmPicOxam (**20**) in acqua (Figura 51) mostra ad esempio un massimo di assorbimento a 260 nm ( $\epsilon = 4200 M^{-1} cm^{-1}$ ).

Come per i composti **7** e **14**, anche per il composto **20** è stato possibile ottenere cristalli singoli adatti alla diffrazione a raggi X (Tabella 14) per lenta evaporazione di una soluzione in DMSO.

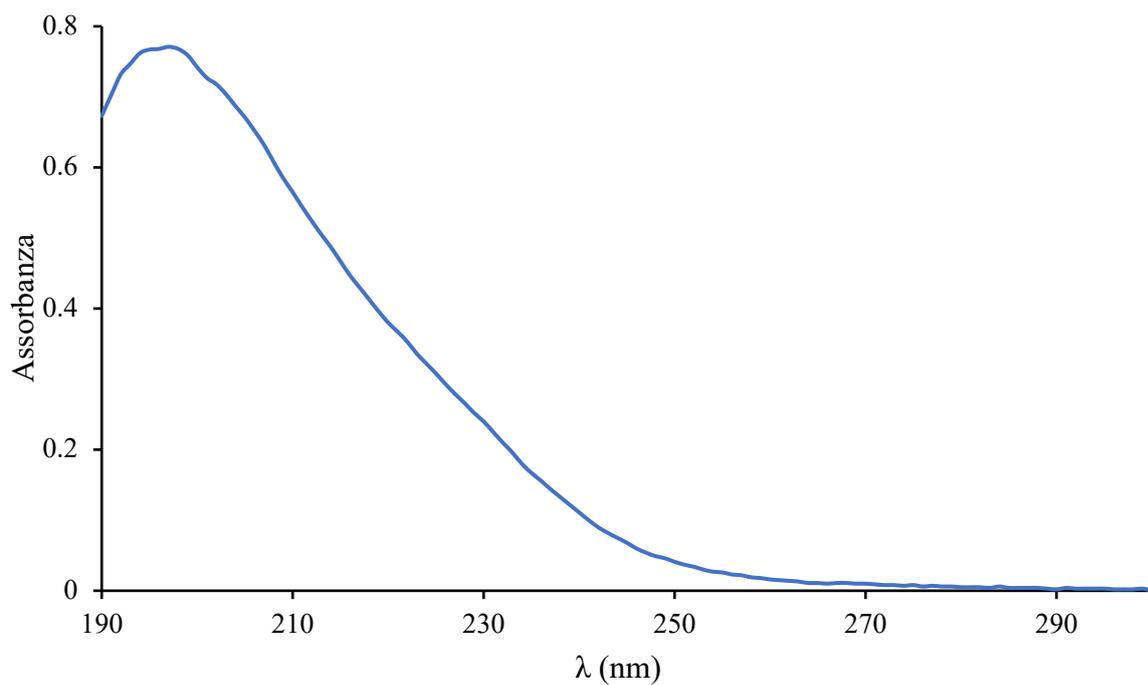


Figura 50 - Spettro di assorbimento UV-Vis del composto **16** in soluzione acquosa ( $C = 1.1 \cdot 10^{-4} M$ ).

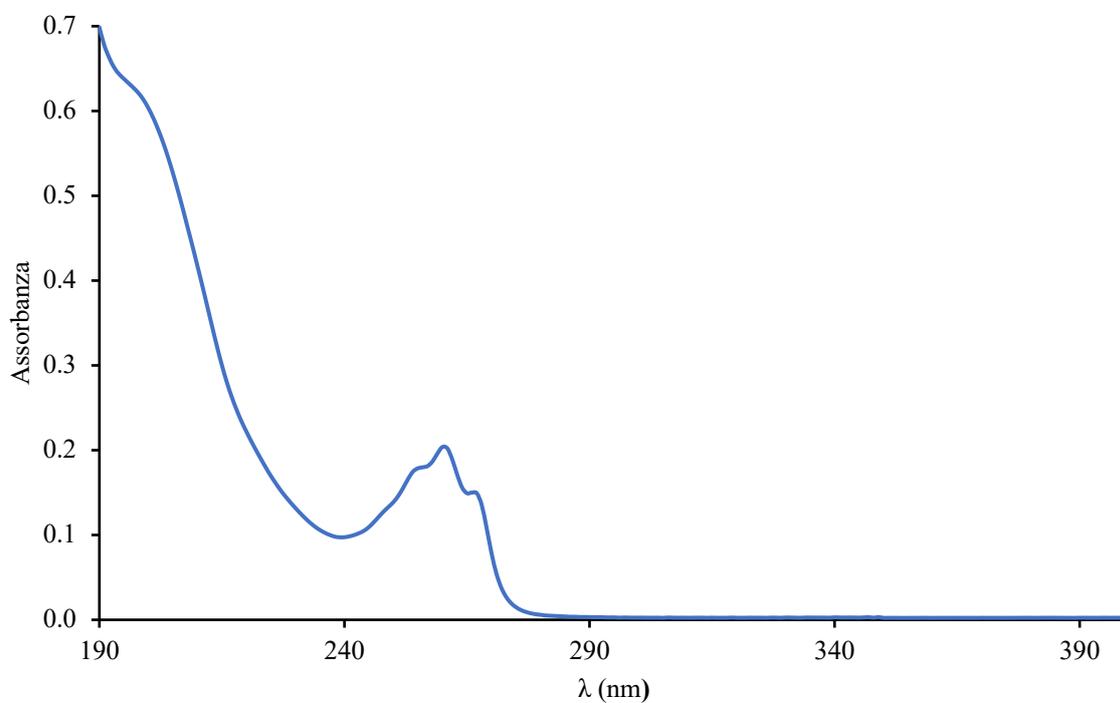


Figura 51 - Spettro di assorbimento UV-Vis del composto **20** in soluzione acquosa ( $C = 4.99 \cdot 10^{-5} M$ ).

Tabella 14 - Dati cristallografici per il composto AmPicOxam (20).

Formula Empirica	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub>
Peso molecolare	205.21
Dimensione cristallo (mm)	0.257 x 0.193 x 0.097
Sistema cristallografico	triclino
Gruppo spaziale	P -1
<i>a</i> (Å)	7.40430(10)
<i>b</i> (Å)	11.1729(2)
<i>c</i> (Å)	12.71920(10)
Volume (Å) <sup>3</sup>	991.02(2)
Z	4
Densità calcolata (Mg m <sup>-3</sup> )	1.375
Riflessi unici	3562
R <sub>int</sub>	0.0430
Parametri	297
Indice R finale[I > 2σ (I)]	0.0427
wR2 (tutti i dati)	0.1141

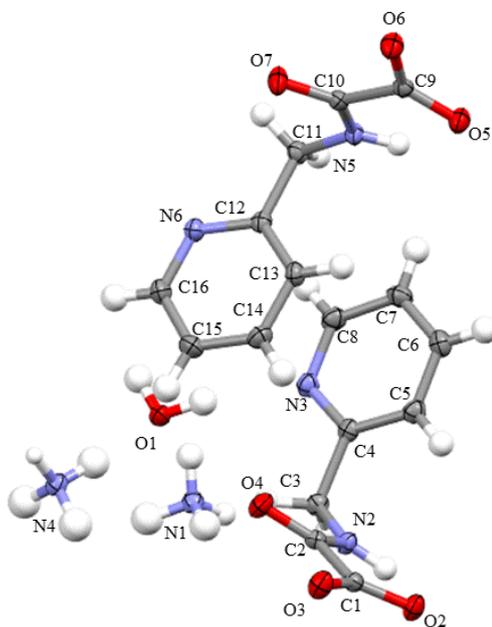


Figura 52 - Struttura e schema di numerazione per il composto AmPicOxam (20). Gli ellissoidi sono mostrati con un livello di probabilità del 50%.

Nell'unità di cella sono presenti due unità del sale di ammonio cristallograficamente indipendenti e una molecola d'acqua cristallizzata (Figura 52). Nella Tabella 15 sono riportate le distanze e gli angoli di legame del composto **20**: la distanza media di legame C–C è di 1.551(2) Å e quella del legame C–O è di 1.241(8) Å.

La conformazione dei due ioni ossamato planari nell'unità di cella permette agli anelli piridinici di disporsi parallelamente, sovrapposti con una distanza fra i rispettivi centroidi, non rappresentati in Figura, pari a 3.90 Å, compatibile con una seppur debole interazione di tipo  $\pi$ .<sup>176</sup> L'impaccamento cristallino è il risultato di numerosi legami a idrogeno che coinvolgono la molecola d'acqua (che tiene insieme due unità di ossamato tramite interazioni O1–H1A $\cdots$ N3, 2.016 Å, e O1–H1B $\cdots$ N6<sup>i</sup>, 1.961 Å; <sup>i</sup> = 1-x, 1-y, -z) e gli ioni ammonio, che interagiscono con l'acqua stessa (N1–H $\cdots$ O1, 2.014 Å) e con gli ioni ossamato (N1–H $\cdots$ O3, 2.066 Å; N1–H $\cdots$ O4, 2.239 Å; N1–H $\cdots$ O3<sup>ii</sup>, 1.834 Å; N–H $\cdots$ O2<sup>iii</sup>, 1.828 Å; <sup>ii</sup> = 1-x, 2-y, 1-z, <sup>iii</sup> = x, 1+y, z).

Tabella 15 - Distanze di legame (Å), angoli di legame (°) e diedri (°) per il composto AmPicOxam (20). Schema di numerazione come nella Figura 52.

O2-C1	1.248(19)	N2-C3-C4	113.56(13)
C1-O3	1.247(2)	C3-C4-C5	122.22(14)
C1-C2	1.552 (2)	C3-C4-N3	115.53(13)
C2-O4	1.229(19)	O6-C9-O5	128.18(15)
C2-N2	1.334(2)	O5-C9-C10	116.50(13)
N2-C3	1.454(19)	O6-C9-C10	115.32(13)
C3-C4	1.519(2)	C9-C10-O7	121.09(14)
C4-C5	1.387(2)	C9-C10-N5	123.97(14)
C5-C6	1.384(2)	C10-N5-C11	120.37(13)
C6-C7	1.385(2)	N5-C11-C12	112.66(13)
C7-C8	1.387(2)	C11-C12-N6	115.91(14)
C8-N3	1.346(2)	C11-C12-C13	121.09(14)
N3-C4	1.341(2)	O2-C1-C2-N2	8.72(2)
C6-C5	1.385(2)	O3-C1-C2-O4	7.94(2)
O5-C9	1.248(19)	O2-C1-C2-O4	-170.48(14)
C9-O6	1.246(19)	O3-C1-C2-N2	-172.86(14)
C9-C10	1.551(2)	C1-C2-N2-C3	-178.67(13)
C10-O7	1.230(19)	O4-C2-N2-C3	0.51(2)
C10-N5	1.328(2)	C2-N2-C3-C4	90.91(17)
N5-C11	1.452(19)	N2-C3-C4-C5	23.13(2)
C11-C12	1.514(2)	N2-C3-C4-N3	-158.44(13)
C12-C13	1.386(2)	C3-C4-N3-C8	-177.62(14)
C13-C14	1.381(1)	C3-C4-C5-C6	177.58(14)
C14-C15	1.381(1)	O5-C9-C10-N5	-13.51(2)
C15-C16	1.382(2)	O6-C9-C10-O7	-12.26(2)
C16-N6	1.343(2)	O5-C9-C10-O7	166.73(14)
N6-C12	1.344 (2)	O6-C9-C10-N5	167.79(14)
O2-C1-C3	128.04(14)	C9-C10-N5-C11	176.74(12)
O2-C1-C2	116.96(13)	O7-C10-N5-C11	-3.20(2)
O3-C1-C2	114.98(13)	C10-N5-C11-C12	-25.04(2)
O4-C2-C1	120.94(13)	N5-C11-C12-N6	156.43(13)
C1-C2-N2	114.98 (13)	C11-C12-C13-C14	-177.62(14)
O4-C2-N2	124.19 (14)	C11-C12-N6-C16	178.30(14)
C2-N2-C3	120.48(13)		

### 3.1.3 Misure di solubilità

La determinazione della solubilità in soluzione acquosa dei sali d'ammonio è stata effettuata per via spettrofotometrica, al fine di individuare quelli più promettenti per il trattamento della pietra. Per ogni composto sono state registrate le rette di taratura assorbanza/concentrazione, tramite le quali è stato successivamente estrapolato il valore di concentrazione di una soluzione satura ( $C_{sat}$ ). A titolo di esempio nella Figura 53 è rappresentata la retta di taratura del composto **20** (AmPicOxam). Il composto **1** (AmEtOx) è risultato sensibilmente più solubile dell'omologo inferiore AmMeOx, precedentemente studiato: il valore di concentrazione  $C_{sat}$  per la soluzione satura del composto **1** (AmEtOx) è pari a 1.49 M (201 g/L, 16.7% p/p), corrispondente ad un valore di  $K_{ps} = 2.2$ . AmEtOx risulta quindi 3 e 1.5 più solubile in soluzione acquosa rispetto ai composti precedentemente studiati AmOx (0.4 M, 50 g/L, 5% p/p) e AmMeOx (1.01 M, 140 g/L, 12.3% p/p).<sup>171</sup>

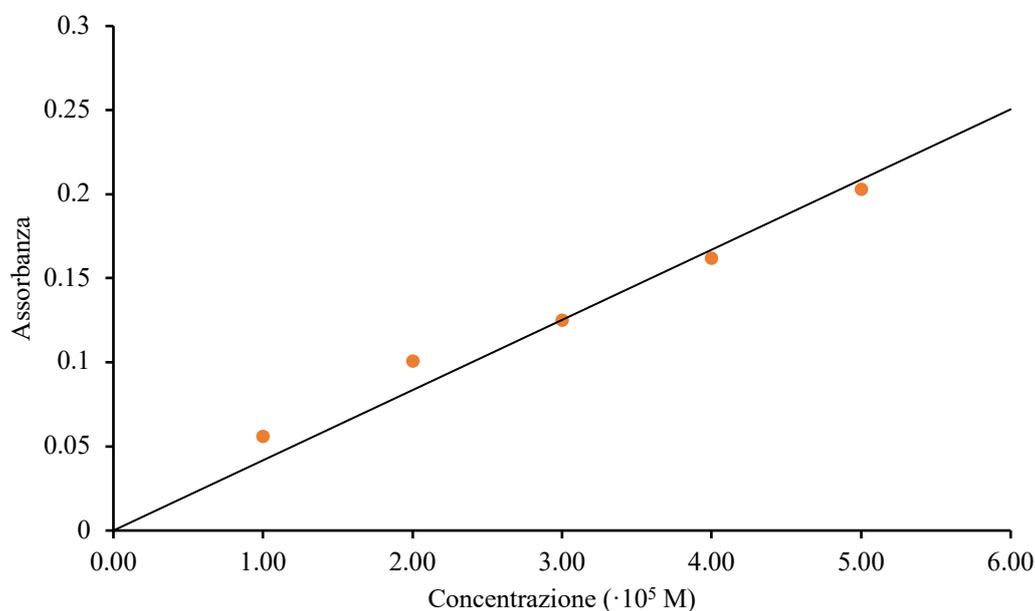


Figura 53 - Retta di taratura del composto **20**.

Sono state quindi analizzate le solubilità dei composti **15** (AmEtOxam) e **16** (AmPrOxam), All'aumentare della lunghezza della catena alchilica si è osservato una drammatica diminuzione della solubilità ( $C_{sat} = 1.2 \text{ M}$ ,  $\sim 200 \text{ g/L}$ ,  $16.6\% \text{ p/p}$ ,  $K_{ps} = 1.44$  per **15**;  $C_{sat} = 0.11 \text{ M}$ ,  $\sim 17.3 \text{ g/L}$ ,  $1.7\% \text{ p/p}$ ,  $K_{ps} = 0.012$  per **16**). Era stato osservato precedentemente che la presenza di un sostituito aromatico nell'ossamato determina come atteso valori di solubilità molto bassi, che ne richiedevano la solubilizzazione in soluzione idroalcolica ( $0.40 \text{ M}$ ,  $2.5\% \text{ p/p}$ ; in soluzione acquosa  $C_{sat} = 0.016 \text{ M}$ ).<sup>172</sup> In accordo con questa osservazione, la solubilità del composto **19** (AmBzOxam) è risultata estremamente bassa ( $C_{sat} = 0.0125 \text{ M}$ ;  $0.29\% \text{ p/p}$ ,  $K_{ps} = 1.56 \cdot 10^{-4}$ ). Al contrario, il composto **20** (AmPicOxam), recante un sostituito picolinico, presenta  $C_{sat} = 1.0 \text{ M}$  ( $16.5\% \text{ p/p}$ ,  $K_{ps} = 1.0$ ), un valore notevolmente maggiore rispetto ad AmPhOxam.<sup>172</sup>

Sulla base di queste determinazioni di solubilità, i sali di ammonio che hanno dato valori di solubilità adeguati (AmEtOx, AmEtOxam, AmPicOxam) sono stati selezionati per verificarne l'azione su supporti carbonatici scelti come oggetto di studio, marmo di Carrara e calcare biomicritico.

## 3.2. Caratterizzazione e trattamento dei materiali lapidei

### 3.2.1. Caratteristiche petrografiche dei campioni lapidei

Le proprietà consolidanti dei composti descritti nel paragrafo precedente sono state testate su due differenti litologie carbonatiche: un marmo bianco “Statuario Michelangelo” e un calcare biomicritico. La scelta è stata dettata dalla importanza assunta da questi materiali nell’archeologia, nell’architettura monumentale e nella statuaria artistica con relative ripercussioni sulla diffusione dei relativi manufatti, ampiamente impiegati in diverse zone della Sardegna e nei paesi che si affacciano sul Mediterraneo. Si tratta di due litotipi profondamente differenti per caratteristiche petrogenetiche, microtessiturali e fisico meccaniche: i marmi bianchi Carraresi provenienti dalla cava “Michelangelo” e i calcari biomicritici dei banchi miocenici in cui si sono insediate le cave di blocchi di Santa Caterina di Pittinuri nell’Oristanese. Comune denominatore caratterizzante questi litotipi è l’elevato contenuto in  $\text{CaCO}_3$ , essendo i marmi bianchi caratterizzati da un contenuto in forma di calcite superiore al 98% in peso; il calcare biomicritico esibisce invece un valore leggermente inferiore, pari a circa il 94%.

Come accennato in precedenza, la calcite è un minerale particolarmente vulnerabile alle variazioni di acidità dell’ambiente e può reagire con fattori ambientali solubilizzandosi, corrodendosi oppure trasformandosi in altre specie ancora più solubili (ad esempio il gesso). Non tutti i lapidei carbonatici manifestano però nei confronti degli agenti di degrado la medesima vulnerabilità. Un ruolo chiave nella risposta del lapideo ad una determinata sollecitazione esterna e aggressiva viene giocato dalla organizzazione tessiturale (*fabric*). Struttura e tessitura sono strettamente connesse ai processi petrogenetici e all’insieme di trasformazioni che in milioni di anni li hanno originati e/o portati in affioramento. Si tratta di processi estremamente complessi, variabili nello spazio e nel tempo, che comportano spesso continue trasformazioni, nuovi equilibri, stabili o metastabili, in condizioni termobariche e di

attività chimica di alcuni composti. Potremmo affermare, in estrema sintesi, considerando uno stesso agente di degrado tra i molteplici che possono essere simultaneamente attivi, che la durevolezza del materiale carbonatico con simile contenuto in  $\text{CaCO}_3$  in forma di calcite è fortemente dipendente dalle sue intrinseche caratteristiche microstrutturali. Il marmo può avere differente durevolezza in relazione ai processi metamorfici, di blastesi, degli associati campi tensionali e barici che originano una nuova roccia da un preesistente carbonato (protolite), con cristalli più o meno omogenei per dimensioni, morfologia dei bordi di grano, interconnessioni e orientazioni preferenziali degli assi cristallografici. Pertanto, alcuni marmi saranno più esposti e vulnerabili alle azioni degradative, perdendo massa, anche in tempi assai ridotti, per disgregazione granulare anche termicamente indotta.

### **3.2.1.1. Marmo statuario Michelangelo delle alpi Apuane**

La roccia carbonatica metamorfica studiata è una tipica facies di marmo identificata come “marmo statuario Michelangelo” o “statuario venato”, proveniente dalle Alpi Apuane. La zona geografica di estrazione comprende in particolare le principali aree estrattive di Carrara, Massa, e la zona della Versilia. Il marmo statuario Michelangelo presenta una colorazione omogenea bianca pura virata all’avorio, con una tessitura saccharoide compatta con grana da medio-fine a fine, caratterizzata dalla presenza di venature che conferiscono al marmo una colorazione sui toni del grigio. La tipica trama con venature deriva da fasi micacee microcristalline, distribuite nella matrice carbonatica dominante.<sup>178</sup>

Campioni della roccia sono stati sottoposti a esami petrografici. L’analisi al microscopio ottico in luce polarizzata trasmessa (MO) ha rivelato che la tessitura cristalloblastica forma un mosaico o talvolta un tessuto poligonale non orientato, con cristalli dell’ordine di 50  $\mu\text{m}$  che si alternano a grani medio-grandi (100–150  $\mu\text{m}$ ). I cristalli di calcite generalmente subedrici con bordi ben definiti, da curvi a rettilinei, spesso mostravano giunzioni a 120°. La calcite

rappresenta oltre il 99% del substrato, con piccoli minerali accessori di muscovite/illite e fillosilicati. Sono stati osservati anche minerali sub-microscopici opachi (Figura 54).

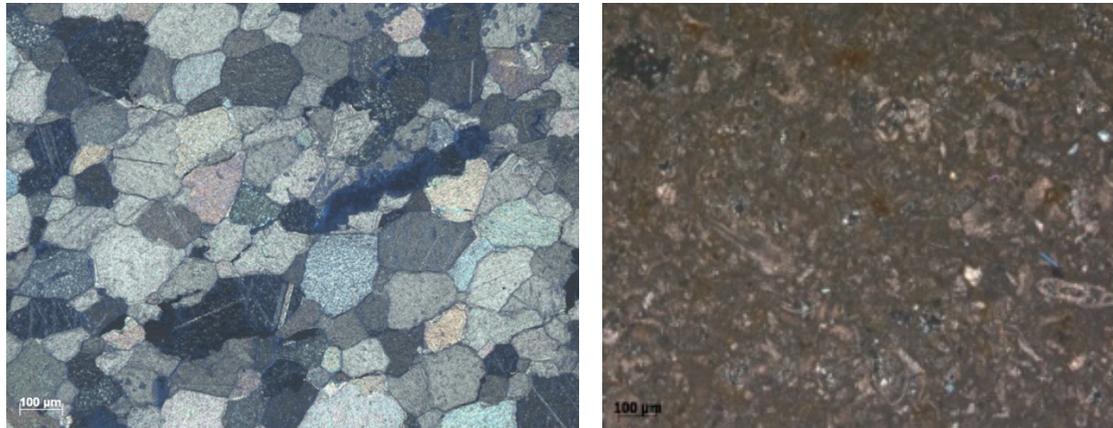
### **3.2.1.2. Calcarea di Santa Caterina di Pittinuri**

Il calcarea biomicritico studiato è un litotipo comune non solo nella Sardegna occidentale, ma anche in diversi paesi affacciati sul bacino del Mediterraneo.<sup>179</sup> Si tratta di un calcarea oligo-miocenico, molto simile al cosiddetto “Calcarea Globigerina” dell’isola di Malta.<sup>180</sup> I calcari biomicritici sono stati utilizzati dall’uomo fin dai tempi più remoti, per la facilità nella estrazione, lavorazione e l’ampia disponibilità. Esempi emblematici sono i monumenti megalitici di Malta, le numerose grotte preistoriche, anche decorate, la statuaria di Mont’e Prama nell’Oristanese, fino ad arrivare al sistema ipogeico Materano, al barocco Salentino e Siciliano, con esempi straordinari di uso di questa umile pietra.

Si tratta un fango carbonatico, sedimentato e scarsamente cementato in ambiente marino, ricco di bioclasti immersi in una matrice che si presenta molto porosa. La resistenza meccanica e la coesione sono assicurate essenzialmente dai punti di contatto tra il cemento micritico o sparitico e il resto dei costituenti. In altri termini si tratta di un materiale micro-particellare e poroso che reagirà più specificamente alle sollecitazioni ambientali in funzione dei caratteri microtessiturali e coesivi.

Il calcarea biomicritico al microscopio petrografico in modalità a luce trasmessa polarizzata normale (PPTL, Figura 54) rivela un’abbondante fauna microfossilifera (50–60% del totale) incorporata nella matrice micritica; molto scarso risulta il cemento carbonatico. I componenti secondari includono alcuni granelli molto piccoli (62–125  $\mu\text{m}$ ) di quarzo monocristallino (3.5%) e masse rossastre, probabilmente ossidi e idrossidi di ferro o glauconite ossidata. Il calcarea biomicritico presenta scarse proprietà fisico-meccaniche. Le più comuni forme di

decadimento indotte dagli agenti atmosferici sono esfoliazione, alveolazione, erosione, polverizzazione e sbriciolamento.



*Figura 54 - Fotomicrografie in microscopia ottica in luce polarizzata (modalità CTPL) di sezioni sottili di campioni di marmo di Carrara non trattato (a sinistra) e calcare biomicritico (a destra).*

Proprio questa radicale differenza è la ragione che ci ha condotto ad utilizzare nello studio e nella sperimentazione questi lapidei così differenti ma così importanti nella storia dell'arte e dell'architettura, affrontando il nodo cruciale del consolidamento di superficie, un problema spinoso ancora aperto.

### **3.2.2. Invecchiamento accelerato dei campioni di pietra**

L'efficacia di un intervento di consolidamento e di protezione dipende in modo significativo dal livello di degrado presente nella pietra, dovuto dall'azione degli agenti atmosferici e antropici,<sup>34</sup> quindi le prestazioni reali di nuovi materiali per il consolidamento dovrebbero preferibilmente essere valutate su campioni degradati naturalmente nel contesto originario. Tuttavia, raramente sono disponibili campioni in quantità sufficiente e con caratteristiche omogenee; è quindi evidente l'importanza di sviluppare metodi per l'invecchiamento artificiale

della pietra, in grado di fornire campioni alterati con caratteristiche più uniformi e riproducibili per confronti statisticamente validi.

Per attuare un intervento di conservazione il più possibile duraturo ed efficace risulta quindi necessario ottenere dei campioni che abbiano un livello di degrado simile a quello che i materiali avrebbero se fossero stati esposti per un certo numero di anni *in situ*. Le simulazioni in laboratorio risultano tanto più attendibili quanto più ci si avvicina a condizioni ipotetiche reali.

Negli ultimi anni sono noti in letteratura vari metodi di invecchiamento artificiale con l'obiettivo di riprodurre e accelerare processi di alterazione ambientale,<sup>32</sup> come dissoluzione in acqua, attacco acido e formazione e dissoluzione di sali solubili.<sup>181,182,183,184,185</sup> Questi studi, condotti su diversi tipi di pietra, principalmente di natura carbonatica, prendono in considerazione una vasta gamma di condizioni ambientali (temperatura, umidità relativa, presenza di inquinanti gassosi atmosferici come SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>) e la presenza di soluzioni acide, quali ad esempio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e HCl. Questi metodi non forniscono però una reale simulazione degli effetti per quanto riguarda il decadimento indotto artificialmente sulla microstruttura della pietra e sulle proprietà fisico-meccaniche, che sarebbe utile riuscire a riprodurre per testare l'effetto consolidante. Altri metodi più promettenti per ottenere danni artificiali sono stati descritti in standard internazionali per la valutazione della resistenza della pietra come l'invecchiamento per azione di SO<sub>2</sub>,<sup>186,187</sup> cristallizzazione dei sali,<sup>89,188</sup> congelamento/scongelo<sup>189</sup> o *shock* termico.<sup>181,190</sup> Queste procedure, seppur più realistiche, presentano tuttavia alcuni inconvenienti come la contaminazione dei materiali e la durata molto prolungata prevista da queste procedure.

Per ottenere campioni danneggiati con caratteristiche uniformi e riproducibili senza avere una contaminazione da sali si è optato per un metodo di invecchiamento artificiale che prevede la somministrazione di temperature sufficientemente elevate da indurre sul materiale lapideo uno

stress termico che porti alla formazione di alterazioni microstrutturali.<sup>191</sup> Questo tipo di trattamento è considerato il più idoneo perché i cristalli di calcite, presenti nella maggior parte delle pietre architettoniche, subiscono una marcata espansione termica anisotropica, responsabile dello stress che può portare all'apertura di microfessure in corrispondenza dei grani (cfr. paragrafo 1.3.1). Inoltre il differente coefficiente di dilatazione termica dei minerali presenti nei vari litotipi (graniti, arenaria) e la presenza di acqua all'interno dei pori possono, per effetto del riscaldamento, causare ulteriori microfessure. Anche la scelta della temperatura diventa cruciale nella simulazione: temperature troppo basse hanno dimostrato essere troppo blande per alcuni materiali come il marmo e il granito, che necessitano temperature elevate che non sono rappresentative di escursioni termiche realistiche, ma utili per indurre alterazioni più drammatiche nella microstruttura di pietra. Anche i tempi di esposizione per ottenere lo stress termico voluto sono diversi in funzione del materiale lapideo.<sup>142,181</sup>

In tutti gli studi effettuati si è dimostrato una temperatura compresa tra 400 a 600 °C produce nelle matrici carbonatiche, già al primo ciclo termico, una progressiva perdita delle caratteristiche fisico-meccaniche del materiale, e un aumento della porosità totale dovuto alle fratture indotte, con una conseguente polverizzazione della pietra.<sup>33,192,193</sup> Inoltre, la temperatura di 600 °C non induce la decomposizione termica della calcite, che avviene a partire da 800 °C.<sup>194</sup>

### **3.2.2.1. Procedura di invecchiamento accelerato attraverso trattamento termico**

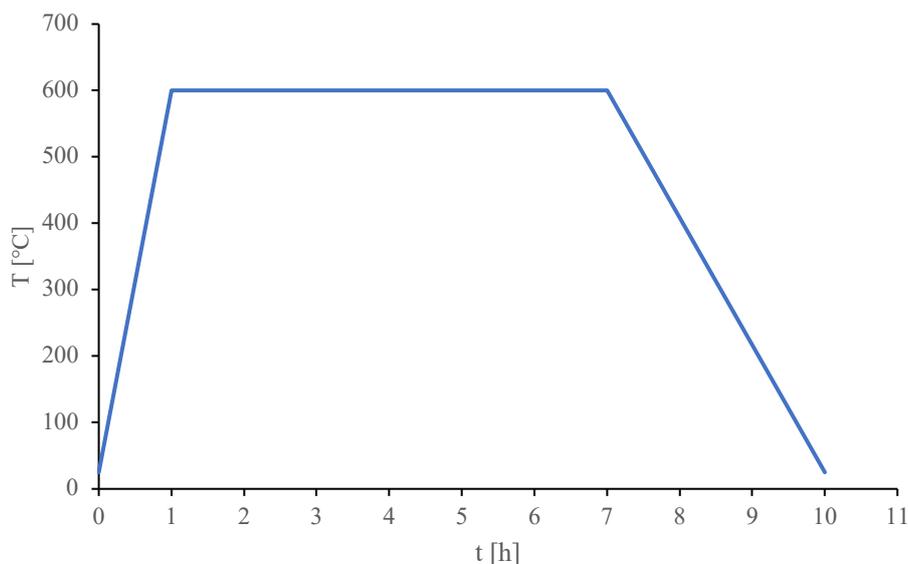
Il marmo è più sensibile alle sollecitazioni termiche rispetto alla biomicrite, poiché l'elevata porosità del calcare biomicritico consente di accogliere le sollecitazioni interne e l'espansione delle particelle micritiche di calcite dovute al calore. Inoltre, non è stato eseguito nessun trattamento di alterazione artificiale sui campioni di calcare biomicritico poiché la mancanza di dati in letteratura sull'invecchiamento dovuto agli agenti ambientali di questi litotipi rende

difficile confrontare direttamente le modificazioni microstrutturali causate dal riscaldamento con quelle indotte dagli agenti atmosferici naturali. Al contrario, per riprodurre artificialmente gli effetti degli agenti atmosferici termici naturali nel marmo (disintegrazione granulare), i campioni sono stati decomposti artificialmente mediante trattamento termico.<sup>185,195</sup>

Sperimentalmente, il ciclo termico programmato prevede una temperatura massima di 600 °C. I campioni di marmo (prismi di 2.0×2.0×8.0 cm) sono stati preventivamente lavati e lasciati essiccare in stufa a 50 °C, fino a raggiungimento della massa costante, e lasciati in essiccatore per 24 h. Successivamente i campioni sono stati introdotti verticalmente nella fornace della muffola Narbertherm (Figura 55) per il ciclo di riscaldamento programmato.



*Figura 55 - Muffola Narbertherm e campioni prismici in marmo.*



*Figura 56 - Ciclo per il trattamento termico.*

Il ciclo termico comprende una prima fase di riscaldamento di durata di un'ora per passare da 25 °C a 600 °C, una seconda fase, della una durata di 7 ore, in cui la temperatura rimane costante a 600 °C. Segue un ultimo passaggio in cui campioni vengono raffreddati, per una durata di 3 ore (Figura 56). Questa metodologia di trattamento termico è stata applicata una seconda volta su campioni di marmo, dopo averli capovolti di 180°. Come discusso di seguito il danno termico più evidente risulta determinante ed attribuibile al primo trattamento termico. I danni indotti dal secondo trattamento rappresentano infatti un'evoluzione di quelli già generati dal primo trattamento.

### **3.2.2.2. Effetti dei trattamenti termici su campioni di marmo**

Osservando i campioni di marmo dopo trattamento termico si nota un macroscopico cambiamento nel marmo con perdita della lucidità superficiale e materica in corrispondenza degli spigoli del campione (Figura 57), già evidente dal primo ciclo e leggermente enfatizzata dal secondo ciclo termico.



*Figura 57 - Campioni di marmo prima (sinistra) e dopo (destra) il trattamento termico di invecchiamento.*

L'indagine non distruttiva mediante ultrasuoni (US) consente di rivelare la velocità di propagazione delle onde ultrasoniche attraverso i materiali oggetto di studio. Questo tipo di analisi permette di verificare in maniera indiretta le condizioni di coesione e di compattezza dei materiali. Il principio su cui si basa la tecnica è legato alla variazione della propagazione dell'onda che attraversa un materiale in cui siano presenti lesioni, fratture e un aumento di porosità, con conseguente rallentamento del segnale. Per tale motivo questa tecnica è ampiamente utilizzata per valutare lo stato di conservazione di un materiale degradato. Pertanto, la velocità dell'onda P ( $V_p$ ) è stata misurata prima e dopo il trattamento termico. Come previsto, nei campioni di marmo non trattati termicamente il valore  $V_p$  era inizialmente elevato ( $5.7 \text{ km s}^{-1}$ ), ma è diminuito drasticamente (di circa il 70%) dopo il trattamento termico, mentre l'indice di anisotropia è leggermente aumentato (Tabella 16).

Tabella 16 - Velocità dell'onda ultrasonica P  $V_p$  ( $\text{km s}^{-1}$ ) misurata sui tre piani ortogonali, indici di anisotropia  $dM$  e  $dm$  (%), per il marmo statuario Michelangelo (Carrara) prima (a, non invecchiato) e dopo un primo (b) e secondo ciclo (c) trattamento di degradazione accelerata da shock termico. Le deviazioni standard sono riportate tra parentesi.

	$V_p$ (x)	$V_p$ (y)	$V_p$ (z)	$V_p$ (x, y, z)	$\Delta V_p$ (%)	$dM$ (%)	$dm$ (%)
a	5.52(1)	5.78(2)	5.81(3)	5.70	–	4.1	1.9
b	1.51(8)	1.81(4)	1.65(7)	1.66	-71.0	13	8.9
c	1.42 (6)	1.63(2)	1.54(9)	1.53	-73.2	9.8	6.2

Le variazioni ultrasoniche sono da attribuire all'aumento di fratture e cretature risultanti dal trattamento termico, che ha indotto una porosità secondaria determinando una riduzione di velocità di transito  $V_p$  degli impulsi agli ultrasuoni. Il marmo non degradato mostra dei valori di anisotropia molto bassi, che mostrano un aumento notevole dopo trattamento termico, a dimostrazione di un evidente alterazione già al primo ciclo termico.

Un secondo trattamento termico eseguito su campioni di marmo alterati provoca solo effetti minori sulle proprietà microstrutturali, fisiche e meccaniche dei campioni indagati. Ciò è dovuto al fatto che, dopo il primo riscaldamento, si sono sviluppate micro-crepe nel campione, cosicché la successiva deformazione dei cristalli di calcite si adatta alle microfessure di nuova formazione, con conseguente riduzione dello stress termico.<sup>191</sup> Di conseguenza, le caratterizzazioni successive sono state eseguite direttamente sui campioni sottoposti a due cicli di invecchiamento.

La porosimetria ad intrusione forzata di mercurio (MIP), è una tecnica analitica che permette di determinare la porosità e la distribuzione dei pori, che sono indicative delle proprietà fisiche di un materiale lapideo. In presenza di un degrado a carico della matrice, questi parametri variano e nella maggior parte dei casi sono indicativi di un incremento di microfratture che ne peggiorano la capacità di resistenza alle sollecitazioni esterne. In previsione di un trattamento

conservativo, questa tipologia di analisi viene impiegata nel campione tal quale e nel campione trattato per valutarne le variazioni microstrutturali rispetto a quelle di partenza.

La prova consente di determinare: il volume totale dei vuoti che costituiscono la microstruttura (porosità totale espressa in %), distribuzione del volume dei pori in funzione del loro raggio o diametro, la distinzione dimensionale in micropori ( $< 5\mu\text{m}$ ) e macropori ( $> 5\mu\text{m}$ ) e il volume cumulativo totale ( $\text{mm}^3/\text{g}$ ).

Tale tecnica d'indagine prevede l'intrusione forzata di mercurio all'interno del materiale in cui andrà determinata la porosità. Il mercurio è un metallo allo stato liquido che ha una tensione superficiale tale da non permettergli di penetrare spontaneamente nei micropori. Per forzare la sua intrusione nel materiale occorre l'applicazione di una certa pressione esterna. La pressione da applicare è influenzata dalle dimensioni dei pori e, in caso di pori cilindrici, dal loro raggio. Le misure MIP hanno mostrato che la porosità nei campioni non esposti agli agenti atmosferici era molto bassa (0.5%), con un diametro medio dei pori di  $0.16\ \mu\text{m}$ . Nei campioni sottoposti a trattamento termico, la porosità totale è aumentata al valore di 6.9%, mentre il raggio medio della dimensione dei pori è aumentato a  $0.35\ \mu\text{m}$ . Di conseguenza, è stata osservata anche una modesta diminuzione della densità apparente dei campioni dopo il trattamento termico (Tabella 17).

*Tabella 17 - Porosità media MIP in P (%), raggio medio dei pori  $r_{av}$  ( $\mu\text{m}$ ) e densità apparente  $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) per il marmo Statuario Michelangelo (Carrara) prima (a, non invecchiato) e dopo (b, invecchiato) trattamento di degradazione accelerato. Le deviazioni standard sono riportate tra parentesi.*

	$P$	$\Delta P$ (%)	$r_{av}$	$\Delta r_{av}$ (%)	$\rho$	$\Delta \rho$ (%)
a	0.5(1)	–	0.16(2)	–	2.7(1)	–
b	6.9(7)	1280	0.35(3)	119	2.5(1)	–4.1

Le curve cumulative mostrate in Figura 58 per due campioni di marmo trattati termicamente (curve rossa e arancio) mostrano come, rispetto al marmo non trattato termicamente (curva blu) si abbia un aumento della porosità totale con la formazione di una nuova classe di micropori di diametro prevelente nell'intervallo compreso tra 1 e 10  $\mu\text{m}$ , totalmente assenti nel campione non trattato.

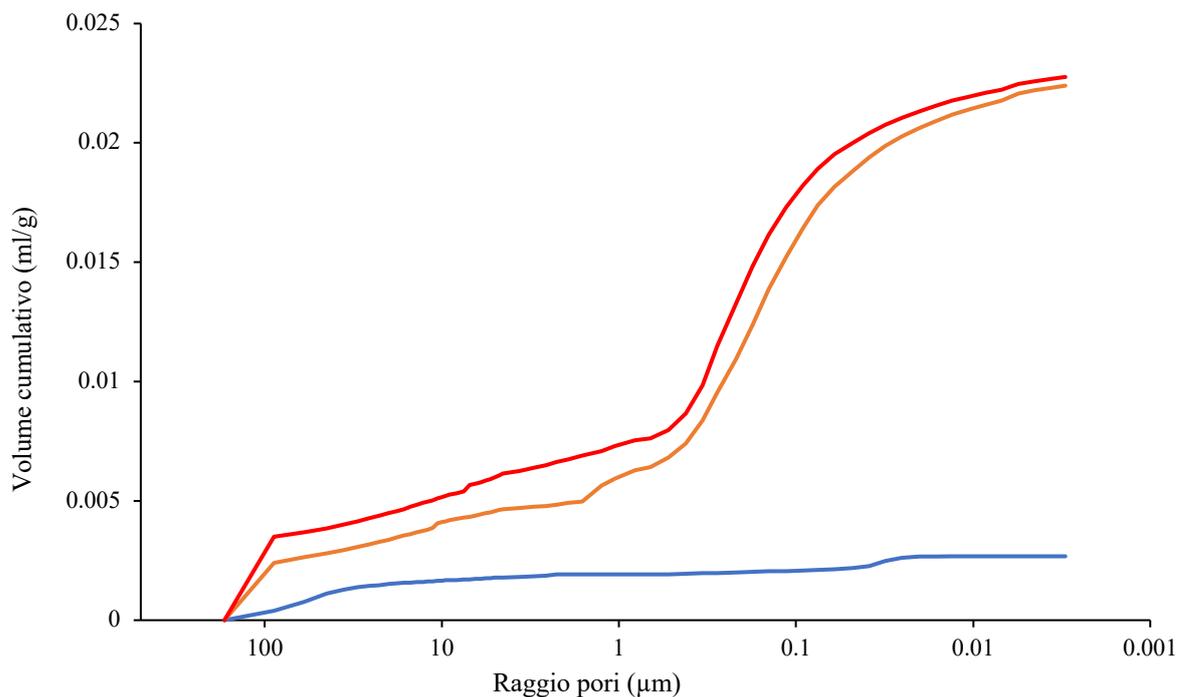


Figura 58 - Curva cumulativa di intrusione di mercurio in funzione della dimensione dei pori di due campioni di marmo trattati termicamente (arancio e rosso) rispetto ad un campione non trattato termicamente (curva blu).

I risultati combinati delle misurazioni della velocità di propagazione delle onde ultrasoniche  $V_p$  e MIP descrivono una microstruttura che ricorda da vicino quella esibita dai marmi invecchiati naturalmente,<sup>34</sup> confermando così l'idoneità del metodo di degrado.

I campioni sono poi stati caratterizzati mediante misure colorimetriche. La colorimetria è una tecnica che si propone di standardizzare la misura del colore e lo identifica in modo sistematico attribuendo grandezze numeriche precise. Il colore è una proprietà soggettiva poiché è il

risultato della nostra percezione fisiologica (condizione di illuminazione, risposta dell'occhio, elaborazione da parte del cervello) e oggettiva in quanto è associata al suo comportamento spettrale. Ad un oggetto viene attribuito un determinato colore che corrisponde al risultato dell'assorbimento di una zona più o meno ampia dello spettro della luce bianca che incide su di esso.<sup>196</sup> Per ottenere una definizione più obiettiva, la CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) ha creato delle scale e spazi colorimetrici, entro i quali compiere misure e attribuire ai colori dati e riferimenti ben precisi. Nella Tabella 18 sono riportati valori di  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  e  $\Delta E^*$  dei campioni di marmo prima e dopo trattamento termico.

*Tabella 18 - Valori medi e deviazione standard delle coordinate cromatiche  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  e della variazione di colore  $\Delta E^*$  dei campioni di marmo tal quali (a, non invecchiato) e dopo trattamento termico (b, invecchiato).*

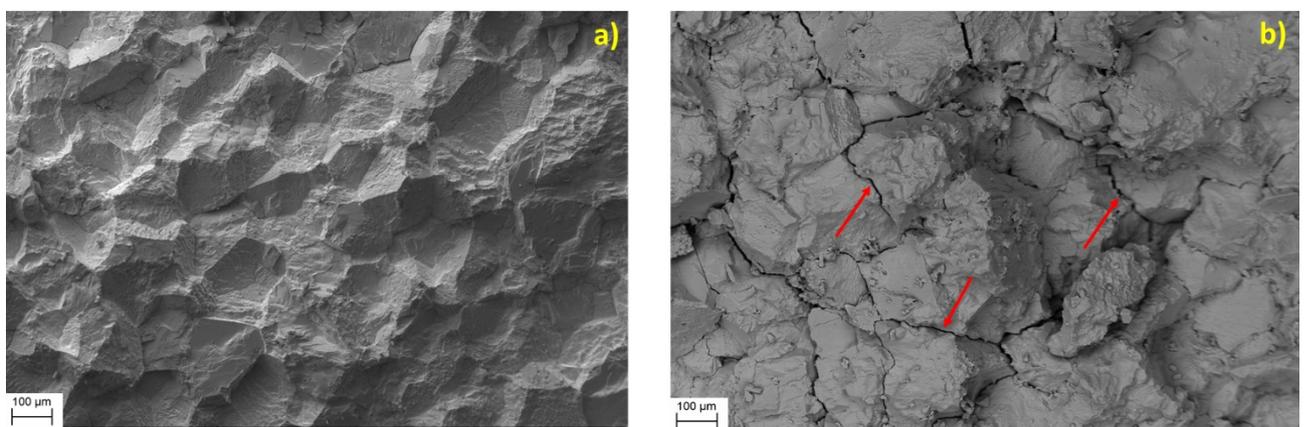
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*$
a	78.94(0.26)	-0.54(0.03)	1.70(0.17)	-
b	92.41(0.20)	-0.15(0.01)	-0.27(0.02)	13.61

Dai valori in tabella si evince un aumento degli indici di chiarore ( $L^*$ ), una diminuzione degli indici  $a^*$  e  $b^*$  e una variazione rilevante di  $\Delta E^*$  che risulta elevato rispetto al valore soglia di 3 (variazione del colore percepita dall'occhio umano).

La microscopia elettronica continua ad avere un grande impiego in molti campi della chimica e della scienza dei materiali, perché fornisce immagini realistiche di un oggetto attraverso una ricostruzione elettronica con un elevato grado di risoluzione. L'elevato potere risolutivo è dovuto all'utilizzo degli elettroni come sorgente (fascio primario) che vanno ad interagire con il campione, dando luogo a vari effetti, quali emissione di elettroni secondari (SE) e retro-diffusi (BE), segnali più comunemente usati per dare immagini tridimensionali dell'oggetto. Attraverso questa analisi è possibile studiare la morfologia e la microstruttura dei materiali, ed

è possibile individuare le fasi mineralogiche in un campione. Gli elettroni secondari hanno un'energia compresa nell'intervallo fra 0 e 0.50 eV e sono emessi da spessori del campione di circa 10 nm: essi sono impiegati per analizzare la morfologia superficiale, dal momento che la loro energia dipende dall'orientazione cristallografica. Gli elettroni retrodiffusi (profondità massima di alcuni  $\mu\text{m}$ ) hanno valori di energia che vanno da circa 50 eV a quella di incidenza, e forniscono informazioni relative alla composizione ed alla morfologia.

Il microscopio elettronico a scansione (SEM), per effettuare analisi di superficie, necessita di un campione che abbia una superficie elettricamente conduttiva, e questo viene ottenuto ricoprendo il campione di un sottile film di materiale conduttore (di solito oro o carbonio, fatto vaporizzare e depositare in film sottile sottovuoto). La microscopia elettronica a scansione diventa di fondamentale importanza per lo studio morfologico e microstrutturale del materiale sia dopo trattamento termico che dopo il trattamento consolidativo con i composti sintetizzati. L'osservazione attraverso SEM dei campioni di marmo tal quali e trattati termicamente, mostra come la tessitura del marmo alterato artificialmente presenti delle microcrettature in corrispondenza dei bordi, indicate in rosso in Figura 59, e un distacco in corrispondenza dei dei grani, indotti dalla dilatazione termica differenziale, fenomeno totalmente assente nel campione non alterato. Il materiale risulta perciò fortemente decoeso.



*Figura 59 - Immagini SEM di campioni di marmo di Carrara tal quali (a) e trattati termicamente (b). Le frecce rosse evidenziano alcune delle microfessure formatesi dopo il trattamento termico.*

### **3.2.3. Tecniche di applicazione degli agenti consolidanti a campioni lapidei**

Il tipo di tecnica impiegata nell'applicazione di un consolidante o di un protettivo ha un ruolo fondamentale, perché influenza in maniera predominante il risultato finale di un trattamento. Esistono varie metodologie di applicazione che possono essere impiegate, e ognuna di queste deve tenere in considerazione vari parametri come:

- estensione e materiale dell'oggetto da consolidare;
- lo stato di conservazione del manufatto;
- la quantità e il grado di viscosità del prodotto da applicare sul manufatto;
- profondità di penetrazione richiesta al prodotto;
- tossicità e volatilità del solvente che possono rappresentare un pericolo per l'operatore.

I solventi utilizzati come veicolanti sono principalmente di natura organica, come le soluzioni idroalcoliche, o soluzioni acquose. Quest'ultime sono da preferire perché permettono un abbattimento nei costi e una maggiore sicurezza di esposizione dell'operatore e rispetto all'ambiente. A livello sperimentale le metodologie maggiormente impiegate sono a pennello, impacco ed immersione, variando le condizioni operative di tempo, temperatura e concentrazione.

Il trattamento a pennello avviene attraverso applicazione della soluzione direttamente in tutte le parti del campione attraverso pennello, fino a rifiuto della stessa. Il campione viene avvolto da parafilm per mantenere inalterata la concentrazione della soluzione applicata.

I trattamenti ad impacco prevedono l'applicazione di una sostanza come supporto al prodotto (generalmente polpa di cellulosa) che vengono applicate direttamente sulla superficie del campione, il che porta ad un lento rilascio del prodotto. L'impacco dopo il tempo di posa viene asportato meccanicamente.

Il trattamento ad immersione è un metodo che prevede l'immersione totale del campione in una soluzione dell'agente consolidante. Nel presente lavoro, è stata adottata per tutti i trattamenti la

tecnica applicativa per immersione in soluzione acquosa, facendo variare la concentrazione dei composti consolidanti, in analogia ai precedenti lavori. Questo ha permesso di avere un valido confronto con i risultati ottenuti dall'applicazione dei precedenti composti impiegati sulla pietra.<sup>171,172</sup>

### 3.2.3.1. Applicazione di AmEtOx (1) su campioni di pietra

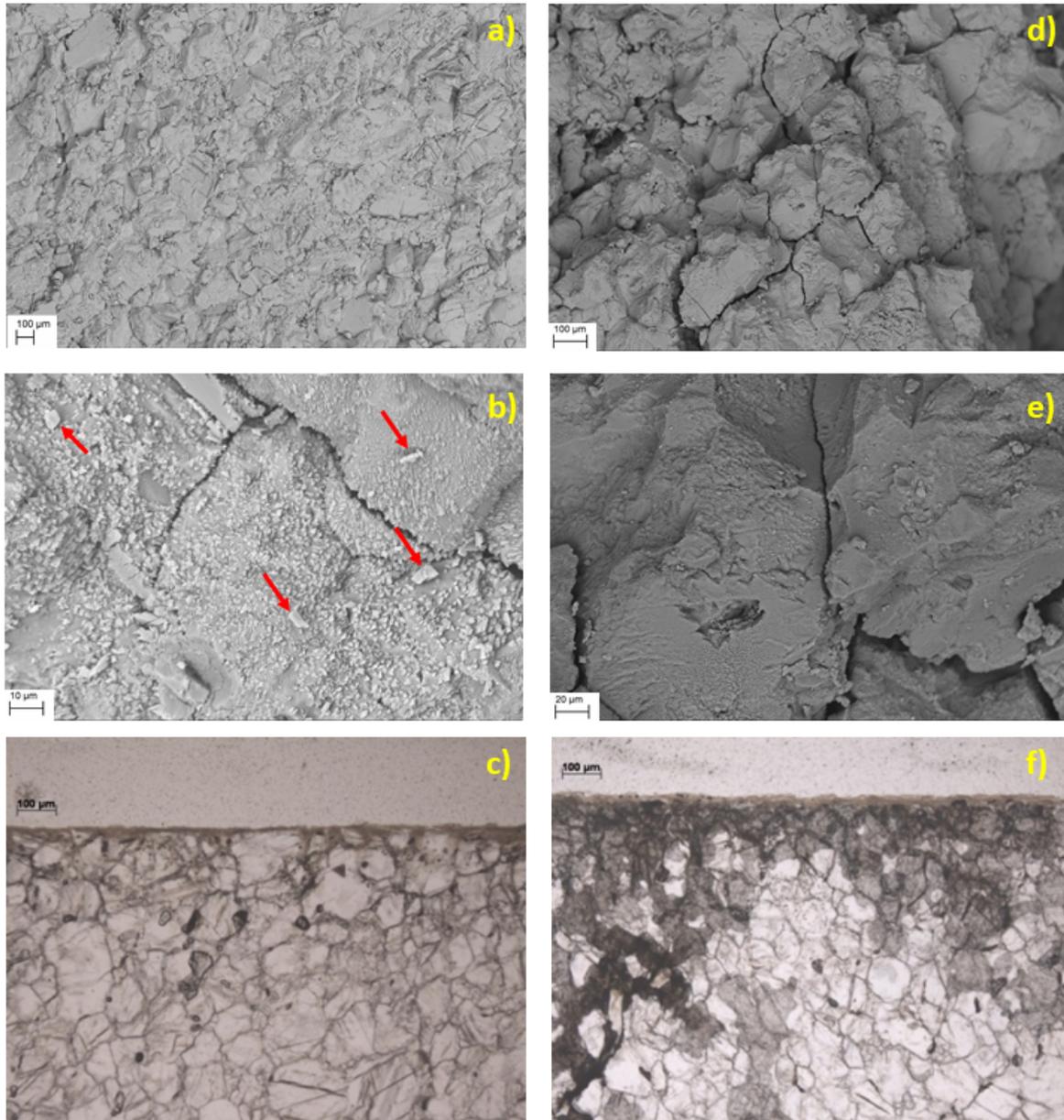
Una serie di campioni di pietra di biomicrite e di marmo di diverso formato (cubi, prismi e frammenti irregolari) e di diversa dimensione (1.0×0.4×0.4, 1.0×0.8×0.5, 4.0×4.0×0.5, 2.0×2.0×8.0, 3.0×3.0×3.0 o 2.0×2.0×2.0 cm), sono stati trattati per immersione in soluzioni acquose di AmEtOx (composto 1) per 24 h. Ogni campione è stato immerso all'interno di un becher (Figura 60) contenente la soluzione acquosa del composto 1 ed è stato sigillato con Parafilm per evitare l'evaporazione del solvente. Al termine delle 24 h il campione è stato rimosso, tamponato con carta assorbente, pesato e lavato. In analogia con la scelta del trattamento applicativo, anche per i trattamenti si è deciso di utilizzare le stesse concentrazioni (frazione di massa 5% e 12% p/p) impiegate nei precedenti lavori.<sup>171</sup>



*Figura 60 - Trattamento ad immersione di campioni cubici di biomicrite (sinistra) e di marmo (destra) con soluzioni acquose di AmEtOx.*

### 3.2.3.2 Effetto dell'applicazione di AmEtOx (1) sui campioni di marmo di Carrara

Le immagini SEM (Figura 61) dei campioni trattati con la soluzione al 12% p/p (0.89 M) hanno mostrato una fase di neoformazione composta da cristalli submicrometrici che coprono parzialmente la superficie della pietra, con zone di calcite ancora visibili. Nei campioni trattati con la soluzione al 5% p/p (0.37 M), invece, sono stati osservati cristalli di neoformazione appartenenti a due differenti classi dimensionali, una più piccola di dimensione submicrometrica e una più grande di pochi  $\mu\text{m}$  di dimensione (freccie rosse nella Figura 61-b). Il rivestimento risultante dalla concentrazione al 5% p/p è più omogeneo rispetto a quello ottenuto mediante trattamento con la soluzione al 12% p/p. Si può così osservare un miglior riempimento delle microfessure generate termicamente. In generale, i campioni di marmo invecchiati mostrano dopo trattamento con AmEtOx, una significativa diminuzione della porosità determinata dal MIP, pari a -23% e -12% per soluzioni al 5% e 12% p/p, rispettivamente (Tabella 19). La distribuzione porosimetrica mostra che una frazione maggiore di macropori compare nel marmo trattato con la soluzione acquosa di AmEtOx al 12% rispetto al trattamento con la soluzione più diluita (5%). Ciò si spiega tenendo conto che il rivestimento formato in superficie, nel caso della soluzione più concentrata, può essere meno coerente e disomogeneo anche se leggermente più spesso.



*Figura 61 - Immagini retrodiffuse al SEM di campioni di marmo di Carrara invecchiati termicamente dopo il trattamento con AmEtOx 5% (a-c) e 12% p p (d-f) in acqua in batch statico a temperatura ambiente per 24 h. In alto e al centro sono riportati diversi ingrandimenti (scala 100  $\mu\text{m}$ , a-d scala 10  $\mu\text{m}$ , b-e), mentre in basso sono riportate sezioni di marmo trattato (c-f). Le frecce rosse indicano cristalli più grandi nel rivestimento cristallino submicrometrico.*

Parallelamente alle variazioni della porosità, i valori medi della dimensione dei pori sono diminuiti di circa 34% e 29% per i trattamenti con soluzioni al 5% e al 12% p/p, rispettivamente (Tabella 19). Sia il diametro medio che quello modale dei pori mostrano una diminuzione

significativa che indica uno spostamento nella distribuzione dimensionale dei pori verso una dimensione più piccola (Tabella 19). Infatti, il trattamento con AmEtOx porta ad una nuova distribuzione dimensionale dei pori, inducendo una parziale chiusura delle discontinuità nell'intervallo compreso tra 10 e 4  $\mu\text{m}$  (Figura 62).

*Tabella 19 - Porosità  $P$  (%) determinata tramite porosimetria ad intrusione di mercurio, diametro medio dei pori  $r_{av}$  ( $\mu\text{m}$ ) e diametro modale dei pori  $r_{md}$  ( $\mu\text{m}$ ) determinati per il marmo di Carrara alterato artificialmente prima (non trattato) e dopo il trattamento con soluzioni acquose AmEtOx. Le deviazioni standard sono riportate tra parentesi.*

	$P$	$\Delta P$	$r_{av}$	$\Delta r_{av}$ (%)	$r_{md}$	$\Delta r_{md}$ (%)
Non trattato	6.9(7)	–	0.35(10)	–	1.80(5)	–
AmEtOx 5%	5.3(7)	–23	0.23(9)	–34	1.6(6)	–11
AmEtOx 12%	6.1(9)	–12	0.25(10)	–29	1.5(7)	–17

La diffrazione di raggi X su polveri (*powder X-ray Diffraction*, pXRD) è una potente tecnica ampiamente applicata per caratterizzare materiali cristallini di varia natura, organici e inorganici, di interesse per diversi campi scientifici, quali la chimica, la mineralogia, la scienza dei materiali, la farmaceutica, l'archeometria. Nel caso specifico del campo dei beni culturali, la pXRD è uno strumento valido per confermare risultati ottenuti con altri metodi analitici o per ottenere informazioni aggiuntive sulla natura cristallina dei materiali. Nel materiale lapideo diventa di fondamentale importanza l'impiego di questa tecnica per la distinzione delle fasi cristalline di minerali con uguale composizione chimica. Inoltre, nel campo della conservazione, permette di caratterizzare e identificare nuove fasi non originariamente presenti nel materiale, quindi indicative di un processo di degrado a carico del materiale o di un precedente intervento di restauro. La pXRD permette di determinare, attraverso analisi quantitative, la percentuale in peso delle fasi cristalline identificate.

Le analisi di diffrazione di raggi X su polveri su campioni trattati e polverizzati hanno rivelato la presenza di weddellite e whewellite insieme ai segnali della calcite (Figura 63 e Figura 64), mentre non sono stati osservati picchi attribuibili al monoetilossalato di calcio.

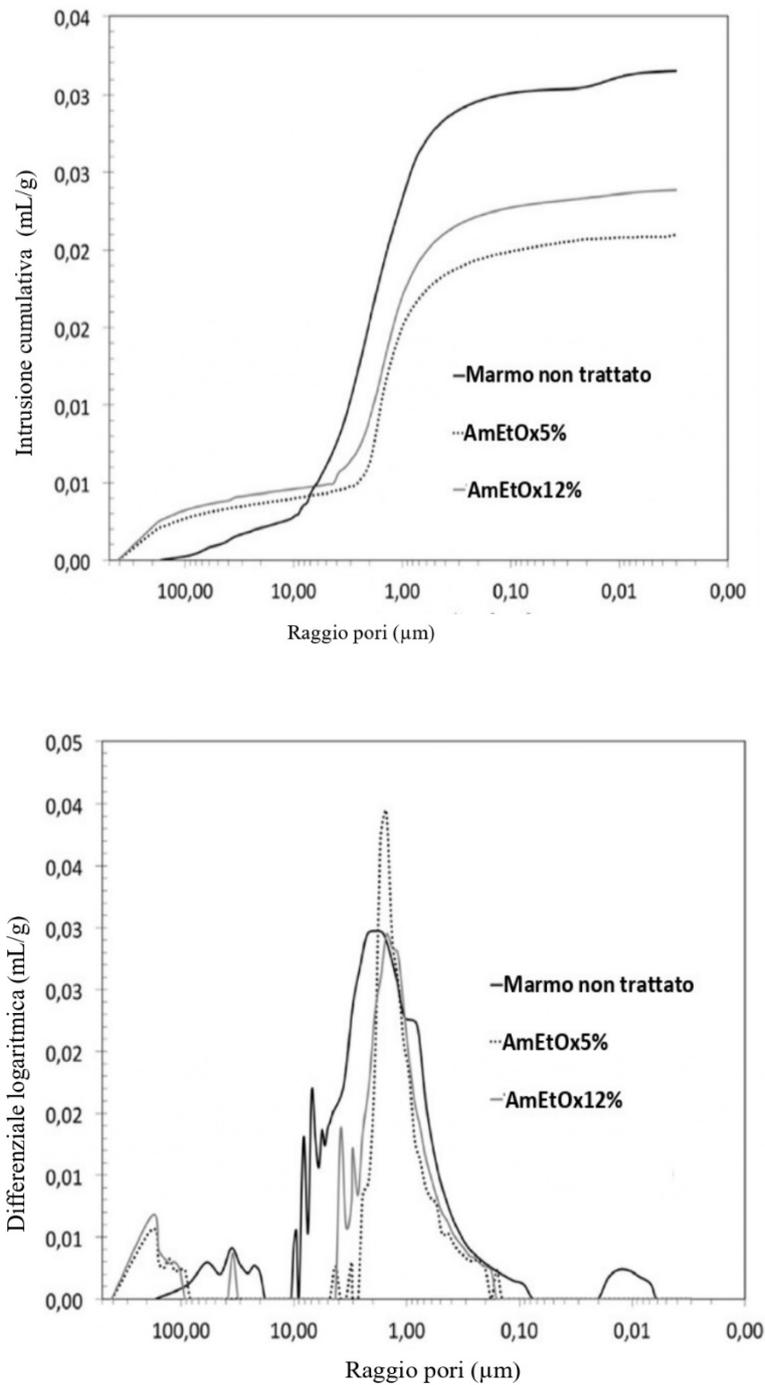


Figura 62 - Curve di intrusione cumulativa (sopra) e differenziale logaritmica (sotto) rispetto al raggio dei pori per tre campioni selezionati di marmo di Carrara termicamente alterati prima e dopo il trattamento con soluzioni acquose AmEtOx 5% e 12% p/p.

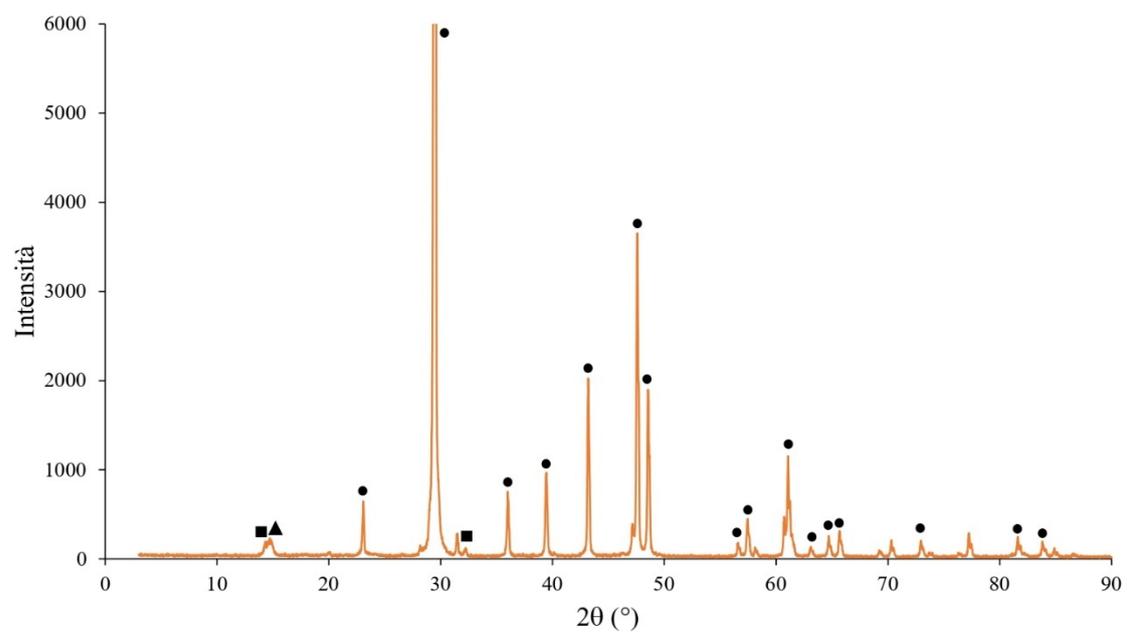
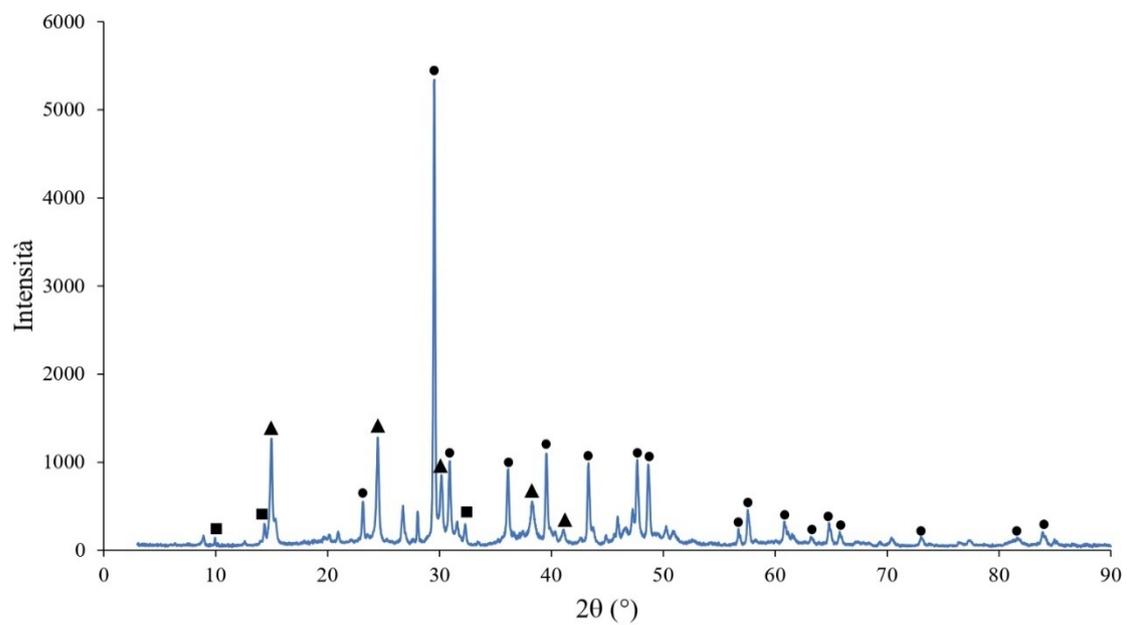


Figura 63- Diffratogrammi di raggi X su polveri di campioni di marmo di Carrara termicamente alterati trattati con AmEtOx 5% (sopra) e 12% p/p (sotto) in acqua. Simboli chiave: ● Calcite; ▲ Whewellite; ■ Weddellite.

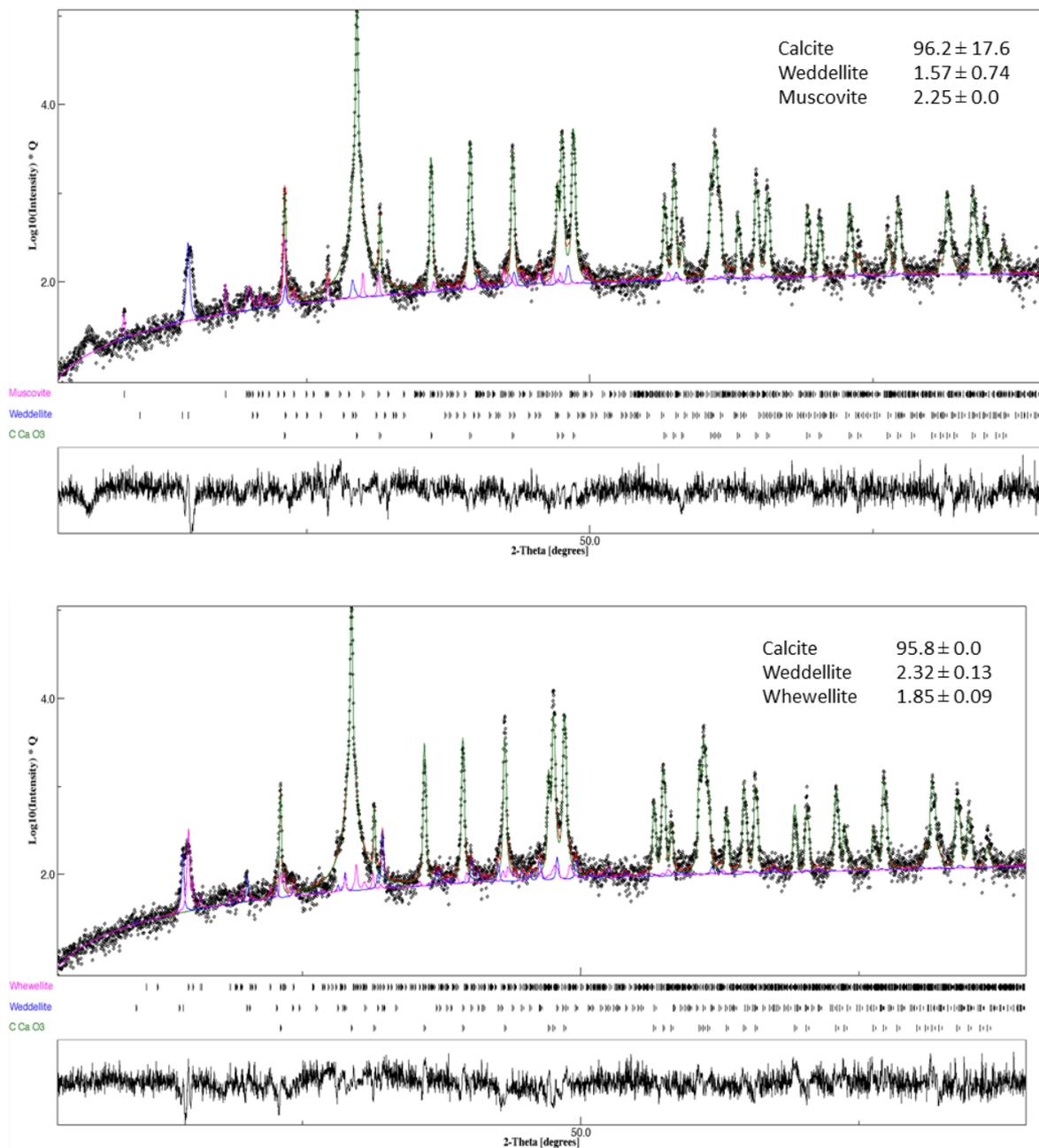
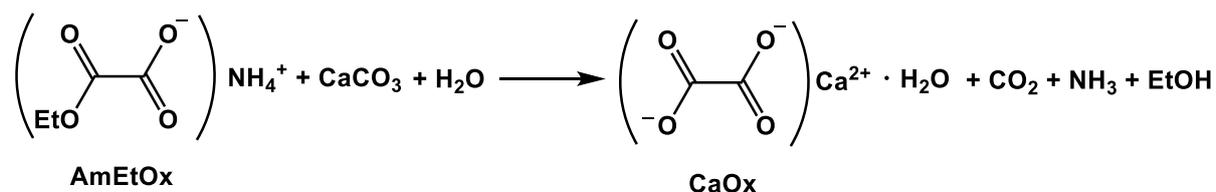


Figura 64 - Analisi pXRD quantitativa di campioni di marmo di Carrara in polvere invecchiate termicamente trattati con soluzioni acquose AmEtOx 5% (in alto) e 12% p/p (in basso).

In particolare, le analisi qualitative dei campioni di marmo trattati con le due soluzioni di AmEtOx a diversa concentrazione mostrano oltre alle fasi proprie della calcite, anche la presenza di ossalato di calcio diidrato (weddelite) con una percentuale maggiore nel campione trattato al 12% p/p. Inoltre, nel campione trattato con la soluzione al 12% p/p è stata individuata

la presenza di ossalato di calcio monoidrato (whewellite) in percentuale pari a 1.85%. Come accennato in precedenza infatti in analogia a quanto osservato per AmMeOx l'idrolisi quantitativa di AmEtOx porta alla formazione di CaOx nelle sue forme idrate secondo la reazione sottostante (whewellite):



Le indagini SEM e XRD confermano così la formazione di uno strato di CaOx sulla superficie dei campioni trattati, la cui minore solubilità e maggiore stabilità in condizioni acide rispetto al carbonato di calcio conferisce al rivestimento proprietà passivanti, proteggendo la pietra dalla dissoluzione per azione della pioggia. Al fine di confermare ulteriormente la presenza di CaOx e di stabilire la profondità di penetrazione dei trattamenti, sono state effettuate una serie di misure tts- $\mu$ XRD<sup>197,198</sup> su campioni di marmo di Carrara non trattato e trattato.

L'analisi puntuale mineralogica mediante microdiffrazione di sincrotrone attraverso il substrato (tts- $\mu$ XRD) rappresenta un metodo valido per determinare correttamente la natura mineralogica di fasi secondarie, così come altre fasi minerali di piccole dimensioni e di difficile interpretazione presenti in materiali policristallini di interesse archeologico, come ceramiche, malte, pittura e materiali vetrosi.

Utilizzando uno *spot size* di pochi micrometri permette una caratterizzazione mineralogica delle fasi secondarie sia nei rivestimenti che nel corpo del materiale in esame.<sup>197</sup> Lo studio di queste fasi nella pietra può quindi fornire importanti informazioni sullo stato di conservazione del materiale e sulle variazioni subite nel tempo dalla struttura cristallina della matrice.

Nel presente lavoro è stato possibile identificare le fasi di neoformazione presenti in superficie e all'interno del materiale lapideo per confronto con il materiale non trattato, dando così un'ulteriore informazione sul grado di penetrazione dei composti impiegati e sull'efficacia del trattamento. Innanzitutto, sono state effettuate sette misure tts- $\mu$ XRD sui campioni di marmo non trattato a profondità di penetrazione comprese tra 0 e 360  $\mu$ m. Come previsto, nell'intervallo di  $2\theta$  compreso fra  $3.9$  e  $4.1^\circ$  non sono stati rilevati picchi attribuibili a  $\text{CaOx}$ , sia nella sua forma monoidrata che in quella diidrata. Successivamente, un campione trattato con la soluzione di AmEtOx 5% p/p è stato analizzato attraverso tredici punti di misura campionati lungo una linea (Figura 65), mostrando la presenza di uno strato di weddellite spesso circa 30–50  $\mu$ m sulla superficie del marmo.

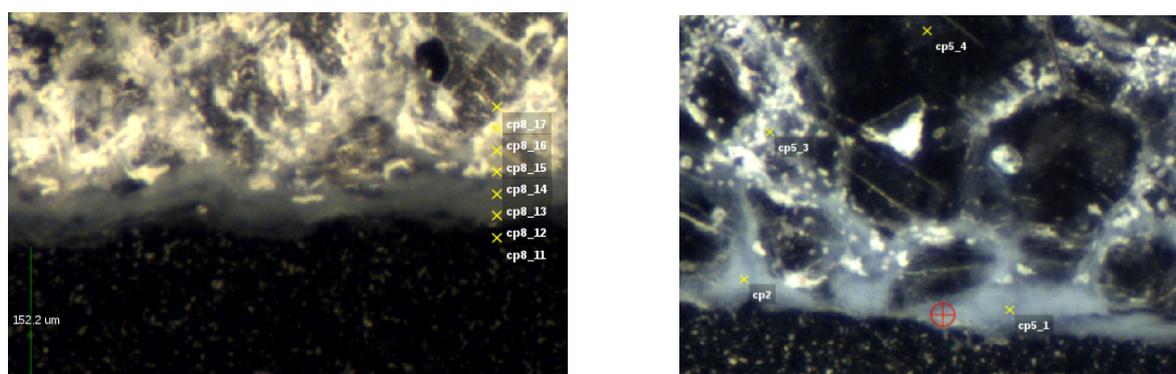


Figura 65 - Fotomicrografie di sezioni sottili di campioni di marmo di Carrara invecchiati termicamente trattati con soluzioni acquose AmEtOx 5% (sinistra) e 12% p p (destra), che mostrano i punti campionati tramite tts- $\mu$ XRD.

In particolare, il punto centrato a 10  $\mu$ m è prevalentemente  $\text{CaOx}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , con solo una piccola quantità di calcite. Una ridotta quantità di whewellite si osserva a una profondità di circa 45  $\mu$ m. Il segnale XRD degli ossalati di calcio termina a circa 130  $\mu$ m di profondità (Figura 66).

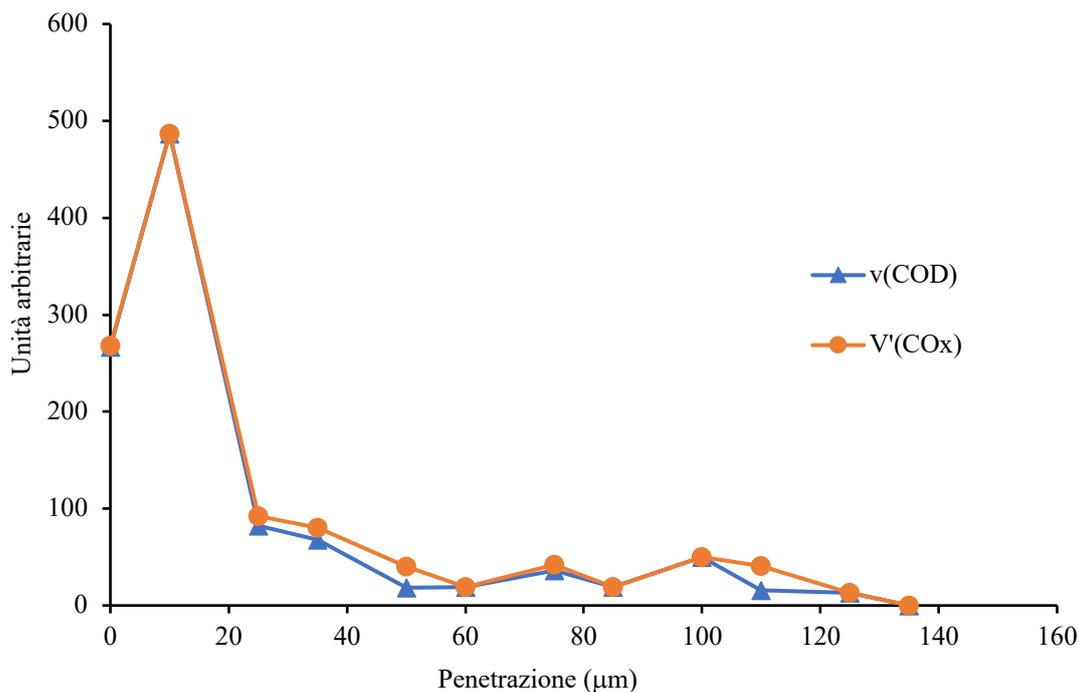


Figura 66 - Evoluzione degli ossalati di calcio idrati in funzione della profondità di penetrazione in un campione di marmo di Carrara trattato termicamente con una soluzione acquosa AmEtOx 5% p/p.  $v(COD)$  rappresenta la frazione di volume (relativa) della weddellite, mentre  $V'(COx)$  è il volume totale delle fasi diffrattive di ossalato di calcio. Si noti che per il punto di campionamento a 0  $\mu m$ , cioè esattamente alla fine dello strato, solo la metà del fascio in ingresso è diffratto, il che si traduce in un'apparente riduzione di  $V'(COx)$ .

D'altra parte, in sezioni sottili di campioni trattati con AmEtOx 12% p/p, si possono riconoscere tre diverse zone (Figura 65): i) uno strato esterno di aspetto lattiginoso di weddellite di spessore  $\leq 50 \mu m$  (punti 1 e 2); ii) grandi cristalli isometrici di calcite (punto 4); iii) calcite sub-micrometrica comprendente alcuni cristalli di weddellite, fino a circa 200  $\mu m$  dalla superficie (punto 3). Pertanto, lo spessore dello strato di passivazione e la profondità di penetrazione dell'ossalato di calcio risultante dal trattamento con AmEtOx sono maggiori di quelli dell'omologo AmMeOx<sup>171</sup> e di altri composti precedentemente testati, come AmPhOxam (Tabella 20).<sup>172</sup>

Tabella 20 - Valori di profondità di penetrazione (mm) e spessore dello strato protettivo ( $\mu\text{m}$ ) per soluzioni di consolidanti inorganici applicate mediante immersione su campioni di pietra in soluzioni acquose, e relativi metodi di determinazione.

Consolidante	Pietra	Profondità di Penetrazione	Spessore dello strato protettivo	Metodo	Rif.
AmEtOx 5–12% p/p	Marmo trattato artificialmente	0.2	30–50	tts- $\mu$ XRD	Questa tesi
	Biomicroite	0.8	200–500		
AmOx 2–5%	Marmo	–	–	–	–
	Calcere Cretaceo	0.026–0.182	16–38	SR- $\mu$ XRD	134
AmMeOx 5–12.3% p/p	Marmo di Carrara naturalmente degradato	0.15 <sup>a</sup>	10–15	SEM	171
	Biomicroite	–	40		
AmOxam 5– 11.5% p/p	Marmo di Carrara naturalmente degradato	0.4	30–50	SEM	171
	Biomicroite	1.0	70–100		
AmPhOxam 2.5%	Marmo di Carrara naturalmente degradato	–	10–15	SEM	172
	Biomicroite	0.3	4		
DAP 40%	Marmo trattato artificialmente	5.0	1000	SEM-EDX	140
	Biomicroite	10.0	1500		

<sup>a</sup> Soluzione idroalcolica.

Considerando la variabilità dei campioni, i risultati combinati delle misurazioni MIP, SEM e tts- $\mu$ XRD indicano una profondità di penetrazione comparabile (0.13–0.20 mm), sebbene con un rivestimento più omogeneo, per il trattamento con AmEtOx in soluzione acquosa al 5% rispetto a quello effettuato con la soluzione al 12% p/p, suggerendo quindi che la

concentrazione della soluzione applicata non sia l'unico fattore che influenza l'efficacia del trattamento e che altre variabili (come la velocità di cristallizzazione del consolidante in condizioni diverse) debbano essere prese in considerazione.

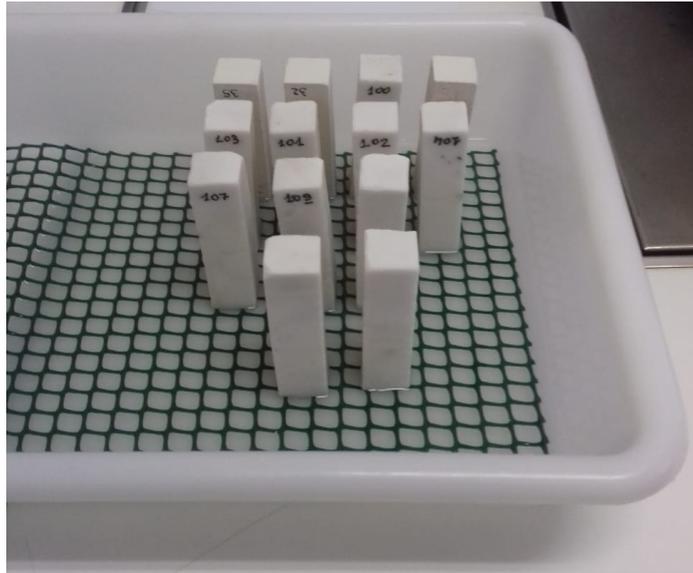
Le misurazioni colorimetriche eseguite su campioni non trattati e trattati (Tabella 21) mostrano solo lievi variazioni, con differenze di colore  $\Delta E$  al di sotto del limite di rilevamento dell'occhio umano ( $\Delta E = 3$ ).

*Tabella 21 - Misurazioni colorimetriche (valori medi di luminosità  $L^*$ , coordinate cromatiche  $a^*$  e  $b^*$  e differenze di colore  $\Delta E^{CIE76}$  e  $\Delta E^{CIE2000}$ ) determinate per marmo di Carrara alterato termicamente prima e dopo il trattamento con AmEtOx. Le deviazioni standard sono riportate tra parentesi.*

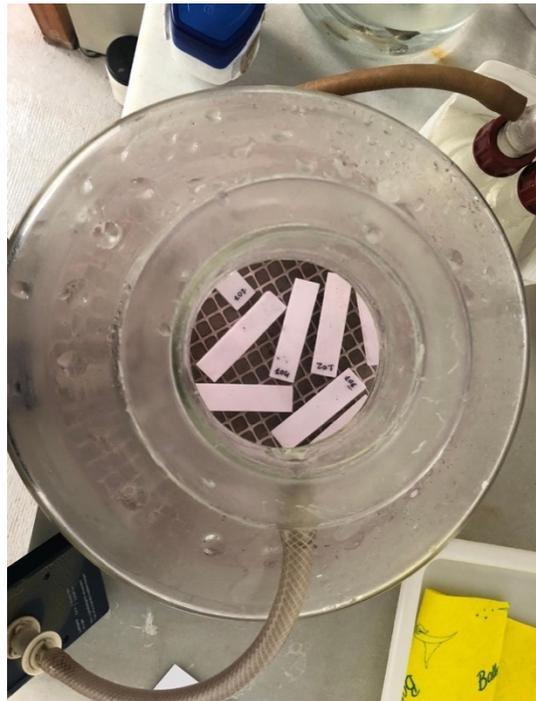
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^{CIE76}$	$\Delta E^{CIE2000}$
Non trattato	92.4(2)	-0.15(1)	-0.27(2)	-	-
AmEtOx 5%	90.8(15)	-0.17(4)	1.94(16)	2.73	2.35
AmEtOx 12%	90.79(4)	-0.34(3)	2.08(1)	2.86	2.48

Il comportamento nei confronti dell'acqua dei campioni trattati e non trattati è stato studiato mediante diverse tecniche, tra cui l'assorbimento d'acqua per capillarità e prove di essiccazione, al fine di accertare gli effetti indotti dai trattamenti AmEtOx sulle loro proprietà di trasporto dell'acqua.

La prova di assorbimento d'acqua per capillarità ha permesso di definire la cinetica del processo di suzione spontanea da parte del materiale lapideo. I campioni prismici di dimensioni 2.0×2.0×8.0 cm (Figura 67) sono stati posti in stufa a 60 °C fino a stabilizzare il peso. Successivamente i campioni sono stati posti a contatto con un supporto imbibito di acqua deionizzata. Nell'arco di 24 ore sono stati misurati gli incrementi in peso dei campioni a intervalli regolari di tempo (Figura 69).



*Figura 67 - Alcuni campioni di marmo durante la prova di assorbimento capillare.*



*Figura 68 - Camera da vuoto (sinistra) e campioni posti nella camera da vuoto prima dell'immersione (destra).*

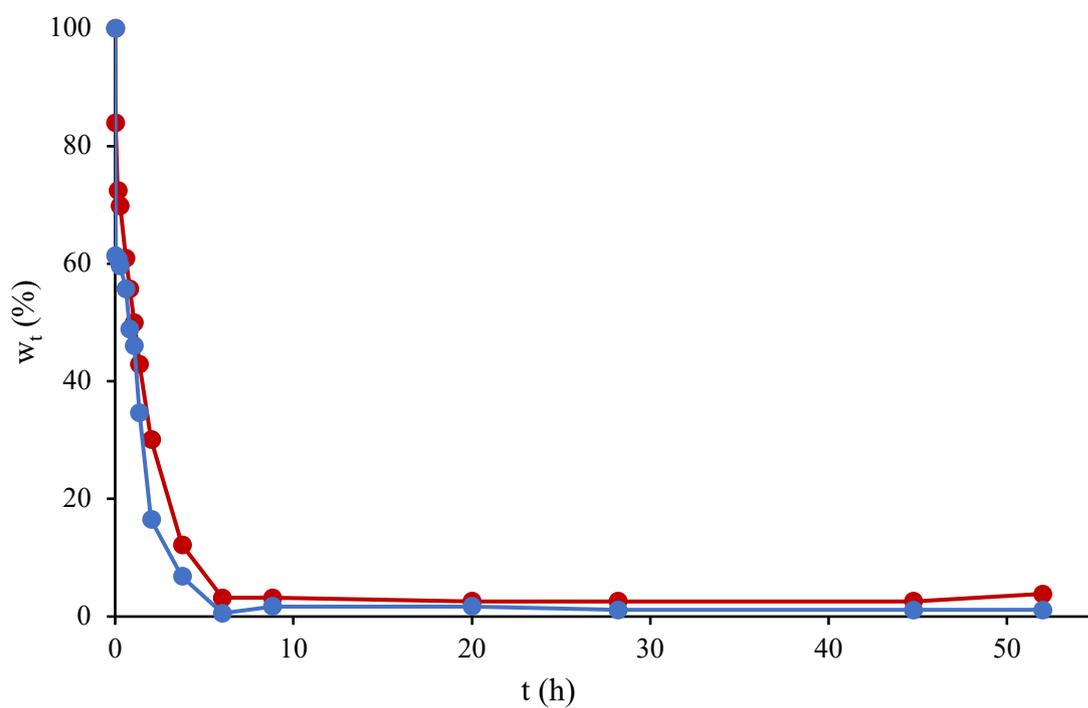
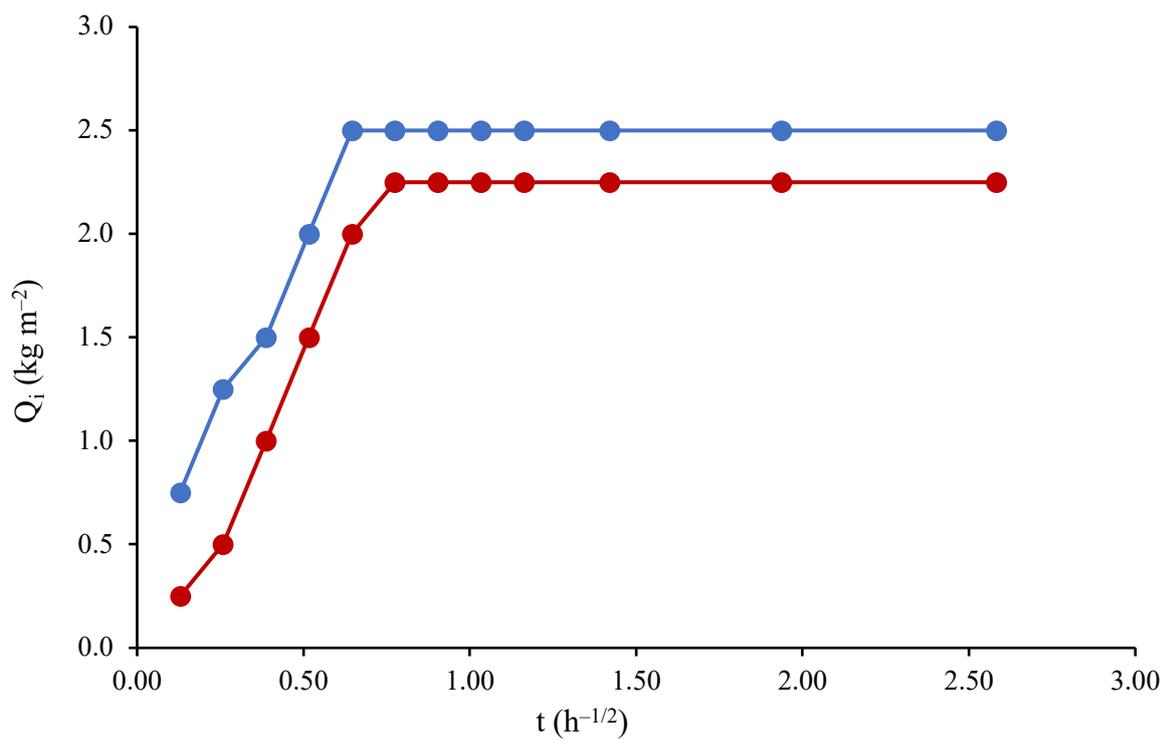


Figura 69 - Curve di assorbimento capillare dell'acqua (in alto) e di desorbimento (in basso) per campioni di marmo di Carrara alterati termicamente prima (blu) e dopo (rosso) il trattamento con una soluzione acquosa AmEtOx 5% p/p.

Per le prove di deassorbimento, i campioni sono stati immersi in acqua e portati a saturazione, tamponati con un panno e pesati a intervalli di tempo crescenti. Per le prove di saturazione sottovuoto i campioni sono stati posti in stufa a 60 °C fino a raggiungimento di una massa costante e successivamente pesati e inseriti nella camera da vuoto (Figura 68).

Il trattamento con la soluzione di AmEtOx al 5% determina una modesta riduzione della capacità di assorbimento dell'acqua (come testimoniato dal coefficiente di assorbimento capillare CA) e porosità aperta dei campioni (Tabella 22), accompagnata da una piccola ma sistematica diminuzione della densità apparente  $\rho_{app}$  come conseguenza della minore densità di CaOx (2.29 e 2.02 g cm<sup>-3</sup> rispettivamente per whewellite e weddellite) rispetto alla calcite (2.71 g cm<sup>-3</sup>).<sup>199</sup> La coesione dei campioni di marmo di Carrara è stata valutata mediante *pull-off test*, che rappresentano un metodo pratico per stimare la resistenza alla trazione diretta delle rocce. I campioni cubici di dimensioni 2.0×2.0×2.0 cm e 1.0×1.0×1.0 sono stati ancorati a tronchetti in acciaio attraverso adesivo epossidico e sottoposti a trazione attraverso uno specifico strumento, in direzione perpendicolare della superficie, e misurate le resistenze (Figura 70).



Figura 70 - Strumento per effettuare le misure di trazione (sinistra) e i tronchetti in acciaio incollati alla superficie di campioni di marmo e biomicrite (destra).

È stata osservata una resistenza alla trazione massima media di 0.52(2) N·mm<sup>-2</sup> nei campioni invecchiati non trattati. Dopo il trattamento con AmEtOx al 5% è stato determinato un aumento

dei valori di resistenza fino a  $0.750(3) \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ , quindi indicando una migliore coesione e resistenza del materiale litico/lapideo.

*Tabella 22 - Coefficiente di assorbimento capillare CA ( $\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1/2}$ ), indice di essiccazione DI ( $\% \text{ h}^{-1}$ ), porosità aperta  $P_o$  (%), relativa ( $\rho_r$ ) e densità apparente  $\rho_{app}$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) determinati tramite prove di trasporto dell'acqua per campioni di marmo di Carrara trattato termicamente prima e dopo trattamento con AmEtOx. Le deviazioni standard sono riportate in parentesi.*

	CA	$\Delta CA$	DI	$\Delta DI$	$P_o$	$\Delta P_o$	$\rho_r$	$\Delta \rho_r$	$\rho_{app}$	$\Delta \rho_{app}$
Non trattato	3.48		21.98		5.3(4)		2.7(0.2)		2.6(0.2)	
AmEtOx 5%	2.74	-21.3%	21.96	-0.1%	4.8(4)	-9.4%	2.6 (0.1)	-3.7%	2.5(0.2)	-3.8%

### 3.2.3.3. Effetto dell'applicazione di AmEtOx (1) sui campioni di calcare biomicritico

Le immagini al SEM dei campioni trattati sia con la soluzione al 5% che con quella al 12% p/p (0.37 e 0.89 M, rispettivamente) hanno evidenziato la formazione di un rivestimento omogeneo sulla superficie complessiva del calcare, costituito dall'agglomerazione di piccoli cristalli di dimensione submicrometrica. È interessante notare che aree scoperte corrispondenti ai cristalli di quarzo e muscovite, non suscettibili all'attacco superficiale da parte dell'acqua anche in condizioni acide, sono chiaramente visibili nelle immagini SEM, confermando così la capacità dei derivati dell'ossalato di reagire selettivamente con la calcite (Figura 71).

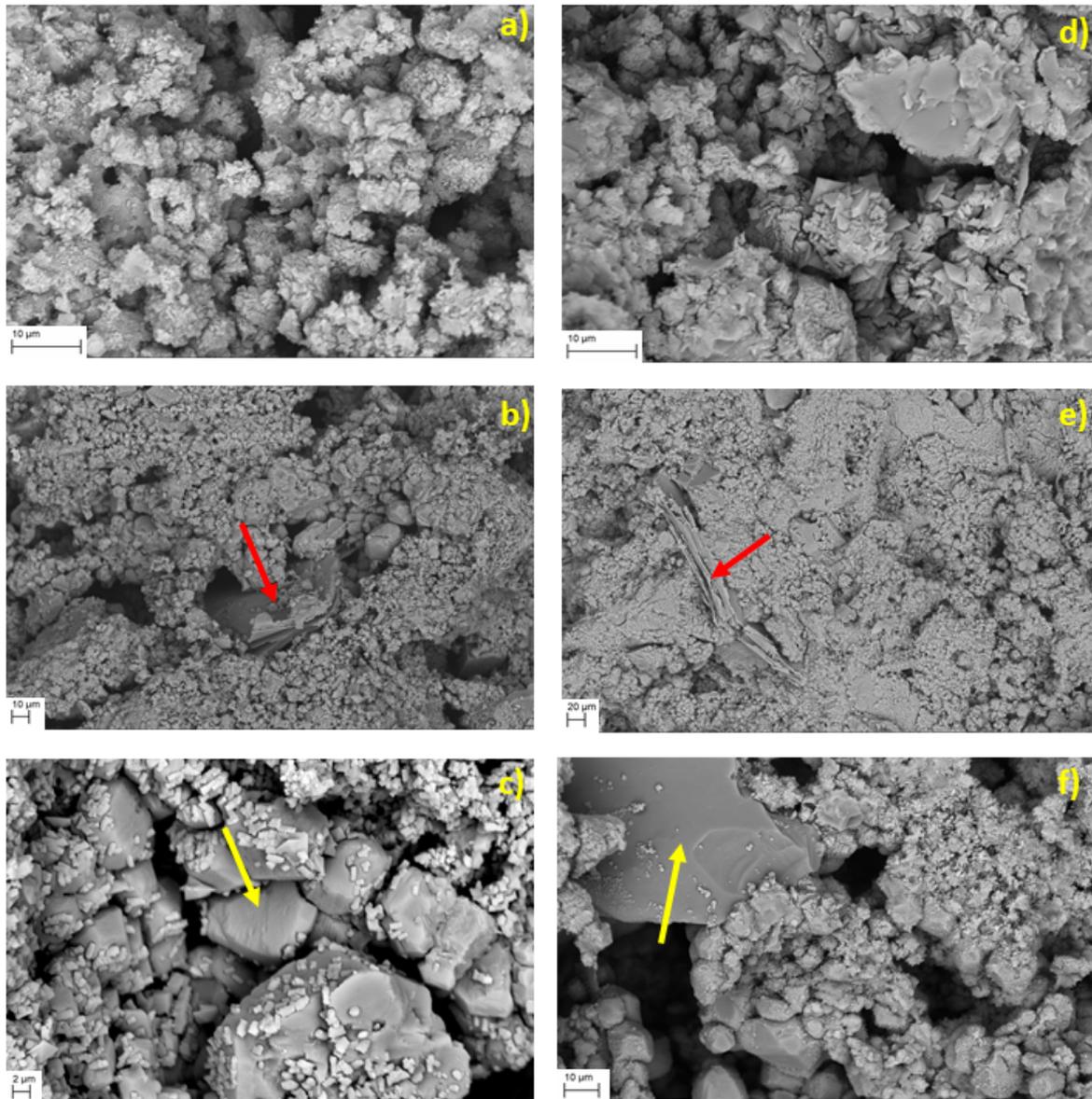


Figura 71 - Immagini retrodiffuse al SEM di campioni di calcare biomicritico dopo il trattamento con AmEtOx 5% (a-c) e 12% p/p (d-f) in acqua in batch statico a temperatura ambiente per 24 h. Le frecce rosse e gialle indicano rispettivamente i cristalli di quarzo e fillosilicato scoperti.

I campioni di calcare biomicritico hanno mostrato una diminuzione della porosità determinata tramite MIP dopo essere stati trattati con soluzioni al 5% e 12% p/p di AmEtOx (rispettivamente di circa il 6% e l'11%, Tabella 23), mentre i valori medi della dimensione dei pori subiscono una variazione più sensibile, suggerendo una riduzione della dimensione in particolare per quelli di diametro nell'intervallo 2–5 µm. Dopo il trattamento è apparsa anche una frazione di

macropori nell'intervallo 50–300  $\mu\text{m}$ , leggermente più evidente nel caso del trattamento con la soluzione al 12% p/p (Figura 72).

*Tabella 23 - Porosità  $P$  (%) determinata mediante porosimetria ad intrusione di mercurio, diametro medio dei pori  $r_{av}$  ( $\mu\text{m}$ ) e diametro modale dei pori  $r_{md}$  ( $\mu\text{m}$ ) determinati per il calcare biomicritico prima (non trattato) e dopo il trattamento con soluzioni acquose di AmEtOx.*

	$P$	$\Delta P$	$r_{av}$	$\Delta r_{av}$ (%)	$r_{md}$	$\Delta r_{md}$ (%)
Non trattato	36.4 <sup>a</sup>	–	0.42 <sup>a</sup>	–	2.30 <sup>a</sup>	–
AmEtOx 5%	34.3 <sup>a</sup>	–6	0.27 <sup>a</sup>	–36	1.50 <sup>a</sup>	–35
AmEtOx 12%	32.3 <sup>a</sup>	–11	0.29 <sup>a</sup>	–31	1.47 <sup>a</sup>	–36

<sup>a</sup> La deviazione standard della biomicrite non è stata riportata per la disomogeneità del campione.

Pertanto, la distribuzione nella dimensione dei pori è il risultato di due effetti dovuti alla formazione del nuovo rivestimento: i) affinamento della microstruttura evidenziato da un forte aumento dell'intrusione di Hg a partire da circa 2  $\mu\text{m}$  di distribuzione del raggio dei pori e ii) insorgenza di una frazione maggiore di macropori. Questi dati suggeriscono che il trattamento con AmEtOx al 12% p/p riduca la porosità intergranulare. Contemporaneamente il tessuto del rivestimento neogenico, sebbene più spesso, appare meno coerente rispetto a quello formato dalla soluzione AmEtOx più diluita, come hanno confermato le osservazioni microscopiche.

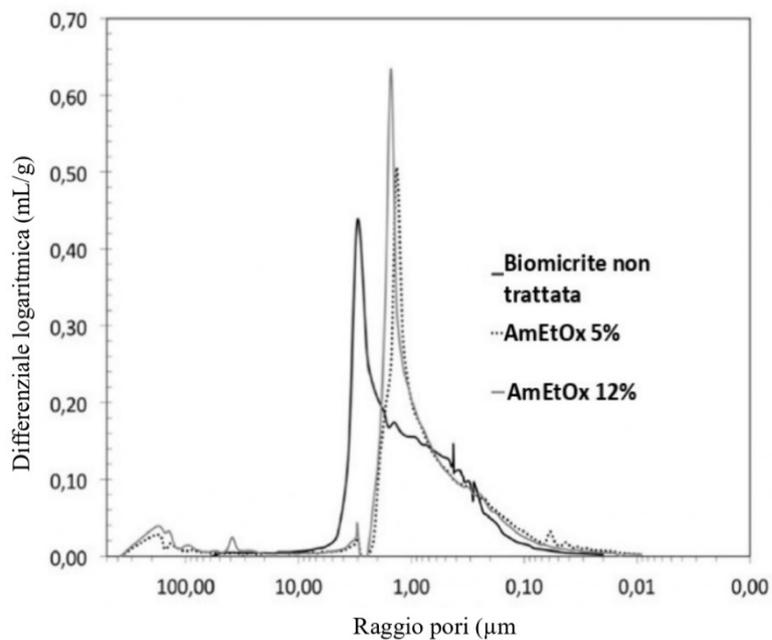
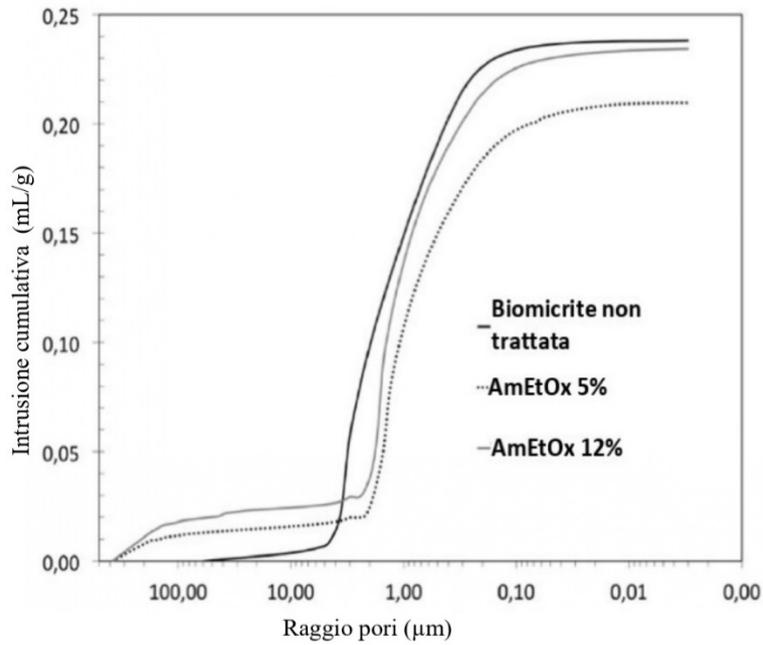


Figura 72 - Curve di intrusione MIP cumulativa (sinistra) e differenziale logaritmica (destra) rispetto al raggio dei pori per il calcare biomicritico prima e dopo il trattamento con soluzioni acquose AmEtOx 5% e 12% p/p.

L'analisi di diffrazione di raggi X su polveri ha confermato anche in questo caso che il rivestimento formato dopo il trattamento con AmEtOx è costituito da ossalato di calcio. Dopo il trattamento con AmEtOx 5% e 12% p/p, sono stati infatti osservati i picchi sia di whewellite

che di weddellite oltre a quelli della calcite, insieme ai segnali di muscovite e quarzo (Figura 73 e Figura 74).

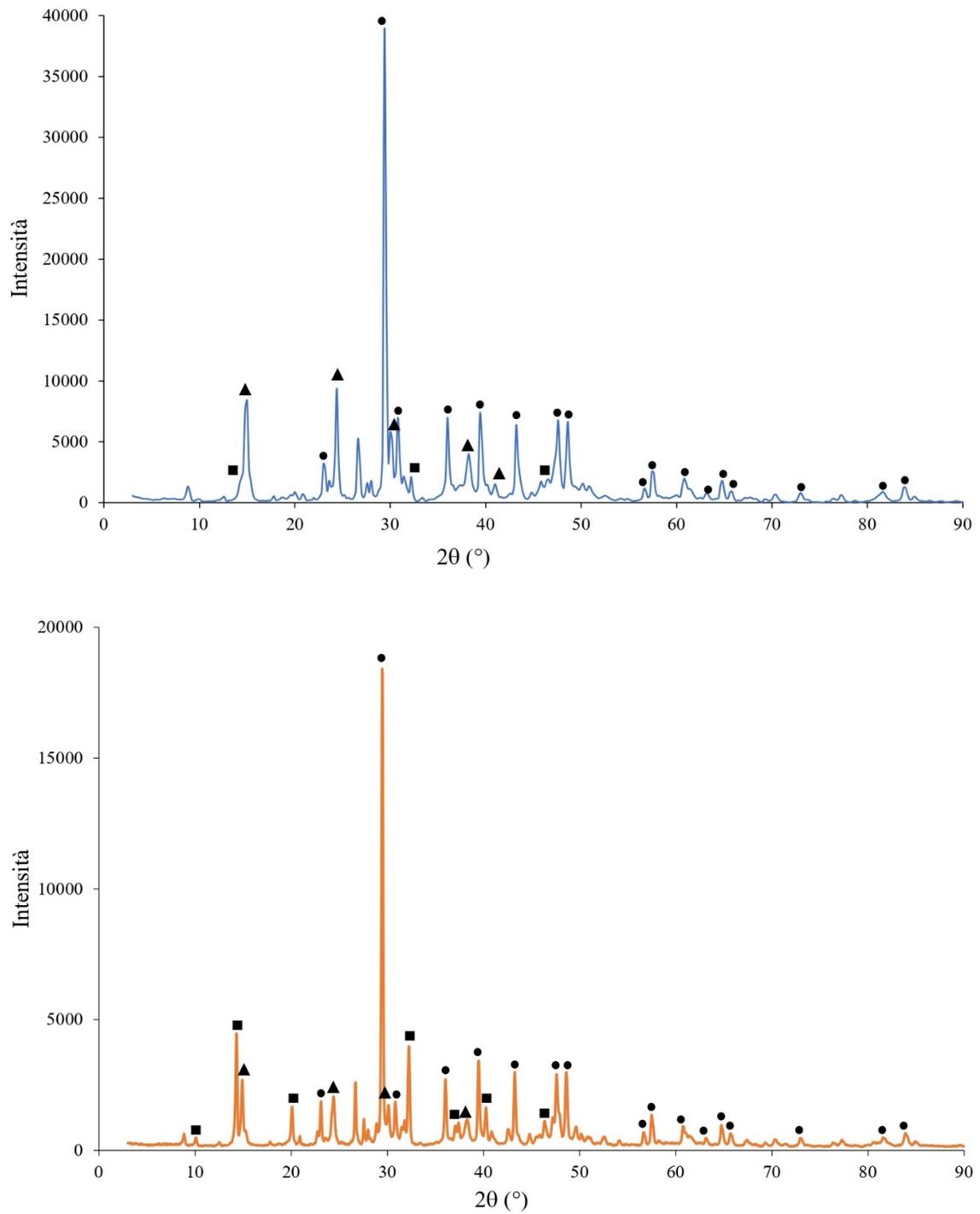


Figura 73 - Diffratogrammi di raggi X su polveri di campioni di calcare biomicritico trattati con AmEtOx 5% (in alto) e 12% (in basso) p/p in acqua. Simboli chiave: ● Calcite; ▲ Whewellite; ■ Weddellite.

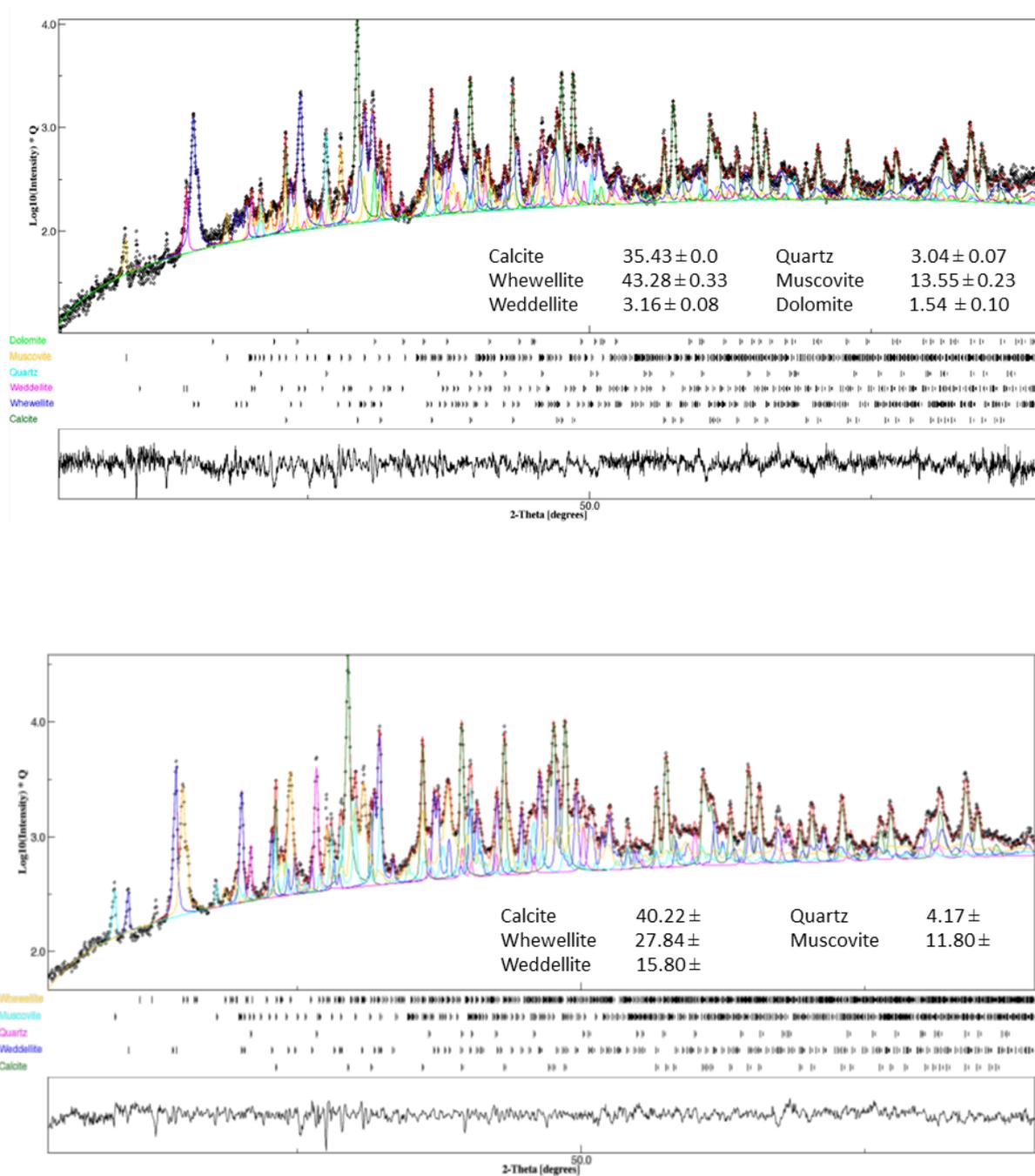


Figura 74 - Analisi XRD quantitativa di campioni di calcare biomicritico in polvere trattati con soluzioni acquose di AmEtOx 5% (in alto) e 12% p/p (in basso).

Nella Figura 74 l'analisi quantitativa XRD dei campioni di biomicrite trattati con AmEtOx mostra la presenza di whewellite e di weddellite con un quantitativo maggiore del primo nel

campione trattato al 5%, e del secondo nel campione trattato al 12%. La percentuale dei minerali accessori come quarzo e muscovite è pressoché identica per le due concentrazioni.

Una serie di dodici misurazioni tts- $\mu$ XRD allineate eseguite su un campione di biomicrite non trattato a profondità di penetrazione comprese tra 0 e 580  $\mu$ m non ha mostrato picchi di diffrazione attribuibili alle fasi di ossalato di calcio nell'intervallo  $2\theta$  fra 3.9 e 4.1°. Sono state effettuate misure lungo due linee (a e b) con 12 e 16 punti di campionamento su una sezione sottile di un campione trattato con la soluzione AmEtOx 5% p/p (Figura 75), mostrando in entrambi i casi la presenza di uno strato di CaOx spesso circa 200  $\mu$ m sulla superficie della pietra.

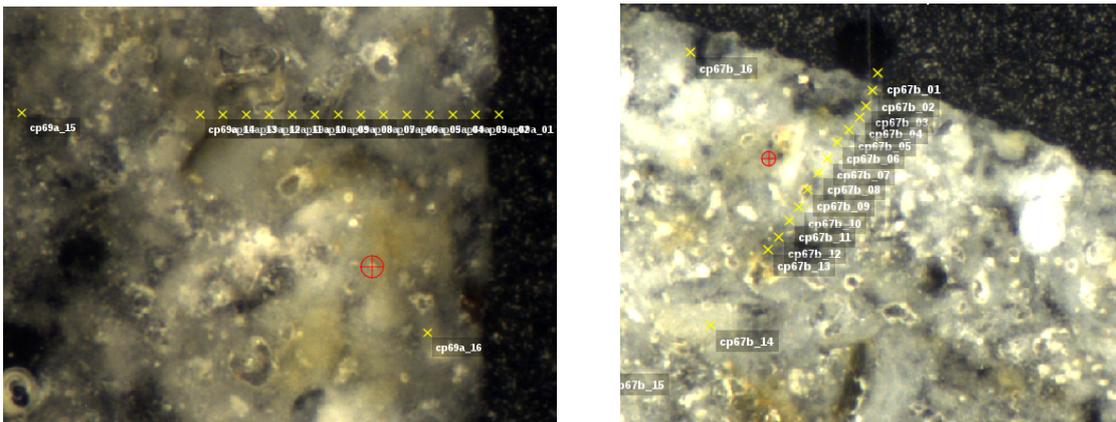


Figura 75 - Microfotografie di sezioni sottili di campioni di calcare biomicritico trattati con soluzioni acquose di AmEtOx 5% (sinistra, linea di campionamento a) e 12% p/p (destra, linea b), che mostrano parte dei punti misurati.

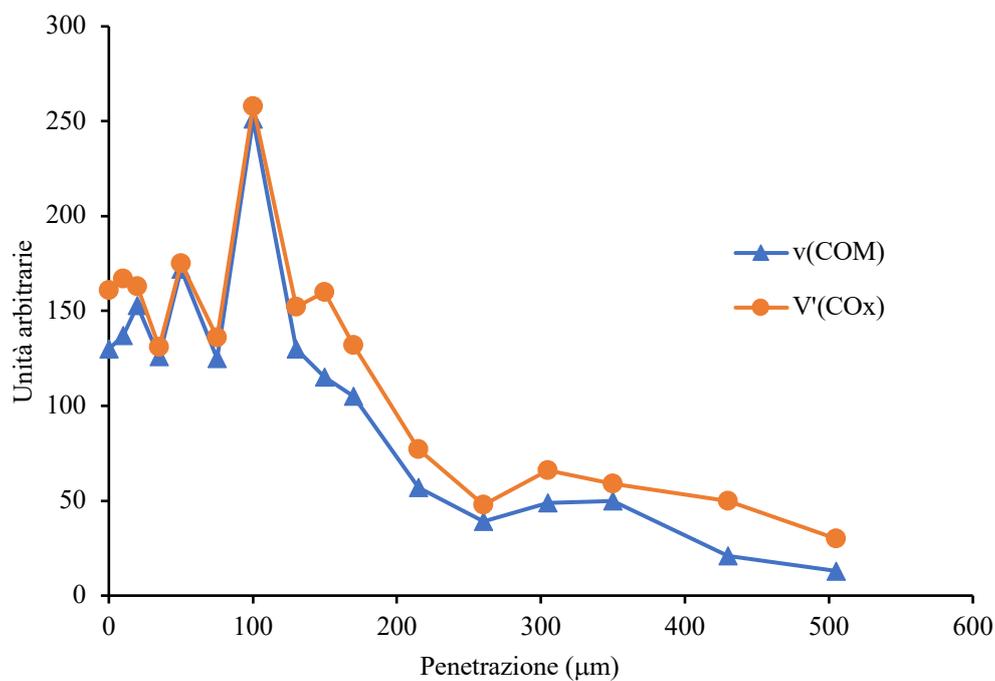
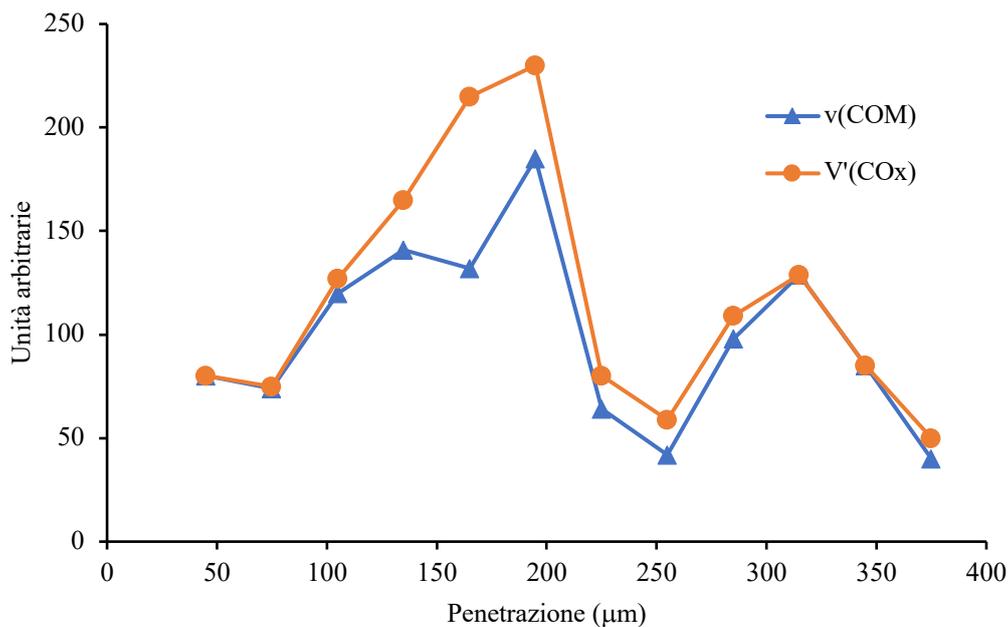


Figura 76 - Grafici che mostrano, in funzione della penetrazione, l'evoluzione della frazione di whewellite  $v(\text{COM})$  nel volume di diffrazione totale degli ossalati di calcio  $V'(\text{COx})$  per un campione di calcare biomicritico trattato con una soluzione acquosa di AmEtOx 5% p/p (in alto: linea di campionamento a con 12 punti; in basso: linea b con 16 punti). La penetrazione si riferisce alla distanza più breve dal punto di destinazione alla superficie.

Lo strato più esterno del rivestimento è costituito principalmente da whewellite, mentre i segnali XRD di weddellite appaiono a una profondità di circa 100  $\mu\text{m}$  (Figura 76 e Figura 77).

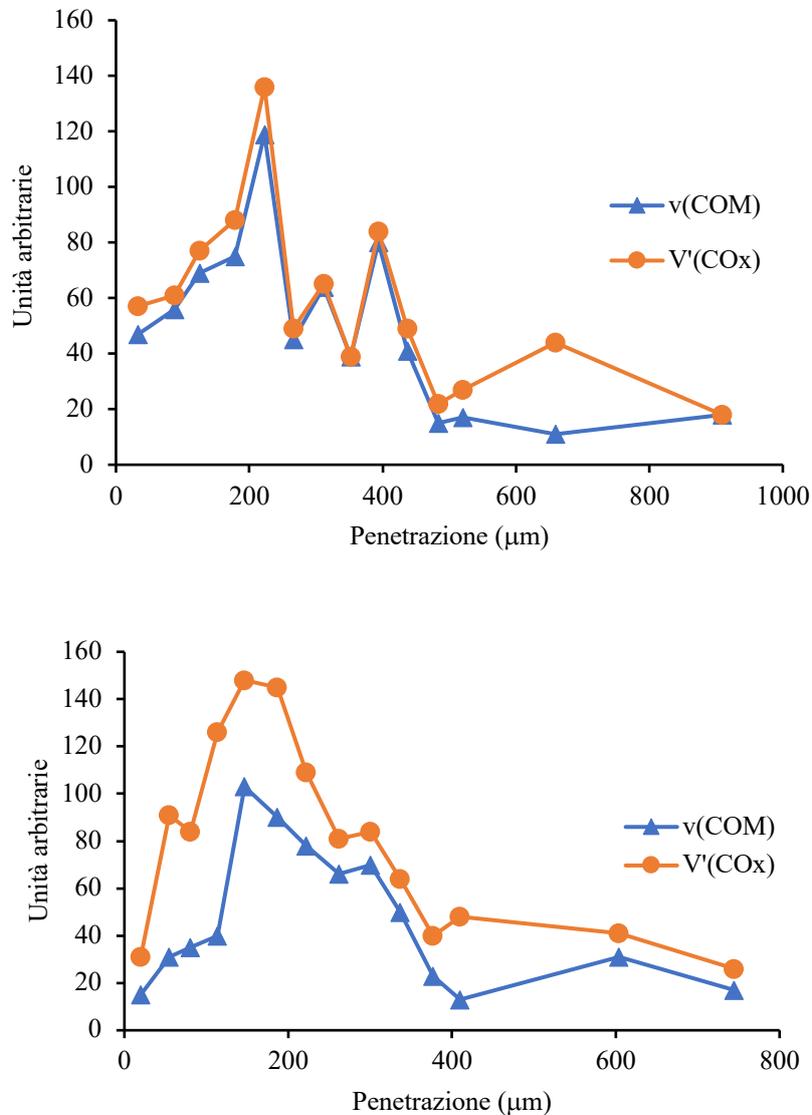


Figura 77 - Grafici che mostrano, in funzione della penetrazione, l'evoluzione della frazione whewellite  $v$  (COM) nel volume totale di diffrazione degli ossalati di calcio  $V'$  (COx) per un campione di calcare biomicritico trattato con una soluzione acquosa di AmEtOx 12% p/p (in alto: linea di campionamento a; in basso: linea b).

La penetrazione si riferisce alla distanza più breve dal punto di destinazione alla superficie.

Il segnale XRD degli ossalati di calcio è ancora presente a circa 500  $\mu\text{m}$  per una delle linee. Anche i campioni trattati con la soluzione AmEtOx 12% p/p sono stati campionati lungo due linee (a e b). La Figura 77 mostra la linea di campionamento b e il rivestimento di CaOx che raggiunge uno spessore di circa 500  $\mu\text{m}$ . Le fasi di CaOx vengono rilevate fino a circa 800  $\mu\text{m}$  dalla superficie. Anche in questo caso, le profondità di penetrazione registrate e lo spessore del rivestimento CaOx sono maggiori di quelli precedentemente stimati per AmOx, AmMeOx, AmOxam, e AmPhOxam (Tabella 20).

Le misurazioni colorimetriche (Tabella 24) hanno mostrato anche nel caso della biomicrite variazioni molto piccole dopo il trattamento con AmEtOx (differenza di colore  $\Delta E < 2$ ), indicando che esso non induce una variazione cromatica significativa sulla pietra.

*Tabella 24 - Misurazioni colorimetriche (valori medi di luminosità  $L^*$ , coordinate cromatiche  $a^*$  e  $b^*$  e differenze di colore  $\Delta E^{CIE76}$  e  $\Delta E^{CIE2000}$ ) determinate per il calcare biomicritico prima e dopo il trattamento con AmEtOx. Le deviazioni standard sono riportate in parentesi.*

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^{CIE76}$	$\Delta E^{CIE2000}$
Biomicroite non trattata	85.3(4)	1.83(3)	17.30(11)	–	–
AmEtOx 5%	84.0(2)	2.19(9)	15.7(6)	2.06	1.52
AmEtOx 12%	84.8(1)	1.84(2)	16.80(4)	0.68	0.43

Gli studi condotti sulle proprietà di trasporto dell'acqua sui campioni biomicritici (Figura 78) hanno mostrato solo una moderata diminuzione (circa -5%) della porosità accessibile all'acqua (Tabella 25), indicando così che lo spostamento della distribuzione dimensionale verso pori più piccoli osservati tramite misurazioni MIP non influisce in modo significativo sulle proprietà igroscopiche della pietra.

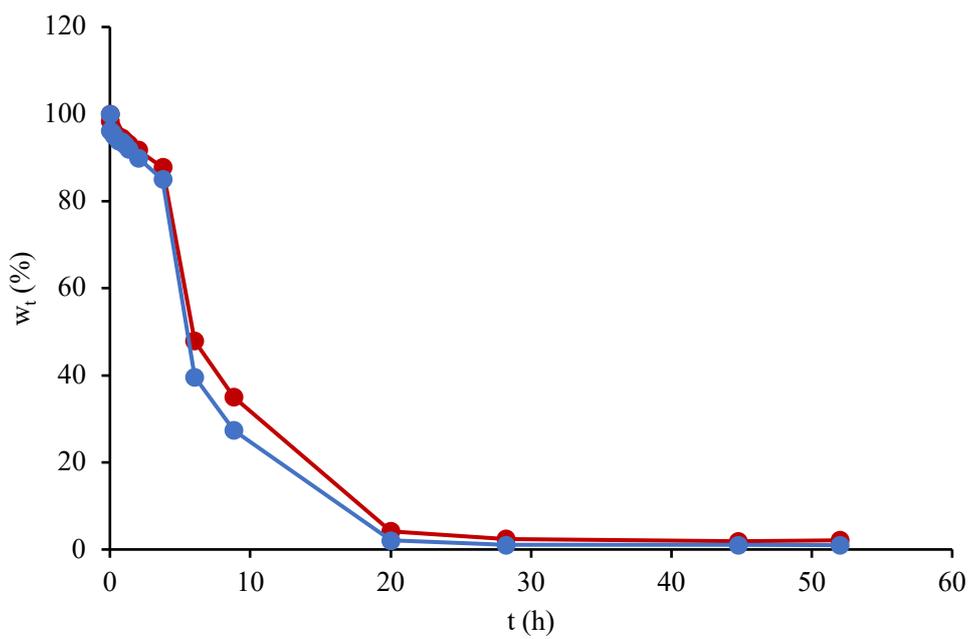
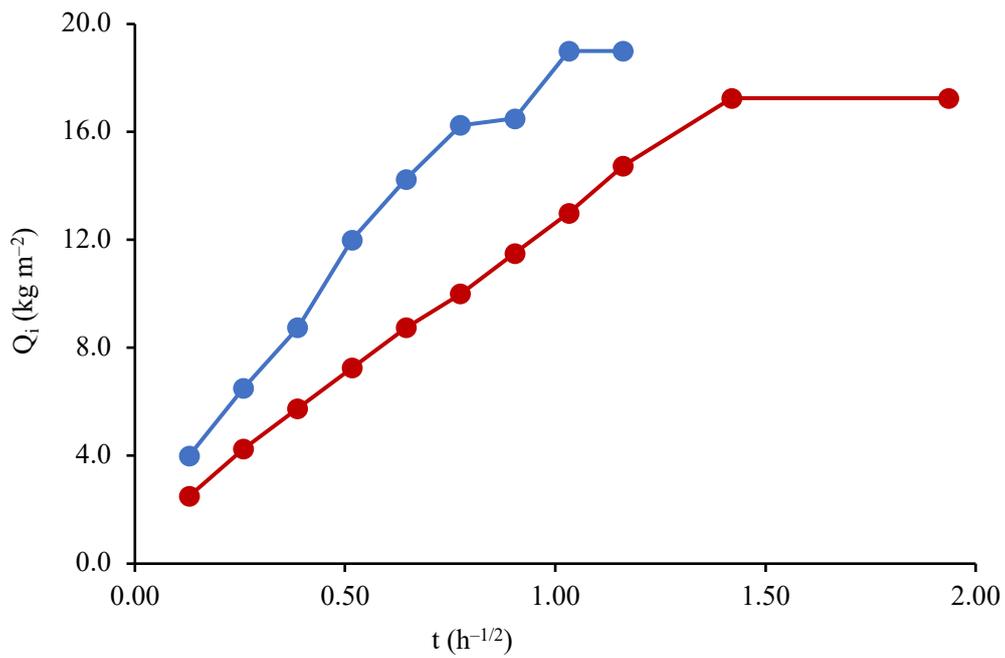


Figura 78 - Curve di assorbimento capillare dell'acqua (in alto) e di desorbimento (in basso) per campioni di calcare biomicritico prima (blu) e dopo (rosso) il trattamento con una soluzione acquosa di AmEtOx 5% p/p.

Tabella 25 - Coefficiente di assorbimento capillare  $CA$  ( $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1/2}$ ), indice di essiccazione  $DI$  ( $\% \text{h}^{-1}$ ), porosità aperta  $P_o$  (%), relativa ( $\rho_r$ ) e densità apparente  $\rho_{app}$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) determinati tramite prove di trasporto dell'acqua per campioni di biomicrite prima e dopo trattamento con una soluzione acquosa di AmEtOx (5% p/p). Le deviazioni standard sono riportate in parentesi.

	$CA$	$\Delta CA$	$DI$	$\Delta DI$	$P_o$	$\Delta P_o$	$\rho_r$	$\Delta \rho_r$	$\rho_{app}$	$\Delta \rho_{app}$
Biomcrite non trattata	17.87	–	3.34	–	40.6(3)	–	2.8(0.2)	–	1.7(0.1)	–
AmEtOx 5%	10.88	–39.1	2.88	–15.8%	38.7(3)	–4.7%	2.6(0.1)	–7.1%	1.6(0.1)	–5.8%

Infine, le prove di *pull-off* hanno indicato anche in questo caso un miglioramento delle proprietà meccaniche della pietra dopo il trattamento con AmEtOx al 5% p/p, la forza massima di *pull-off* media passa infatti da 1.10(1) a 2.46(0.2)  $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ .

### 3.2.3. Applicazione di AmEtOxam (15) e AmPicOxam (20) su campioni di pietra

In questa sezione sarà riportato uno studio preliminare sulla medesima tipologia di campioni di marmo e biomicrite (prismi di  $2.0 \times 2.0 \times 8.0$  cm), attraverso l'impiego di alcuni degli ossamati la cui sintesi è stata precedentemente descritta. I due sali impiegati sono lo *N*-etilossamato d'ammonio (AmEtOxam, composto **15**) con una concentrazione al 5% p/p (0.37 M) e lo *N*-2-picolilossamato d'ammonio (AmPicOxam, composto **20**) in concentrazione pari a 8% p/p (0.40 M) in soluzione acquosa. La tecnica di applicazione è quella per immersione, la stessa usata con il sale AmEtOx, e rimangono inalterati anche i tempi per ciascun trattamento (24 h). Questo permetterà di confrontare l'efficacia tra gli ossalati e ossamati come consolidanti per i materiali lapidei testati.

### 3.2.3.1. Effetto dell'applicazione di AmEtOxam (15) sui campioni di marmo di Carrara

I campioni di marmo trattati con il sale AmEtOxam sono stati sottoposti ad una serie di test preliminari per determinarne le proprietà di trasporto dell'acqua.

Il trattamento con una soluzione di AmEtOxam al 5% p/p determina un lieve aumento della capacità di assorbimento dell'acqua rispetto ai campioni non trattati. L'andamento della curva mostra infatti lo stesso andamento dei campioni non trattati, ma se ne discosta per un assorbimento di acqua più lento (Figura 79), coerentemente con il valore del coefficiente di assorbimento capillare CA (Tabella 26).

Nei composti trattati con AmEtOxam si osserva una lieve riduzione della porosità aperta (circa 9%), ed anche in questo caso il trattamento induce una leggera diminuzione nella densità apparente dei campioni. I valori di coesione determinati per i campioni di marmo di Carrara attraverso la tecnica *pull-off* mostrano un aumento dei valori di resistenza alla trazione massima media di  $0.56(2) \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  nei campioni invecchiati, fino a valori di  $0.62(3) \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ . Questi valori sono indicativi di un aumento delle proprietà del materiale in termini di coesione e resistenza.

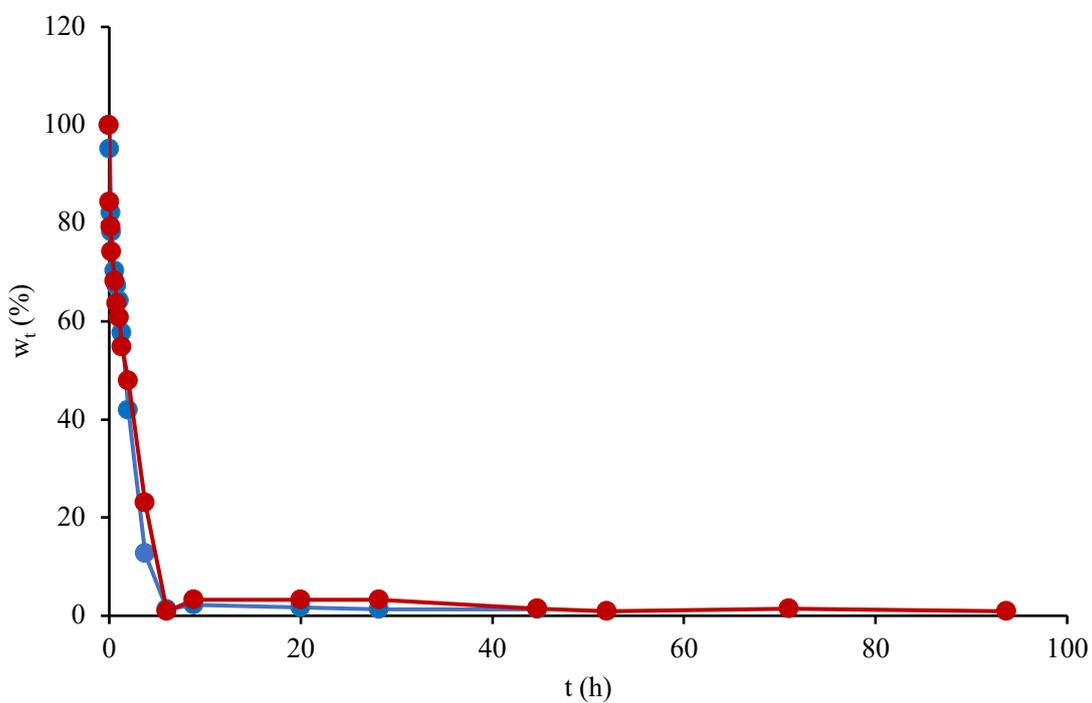
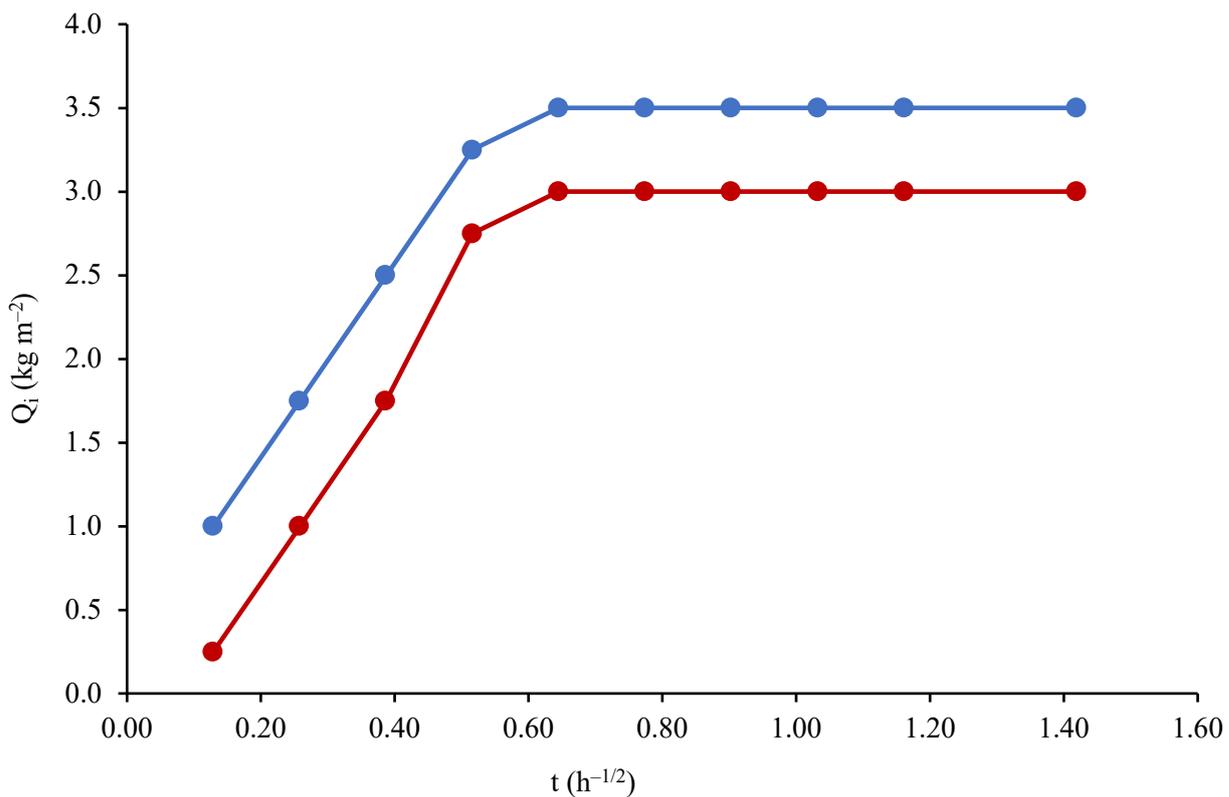


Figura 79 - Curve di assorbimento (in alto) e di desorbimento (in basso) capillare dell'acqua per campioni di marmo di Carrara alterati termicamente prima (blu) e dopo (rosso) il trattamento con una soluzione acquosa di AmEtOxam 5% p/p.

Tabella 26 - Coefficiente di assorbimento capillare  $CA$  ( $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1/2}$ ), indice di essiccazione  $DI$  ( $\% \text{h}^{-1}$ ), porosità aperta  $P_o$  (%), densità relativa ( $\rho_r$ ) e apparente  $\rho_{app}$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) determinati tramite prove di trasporto dell'acqua per campioni di marmo di Carrara invecchiati prima e dopo trattamento con AmEtOxam. Le deviazioni standard sono riportate in parentesi.

	$CA$	$\Delta CA$	$DI$	$\Delta DI$	$P_o$	$\Delta P_o$	$\rho_r$	$\Delta \rho_r$	$\rho_{app}$	$\Delta \rho_{app}$
Non trattato	5.80	–	21.53	–	6.7(3)		2.7(0.2)	–	2.59(0.1)	–
AmEtOxam 5%	6.39	10.7%	14.44	-32.9%	6.1(4)	-9.3%	2.6 (0.1)	-3.7%	2.48(0.1)	-4.4%

### 3.2.3.2. Effetto dell'applicazione di AmEtOxam (15) su campioni di biomicrite

Anche nel caso dei campioni di biomicrite, in seguito al trattamento con AmEtOxam si osservano delle modeste variazioni nelle proprietà idriche della pietra (Tabella 27 e Figura 80), ad indicare che le proprietà di trasporto dell'acqua non vengono drasticamente modificate dal trattamento.

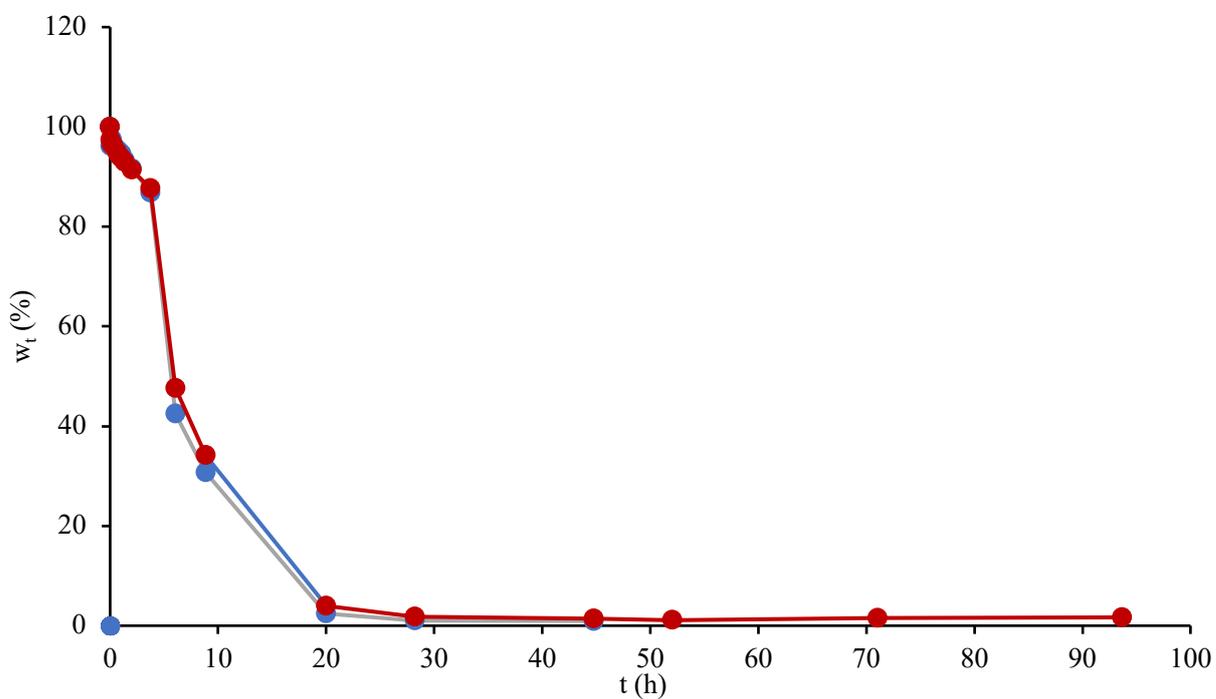
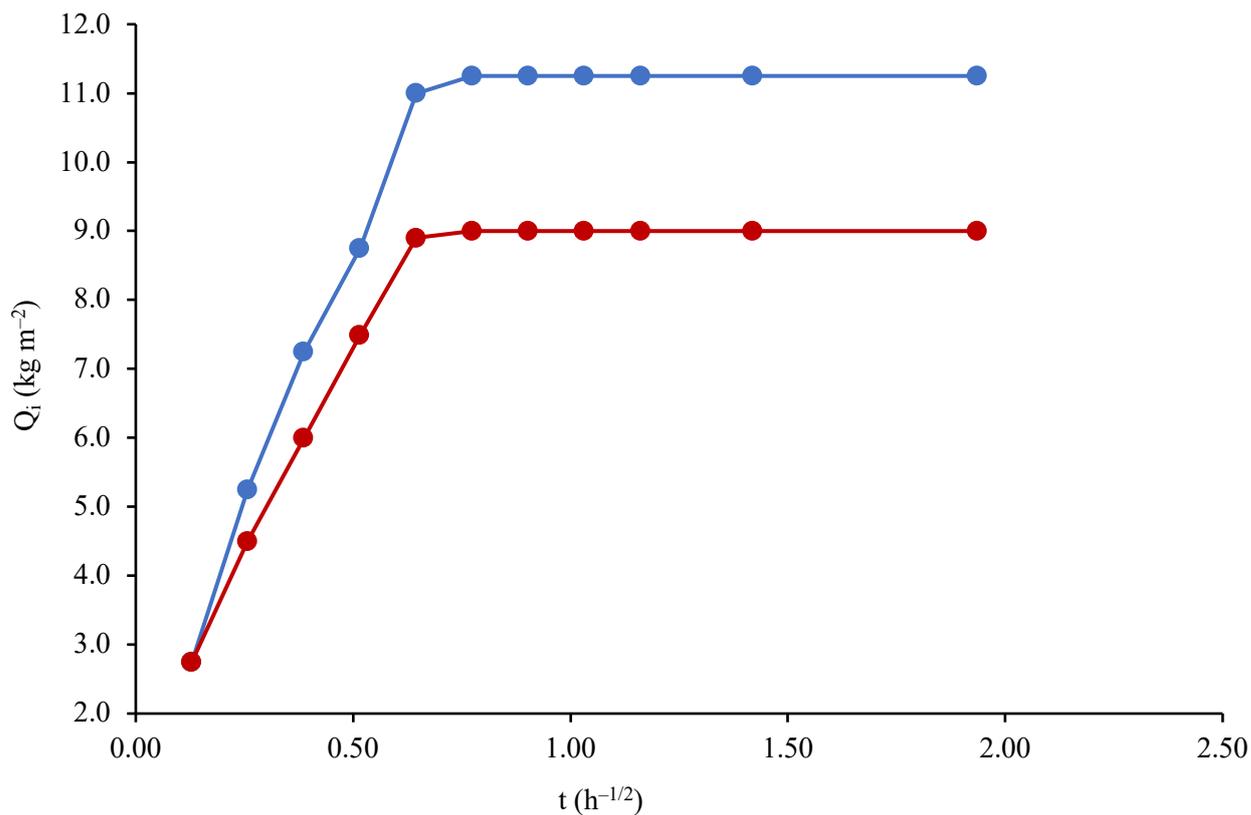


Figura 80 - Curve di assorbimento capillare dell'acqua (in alto) e di desorbimento (in basso) per campioni di calcare biomicritico prima (blu) e dopo (rosso) il trattamento con una soluzione acquosa di AmEtOxam 5% p/p.

Le prove di *pull-off* con valori di resistenza che passano da 1.10(1) a 1.75(0.2) N·mm<sup>-2</sup>, indicano anche in questo caso un miglioramento nelle proprietà meccaniche del materiale.

Tabella 27 - Coefficiente di assorbimento capillare  $CA$  ( $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1/2}$ ), indice di essiccazione  $DI$  ( $\% \text{h}^{-1}$ ), porosità aperta  $P_o$  (%), relativa ( $\rho_r$ ) e densità apparente  $\rho_{app}$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) determinati tramite prove di trasporto dell'acqua per campioni di biomicrite prima e dopo trattamento con AmEtOxam. Le deviazioni standard sono riportate in parentesi.

	$CA$	$\Delta CA$	$DI$	$\Delta DI$	$P_o$	$\Delta P_o$	$Q_r$	$\Delta Q_r$	$Q_{app}$	$\Delta Q_{app}$
Non trattata	15.49	–	3.0	–	40.9(4)		2.8(0.2)	–	1.6(0.1)	–
AmEtOxam 5%	11.84	–23.6%	2.8	–6.6%	39.5(3)	–3.4%	2.6(0.2)	–7.1%	1.6(0.2)	0.0%

### 3.2.3.3. Effetto dell'applicazione di *N*-2-picolilossamato d'ammonio (AmPicOxam, 20) sui campioni di marmo di Carrara

Nella Figura 81 si può osservare come il trattamento con la soluzione del sale AmPicOxam porti il materiale ad un assorbimento più lento di acqua rispetto ai campioni non trattati (pendenza minore iniziale), come confermato anche da un valore minore del coefficiente di assorbimento capillare  $CA$  (Tabella 28). Anche gli indici di desiccamento risultano più bassi rispetto ai campioni non trattati. Inoltre, la variazione nei valori di porosità aperta all'acqua e densità apparente risultano in questo caso più consistenti rispetto a quelli osservate per i campioni trattati con AmEtOx e AmEtOxam.

Le misure *pull-off* mostrano una migliore coesione e un aumento della resistenza, con valori che passano da 0.50(1) a 0.86(0.2) N·mm<sup>-2</sup>.

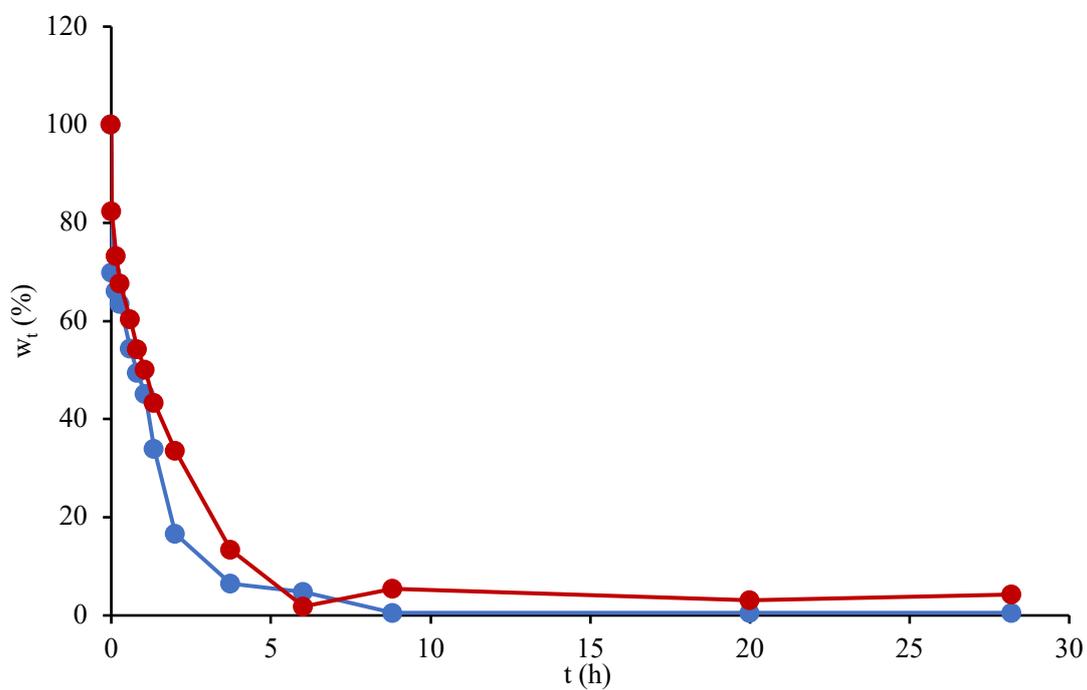
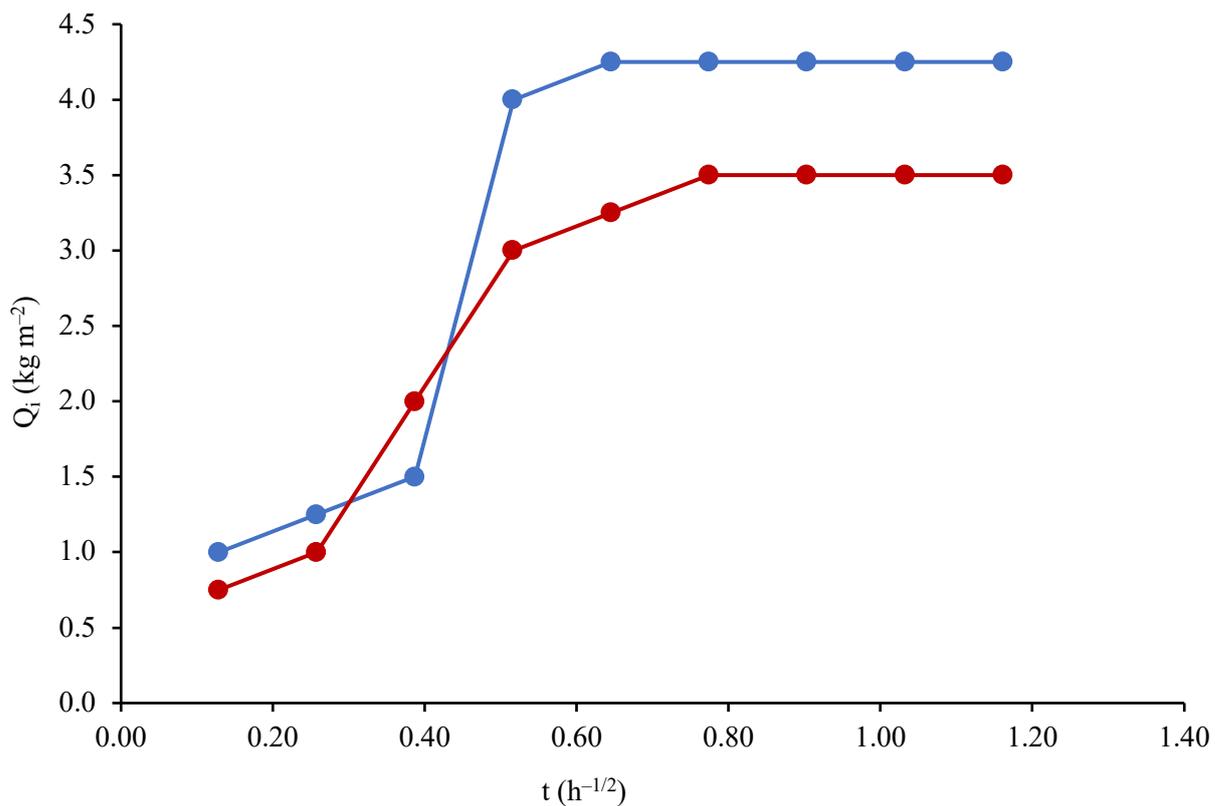


Figura 81 - Curve di assorbimento capillare dell'acqua (in alto) e di desorbimento (in basso) per campioni di marmo di Carrara alterati termicamente prima (blu) e dopo (rosso) il trattamento con una soluzione acquosa AmPicOxam 8% p/p.

Tabella 28 - Coefficiente di assorbimento capillare  $CA$  ( $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1/2}$ ), indice di essiccazione  $DI$  ( $\% \text{h}^{-1}$ ), porosità aperta  $P_o$  (%), relativa ( $\rho_r$ ) e densità apparente  $\rho_{app}$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) determinati tramite prove di trasporto dell'acqua per campioni di marmo di Carrara invecchiato prima e dopo trattamento con AmPicOxam. Le deviazioni standard sono riportate in parentesi.

	$CA$	$\Delta CA$	$DI$	$\Delta DI$	$P_o$	$\Delta P_o$	$\rho_r$	$\Delta \rho_r$	$\rho_{app}$	$\Delta \rho_{app}$
Non trattato	7.16	–	31.86	–	5.70(4)	–	2.6(0.2)	–	2.7(0.2)	–
AmPicOxam 8%	4.76	–33.5%	27.61	13.33%	4.0(4)	29.8%	2.9 (0.1)	1.5%	3.2(0.2)	–18.5%

### 3.2.3.4. Effetto dell'applicazione del N-2-picolilossamato d'ammonio (AmPicOxam, 20) sui campioni di biomicrite

Come nel caso dei campioni di marmo, anche nel trattamento della biomicrite con AmPicOxam, è stato registrato un minor valore del coefficiente di assorbimento  $CA$  rispetto ai campioni non trattati con una variazione più marcata rispetto agli altri sali testati (Figura 82, Tabella 29). Anche gli altri indici ( $P_o$ ,  $DI$ ,  $\rho_{app}$ ) mostrano variazioni più marcate rispetto a quelle osservate con gli altri sali. Si è osservata in fine anche in questo caso una migliore resistenza alla trazione massima media con valori che passano da 1.16(2) a 1.56(0.2)  $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ .

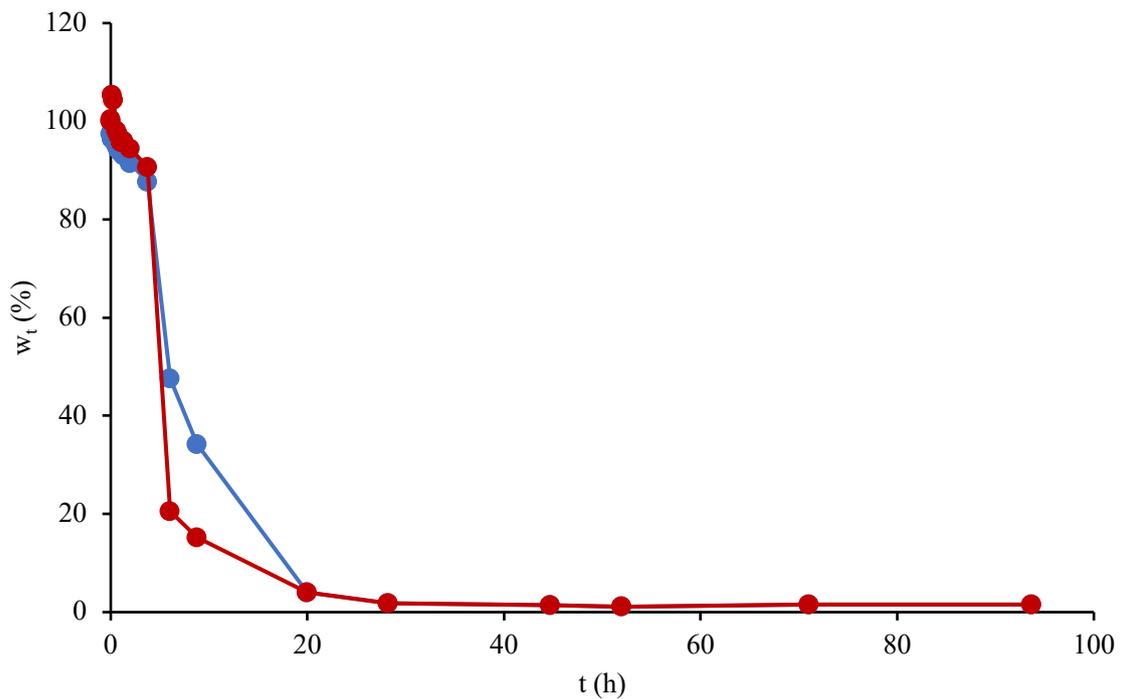
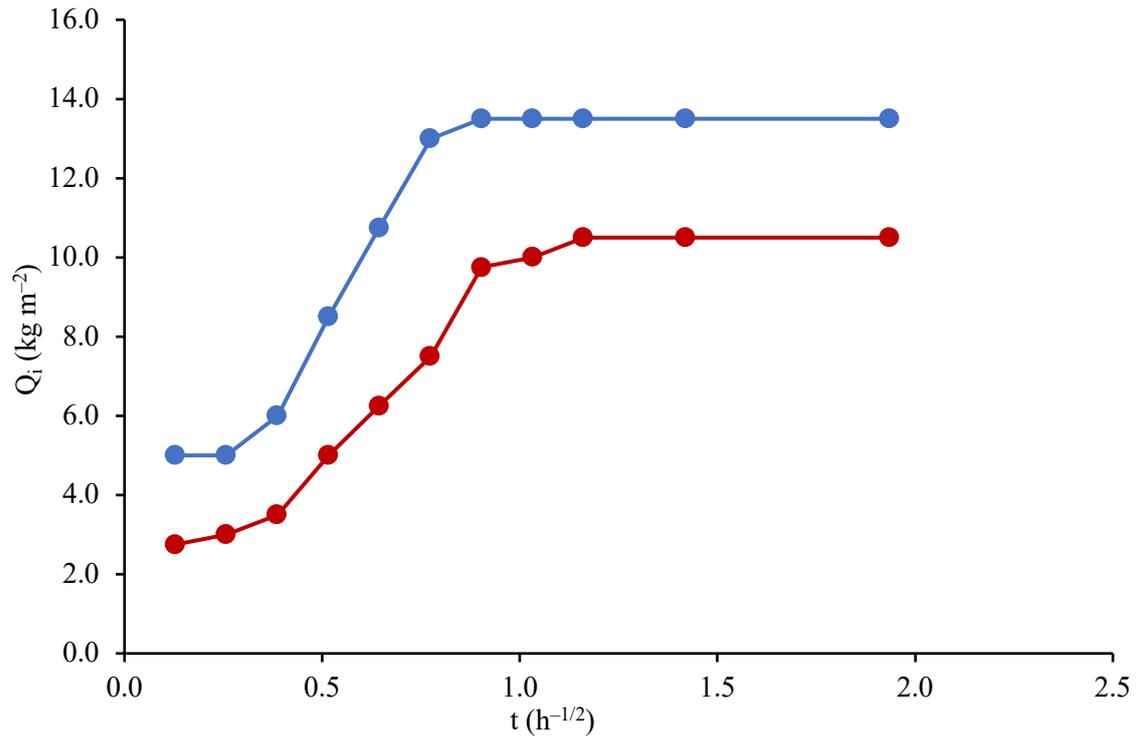


Figura 82 - Curve di assorbimento capillare dell'acqua (in alto) e di desorbimento (in basso) per campioni di calcare biomicritico prima (blu) e dopo (rosso) il trattamento con una soluzione acquosa di AmPicOxam 8%

*p/p.*

Tabella 29 - Coefficiente di assorbimento capillare  $CA$  ( $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1/2}$ ), indice di essiccazione  $DI$  ( $\% \text{h}^{-1}$ ), porosità aperta  $P_o$  ( $\%$ ), relativa ( $\rho_r$ ) e densità apparente  $\rho_{app}$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) determinati tramite prove di trasporto dell'acqua per campioni di biomicrite prima e dopo trattamento con AmPicOxam. Le deviazioni standard sono riportate in parentesi.

	$CA$	$\Delta CA$	$DI$	$\Delta DI$	$P_o$	$\Delta P_o$	$Q_r$	$\Delta Q_r$	$Q_{app}$	$\Delta Q_{app}$
Biomicrite non trattata	13.22	–	3.95	–	41.0(3)	–	2.8(0.2)	–	1.7(0.1)	–
AmPicOxam 8%	9.01	–31.8	2.76	–30.1%	38.0(3)	–7.1%	2.3(0.1)	–17.8%	1.3 (0.1)	–23.5%

### 3.3. Calcoli DFT

La chimica computazionale ad oggi ha realizzato notevoli sviluppi e ha ottenuto grande considerazione in una enorme varietà di campi, dall'industria farmaceutica allo sviluppo di materiali funzionali. Grazie ad un'elevata accuratezza raggiunta nella simulazione delle proprietà di sistemi estesi di elevata complessità, insieme allo sviluppo di algoritmi efficienti e computer ad alte prestazioni, la chimica computazionale rappresenta un prezioso strumento interpretativo e predittivo che consente sia la comprensione e la razionalizzazione dei dati sperimentali sia la progettazione di nuovi materiali. Nonostante la riconosciuta utilità in molti campi scientifici, solo recentemente la chimica computazionale è stata impiegata nel campo dei beni culturali. Una delle ragioni principali alla base della tardiva applicazione della chimica computazionale ai beni culturali è da attribuire all'elevata complessità intrinseca ed eterogeneità dei materiali artistici, in molti casi molto difficile da modellare, e talvolta persino di non facile lettura. Ciò anche perché i sistemi indagati in alcuni casi non sono ben definiti e cambiano continuamente in modo imprevedibile nel tempo e non sono quindi non facili da monitorare.

Uno degli obiettivi principali dell'applicazione della chimica computazionale al campo del patrimonio culturale è fornire un approccio complementare alle indagini sperimentali nel determinare le relazioni struttura-proprietà dei componenti fondamentali dell'opera d'arte, consentendo così ai ricercatori di comprendere le interdipendenze di tali componenti nel sistema indagato e, infine la composizione dei materiali artistici e la loro interazione con l'ambiente esterno (processi di degrado).

Il contributo maggiore di questa tecnica è dato dalla meccanica quantistica, che rappresenta il livello più alto attraverso cui è possibile calcolare la funzione d'onda e quindi tutte le proprietà di qualsiasi insieme di atomi. In pratica, è necessario utilizzare delle approssimazioni per risolvere l'equazione di Schrödinger in sistemi a molti elettroni, dando origine alla famiglia dei

cosiddetti metodi *ab initio*, in cui le equazioni della meccanica quantistica vengono risolte utilizzando tali approssimazioni.

I metodi computazionali si distinguono in due categorie a seconda che siano basati su equazioni della meccanica classica o su principi quantomeccanici. Della prima classe fanno parte i metodi *molecular mechanics* e *coarse-graining* mentre della classe basata sulla teoria quantomeccanica fanno parte i metodi multiconfigurazionali, multilivello, semiempirici, DFT<sup>199,200</sup> e i metodi ibridi che combinano i vantaggi di ciascuna classe.

La teoria del funzionale di densità (DFT) rappresenta uno dei principali metodi computazionali per la descrizione della struttura elettronica della materia. Questa teoria è applicata con successo a numerosissime problematiche riguardanti proprietà dei solidi e di interfaccia solido/solido, solido/liquido e solido/gas. È stata sviluppata in principio da Pierre Hohenberg e Walter Kohn<sup>5</sup> nei primi anni '70 del XX secolo, ed affinata nei decenni successivi sino a diventare lo stato dell'arte per lo studio delle proprietà elettroniche sia nei solidi che negli aggregati di molecole complesse.

La teoria DFT considera un sistema di  $N$  elettroni interagenti fra loro sottoposti a un potenziale esterno  $V_i(\mathbf{r})$ . La grandezza chiave di questo sistema è la densità elettronica dello stato fondamentale  $n(\mathbf{r})$ . Essa determina in modo esatto il potenziale esterno e di conseguenza permette di definire, la funzione d'onda  $\Psi_0$  dello stato fondamentale. Lo Hamiltoniano del sistema è scritto come

$$H = T + U + V$$

dove  $T$  e  $U$  sono gli operatori dell'energia cinetica e dell'interazione elettrone–elettrone, mentre  $V$  è espresso come:

$$V = \int v(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

La somma delle energie di interazione cinetica ed elettrone-elettrone è una funzione universale della densità di carica, poiché  $\Psi$  è una funzione di  $n(\mathbf{r})$

$$F[n(\mathbf{r})] \equiv (\Psi, (T+U)\Psi)$$

Dai risultati precedenti segue che, per un dato potenziale  $V(\mathbf{r})$ , abbiamo l'energia funzionale  $E_v[n]$ :

$$E_v[n] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n]$$

Questa funzione unica della densità raggiunge il suo minimo a condizione che il numero totale di particelle, sia

$$N[n] \equiv \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$$

Essa permette di accedere alle grandezze fisiche fondamentali da essa derivate quali energia interna, struttura elettronica, geometria, etc. Una osservazione importante concerne il fatto che l'unica informazione empirica all'interno dello sviluppo della teoria è costituita dal numero atomico  $Z$  delle specie chimiche coinvolte. Per questa ragione lo studio di un sistema attraverso l'uso della DFT viene anche detto studio "da primi principi" ovvero *ab initio*.

Un esempio di impiego recente nel campo dei beni culturali attraverso simulazioni teoriche è stato lo studio del processo di degrado dei pigmenti metallici a semiconduttori, come il CdS<sup>201,202</sup> o HgS<sup>203,204</sup>, largamente utilizzati nella pittura moderna per la loro maggiore economicità, migliore intensità, brillantezza e potere coprente a confronto dei pigmenti realizzati con terre minerali. Di contro questi pigmenti sono molto vulnerabili e molto reattivi agli agenti atmosferici, nello specifico alla luce, temperatura e umidità. Attraverso l'impiego della simulazione teorica da primi principi è stato possibile indagare il processo di degrado dei pigmenti sintetici attraverso analisi strutturale, dei difetti sia nel volume che nella superficie più stabile tipicamente esposta all'ambiente esterno; l'influenza dei difetti sulla struttura elettronica e la reattività della superficie; l'interazione tra la superficie e le molecole presenti nell'ambiente (O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) potenzialmente responsabili dei processi di degrado; e tutto ciò che riguarda la descrizione degli stati eccitati della struttura elettronica, inclusa una corretta stima della banda proibita.<sup>201,202,204</sup> Un altro metodo computazionale in uso nei beni culturali è la

teoria del funzionale di densità dipendente dal tempo (TD-DFT) impiegata tra le altre cose nello studio dello scolorimento della carta antica.<sup>205,206</sup>

### 3.3.1 Calcoli DFT su alchil/aryl-ossalati e ossamati

L'effetto della funzionalizzazione dell'acido ossalico per dare monoesteri e monoammidi (ossamati), che consente di adattare la solubilità dei relativi sali di ammonio e calcio, è stata indagata a livello teorico. Nel presente lavoro di tesi abbiamo sviluppato un esteso programma computazionale su una serie di monoesteri e monoammidi derivati dall'acido ossalico variamente sostituiti, impiegando diverse combinazioni di set di base e funzionali, per comprendere la differente reattività dei derivati dell'ossalato e ossamato e la loro efficienza nell'interagire con pietre contenenti carbonato di calcio, come marmo di Carrara e calcari biomicritici.

La geometria degli alchil/aryl derivati dell'acido ossalico e dell'acido ossamico, ed in particolare degli anioni ossalato ( $\text{Ox}^{2-}$ ), metilossalato ( $\text{MeOx}^-$ ), fenilossalato ( $\text{PhOx}^-$ ), ossamato ( $\text{Oxam}^-$ ), *N*-metilossamato ( $\text{MeOxam}^-$ ) e *N*-fenilossamato ( $\text{PhOxam}^-$ ) è stata ottimizzata mediante l'utilizzo di diversi setup computazionali, e la natura di ciascuna struttura è stata verificata mediante analisi vibrazionale. In particolare, oltre al noto funzionale B3LYP,<sup>207,208,209</sup> abbiamo testato anche i funzionali mPW1PW<sup>210</sup> e PBE0.<sup>211,212</sup> Questi tre funzionali ibridi sono stati utilizzati in combinazione con tre set di base: def2-SVP,<sup>213</sup> def2-TZVP BSs,<sup>214</sup> (entrambi con funzioni di polarizzazione) e 6-311G.<sup>215,216</sup> Al fine di valutare la migliore combinazione di set di base e funzionale, i parametri metrici ottimizzati sono stati confrontati con quelli ottenuti sperimentalmente tramite diffrazione di raggi X su cristallo singolo e depositati presso il *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC).

L'anione  $\text{MeOx}^-$  è stato isolato in tre strutture (con codici CCDC: VEVQAQ, VURDES e XOJCEG), l'anione  $\text{Oxam}^-$  in sei strutture (AMOXAM, KUQVOI, MOSSOD, TOYLIC,

TOYLOI, TOYLUO, TOYMAV, TOYMEZ e TOYMID), mentre PhOxam<sup>-</sup> è stato caratterizzato solo dalla struttura del sale di ammonio AmPhOxam<sup>-</sup> (GAILAH). L'anione ossalato Ox<sup>2-</sup> è stato isolato in più di 360 strutture cristalline, in 12 casi sotto forma di sale di ammonio (AMOXAL, AMOXAL01-05, AMOXPH10, BOYTOA, GARDEJ, NIQNOS, QASFAR e ZZZTFU), mentre le strutture cristalline contenenti gli anioni PhOx<sup>-</sup> e MeOxam<sup>-</sup> non sono mai state depositate presso il CCDC. Partendo dall'ipotesi che tutti gli anioni interagiscano con la superficie della calcite attraverso il loro gruppo carbossilato libero, le lunghezze di legame C-C e C-O calcolate sono state confrontate con i dati strutturali disponibili. Valutando la somma degli scarti quadratici tra i dati ottimizzati e quelli strutturali, le distanze ottenute mediante il funzionale B3LYP sono risultate mediamente sovrastimate rispetto a quelle corrispondenti calcolate con funzionali mPW1PW e PBE0 (Tabella 30).

Tabella 30 - Distanze medie sperimentali (Strutt.) e ottimizzate per i legami C–C e C–O (Å) nel gruppo carbossilico terminale, per gli anioni ossalato ( $Ox^{2-}$ ), metilossalato ( $MeOx^-$ ), fenilossalato ( $PhOx^-$ ), ossamato ( $Oxam^-$ ), N-metilossamato ( $Me\ Oxam^-$ ) e N-fenilossamato ( $PhOxam^-$ ).

		Set di base	$Ox^{2-}$	$MeOx^-$	$PhOx^-$	$Oxam^-$	$MeOxam^-$	$PhOxam^-$
C–C	Strutt.	-	1.550	1.546	-	1.552	-	-
	mPW1PW	def2-SVP	1.565	1.547	1.547	1.587	1.584	1.584
	B3LYP	def2-SVP	1.574	1.554	1.555	1.597	1.594	1.594
	PBE0	def2-SVP	1.564	1.546	1.546	1.586	1.584	1.584
	mPW1PW	6-311G	1.540	1.522	1.524	1.559	1.557	1.557
	B3LYP	6-311G	1.551	1.532	1.533	1.571	1.569	1.569
	PBE0	6-311G	1.540	1.521	1.522	1.558	1.556	1.556
	mPW1PW	def2-TZVP	1.561	1.543	1.543	1.584	1.584	1.584
	B3LYP	def2-TZVP	1.568	1.550	1.550	1.594	1.594	1.594
	PBE0	def2-TZVP	1.561	1.543	1.542	1.583	1.583	1.583
C–O	Strutt.	-	1.250	1.247	-	1.249		-
	mPW1PW	def2-SVP	1.263	1.240	1.237	1.245	1.244	1.244
	B3LYP	def2-SVP	1.267	1.244	1.242	1.249	1.249	1.249
	PBE0	def2-SVP	1.263	1.240	1.238	1.245	1.244	1.244
	mPW1PW	6-311G	1.290	1.268	1.266	1.274	1.273	1.273
	B3LYP	6-311G	1.296	1.273	1.271	1.279	1.279	1.279
	PBE0	6-311G	1.290	1.268	1.266	1.274	1.274	1.274
	mPW1PW	def2-TZVP	1.260	1.239	1.236	1.243	1.243	1.243
	B3LYP	def2-TZVP	1.265	1.244	1.241	1.247	1.247	1.247
	PBE0	def2-TZVP	1.260	1.240	1.238	1.243	1.243	1.243

Come prevedibile, a differenza del set di base 6-311G che produce un effetto opposto, i set di base def2-SVP e def2-TZVP forniscono risultati molto simili tra loro. Il migliore accordo fra i parametri metrici ottimizzati e strutturali è stato raggiunto con la combinazione del funzionale PBE0 con i set di base di tipo def2 (somma dello scarto quadratico medio sulle differenze nella lunghezza dei legami C–O e C–C per  $Ox^{2-}$ ,  $MeOx^-$ ,  $Oxam^-$  e  $PhOxam^-$ : B3LYP/6-311G,  $2.2 \cdot 10^{-2}$ ; mPW1PW/6-311G,  $1.1 \cdot 10^{-2}$ ; PBE0/6-311G,  $1.0 \cdot 10^{-2}$ ; B3LYP/def2-SVP,  $6.6 \cdot 10^{-2}$ ; B3LYP/def2-TZVP,  $4.7 \cdot 10^{-3}$ ; mPW1PW/def2-SVP,  $2.8 \cdot 10^{-3}$ ; PBE0/def2-SVP,  $2.7 \cdot 10^{-3}$ ; mPW1PW/def2-TZVP,  $1.9 \cdot 10^{-3}$ ; PBE0/def2-TZVP,  $1.7 \cdot 10^{-3}$  Å<sup>2</sup>). A seguito dei risultati di

questi risultati,<sup>217</sup> è stato adottato il funzionale PBE0, in combinazione con i set di base *triple- $\zeta$*  def2-TZVP, dotato di funzioni di polarizzazione, per tutti i calcoli successivi. I calcoli sono stati estesi all'anione monoetilossalato  $\text{EtOx}^-$ , per il quale sono state calcolate distanze C–C e C–O medie nel gruppo carbossilico pari a 1.542 e 1.240 Å,<sup>218</sup> rispettivamente. Nel caso di  $\text{EtOx}^-$ , i calcoli sono stati eseguiti anche in soluzione acquosa (modello di solvatazione implicita IEF-PCM nella teoria SCRF), ma la differenza tra la geometria ottimizzata in fase acquosa e in gas è risultata trascurabile (meno di 0.03 Å e 4° per le distanze e gli angoli di legame).

Da un esame più dettagliato delle strutture cristalline, si evince che nell'anione ossalato l'angolo di torsione  $\tau$  dei due carbossilati può variare sensibilmente a seconda dell'intorno chimico. Infatti, mentre nell'ammonio ossalato monoidrato ( $\text{Am}_2\text{Ox}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , oxammite; AMOXAL05),  $\text{Ox}^{2-}$  è parzialmente distorto  $\tau = 27.8(12)^\circ$ ,<sup>219</sup> l'anione nel corrispondente sale di calcio  $\text{CaOx}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (CALOXM03) mostra una conformazione planare  $\tau = 0.20(2)^\circ$ .<sup>220</sup> Al contrario, la conformazione sfalsata dello ione  $\text{Ox}^{2-}$  è stata caratterizzata nell'ossalato di cesio  $\text{Cs}_2\text{Ox}$  e nella fase  $\gamma$  di quello di rubidio  $\gamma\text{-Rb}_2\text{Ox}$  [codici WUWTIR e WOWTOX;  $\tau = 80.4(9)$  e  $87.1(7)^\circ$ , rispettivamente].<sup>221</sup> La grande variabilità dell'angolo di torsione  $\tau$  dell'ossalato indica chiaramente la presenza di una barriera rotazionale energeticamente bassa, confermata da precedenti calcoli teorici, i quali hanno dimostrato che la conformazione non planare sfalsata (gruppo puntuale  $D_{2d}$ ) è più stabile rispetto a quella planare ( $D_{2h}$ ) di sole 2–6 kcal/mol.<sup>222</sup> È stato quindi effettuato uno studio sulla superficie di energia potenziale (PES) per valutare la barriera rotazionale attorno al legame C–C in tutti i derivati dell'acido ossalico presi in considerazione (Figura 83).

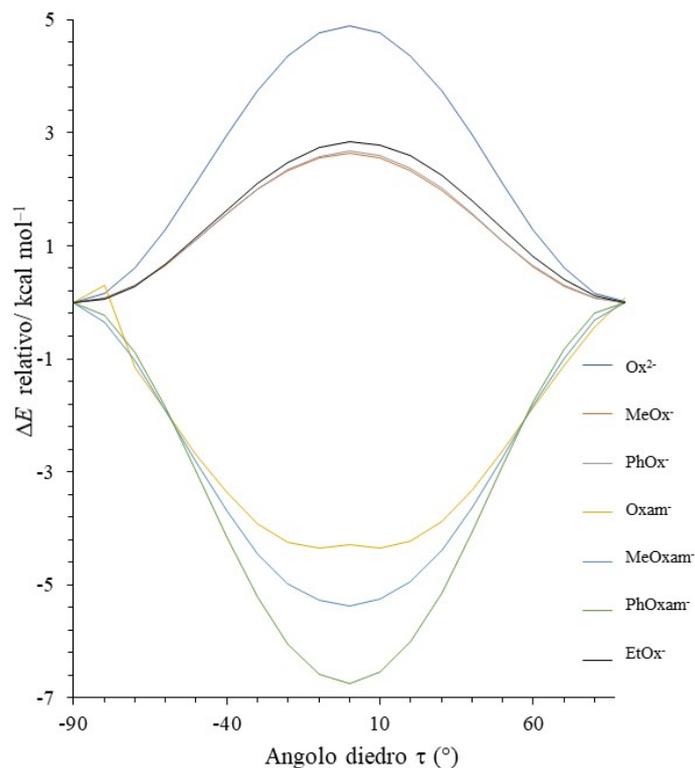


Figura 83 - Variazione relativa dell'energia elettronica totale  $\Delta E$  in funzione dell'angolo di torsione  $\tau$  in  $\text{Ox}^{2-}$ ,  $\text{MeOx}^-$ ,  $\text{EtOx}^-$ ,  $\text{PhOx}^-$ ,  $\text{Oxam}^-$ ,  $\text{MeOxam}^-$  e  $\text{PhOxam}^-$  calcolata a livello DFT.

L'effetto di una singola sostituzione su un gruppo carbossilato dell'anione  $\text{Ox}^{2-}$  con gruppi funzionali quali  $\text{RO}^-$  (esteri in alchil/aril-ossalati) o  $\text{RNH}^-$  (ammidi in *N*-alchil/aril-ossamati) su questa barriera rotazionale è stato quindi valutato effettuando una scansione della superficie di energia potenziale in funzione di  $\tau$  ( $\tau = 0.0$  e  $90.0^\circ$  per le conformazioni  $\text{D}_{2h}$  e  $\text{D}_{2d}$ , rispettivamente).

I tre monoesteri confermano la maggiore stabilità della conformazione sfalsata osservata per l'anione  $\text{Ox}^{2-}$ . La barriera rotazionale  $\Delta E$  a livello PBE0/def2-TZVP è inferiore rispetto a quella riscontrata per l'ossalato ( $\Delta E = 4.90, 2.64, 2.84$  e  $2.67$  kcal mol $^{-1}$ , per  $\text{Ox}^{2-}$ ,  $\text{MeOx}^-$ ,  $\text{EtOx}^-$  e  $\text{PhOx}^-$ , rispettivamente). Al contrario, gli ossamati sono più stabili nella loro struttura planare ( $\Delta E = 4.28, 5.36$  e  $6.74$  kcal mol $^{-1}$ , per  $\text{Oxam}^-$ ,  $\text{MeOxam}^-$  e  $\text{PhOxam}^-$ , rispettivamente).

L'analisi degli orbitali molecolari vuoti calcolati mostra che la conformazione sfalsata esibita dall'ossalato e dai corrispondenti monoesteri è caratterizzata da orbitali molecolari vuoti a bassa energia LUMO o LUMO+1 principalmente localizzati sull'atomo di carbonio funzionalizzato (C1 nella Figura 84 a sinistra).

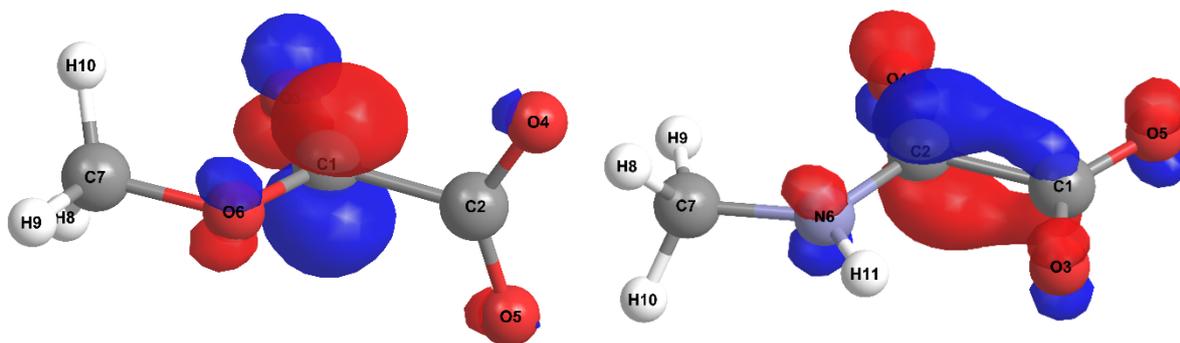


Figura 84 - Isosuperficie degli orbitali molecolari di Kohn-Sham vuoti calcolati per  $\text{MeOx}^-$  (LUMO a sinistra) e  $\text{MeOxam}^-$  (LUMO + 1 a destra) alle geometrie ottimizzate a livello DFT (funzionale PBE0, set di base def2-SVP).

La carica positiva sull'atomo di carbonio insieme alla composizione degli orbitali vuoti di frontiera rende il gruppo  $\text{RO-C(O)}$  soggetto a idrolisi. Al contrario, gli ossamati, con una struttura planare, presentano un LUMO delocalizzato sul legame  $\text{C-C}$  e stabilizzato rispetto ai corrispondenti esteri (ad esempio  $\epsilon_{\text{LUMO}} = 0.17609$  e  $0.16502$  Hartree per  $\text{MeOx}^-$  e  $\text{MeOxam}^-$ , rispettivamente; C2 nella Figura 84 a destra). Come previsto, la carica sull'atomo di carbonio impoverito di elettroni è sensibilmente più positiva sugli ossalati rispetto agli ossamati, aumentando ulteriormente la tendenza all'idrolisi degli esteri ossalici rispetto alle ammidi (Tabella 31).

Tabella 31 - Cariche naturali  $Q$  ( $|e|$ ) calcolate sul gruppo carbossilico libero, sull'atomo di carbonio sostituito e sull'ossigeno ad esso legato per gli anioni  $Ox^{2-}$ ,  $MeOx^-$ ,  $EtOx^-$ ,  $PhOx^-$ ,  $Oxam^-$ ,  $MeOxam^-$  e  $PhOxam^-$  meda livello DFT (PBE0/def2-TZVP) in funzione dei sostituenti R.

	R	-COO <sup>-</sup>	(R-)C	(R-C)O
$Ox^{2-}$	O	-1.000	+0.643	-0.822
$MeOx^-$	MeO	-0.786	+0.668	-0.638
$EtOx^-$	EtO	-0.787	+0.673	-0.673
$PhOx^-$	PhO	-0.765	+0.677	-0.603
$Oxam^-$	NH <sub>2</sub>	-0.836	+0.532	-0.635
$MeOxam^-$	MeNH	-0.827	+0.532	-0.649
$PhOxam^-$	PhNH	-0.796	+0.544	-0.605

In accordo con questa osservazione, la cristallizzazione di AmMeOx da soluzione acquosa ha fornito solo cristalli di ossalato di ammonio emiidrato,  $(NH_4)(HOx) \cdot 0.5H_2O$ ,<sup>171,223</sup> come confermato dalle analisi di diffrazione di raggi X su cristallo singolo. Al contrario, la maggiore stabilità degli ossamati ha permesso di ottenere cristalli di AmPhOxam<sup>172</sup> e AmPicOxam (cfr. paragrafo 3.1.2).

La combinazione dei dati sperimentali e dei calcoli DFT conferma quindi che l'applicazione di soluzioni acquose di monoesteri ROx<sup>-</sup> dell'acido ossalico porta invariabilmente alla sua idrolisi accompagnata dalla conversione del carbonato di calcio superficiale in ossalato di calcio CaOx, piuttosto che i sali di calcio attesi CaROx (R = Me, Et).

### 3.3.2 Calcoli DFT su *N*-picolil- e *N*-piridil-ossamati isolati

I calcoli DFT sono stati estesi ai derivati picolil-sostituiti dell'acido ossamico, PicOxam<sup>-</sup>, la sintesi di alcuni dei quali, in forma di sali di ammonio, è stata descritta precedentemente (cfr. paragrafo 3.1.2). Per completezza lo studio teorico è stato esteso agli isomeri recanti come sostituyente il gruppo *orto*, *meta* e *para* picolinico.<sup>224</sup> Si è inoltre voluto indagare l'effetto della

piridina quale sostituente R' all'azoto negli ioni ossamato R'NHC(O)CO<sub>2</sub><sup>-</sup> (PyOxam<sup>-</sup>). La Figura 85 riporta i composti oggetto di studio.

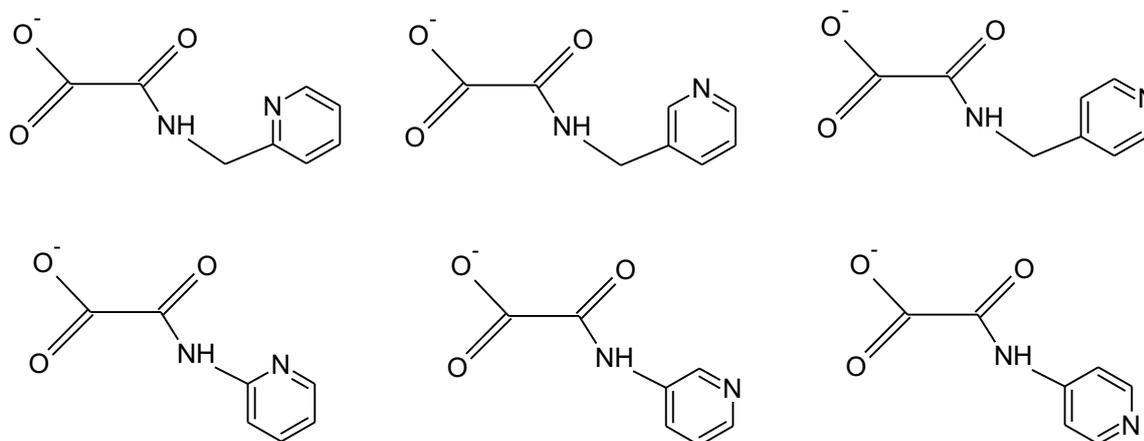


Figura 85 - Anioni *N*-picolil- e *N*-piridil-ossamato: in alto (da sinistra verso destra) gli isomeri orto, meta e para dell'anione picolilossamato; in basso (da sinistra verso destra) gli isomeri orto, meta e para del *N*-piridilossamato. Adattato dal rif. 224.

Data la differenza rispetto ai sistemi riportati sopra dovuta alla presenza di un sostituente piridinico, su questi sistemi è stata eseguita un'ulteriore validazione del livello computazionale di teoria da impiegare, facendo uso degli stessi funzionali (B3LYP, mPW1PW e PBE0) e set di base (def2-SVP, def2-TZVP e 6-311G) testati sui composti discussi nel paragrafo precedente. Le differenti combinazioni sono state impiegate per ottimizzare la geometria del metil-*N*-2-picolilossamato (**7**), la cui struttura, determinata mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo, è stata descritta nel paragrafo 3.1.2. Nella Tabella 32 sono riportati i valori di scarto quadratico medio calcolati per le principali distanze (C1-C2, C4-C5, C3-C4, C5-C6, C6-C7, C7-C8, C2-N1, N1-C3, C4-N2, C8-N2, O1-C1, O2-C1 e O3-C2; cfr. Figura 43) e angoli di legame (C2-N1-C3, C4-N2-C8, C4-C5-C6, C3-C4-C5, C5-C6-C7, C6-C7-C8, C1-C2-N1, N1-C3-C4, N2-C4-C5, C7-C8-N2, O1-C1-C2, O2-C1-C2, O3-C2-N1) ottimizzati con le

diverse combinazioni funzionale–set di base rispetto ai parametri metrici determinati per via diffrattometrica per la molecola.

*Tabella 32 – Scarto quadratico medio fra distanze (Å) e angoli (°) selezionati per il composto 7 determinati mediante XRD e i corrispondenti parametri metrici ottimizzati mediante diverse combinazioni funzionale/set di base.*

	<b>Distanze (Å)</b>	<b>Angoli (°)</b>
B3LYP/def2-SVP	0.336	0.243
B3LYP/def2-TZVP	0.235	0.199
B3LYP/6-311G	0.485	0.277
mPW1PW/def2-SVP	0.379	0.247
mPW1PW/def2-TZVP	0.328	0.203
mPW1PW 6-311G	0.409	0.281
PBE0/def2-SVP	0.388	0.244
PBE0/def2-TZVP	0.334	0.203
PBE0/6-311G	0.421	0.275

Le distanze di legame più accurate risultano essere quelle ottenute mediante la combinazione B3LYP/def2-TZVP, mentre per gli angoli i valori ottenuti dalle combinazioni in cui sia presente il set di base def2-TZVP presentano delle differenze minime. Per tale motivo, tutti i calcoli sono stati eseguiti utilizzando il setup computazionale B3LYP/def2-TZVP. Nella Tabella 33 sono riportate gli scarti quadratici medi delle distanze e gli angoli ottimizzati per i composti bis(*N*-2-picolil)ossamato (**14**) e l'anione *N*-2-picolilossamato PicOxam<sup>-</sup> isolato nel composto **20**, non considerando quindi la presenza del catione ammonio e della molecola di acqua co-cristallizzata, utilizzando la combinazione di funzionale e set di base B3LYP/Def2-TZVP.

Tabella 33 - Scarto quadratico medio fra distanze (Å) e angoli (°) selezionati per il composto **14** e per l'anione *N*-2-picolilossamato isolato nel composto **20** determinati mediante XRD e i corrispondenti parametri metrici ottimizzati a livello DFT B3LYP/def2-TZVP.

	Distanze (Å)	Angoli (°)
Bis( <i>N</i> -2-picolil)ossamato ( <b>14</b> )	0.244	0.157
<i>N</i> -2-picolilossamato (isolato in <b>20</b> )	0.522	0.418

Per tutte le molecole considerate è stata ottimizzata la geometria e calcolata l'energia elettronica totale in fase gassosa. È stato così possibile studiare la stabilità strutturale delle molecole in esame. Il frammento ossamico della molecola, in accordo con i calcoli discussi al paragrafo precedente per gli anioni ossamato e *N*-fenilossamato, risulta perfettamente planare. La conformazione *cis* della diammide risulta instabile, infatti la molecola converge in una conformazione in cui i carbossili sono disposti uno rispetto all'altro con un angolo di 47.02°. Nel caso degli anioni *N*-picolilossamato sono state osservate oltre alla struttura planare, le conformazioni degli isomeri in cui il sostituente picolilico è ruotato, per l'isomero *orto* di 71.09° e per l'isomero *para* di 61.13°. Per l'isomero *meta* la struttura ottimizzata mostra il gruppo picolilico ruotato di 65.46°. La stabilità per gli isomeri del *N*-piridilossamato è stata raggiunta esclusivamente per la struttura planare.

Nella Tabella 34 sono riportati i valori di energia elettronica totale per le molecole isolate ottimizzate con la combinazione B3LYP/Def2-TZVP, riportate nella Figura 86.

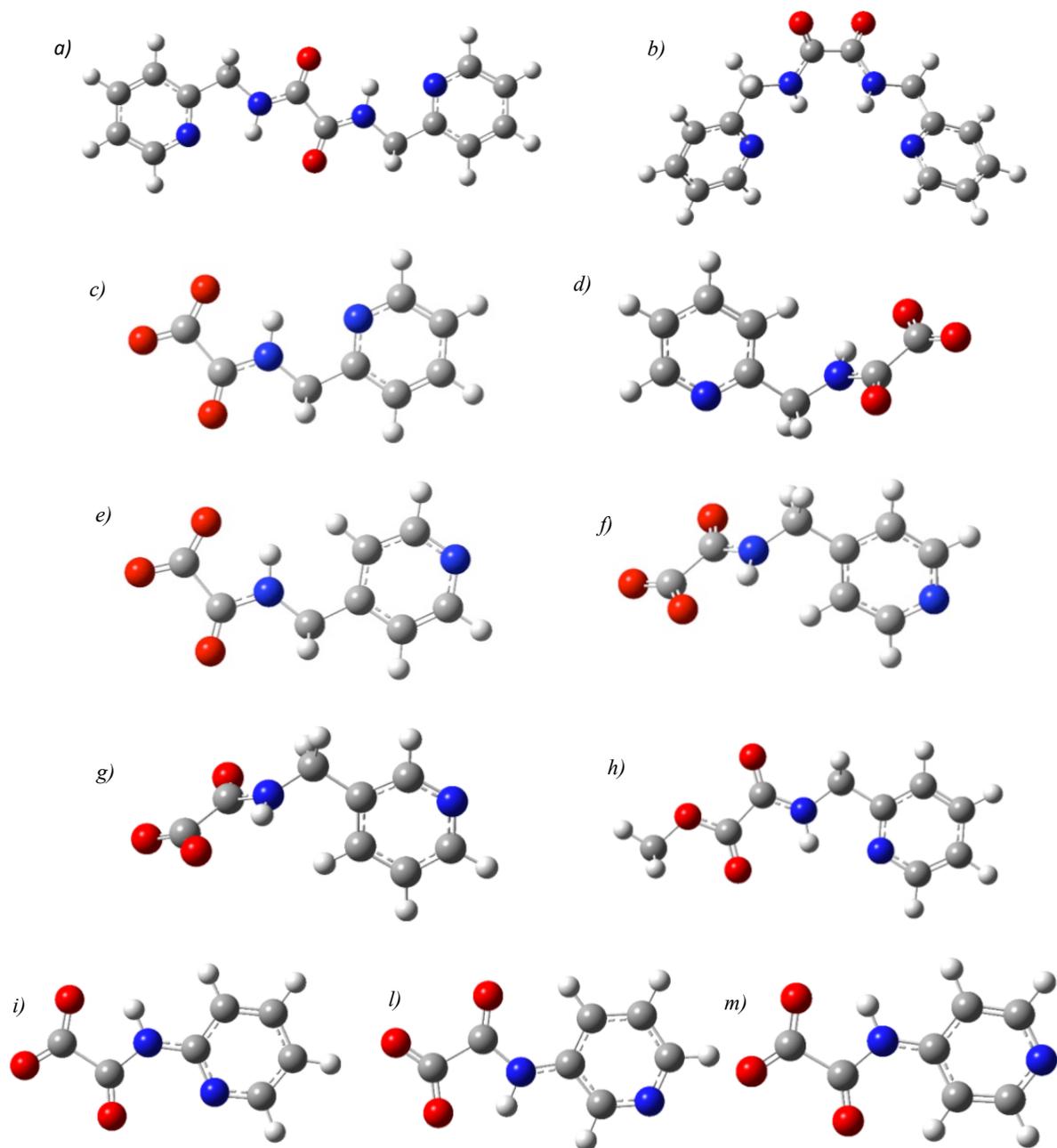


Figura 86 - Strutture molecolari ottimizzate calcolate con la combinazione B3LYP/Def2-TZVP; a) *trans* bis(*N*-2-picolil)ossamato planare; b) bis(*N*-2-picolil)ossamato ruotata; c) *N*-2-picolilossamato planare; d) *N*-2-picolilossamato ruotato; e) *N*-4-picolilossamato planare; f) *N*-4-picolilossamato ruotato; g) *N*-3-picolilossamato; h) metil-*N*-2-picolilossamato; i) *N*-2-piridilossamato; l) *N*-3-piridilossamato; m) *N*-4-piridilossamato.

Tabella 34 - Energia elettronica totale espressa in Hartree e in kcal/mol per le molecole ottimizzate calcolata a livello B3LYP/def2-TZVP. Cfr. Figura 86.

Molecole ottimizzate	Energia (Hartree)	Energia (kcal/mol)
Bis( <i>N</i> -2-picolil)ossamato ruotato	-911.7493893	-572126.3888 -
Bis( <i>N</i> -2-picolil)ossamato <i>trans</i>	-911.7635069	572135.2476
Metil- <i>N</i> -2-picolilossamato	-684.1273789	-429292.6668
<i>N</i> -2-Picolilossamato planare	-644.578287	-404475.4534
<i>N</i> -2-Picolilossamato ruotato	-644.5867372	-404480.7559
<i>N</i> -3-Picolilossamato	-644.5858121	-404480.1754
<i>N</i> -4-Picolilossamato planare	-644.5827616	-404478.2612
<i>N</i> -4-Picolilossamato ruotato	-644.5872219	-404481.0601
<i>N</i> -2-Piridilossamato	-605.260842	-379803.5994
<i>N</i> -3-Piridilossamato	-605.2681425	-379808.1805
<i>N</i> -4-Piridilossamato	-605.2727181	-379811.0517

Attraverso il confronto dell'energia elettronica totale è possibile valutare in quale conformazione l'anione è più stabile. Nel caso della diammidide **14** la struttura in conformazione *trans* risulta leggermente più stabile rispetto alla conformazione ruotata di circa 9 kcal/mol, indicando una bassa barriera rotazionale in corrispondenza del legame C–C. Anche gli isomeri *orto* e *para* del picolilossalato risultano più stabili nella struttura ruotata rispetto a quella planare, con differenze energetiche poco rilevanti (circa 5 e 3 kcal/mol).

Per valutare quale sia la parte più reattiva della molecola è stata studiata la localizzazione degli orbitali di frontiera di Kohn-Sham e la distribuzione di carica di Mulliken. In Figura 87 sono rappresentati gli orbitali di frontiera calcolati per PicOxam<sup>-</sup>.

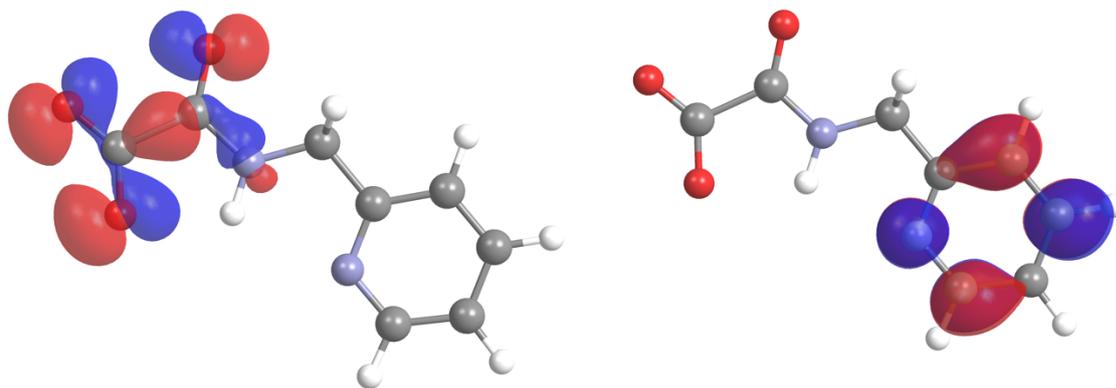


Figura 87 - Orbitali KS-HOMO (sinistra) e KS-LUMO (destra) calcolato per PicOxam<sup>-</sup> a livello B3LYP/def2-TZVP. Valore di soglia 0.05 |e|.

L'orbitale virtuale a più bassa energia localizzato sull'ossamato è in tutti i casi legante rispetto al sistema C–C, in analogia a quanto discusso per Oxam<sup>2-</sup> e PhOxam<sup>-</sup> (cfr. Figura 84 per Oxam<sup>2-</sup>). Per lo *N*-2-picolilossamato, ad esempio, questo orbitale si ritrova nel KS-LUMO+5 (Figura 88).

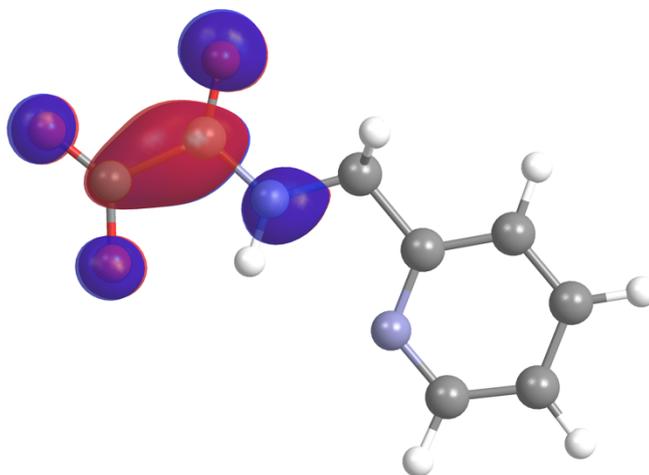


Figura 88 - Rappresentazione dell'orbitale KS-LUMO+5 calcolato per l'anione PicOxam<sup>-</sup> a livello B3LYP/def2-TZVP. Valore di soglia 0.05 |e|.

Nella Tabella 35 sono riportati gli autovalori degli KS-HOMO, localizzati sulla porzione ossamica delle molecole, e la carica atomica parziale di Mulliken  $\delta^+$  sul carbonio ammidico che

indica la tendenza della molecola a subire reazione di idrolisi e – nel nostro caso – a riformare l’anione ossalato. In questo caso una carica meno positiva indica quindi una minore tendenza all’idrolisi.

Tabella 35 - Autovalori degli KS-HOMO  $\epsilon_{\text{HOMO}}$  (Hartree) e carica atomica parziale di Mulliken  $\delta_{\text{C}^+}$  ( $|e|$ ) localizzata sul carbonio ammidico calcolati per gli anioni *N*-picolil- e *N*-piridil-ossamati a livello B3LYP/def2-TZVP.

Molecole ottimizzate	$\epsilon_{\text{HOMO}}$	$\delta_{\text{C}^+}$
<i>N</i> -2-Picolilossamato planare	-0.05200	0.146
<i>N</i> -2-Picolilossamato ruotato	-0.06377	0.158
<i>N</i> -3-Picolilossamato	-0.06721	0.162
<i>N</i> -4-Picolilossamato planare	-0.06604	0.140
<i>N</i> -4-Picolilossamato ruotato	-0.06836	0.168
<i>N</i> -2-Piridilossamato	-0.06939	0.124
<i>N</i> -3-Piridilossamato	-0.07773	0.171
<i>N</i> -4-Piridilossamato	-0.08129	0.172

Un confronto dei valori calcolati suggerisce che fra gli isomeri dell’anione *N*-picolilossamato i conformeri planari recanti l’azoto piridinico in posizione *orto* e *para* siano i più stabili. Tuttavia, un esame degli autovalori calcolati per lo HOMO depone per una maggiore stabilità del primo isomero.

Fra gli isomeri dell’anione PyOxam<sup>-</sup>, il 2-piridil-derivato è quello recante sia la carica meno positiva sull’atomo di carbonio ammidico sia l’autovalore dello HOMO meno positivo. In generale quindi i sostituenti recanti la 2-piridina sembrano più promettenti per quanto riguarda la loro minore propensione all’idrolisi.

La presenza di un sostituito piridinico conferisce alla molecola un orbitale molecolare di non-legame di tipo  $\sigma$  in cui è localizzato il doppietto elettronico sull’atomo di azoto carica negativamente. Questo orbitale è stato individuato nelle molecole analizzate negli orbitali

molecolari KS-HOMO-5 per i derivati picolinici e KS-HOMO-4 per i derivati piridinici. In Figura 89 è riportato a titolo di esempio l'orbitale KS-HOMO-5 calcolato per PicOxam<sup>-</sup>.

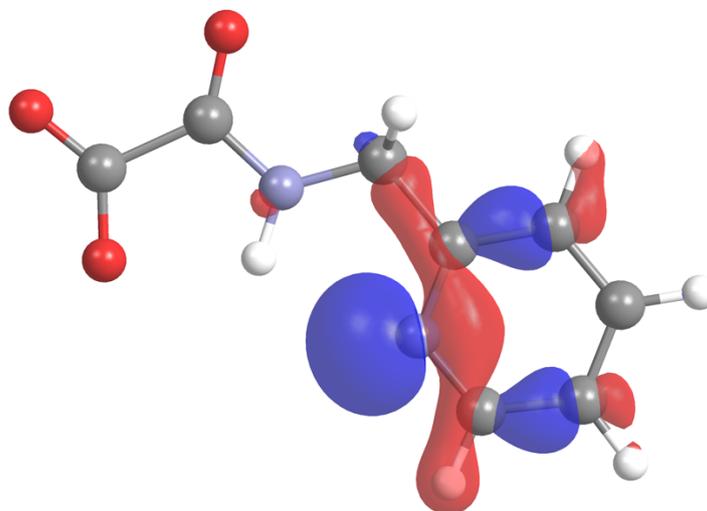


Figura 89 - Rappresentazione dell'orbitale KS-HOMO-5 calcolato per l'anione PicOxam<sup>-</sup> a livello B3LYP/def2-TZVP. Valore di soglia 0.05 |e|.

Gli autovalori dell'orbitale di non-legame nell'azoto piridinico sono riportati in Tabella 36 insieme alla carica parziale di Mulliken sull'azoto  $\delta_N^-$  e permettono di stimare la capacità della molecola di comportarsi come base di Lewis. Le cariche sugli atomi di azoto piridinici sono piuttosto simili, indicando una capacità di agire da base di Lewis simile per tutti i composti. Gli autovalori degli orbitali KS-HOMO dei derivati picolinici sono tuttavia sistematicamente maggiori dei derivati piridinici, suggerendo una basicità di Lewis lievemente maggiore.

Tabella 36 - Orbitale molecolare  $\sigma$  di Kohn-Sham localizzato sull'atomo di azoto piridinico, carica atomica  $\delta_N^-$  ( $|e|$ ) e corrispondente autovalore  $\varepsilon$  (Hartree) per gli anioni *N*-picolil- e *N*-piridil-ossamati ottimizzati.

Molecola	Orbitale $\sigma$	$\varepsilon$	$\delta_N^-$
<i>N</i> -2-Picolilossamato planare	HOMO-5	-0.17764	-0.234
<i>N</i> -2-Picolilossamato ruotato	HOMO-5	-0.17244	-0.238
<i>N</i> -3-Picolilossamato	HOMO-5	-0.17535	-0.225
<i>N</i> -4-Picolilossamato planare	HOMO-5	-0.18417	-0.227
<i>N</i> -4-Picolilossamato ruotato	HOMO-5	-0.17848	-0.231
<i>N</i> -2-Piridilossamato	HOMO-4	-0.14265	-0.192
<i>N</i> -3-Piridilossamato	HOMO-4	-0.15995	-0.224
<i>N</i> -4-Piridilossamato	HOMO-4	-0.13014	-0.250

Infine, per spiegare l'affinità con un solvente polare come l'acqua, la distribuzione di carica è stata impiegata per calcolare il modulo del momento di dipolo elettrico  $\mu$  delle molecole (Tabella 37).

Tabella 37 - Momento di dipolo elettrico  $\mu$  (Debye) calcolato per per gli anioni *N*-picolil- e *N*-piridil-ossamati ottimizzati a livello B3LYP/def2-TZVP.

Molecole ottimizzate	$\mu$
<i>N</i> -2-Picolilossamato planare	19.7395
<i>N</i> -2-Picolilossamato ruotato	14.2394
<i>N</i> -3-Picolilossamato	12.5633
<i>N</i> -4-Picolilossamato planare	13.7431
<i>N</i> -4-Picolilossamato ruotato	12.9407
<i>N</i> -2-Piridilossamato	12.7688
<i>N</i> -3-Piridilossamato	10.4217
<i>N</i> -4-Piridilossamato	9.9341

I valori di  $\mu$  mostrano una discreta variabilità in funzione della posizione dell'azoto eterociclico. L'anione 2-picolilossalato risulta avere una polarità superiore rispetto alle altre molecole, in accordo con la sua buona solubilità in acqua (cfr. paragrafo 3.1.3).

### 3.3.3 Studio DFT dell'interazione anioni–calcite

Come ulteriore passo verso la modellazione dell'interazione tra gli anioni sintetizzati e la calcite, è stato condotto uno studio teorico relativo all'interazione fra gli anioni potenzialmente consolidanti e il reticolo cristallino della calcite. Sono stati considerati come modello i sistemi recanti sostituenti alchilici e arilici non-eterociclici. Si ritiene infatti che, in virtù della basicità dell'azoto, i sostituenti piridinici possano essere coinvolti in una serie di interazioni più complesse che non sarebbero realisticamente simulate da una semplice interazione consolidante-substrato. Pertanto, si è ristretta questa fase dello studio computazionale ai sostituenti trattati nel paragrafo 3.3.1 utilizzando il setup computazionale descritto.

Lo studio è consistito nell'ottimizzazione delle molecole degli anioni senza alcun vincolo, lasciando fisse le posizioni degli atomi di calcite. La superficie della pietra è stata rappresentata da una porzione neutra di calcite con un reticolo costituito da 150 atomi (corrispondenti a 30 cationi  $\text{Ca}^{2+}$  e 30 anioni  $\text{CO}_3^{2-}$ ) nel piano [1 0 1] con coordinate frazionarie estratte dai dati strutturali (Figura 90).<sup>225</sup>

In generale, gli anioni si avvicinano al reticolo di calcite con distanze dal catione calcio che sono molto vicine a quelle trovate con l'ossigeno del carbonato nella struttura cristallina della calcite stessa. Nella Tabella 38 sono riportate le lunghezze di legame ottimizzate C–C and C–O, l'angolo di torsione  $\tau$ , i relativi indici di legame di Wiberg WBI e la variazione totale dell'energia elettronica ( $\Delta E_{\text{int}}$ ) calcolati per gli anioni nei sistemi  $[\text{OxCalcite}]^{2-}$ ,  $[\text{MeOxCalcite}]^-$ ,  $[\text{PhOxCalcite}]^-$ ,  $[\text{OxamCalcite}]^-$ ,  $[\text{MeOxamCalcite}]^-$  e  $[\text{PhOxamCalcite}]^-$ .

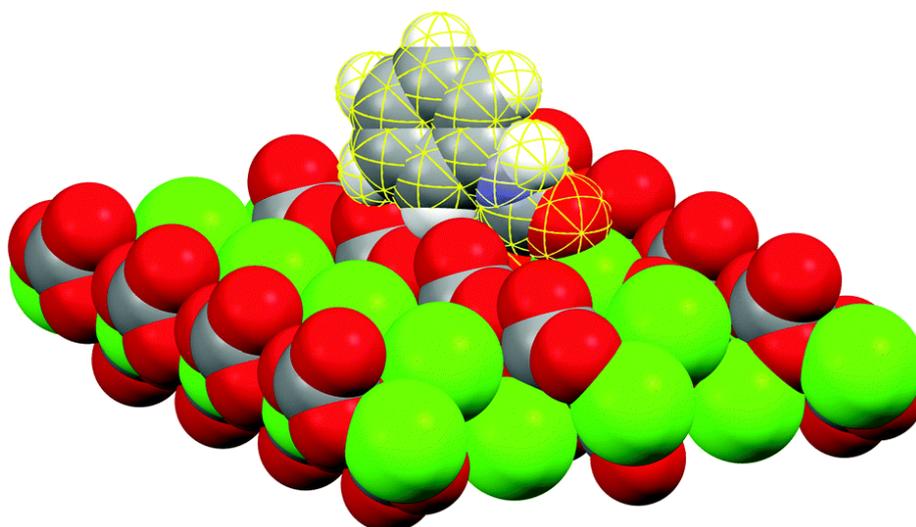


Figura 90 - Modello tridimensionale dell'interazione tra  $\text{PhOxam}^-$  ottimizzato a livello DFT (PBE0/def2-SVP) interagente con una porzione selezionata del reticolo di calcite ( $\text{Ca}_{30}\text{C}_{30}\text{O}_{90}$ ) lungo il piano  $[1\ 0\ 1]$ . Gli atomi dell'anione sono evidenziati per colori: C, grigio; O, rosso; Ca, verde; N, viola; H, bianco.

Tabella 38 - Distanze di legame ottimizzate C–C e C–O e angoli di torsione ( $\tau$ , °; i valori tra parentesi rappresentano le variazioni relative rispetto i corrispondenti parametri metrici ottimizzati in fase gassosa), relativi indici di legame Wiberg WBI (i valori tra parentesi rappresentano le variazioni relative rispetto agli indici corrispondenti nella fase gassosa), trasferimento di carica da anione a reticolo ( $\Delta Q_s$ , | e |) e variazione di energia elettronica totale ( $\Delta E_{\text{int}}$ , kcal mol<sup>-1</sup>) calcolati sull'interazione degli anioni  $\text{Ox}^{2-}$ ,  $\text{MeOx}^-$ ,  $\text{PhOx}^-$ ,  $\text{Oxam}^-$ ,  $\text{MeOxam}^-$  e  $\text{PhOxam}^-$  con la porzione di superficie di calcite modellata ( $\text{Ca}_{30}\text{C}_{30}\text{O}_{90}$ ) a livello PBE0/def2-SVP.

Adattata dal rif. 217.

	$[\text{Ox}\cdot\text{Calcite}]^{2-}$	$[\text{Ox}\cdot\text{Calcite}]^{2- \text{a}}$	$[\text{MeOx}\cdot\text{Calcite}]^-$	$[\text{PhOx}\cdot\text{Calcite}]^-$	$[\text{Oxam}\cdot\text{Calcite}]^-$	$[\text{MeOxam}\cdot\text{Calcite}]^-$	$[\text{PhOxam}\cdot\text{Calcite}]^-$
d(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	1.570 (0.006)	1.569 (0.004) <sup>b</sup>	1.539 (-0.007)	1.550 (0.004)	1.537 (-0.049)	1.531 (-0.052)	1.542 (-0.042)
d(C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> )	1.274 (0.011)	1.274 (0.012) <sup>b</sup>	1.260 (0.020)	1.259 (0.021)	1.254 (-0.003)	1.262 (0.005)	1.260 (0.002)
d(C <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> )	1.249 (-0.014)	1.249 (-0.015) <sup>b</sup>	1.239 (-0.001)	1.236 (-0.002)	1.243 (0.011)	1.241 (0.010)	1.239 (0.011)
d(C <sub>2</sub> -O <sub>3</sub> )	1.282 (0.019)	1.283 (0.020) <sup>b</sup>	1.227 (0.016)	1.223 (0.020)	1.236 (0.017)	1.249 (0.028)	1.244 (0.029)
d(C <sub>2</sub> -R)	1.212 (-0.051)	1.212 (-0.051) <sup>b</sup>	1.290 (-0.076)	1.301 (-0.094)	1.322 (-0.038)	1.319 (-0.043)	1.328 (-0.050)
\tau	24.76 (65.24)	27.84 (62.16)	44.00 (45.68)	36.32 (53.40)	26.00 (26.00)	44.09 (44.09)	36.65 (36.65)
\Delta Q <sub>s</sub>	0.368	0.643	0.380	0.083	0.118	0.106	0.093
\Delta E <sub>int</sub>	277.9	283.9	161.5	158.4	164.0	163.4	153.8

<sup>a</sup>Dati calcolati a livello DFT-D3 (PBE0/def2-SVP). <sup>b</sup>Distanze di legame ottimizzate per  $\text{Ox}^{2-}$  a livello DFT-D3 (PBE0/def2-SVP): C–C, 1.565; C–O, 1.263 Å.

Per verificare l'influenza degli effetti di dispersione di London sull'interazione ottimizzata tra gli anioni e la superficie della calcite, il calcolo sul sistema [Ox-Calcite]<sup>2-</sup> è stato effettuato anche in presenza di correzioni di dispersione modellate a livello DFT-D3 secondo il metodo di Grimme, che stima l'energia totale  $E_{\text{tot}}$  di un sistema come la somma dell'energia di Kohn-Sham  $E_{\text{KS}}$  e l'energia di correzione di dispersione  $E_{\text{disp}}$ . Un confronto delle variazioni sulle lunghezze e angoli di legame degli anioni ottimizzati ossalato indica che la dispersione influenza solo marginalmente la geometria dell'anione. Rispetto alle geometrie in fase gassosa degli anioni liberi, sono state osservate solo variazioni marginali nelle distanze di legame degli anioni a seguito dell'interazione con la superficie della calcite (in tutti i casi minori di 0.1 Å). L'effetto più notevole dell'interazione sui parametri metrici è la variazione dell'angolo di torsione  $\tau$ , infatti, a causa delle basse barriere rotazionali, tutti gli anioni studiati possono modificare la loro geometria per interagire meglio con gli ioni calcio della calcite, raggiungendo così un angolo di torsione che varia tra 25 e 44° per tutti i sistemi esaminati. L'interazione si traduce in un notevole trasferimento di carica  $|\Delta Q_S|$  dagli anioni alla matrice carbonatica di calcio, compresa tra 0.083 e 0.380 |e|, che diminuisce nel passare dagli esteri ossalici alle corrispondenti ammidi, e aumenta se si prendono in considerazione gli effetti di dispersione. L'introduzione di sostituenti fenilici, sia in PhOx<sup>-</sup> e PhOxam<sup>-</sup>, determina una forte riduzione del valore di  $|\Delta Q_S|$ . Infine, le energie elettroniche totali, calcolate per il frammento di calcite, gli anioni liberi ed i sistemi anioni-calcite, possono essere sfruttate per valutare l'energia di interazione  $\Delta E_{\text{int}}$  (Tabella 38). Trascurando le correzioni ZPE e BSSE, l'energia elettronica totale calcolata per il frammento di calcite, gli anioni liberi e il sistema anione calcite è stata utilizzata per valutare l'energia di interazione  $\Delta E_{\text{int}}$ . Questo valore è maggiore per il dianione Ox<sup>2-</sup> (277.9 kcal mol<sup>-1</sup>; 283.9 kcal mol<sup>-1</sup> comprese le correzioni di dispersione) e varia tra 153.7 e 163.5 kcal mol<sup>-1</sup> per i monoanioni. In tutti i casi, la capacità di ogni anione di formare deposizioni sui campioni di pietra si riflette sulla forza delle interazioni degli anioni investigati

con la superficie di carbonato di calcio nel marmo e nei calcari biomicritici. Nello specifico si è osservato sperimentalmente che lo strato passivante ottenuto tramite trattamento con AmPhOxam ha uno spessore minore rispetto a quello ottenuto dai sali AmOxam e AmEtOx, in accordo con i risultati teorici.

## 4. Conclusioni

La Chimica di sintesi ha finora trovato uno spazio esiguo nella letteratura sulla conservazione dei materiali lapidei di interesse archeologico e più in generale dei beni culturali. In particolare, benché numerosi studi abbiano dimostrato l'efficacia dell'ossalato di calcio generato *in situ* nella protezione di materiali lapidei contenenti carbonato di calcio, i precursori utilizzati (tipicamente l'ossalato di ammonio) e le tecniche di applicazione non permettono di ottenere risultati pienamente soddisfacenti. Nell'ambito di questo Dottorato si è voluta esplorare la possibilità di funzionalizzare sistematicamente un gruppo carbossilato dello ione ossalato e di verificare la capacità dei monoanioni risultanti di essere impiegati quali precursori nei trattamenti nei confronti di due litotipi di ampio utilizzo, quali il marmo e le calcareniti. Dai risultati ottenuti nel presente lavoro possiamo affermare che la funzionalizzazione dell'acido ossalico per dare monoesteri e monoammidi (acidi alchilossamici) può consentire di modulare la solubilità dei sali di ammonio e di calcio corrispondenti al fine di aumentare la solubilità dei primi e diminuire quella dei secondi. Nell'ambito di questa ricerca sono stati sintetizzati venti composti, che si aggiungono al sale d'ammonio del metilossalato, dell'ossamato e dello *N*-fenilossamato, precedentemente investigati dal gruppo di ricerca. Fra i nuovi composti rientrano il sale d'ammonio del monoetilossalato (**1**), quattordici alchilossamati con differenti *N*-sostituenti alchilici e arilici (Et, Pr, <sup>i</sup>Pr, Bu, Bz, 2-picolile, **2–14**) e quattro sali di ammonio da essi derivati (**15–20**). Tutti i composti ottenuti sono stati caratterizzati mediante analisi elementare, determinazione del punto di fusione, spettroscopia FT-IR, UV-Vis-NIR e di risonanza magnetica nucleare <sup>1</sup>H-NMR. Inoltre, il bis(2-picolil)ossamato, il metil-*N*-2-picolilossamato ed lo *N*-2-picolilossamato di ammonio sono stati caratterizzati strutturalmente, grazie alla collaborazione con il National Crystallographic Service diretto dal Prof. Simon J. Coles di Southampton. La determinazione della solubilità in soluzione acquosa di alcuni dei sali d'ammonio è stata effettuata per via spettrofotometrica, al fine di individuare quelli più

promettenti per il trattamento della pietra. Queste misure hanno mostrato che i valori di concentrazione per la soluzione satura del composto **1** (AmEtOx) è pari a 1.49 M (~201 g/L;  $K_{ps} = 2.2$ ), mentre i composti **15** (AmEtOxam), **16** (AmPrOxam) e **20** (AmPicOxam) presentano dei valori di solubilità che ammontano a 1.20 M (~200 g/L;  $K_{ps} = 1.44$ ), 0.11 M (~17.3 g/L;  $K_{ps} = 0.01$ ) e 1.0 M (~197 g/L,  $K_{ps} = 1.0$ ), rispettivamente. Il composto **1** risulta 3 e 1.5 maggiore rispetto ai composti precedentemente studiati AmOx (0.4 M, 50 g/L) e AmMeOx (1.01 M, 140 g/L) rispettivamente. Anche il composto **15** mostra una solubilità maggiore rispetto ad AmOx e ai derivati precedentemente sintetizzati e risulta dunque essere circa 10 volte superiore rispetto a quella del composto **16**. Il composto **20** presenta una solubilità paragonabile a quello del composto **15**. Questo potrebbe significare che allungando la catena del sostituente alchilico degli ossamati, la solubilità del corrispondente sale di ammonio si riduce drasticamente mentre il sale di ammonio dell'ossamato recante un sostituente 2-picolinico riporta a valori di solubilità paragonabili a quelli registrati per il composto **15**. Inoltre, il composto **20**, nonostante presenti un anello eteroaromatico, ha una solubilità più alta rispetto ad AmPhOxam (0.14 M), da attribuire alla polarità del sostituente piridinico che predispone una maggiore affinità con un solvente polare come l'acqua. I sali di ammonio che hanno dato valori di solubilità adeguati (AmEtOx, AmEtOxam, AmPicOxam) sono stati testati su supporti carbonatici scelti come oggetto di studio, marmo di Carrara e calcare biomicritico per un intervento conservativo, grazie alle indispensabili collaborazioni scientifiche con il Laboratorio di Restauro Colle di Bonaria (Prof.ssa Paola Meloni), con il Departamento de Geoquímica Petrologia i Prospecció Geològica dell'Università di Barcellona (Proff. Domingo Gimeno e Antonia Navarro Ezquerra) e con l'Institut de Ciència de Materials (Prof. Jordi Rius) della stessa città catalana.

Il sale AmEtOx è stato testato in due concentrazioni diverse (5% e 12% p/p) e reagisce con il carbonato di calcio (calcite) per dare ossalato di ammonio mono o diidrato (CaOx): esso rappresenta quindi un valido precursore più solubile di AmOx e AmMeOx per ottenere un

trattamento di ossalato di calcio. Come precedentemente affermato, AmEtOx essendo notevolmente più solubile, presenta una migliore capacità di penetrazione e riempimento sia all'interno dei campioni di marmo di Carrara che del calcare biomicritico, garantendo così una maggiore efficacia di deposizione di CaOx. Infatti, le immagini SEM e le misure tts- $\mu$ XRD confermano che dopo il trattamento con AmEtOx, il marmo di Carrara e i calcari biomicritici sono stati ricoperti da un rivestimento cristallino di neoformazione di spessore pari a 30–50 e 200–500  $\mu$ m di whewellite e weddellite, rispettivamente, con fasi di CaOx rilevabili fino a ~800  $\mu$ m di profondità nel caso dei campioni di biomicrite. Questi risultati sono molto più promettenti rispetto a quelli osservati nel caso di AmOx e dei nostri derivati precedentemente sintetizzati (AmMeOx, AmOxAm e AmPhOxam) che hanno portato alla formazione di strati protettivi di pochi  $\mu$ m o fino a poche decine di  $\mu$ m. Sono state osservate variazioni nell'uniformità del rivestimento a seconda della concentrazione di AmEtOx utilizzata. Nel marmo, il rivestimento risultante dal trattamento con la soluzione al 5% p/p è più omogeneo che nel trattamento con la soluzione più concentrata al 12% p/p. Nel primo caso si osserva infatti un migliore riempimento delle microfessure generate dai trattamenti termici di invecchiamento artificiale. Al contrario, nella biomicrite entrambe le concentrazioni hanno portato alla formazione di un rivestimento omogeneo sulla superficie complessiva del calcare. In tutti i casi è stata osservata una piccola riduzione della porosità del campione di pietra dopo il trattamento con AmEtOx, che risulta particolarmente significativa per il marmo di Carrara, accompagnata da una leggera diminuzione della dimensione media dei pori. Come noto, la durabilità del materiale potrebbe essere compromessa da una forte riduzione della dimensione dei pori che potrebbe favorire l'aumento della pressione di cristallizzazione dei sali. Un risultato confortante del presente lavoro è che la riduzione osservata è solo un affinamento della struttura porosa preesistente. Un piccolo spostamento verso i pori più piccoli non altera in maniera radicale la porosità del materiale, ma potrebbe al contrario ridurre se non inibire la veicolazione

di materiale pericoloso verso l'interno della pietra. Inoltre, il trattamento con AmEtOx sia su campioni di marmo di Carrara che biomicritici ha comportato un potenziamento della coesione (come indicato dai test *pull-off*), con conseguente aumento della resistenza intrinseca del materiale e - più in generale - verso il decadimento. A tale rinforzo non si accompagna nessuna alterazione percepibile visivamente del colore o della permeabilità al vapore nei due substrati, a testimonianza della compatibilità del trattamento con i supporti lapidei. Un lavoro preliminare è stato condotto sulla pietra con i composti *N*-etilossamato d'ammonio (AmEtOxam) con una concentrazione al 5% p/p e l'*N*-2-picolilossamato d'ammonio (AmPicOxam) al 8% p/p in soluzione acquosa. Il trattamento con AmEtOxam sia del marmo sia della biomicrite mostra modeste variazioni nelle proprietà idriche della pietra ad indicare che le proprietà di trasporto dell'acqua non vengono drasticamente modificate, mentre le prove di *pull-off* hanno registrato dei valori indicativi di un miglioramento nelle proprietà meccaniche del materiale. Studi preliminari sul sale AmPicOxam hanno già dimostrato come il corrispondente sale di calcio ( $K_{ps} = 7.0 \cdot 10^{-8}$ ) sia meno solubile rispetto a CaOxam ( $K_{ps} = 3.67 \cdot 10^{-7}$ ) e a CaPhOxam ( $K_{ps} = 1.8 \cdot 10^{-5}$ ), quindi potenziale protettivo della pietra. I campioni trattati con AmPicOxam mostrano un minor valore del coefficiente di assorbimento d'acqua per capillarità e della porosità aperta all'acqua rispetto ai campioni non trattati, sia nei campioni di marmo che di biomicrite con una variazione molto più marcata rispetto gli altri sali testati. Si è osservata anche in questo caso una migliore resistenza alla trazione con valori simili agli altri composti. Questi risultati preliminari sugli ossamati necessitano indagini più approfondite simili a quelle impiegate per gli ossalati, ma pongono delle buone premesse per il loro impiego nel trattamento dei materiali lapidei.

I risultati sperimentali sono stati affiancati da calcoli di chimica computazionale effettuati a livello DFT che forniscono uno strumento inestimabile per la comprensione dei risultati sperimentali e per prevedere la reattività delle molecole oggetto di studio. La concordanza tra i

parametri metrici calcolati e i corrispondenti dati strutturali ha suggerito di adottare calcoli QM/DFT, in particolare condotti a livello PBE0/def2-SVP e B3LYP/def2-TZVP, per interpretare le caratteristiche di reattività dei composti investigati. I calcoli hanno infatti fornito informazioni sulle caratteristiche degli anioni liberi e l'effetto dell'interazione con la calcite, sui loro parametri metrici e sulla distribuzione delle cariche. Inoltre, la composizione degli orbitali molecolari di Kohn-Sham e la distribuzione delle cariche naturali forniscono approfondimenti sulla reattività dei composti studiati. In particolare, i calcoli hanno fornito informazioni sulle proprietà elettroniche che portano alla tendenza all'idrolisi mostrata da AmEtOx e dal suo analogo AmMeOx, mostrando i motivi per cui gli esteri ossalici sono più incline delle ammidi a formare ioni ossalato in soluzione acquosa e dare depositi di ossalato di calcio idrato, come whewellite o weddellite, sulle superfici in pietra trattata.

Inoltre, i calcoli teorici su una nuova classe di campioni, gli isomeri *orto*, *meta* e *para* del picolilossalato e del piridilossamato, hanno dimostrato come la presenza del sostituente picolilico e piridinico aumenta la solubilità del sale d'ammonio precursore. Tra tutti i composti teoricamente indagati il più promettente risulta il *N*-2-piridilossamato (PicOxam<sup>-</sup>), il quale presenta rispetto agli altri un minore valore della carica parziale positiva sul carbonio ammidico ( $\delta^+ = 0.124 |e|$ ) indicativa di una minor tendenza all'idrolisi. Il valore del momento di dipolo elevato ( $\mu = 12.76$  D) è in accordo con la elevata solubilità del *N*-2-piridilossamato d'ammonio in acqua ( $\sim 197$  g/L,  $K_{ps} = 1.0$ ).

In conclusione, questa tesi rappresenta il primo esempio di uno studio esteso che dimostra che i sali sia dei monoesteri ossalici sia degli ossamati possono essere adottati con successo per il restauro delle pietre carbonatiche. I primi, grazie alla elevata tendenza a dare reazione di idrolisi, permettono di ottenere un trattamento di ossalato di calcio: l'elevata solubilità dei corrispondenti sali d'ammonio li rende dei precursori migliori rispetto all'ossalato d'ammonio. I secondi, non andando incontro a idrolisi e possedendo una maggiore solubilità e stabilità,

rappresentano invece delle valide alternative come agenti di ripristino per pietre a base di carbonato di calcio.

## **5. Parte sperimentale**

### **5.1. Strumentazione**

#### **5.1.1. Spettroscopia di assorbimento UV-Vis-NIR**

Gli spettri di assorbimento sono stati registrati a temperatura ambiente attraverso uno spettrofotometro a doppio raggio Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR (175–3300 nm) e uno spettrofotometro a doppio raggio Thermo Nicolet Evolution 300 (190–1100 nm). Per tutte le analisi sono state impiegate cuvette in quarzo con cammino ottico di 1 cm. Gli spettri dei campioni da analizzare sono stati registrati e confrontati con uno spettro di bianco, previa registrazione della linea di base nello stesso solvente.

#### **5.1.2. Spettroscopia FT-IR**

Gli spettri infrarossi sono stati registrati a temperatura ambiente con uno spettrofotometro FT-IR Thermo Nicolet 5700 con beamsplitter di KBr, nella regione del medio infrarosso (MIR, fra 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ ). Le analisi sono state effettuate allo stato solido disperdendo l'analita in pasticca di KBr con risoluzione spettrale corrispondente a 4  $\text{cm}^{-1}$ , previa acquisizione di un bianco.

#### **5.1.3. Spettroscopia $^1\text{H}$ -NMR**

Gli spettri  $^1\text{H}$ -NMR sono stati determinati tramite l'utilizzo di uno spettrofotometro Bruker Advance 300 MHz (7.05 T). Le condizioni sperimentali operative prevedono una frequenza di 300.13 MHz e una temperatura di 25 °C. I valori di  $\delta$  sono riportati in parti per milione (ppm) e le costanti di accoppiamento (J) in Hz, riferite al picco residuo del solvente. I solventi impiegati per l'analisi sono stati utilizzati:  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  (DMSO- $d_6$ ) e  $\text{CDCl}_3$  senza previa purificazione.

#### **5.1.4. Punto di fusione**

La determinazione del punto di fusione è stata eseguita tramite Electrothermal melting point apparatus. ( $T_{\max} = 240 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) Una minima quantità di campione è stata trasferita in capillari di vetro, nei quali è stata effettuata la misura.

#### **5.1.5. Analisi elementare**

Le analisi elementari sono state determinate tramite un Elemental Analyzer CHNS/O Perkin Elmer 2400 serie II, attraverso la determinazione percentuale di C, H e N presente nei campioni. Le temperature di ossidazione e di riduzione sono settate a 925 e a 600  $^{\circ}\text{C}$ , rispettivamente.

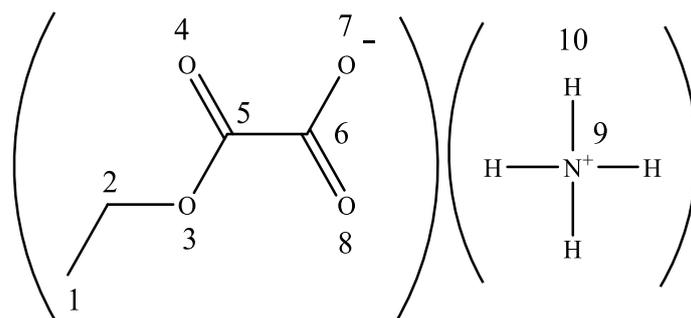
#### **5.1.6 Diffrazione di raggi X su cristallo singolo (XRD)**

I cristalli dei composti **7**, **14** e **20** sono stati analizzati presso i laboratori del UK National Crystallographic Service di Southampton. I cristalli singoli sono stati sospesi in olio di perfluoroetere, selezionati e montati su un sostegno MITIGEN. La struttura del composto **7** è stata ottenuta mediante un diffrattometro Rigaku FRE+, equipaggiato con specchi confocali HF Varimax, goniometro AFC12 e rivelatore HyPix 6000. La struttura del composto **14** è stata ottenuta mediante lo stesso diffrattometro, ma con un rivelatore HG Saturn 724+. La struttura del composto **20** è stata raccolta alla temperatura di 100(2) K con un diffrattometro Rigaku 007HF (specchi confocali Varimax, goniometro AFC11, rivelatore HyPix 6000 e accessorio per bassa temperatura Oxford Cryosystems). I diffrattometri utilizzano il software CrysAlisPro (Rigaku Oxford Diffraction).<sup>226</sup> Le strutture sono state risolte con i programmi ShelXT,<sup>227</sup> Olex2,<sup>228</sup> e con la versione 2018/3 di ShelXL,<sup>227</sup> mediante minimizzazione con il metodo dei minimi quadrati.

## 5.2. Sintesi

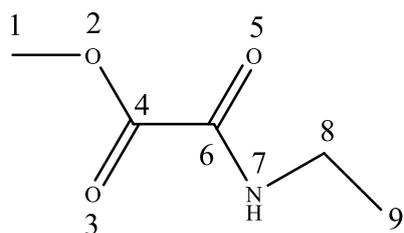
Per le sintesi è stata utilizzata comune vetreria da laboratorio e sono stati utilizzati reagenti e i solventi commerciali acquistati da TCI e Sigma Aldrich senza ulteriore purificazione.

### 5.2.1. Ammonio monoetilossalato (AmEtOx, 1)



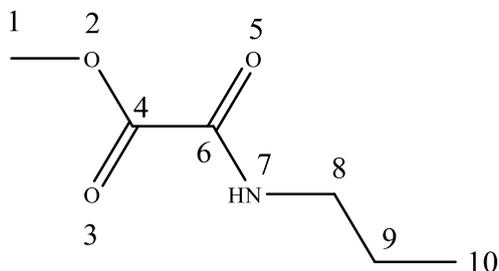
A una soluzione di dietilossalato (9.90 g, 0.0677 mol) in 40 mL di acqua è stata aggiunta a una soluzione acquosa di  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (6.00 g, 7.59 mol) in 40 mL dello stesso solvente. La miscela risultante è stata posta a riflusso per 3 h e successivamente lasciata evaporare a temperatura ambiente. Il prodotto risultante è stato lavato con etere dietilico. Resa 4.30 g (0.0318 mol, 47%); P.F: 65 °C; FT-IR:  $\tilde{\nu} = 3421$  (m), 3101 (s), 2994 (m), 1720 (vs), 1645 (vs), 1400 (s), 1205 (s), 1026 (w), 901 (vw), 781 (vw), 773 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ . UV-Vis-NIR ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 192 nm (4590  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 4.26$  (q, 2H; H2), 1.32 (t, 3H; H1) ppm; A.E. calcolata per.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_4$ : C 35.55%, H 6.71%, N 10.37%; sperimentale: C 35.19%, H 6.31%, N 10.85%.

### 5.2.2. Metil-*N*-etilossamato (2)



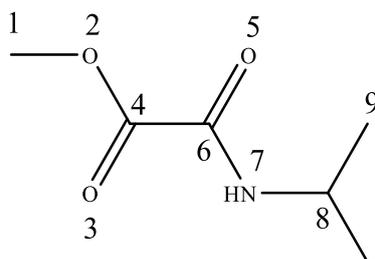
A una soluzione di dimetilossalato (10.00 g, 0.085 mol) in 40 mL di alcol metilico è stata aggiunta, goccia a goccia, una soluzione di etilammina (4.8 mL, 0.085 mol) in 20 mL di alcol metilico. La soluzione ottenuta è stata tenuta a riflusso per 22 h, quindi concentrata a pressione ridotta. In seguito a filtrazione, si è ottenuto un liquido giallo. Resa: 7.1 g, 0.054 mol (64%);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.10$  (br s, 1H; H7), 3.90 (s, 3H; H1), 3.39 (quint, 2H; H8), 1.21 (t, 3H; H9) ppm.

### 5.2.3. Metil-*N*-propilossamato (3)



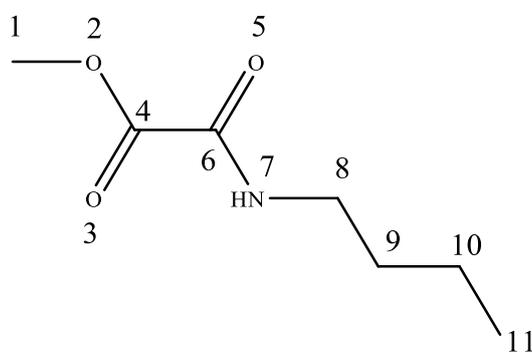
A una soluzione di dimetilossalato (10.00 g, 0.085 mol) in 40 mL di alcol metilico è stata aggiunta goccia a goccia, una soluzione di propilammina (7.0 mL, 0.085 mol) in 20 mL di alcol metilico. La soluzione ottenuta è stata tenuta a riflusso per 25 h e successivamente concentrata a pressione ridotta. In seguito a filtrazioni si è ottenuto un liquido giallo. Resa: 4.8 g, 0.033 mol (39%);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.13$  (br s, 1H; H7), 3.88 (s, 3H; H1), 3.30 (q, 2H; H8), 1.58 (sext, 2H; H9), 0.94 (t, 3H; H10) ppm.

#### 5.2.4. Metil-*N*-isopropilossamato (4)



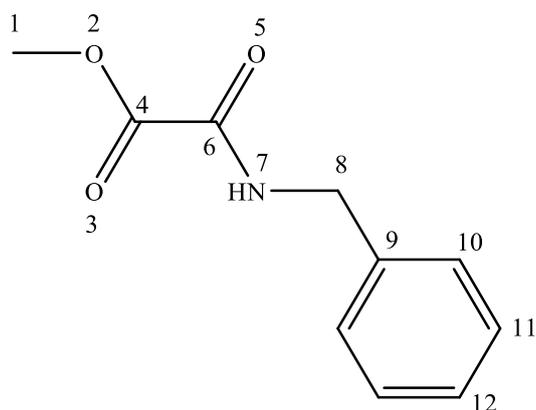
A una soluzione di dimetilossalato (10.00 g, 0.085 mol) in 40 mL di alcol metilico è stata aggiunta goccia a goccia, una soluzione di isopropilammina (7.3 mL, 0.085 mol) in 20 mL di alcol metilico. La soluzione ottenuta è stata tenuta a riflusso per 26 h e successivamente concentrata a pressione ridotta. In seguito a filtrazione si è ottenuto un liquido giallo. Resa: 4.0 g, 0.027 mol (32%);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.93$  (br s, 1H; H7), 4.10 (sept, 1H; H8), 3.88 (s, 3H; H1), 1.21 (d, 6H; H9) ppm.

#### 5.2.5. Metil-*N*-butilossamato (5)



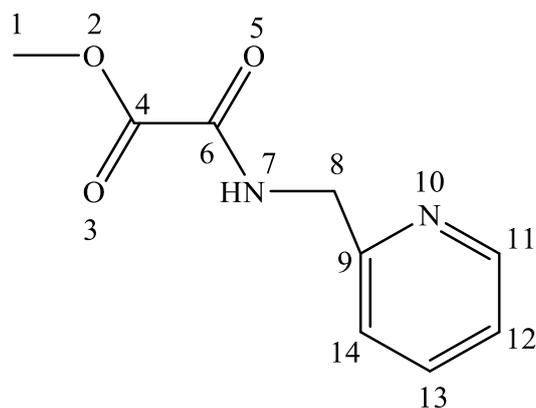
A una soluzione di dimetilossalato (10.00 g, 0.085 mol) in 40 mL di alcol metilico è stata aggiunta goccia a goccia, una soluzione di *n*-butilammina (8.4 mL, 0.085 mol) in 20 mL di alcol metilico. La soluzione ottenuta è stata tenuta a riflusso per 21 h e successivamente concentrata a pressione ridotta. In seguito a filtrazione si è ottenuto un liquido giallo. Resa: 3.6 g, 0.022 mol (27%);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.09$  (br s, 1H; H7), 3.89 (s, 3H; H1), 3.35 (q, 2H; H8), 1.54 (quint, 2H; H9), 1.36 (sext, 2H; H10), 0.93 (t, 3H; H11) ppm.

### 5.2.6. Metil-*N*-benzilossamato (6)



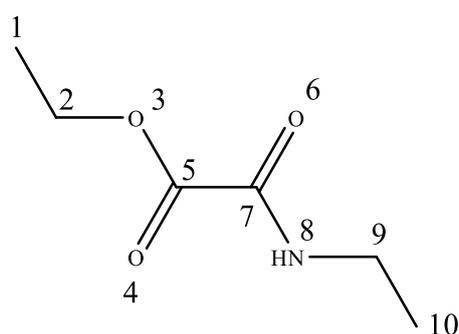
A una soluzione di dimetilossalato (5.00 g, 0.042 mol) in 20 mL di alcol metilico è stata aggiunta goccia a goccia, una soluzione di benzilammina (4.6 mL, 0.042 mol) in 10 mL di alcol metilico. La soluzione ottenuta è stata tenuta a riflusso per 24 h e successivamente concentrata a pressione ridotta. Si è ottenuto la precipitazione di un solido chiaro, che è stato isolato per filtrazione. Resa: 5.13 g, 0.026 mol (63%); P.F: 115 °C. FT-IR (pasticca di KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3272 (m), 3056 (w), 2952 (w), 1737 (s), 1683 (vs), 1533 (m), 1434 (m), 1367 (w), 1313 (w), 1249 (s), 1081 (w), 1081 (w), 1014 (m), 944(w), 738 (m), 613 (m) 484 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ . A.E. calcolata per.  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ : C 62.17%, H 5.74%, N 7.25%; sperimentale: C 62.99%, H 5.63%, N 7.62%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.76 (br s, 1H; H7), 7.34 (m, 5H; H10+H11+H12), 4.52 (d, 2H; H8), 3.91 (s, 3H; H1) ppm.

### 5.2.7. Metil-*N*-2-picolilossamato (7)



A una soluzione di dimetilossalato (5.00 g, 0.0423 mol, in 20 mL) in alcol metilico è stata aggiunta, goccia a goccia, una soluzione di 2-picolilammina (4.3 mL, 0.0420 mol) in 10 mL di alcol metilico. La soluzione ottenuta è stata tenuta a riflusso per 24 h; successivamente, è stata concentrata a pressione ridotta. Si è ottenuto un liquido giallo, che è stato purificato tramite cromatografia su colonna, utilizzando come fase stazionaria gel di silice, e come fase mobile alcol etilico. Come risultato di questa operazione, si è ottenuto un solido bianco. Resa: 2.69 g, 0.0139 mol (33%); P.F: 73 °C; UV- Vis-NIR (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 223 (5480), 249 (4100), 254 (4270), 260 (4120), 267 (2780 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) nm; FT-IR (pasticca KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3172 (m), 3013 (m), 2940 (vw), 2941 (vw), 1739 (s), 1700 (s), 1596 (m), 1573 (w), 1525 (m), 1429 (m), 1307 (m), 1235 (s), 1099 (w), 1009 (m), 940 (w), 771 (m), 636 (m), 621 (m) cm<sup>-1</sup>; A.E. calcolata per C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C 55.67%, H 5.19%, N 14.43%; sperimentale: C 55.59%, H 3.23%, N 14.28%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.58 (d, J = 4.8 Hz, 1H; H11), 8.28 (br s, 1H; H7), 7.69 (td, 3 J = 7.7 Hz, 4 J = 1.7 Hz, 1H; H13), 7.35-7.14 (m, 2H; H12+H14), 4.65 (d, J = 5.3 Hz, 2H; H8), 3.92 (s, 3H; H1) ppm.

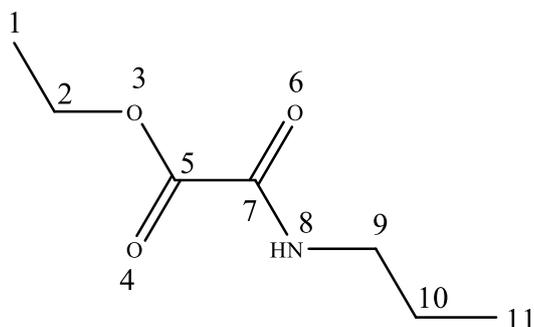
### 5.2.8. Etil-*N*-etilossalato (8)



A una soluzione di dietilossalato (10.00 g, 9.3 mL, 0.068 mol) in 40 mL di alcol etilico è stata aggiunta goccia a goccia una soluzione di etilammina al 70% in acqua (5.5 mL, 0.068 mol) in 20 mL di alcol etilico. La soluzione ottenuta è stata tenuta a riflusso per 20 h e successivamente concentrata a pressione ridotta. In seguito a filtrazione si è ottenuto un liquido giallo. Resa: 6.7

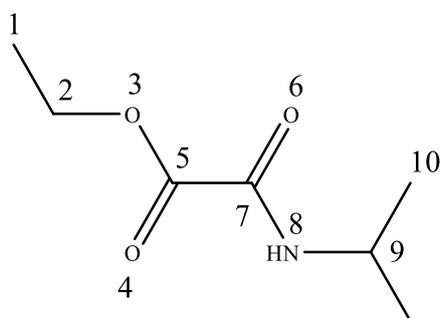
g, 0.046 mol (68%);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.12$  (br s, 1H; H8), 4.35 (q, 2H; H2), 3.37 (m, 2H; H9), 1.37 (t, 3H; H1), 1.20 (t, 3H; H10) ppm.

### 5.2.9. Etil-*N*-propilossamato (9)



Il composto è stato sintetizzato per adattamento di una procedura in letteratura.<sup>229</sup> A una soluzione di dietilossalato (10.00 g, 9.3 mL, 0.068 mol) in 40 mL di alcol etilico è stata aggiunta goccia a goccia una soluzione di propilammina (5.6 mL, 0.068 mol) in 20 mL di alcol etilico. La soluzione ottenuta è stata tenuta a riflusso per 22 h e successivamente concentrata a pressione ridotta, ed in seguito a filtrazione si è ottenuto un liquido giallo. Resa: 3.1 g, 0.019 mol (29%);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.12$  (br s, 1H; H8), 4.34 (q, 2H; H2), 3.31 (q, 2H; H9), 1.59 (sext, 2H; H10), 1.38 (t, 3H; H1), 0.96 (t, 3H; H11) ppm.

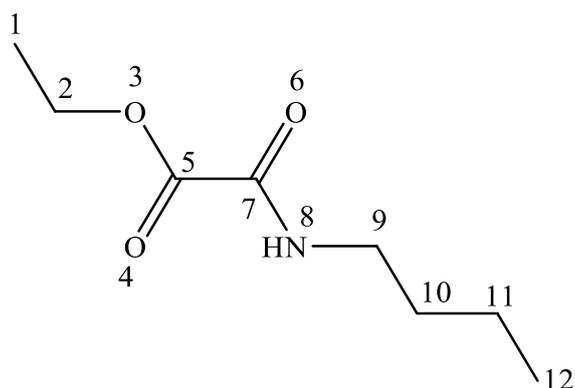
### 5.2.10. Etil-*N*-isopropilossamato (10)



A una soluzione di dietilossalato (10.00 g, 9.3 mL, 0.068 mol) in 40 mL di alcol etilico è stata aggiunta goccia a goccia, una soluzione di isopropilammina (5.8 mL, 0.068 mol) in 20 mL di

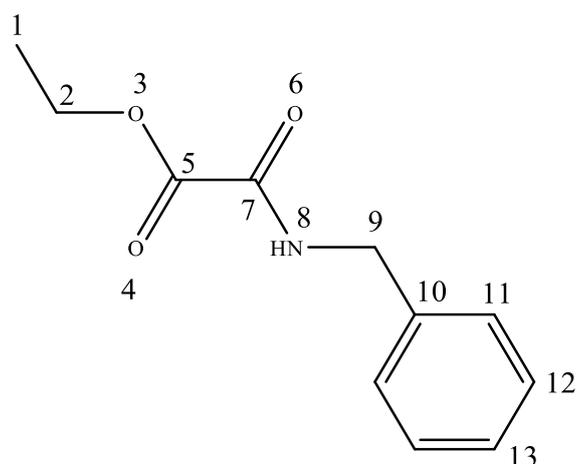
alcol metilico. La soluzione ottenuta è stata tenuta a riflusso per 24 h e successivamente eoncentrata a pressione ridotta. In seguito a filtrazione si è ottenuto un liquido giallo. Resa: 5.9 g, 0.037 mol (54%);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.93$  (br s, 1H; H8), 4.34 (q, 2H; H2), 4.10 (sept, 1H; H9), 1.38 (t, 3H; H1), 1.22 (d, 6H; H10) ppm.

### 5.2.11. Etil-*N*-butilossamato (11)



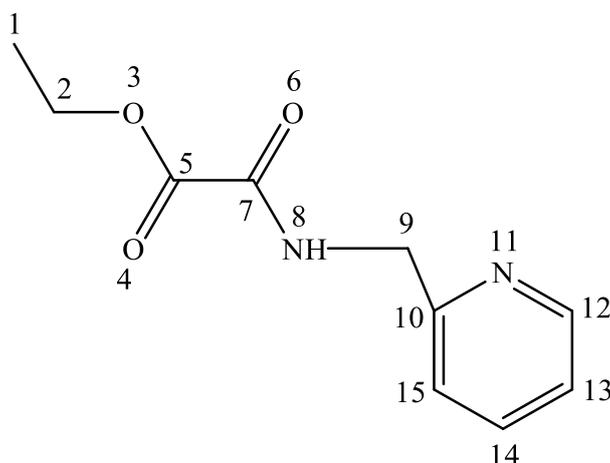
A una soluzione di dietilossalato (10.00 g, 9.3 mL, 0.068 mol) in 40 mL di alcol etilico è stata aggiunta goccia a goccia una soluzione di *n*-butilammina (6.7 mL, 0.068 mol) in 20 mL di alcol etilico. La soluzione ottenuta è stata tenuta a riflusso per 21 h e successivamente concentrata a pressione ridotta. In seguito a filtrazione si è ottenuto un liquido giallo. Resa: 1.9 g, 0.010 mol (16%);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.09$  (br s, 1H; H8), 4.35 (q, 2H; H2), 3.34 (q, 2H; H9), 1.55 (quint, 2H; H10), 1.38 (m, 5H; H1+H11), 0.96 (t, 3H; H12) ppm.

### 5.2.12. Etil-*N*-benzilossamato (12)



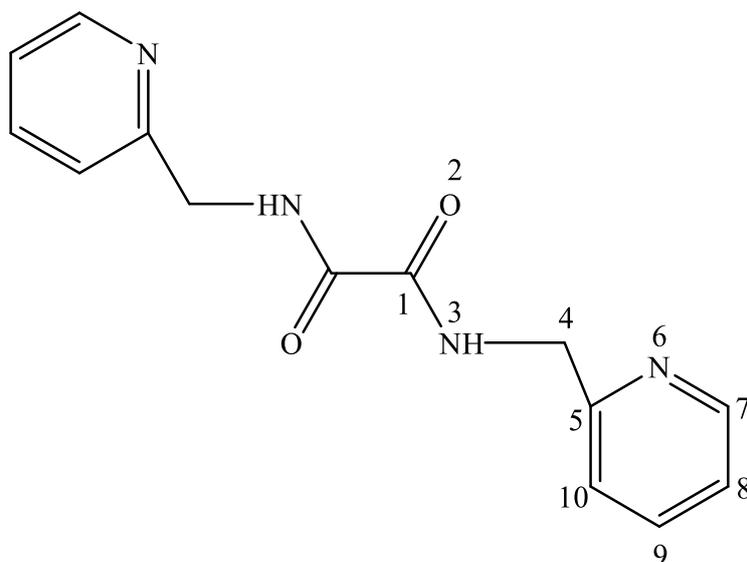
Il composto è stato sintetizzato per adattamento di procedure in letteratura.<sup>230,231</sup> A una soluzione di dietilossalato (10.00 g, 0.068 mol) in 40 mL di alcol etilico è stata aggiunta goccia a goccia una soluzione di benzilammina (7.4 mL, 0.068 mol) in 20 mL di alcol etilico. La soluzione ottenuta è stata tenuta a riflusso per 24 h e successivamente concentrata a pressione ridotta, e si è osservata la precipitazione di un solido chiaro che è stato isolato per filtrazione. Resa: 5.85 g, 0.036 mol (41%); P.F: 221 °C; FT-IR (pasticca di KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3280 (vs), 3030 (vw), 2940 (vw), 1650 (vs), 1520 (s), 1450 (m), 1350 (w), 1220 (w), 1039 (vw), 958 (w), 765 (m), 692 (s), 609 (m), 514(w), 472 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; A.E. calcolata per.  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ : C 63.76%, H 6.32%, N 6.76%; sperimentale: C 63.83%, H 6.36%, N 6.72%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.33 (m, 6H; H11+H12+H13+H8), 4.52 (d, 2H; H9), 4.36 (q, 2H; H2), 1.39 (t, 3H; H1) ppm.

### 5.2.12. Etil-*N*-2-picolilossamato (13)



A una soluzione di dietilossalato (5.7 mL, 0.042 mol) in 20 mL di alcol etilico è stata aggiunta, goccia a goccia, una soluzione di 2-picolilammina (4.3 mL, 0.042 mol) in 10 mL di alcol etilico. La soluzione ottenuta è stata tenuta a riflusso per 24 h; successivamente, è stata concentrata a pressione ridotta. Si è ottenuto un liquido marrone, che è stato purificato tramite cromatografia su colonna, utilizzando come fase stazionaria del gel di silice, e come fase mobile alcol etilico. Come risultato di questa operazione, si è ottenuto un solido bianco. Resa: 3.73 g, 0.018 mol (43%); P.F: 50 °C; UV-Vis-NIR (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 222 (4920), 249 (3770), 254 (3910), 260 (3820), 267 (2570 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) nm; FT-IR (pasticca di KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3204 (m), 2994 (m), 2941 (w), 1753 (s), 1698 (s), 1596 (m), 1569 (w), 1522 (m), 1434 (w), 1364 (vw), 1224 (m), 1197 (m), 1009 (m), 895 (vw), 757 (m), 639 (w), 493 (w) cm<sup>-1</sup>; A.E. calcolata per C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C 57.69%, H 5.81%, N 13.45%; sperimentale: C 57.54%, H 4.50%, N 13.42%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.58 (d, J = 4.7 Hz, 1H; H12), 8.27 (br s, 1H; H8), 7.70 (td, 3 J = 7.7 Hz, 4 J = 1.7 Hz, 1H; H14), 7.33-7.20 (m, 2H; H13+H15), 4.65 (d, J = 5.3 Hz, 2H; H9), 4.38 (q, 2H; H2), 1.40 (t, J = 7.1 Hz, 3H; H1) ppm.

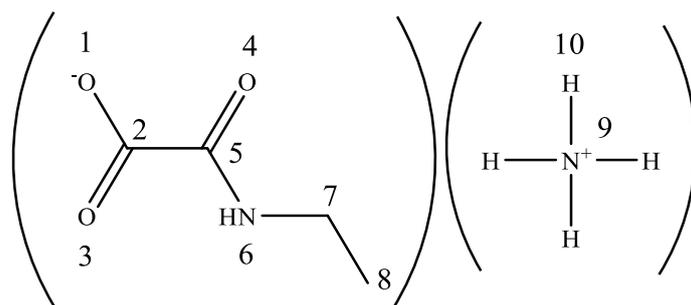
### 5.2.12. Bis(*N*-2-picolil)ossamato (14)



A una soluzione di dimetilossalato (2.50 g, 0.0925 mol) in 10 mL di acqua distillata è stato aggiunto, goccia a goccia, un eccesso di 2-picolilammina (3.0 mL, 0.29 mol in 15 mL di acqua distillata). La soluzione ottenuta è stata tenuta a riflusso per 4 h. Si è ottenuto un precipitato bianco, che è stato isolato per filtrazione e lavato con tre aliquote di CH<sub>3</sub>CN. Resa: 0.930 g, 0.030 mol (37%);<sup>#</sup> P.F: 147 °C; UV-Vis-NIR (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (ε) = 202 (6130), 259 (2170 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) nm; FT-IR (pasticca di KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3289 (s), 3049 (vw), 3012 (vw), 2932 (vw), 1652 (vs), 1590 (m), 1569 (w), 1529 (s), 1471 (m), 1432 (m), 1242 (m), 1219 (m), 995 (w), 757 (s), 638 (m), 616 (m), 518 (m) cm<sup>-1</sup>; A.E. calcolata per C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: C 62.21%, H 5.22%, N 20.73%; sperimentale: C 61.09%, H 1.53%, N 19.67%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.57 (d, J = 4.6 Hz, 2H; H7), 8.41 (br s, 2H; H3), 7.67 (td, 3 J = 7.7 Hz, 4 J = 1.5 Hz, 2H; H9), 7.33–7.20 (m, 4H; H8+H10), 4.65 (d, J = 5.7 Hz, 4H; H4) ppm.

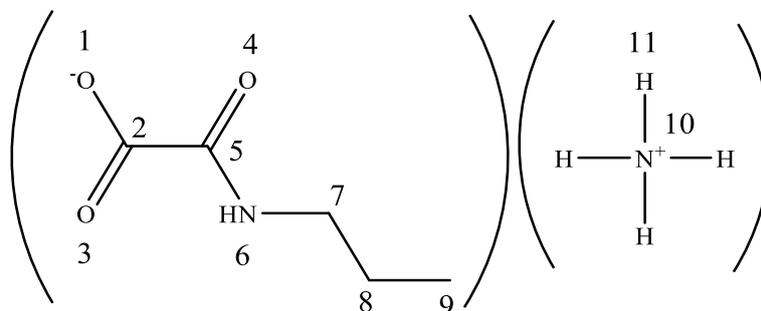
<sup>#</sup> La stessa reazione, condotta a partire dal dietilossalato, ha fornito una resa pari al 16%.

### 5.2.12. *N*-Etilossamato di ammonio (AmEtOxam, 15)



A una soluzione del composto **8** (5.0 g, 0.039 mol) in 20 mL di acqua distillata è stata aggiunta una soluzione di bicarbonato d'ammonio (3.37 g, 0.043 mol) in 20 mL di acqua distillata. La soluzione ottenuta è stata tenuta a riflusso per 4 h e successivamente lasciata andare a secco a temperatura ambiente. Il solido ottenuto è stato lavato con etere etilico e, successivamente, con diclorometano. Resa: 4.6 g, 0.034 mol (80%); P.F: 120 °C; UV-Vis-NIR (H<sub>2</sub>O):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 194$  (6925 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) nm; FT-IR (pasticca di KBr):  $\tilde{\nu} = 3381$  (vw), 3303 (vw), 2875 (vw), 2143 (w), 1888 (vs), 1531 (s), 1398 (s), 1292 (vw), 1241 (m), 1147 (m), 1113(w), 1057 (w), 912 (w), 753 (m), 802 (vs), 720 (s), 642 (m), 449 (m) cm<sup>-1</sup>; A.E. calcolata per C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C 35.82%, H 7.51%, N 20.88%; sperimentale: C: 33.10%, H: 7.33%, N 20.08%; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 7.98$  (br s, 1H; H6), 3.03 (quint, 2H; H7), 1.00 (t, 3H; H8) ppm.

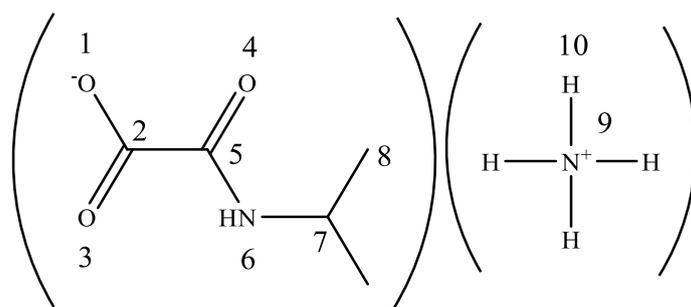
### 5.2.16. *N*-Propilossamato d'ammonio (AmPrOxam, 16)



A una soluzione del composto **9** (5.0 g, 0.034 mol) in 10 mL di acqua distillata è stata aggiunta una soluzione di bicarbonato d'ammonio (3.0 g, 0.038 mol) in 15 mL di acqua distillata. La

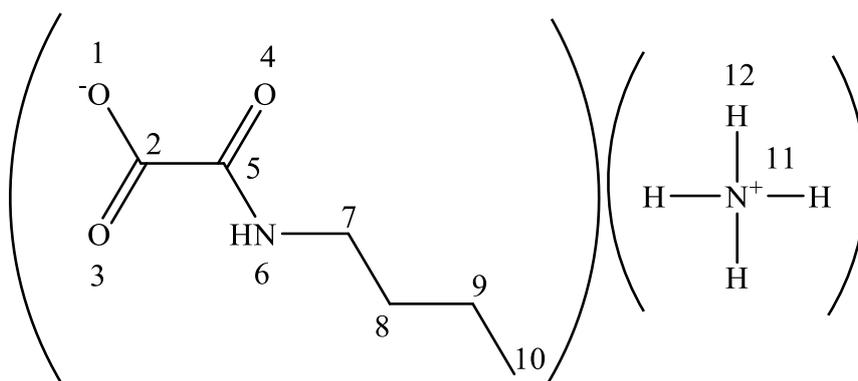
soluzione ottenuta è stata tenuta a riflusso per 3 h e successivamente lasciata andare a secco a temperatura ambiente. Il solido chiaro ottenuto è stato lavato con etere etilico. Resa: 2.7 g, 0.018 mol (48%); P.F: 120 °C; UV-Vis-NIR (H<sub>2</sub>O):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 197 (6975 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}) \text{ nm}$ ; FT-IR (pasticca di KBr):  $\tilde{\nu} = 3384 \text{ (m)}, 3317 \text{ (m)}, 3215 \text{ (w)}, 3064 \text{ (vw)}, 2968 \text{ (w)}, 2875 \text{ (w)}, 1651 \text{ (vs)}, 1531 \text{ (s)}, 1410 \text{ (m)}, 1255 \text{ (w)}, 1228 \text{ (w)}, 1153 \text{ (m)}, 1106 \text{ (m)}, 771 \text{ (w)}, 673 \text{ (vw)}, 516 \text{ (vw)}, 472 \text{ (vw)} \text{ cm}^{-1}$ ; A.E. calcolata per C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C 40.53%, H 8.16%, N 18.91%; sperimentale: C: 39.01%, H: 8.51%, N 18.56%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.38 \text{ (br, 1H; H6)}, 3.30 \text{ (m, 2H; H7)}, 1.60 \text{ (sext, 2H; H8)}, 0.96 \text{ (t, 3H; H9)} \text{ ppm}$ .

### 5.2.17. *N*-Isopropilossamato d'ammonio (Am<sup>i</sup>PrOxAm, 17)



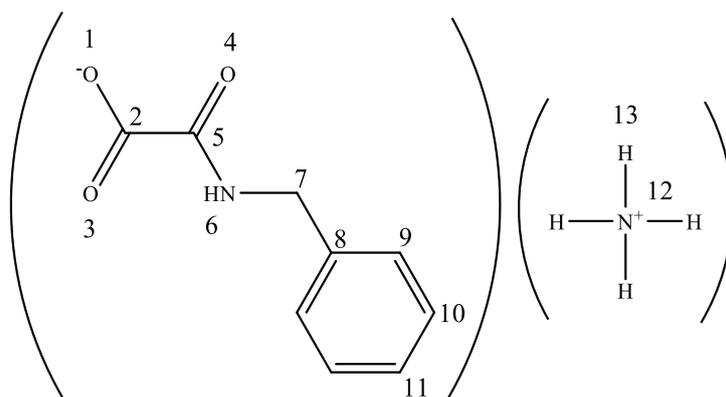
A una soluzione del composto **10** (4.0 g, 0.025 mol) in 10 mL di acqua distillata è stata aggiunta una soluzione di bicarbonato d'ammonio (2.17 g, 0.0275 mol) in 15 mL di acqua distillata. La soluzione ottenuta è stata tenuta a riflusso per 4 h e successivamente lasciata andare a secco a temperatura ambiente. Il solido chiaro ottenuto è stato lavato con diclorometano. Resa: 2.94 g, 0.019 mol (79%); P.F: 115 °C; UV-Vis-NIR (H<sub>2</sub>O):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 195 (6910 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}) \text{ nm}$ ; FT-IR (pasticca di KBr):  $\tilde{\nu} = 3390 \text{ (w)}, 3305 \text{ (w)}, 2976 \text{ (w)}, 1647 \text{ (vs)}, 1529 \text{ (m)}, 1398 \text{ (s)}, 1323 \text{ (vw)}, 1240 \text{ (vw)}, 1155 \text{ (vw)}, 771 \text{ (mw)}, 640 \text{ (w)}, 459 \text{ (vw)} \text{ cm}^{-1}$ ; A.E. calcolata per C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C 40.53%, H 8.16%, N 18.91%; sperimentale: C: 36.83%, H: 8.81%, N 18.42%; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 7.30 \text{ (br s, 1H; H6)}, 3.75 \text{ (sext, 2H; H7)}, 1.05 \text{ (d, 6H; H8)} \text{ ppm}$ .

### 5.2.18. *N*-Butilossamato d'ammonio (AmBuOxam, 18)



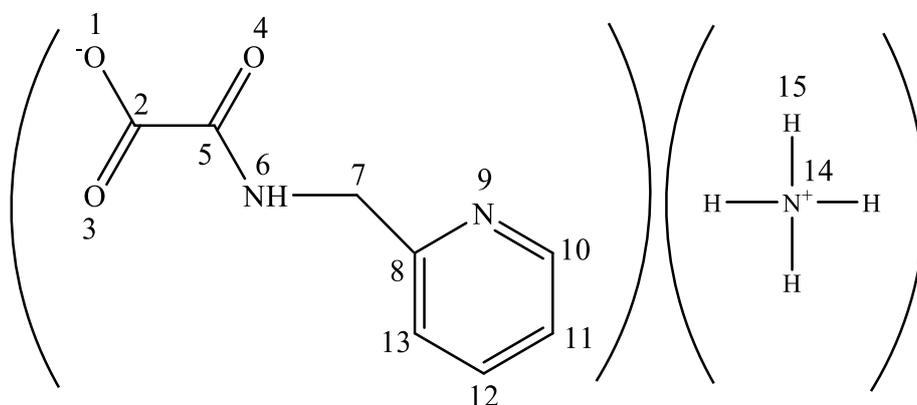
A una soluzione del composto **11** (4.8 g, 0.030 mol) in 10 mL di acqua distillata è stata aggiunta una soluzione di bicarbonato d'ammonio (2.6 g, 0.033 mol) in 15 mL di acqua distillata. La soluzione ottenuta è stata tenuta a refluxo per 3 h quindi lasciata andare a secco a temperatura ambiente. Il solido chiaro risultante è stato lavato con etere etilico. Resa: 1.3 g, 0.008 mol (24%); P.F: 140 °C; UV-Vis-NIR (H<sub>2</sub>O):  $\lambda_{\max} = 197$  nm ( $\epsilon$  non determinabile per solubilità insufficiente); FT-IR (pasticca di KBr):  $\nu = 3386$  (m), 3317 (m), 3213 (w), 2958 (w), 2861 (vw), 1650 (vs), 1540 (w), 1402 (s), 1305 (w), 1248 (w), 1106 (m), 769 (vw), 723 (w), 667 (w), 517 (w) cm<sup>-1</sup>; A.E. calcolata per C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C 44.43%, H 8.70%, N 17.27%; sperimentale: C: 45.94%, H: 9.19%, N 16.99%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.39$  (br, 1H; H6), 3.32 (m, 2H; H7), 1.54 (quint, 2H; H8), 1.42 (sext, 2H; H9), 0.94 (t, 3H; H10) ppm.

### 5.2.19. *N*-Benzilossamato d'ammonio (AmBzOxam, 19)



A una soluzione del composto **12** (5.0 g, 0.026 mol) in 40 mL di acqua distillata è stata aggiunta una soluzione di bicarbonato d'ammonio (2.2 g, 0.028 mol) in 15 mL di acqua distillata. La soluzione ottenuta è stata tenuta a riflusso per 2 h quindi lasciata andare a secco a temperatura ambiente. Il solido chiaro risultante è stato lavato con etere etilico. Resa: 4.44 g (0.022 mol, 81%); P.F: 162 °C; UV-Vis-NIR (H<sub>2</sub>O):  $\lambda_{\max} (\epsilon) = 194 (21400), 205_{sh} (17900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}) \text{ nm}$ ; FT-IR (pasticca di KBr):  $\tilde{\nu} = 3366 (m), 3282 (w), 3168 (w), 1662 (vs), 1627 (s), 1521 (m), 1400 (s), 1251 (m), 1224 (m), 1083 (w), 1079 (w), 960 (vw), 755 (m), 696 (s), 611 (s), 493 (m), 443 (vw) \text{ cm}^{-1}$ ; A.E. calcolata per C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C 55.09%, H: 6.16%, N 14.28%: sperimentale: C: 54.02%, H: 6.39%, N 13.11%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.76 (br, 1H; H6), 7.33 (m, 5H; H9+H10+H11), 4.50 (d, 2H; H7) \text{ ppm}$ .

### 5.2.20. N-2-Picolilossamato d'ammonio (AmPicOxam, 20)



A una soluzione del composto **13** (0.80 g, 4.1 mmol, in 10 mL di acqua distillata) è stata aggiunta una soluzione di bicarbonato d'ammonio (0.48 g, 6.1 mmol, in 5 mL di acqua distillata). La soluzione ottenuta è stata tenuta a riflusso per 4 h; successivamente, è stata versata a caldo in un cristallizzatore. A seguito dell'evaporazione dell'acqua, si ottenuto un solido bianco, che è stato lavato con etere dietilico e, successivamente, con cloroformio. Resa: 0.715 g, 3.63 mmol (89%); P.F: 195 °C; UV-Vis-NIR (H<sub>2</sub>O):  $\lambda_{\max} (\epsilon) = 260 (4180 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}) \text{ nm}$ ; FT-IR (pasticca di KBr):  $\tilde{\nu} = 3299 (s), 3047 (m), 1674 (s), 1619 (s), 1529 (m), 1475 (w), 1417$

(s), 1284 (w), 1262 (m), 1233 (m), 1021(vw), 1002 (vw), 847 (vw), 753 (m), 618 (m), 487 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; A.E. calcolata per  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ : C 48.73%, H 5.62%, N 21.31%; sperimentale: C: 45.97%, H: 4.94%, N 20.05%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 8.58$  (t, 1H; H11), 8.48 (d,  $J = 3.5$  Hz, 1H; H10), 7.78–7.68 (td, 1H; H12), 7.43–7.18 (br m, 6H; H13+H6+H15), 4.34 (d,  $J = 6.1$  Hz, 2H; H7) ppm.

### **5.3. Preparazione dei campioni di pietra invecchiamento termico e trattamento**

#### **5.3.1. Selezione e preparazione dei campioni di materiale lapideo**

Per il presente studio è stata utilizzata una varietà di marmo bianco, ovvero un “Statuario Michelangelo” ricavata dalle cave Carraresi e una roccia sedimentaria carbonatica proviene da un sito minerario dismesso (Cava Flore) a Santa Caterina di Pittinurri (Oristano, Italia).

I campioni impiegati presentano un differente formato (prismi e frammenti), ottenuti tramite taglio per evitare microfessurazioni nel materiale. I campioni a forma di prisma con dimensioni diverse ( $1.0 \times 0.4 \times 0.4$ ,  $1.0 \times 0.8 \times 0.5$ ,  $4.0 \times 4.0 \times 0.5$ ,  $2.0 \times 2.0 \times 8.0$ ,  $3.0 \times 3.0 \times 3.0$  o  $2.0 \times 2.0 \times 2.0$  cm) sono stati ricavati per ciascuna litologia, marmo e calcarenite. Per alcuni campioni trattati, la parte superficiale è stata abrasa e polverizzata utilizzando una malta di agata per ottenere le polveri da adagiare su vetrino portacampioni. Le polveri sono state pressate e livellate e successivamente utilizzate per le misurazioni XRD. Sezioni sottili lappate (con uno spessore di circa  $30 \mu\text{m}$ ) per microscopia a luce polarizzata trasmessa (TPL) e studi  $\text{tts-}\mu\text{XRD}$  sono stati ottenuti dai campioni di secondo la norma UNI 9724/4-90<sup>232</sup> al fine di eseguire analisi petrografico e mineralogiche.

### **5.3.2. Trattamento termico dei campioni di pietra**

Il trattamento termico programmato è stato applicato su venti campioni di marmo di Carrara prismatici (2.0×2.0×8.0 cm). I campioni sono stati lavati e messi ad essiccare, prima a temperatura ambiente e successivamente in stufa a 50 °C, fino a ottenimento di una massa costante. Infine, i campioni sono stati inseriti in essiccatore per 24 h. I campioni sottoposti a trattamento termico (TT), sono stati posizionati verticalmente in un forno a muffola Carbolite CWF 1200 innalzando la temperatura fino a 600 °C nell'arco di 1h. La temperatura finale è stata mantenuta per 7 h. L'ultima fase di raffreddamento fino a 25 °C ha avuto una durata di 3 h. Alcuni dei campioni trattati termicamente sono stati sottoposti ad un secondo ciclo termico nelle stesse condizioni. Nessun trattamento di invecchiamento artificiale è stato eseguito sui campioni di calcare biomicritico.

### **5.3.3. Applicazione dei consolidanti (trattamento per immersione)**

I campioni di roccia (marmo e calcarenite) del presente lavoro, sono stati tutti trattati per immersione totale del campione utilizzando soluzioni dei nuovi composti a diverse concentrazioni. In particolare, i campioni di pietra irregolare sia trattati termicamente che non trattati sono stati immersi in soluzioni acquose preparate di fresco (50 mL) di AmEtOx, AmEtOxam e (AmPicOxam in un bagno statico per 24 ore. Il pH della soluzione è stato misurato e i campioni sono stati lavati con acqua, essiccati a temperatura ambiente per 4 giorni e quindi tenuti in un riscaldatore termostatico (60 °C) per 24 ore.

## **5.4. Caratterizzazione minero-petrografica**

### **5.4.1. Microscopia ottica in luce polarizzata (MO)**

Sono state preparate per ogni litotipo delle sezioni sottili di dimensioni 30 x 20 ±3 mm con spessore di 30 µm, e sottoposte ad esame in microscopia ottica in luce polarizzata. È stato

impiegato un microscopio ottico Olympus BX 51, accoppiato ad una fotocamera digitale DP (6V/2,5 Å) e le immagini sono state acquisite attraverso software DP-Soft Olympus. La tecnica di allestimento dei campioni è stata effettuata in conformità alla normativa UNI 10922:2006 (Sezioni Sottili e Lucide di Materiali Lapedei: Tecnica di Allestimento) e l'analisi è stata effettuata in conformità alla EN 12407:2007 (Natural stone test methods – Petrographic examination).<sup>233</sup>

#### **5.4.2. Analisi mineralogiche in diffrazione di raggi X (pXRD)**

Le indagini mineralogiche cristalline dei materiali lapidei sono state effettuate utilizzando un diffrattometro a raggi X Rigaku Miniflex II mediante la tecnica delle polveri sottili (XRPD) che prevede un monocromatore a cristallo di grafite, un campionatore automatizzato e un dispositivo che permette la rotazione del campione. I campioni per l'analisi sono stati preventivamente polverizzati in mortaio d'agata e collocati su appositi vetrini portacampioni. Le condizioni operative utilizzate nell'indagine qualitativa sono di seguito elencate:

- Radiazione  $\text{CuK}\alpha$  a 30 kV e 15 mA
- Passo campionatura  $0.02^\circ 2\theta$
- Filtro Ni
- Velocità di acquisizione  $1^\circ 2\theta / \text{min}$

Il software search-match JADE 5.0 è stato impiegato per esaminare le fasi mineralogiche, mentre per la comparazione il JCPDS Data Base (Joint Committee on Powder, 2010). Le analisi semiquantitative sono state eseguite utilizzando il software MAUD basato sui calcoli di Rietveld.

#### **5.4.3. Diffrazione di raggi X di sincrotrone attraverso il substrato (tts- $\mu$ XRD)**

Le misure di microdiffrazione a raggi X di sincrotrone attraverso il substrato (tts- $\mu$ XRD)<sup>198</sup> sono state eseguite presso la stazione di microdiffrazione/alta pressione della linea di fascio MSPD (ALBA Synchrotron, Barcellona, Spagna)<sup>234</sup> equipaggiato con specchi Kirkpatrick-Baez che forniscono una messa a fuoco monocromatica con un di fascio di  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  (larghezza intera a metà massimo) e un rivelatore CCD Rayonix SX165 (area attiva rotonda di 165 mm di diametro, dimensione del frame  $2048 \times 2048$  pixel, dimensione del pixel 79  $\mu\text{m}$ , gamma dinamica 16 bit). L'energia utilizzata è stata di 29.2 keV ( $\lambda = 0.4246 \text{ \AA}$ ), come determinato dal bordo *K* dell'assorbimento Sn. La distanza campione-rilevatore e la posizione centrale del raggio sono state calibrate utilizzando il software d2Dplot<sup>235</sup> con LaB<sub>6</sub> come calibrante. Il campione è stato montato su un tavolino xyz con la sezione sottile ( $\sim 30 \mu\text{m}$  di spessore) rivolta verso il raggio in entrata e il punto di misurazione selezionato con un sistema di microvisualizzazione ultrazoom in asse (dotato di luce polarizzata). Le misurazioni sono state eseguite ruotando il campione di  $\pm 5^\circ$  attorno all'asse di inclinazione verticale. Per rimuovere la maggior parte del contributo del substrato di vetro (spessore di 1.5 mm), è stato raccolto un modello 2D aggiuntivo del solo substrato di vetro. Il modello di diffrazione finale della "polvere" è stato ottenuto facendo la media circolare del modello 2D della differenza corrispondente. In tutte le misurazioni l'area illuminata era la stessa.

#### **5.4.4. Microscopia elettronica a scansione (SEM) e microanalisi (EDS)**

I campioni sono stati sottoposti ad indagine morfologica-strutturale attraverso l'utilizzo di un microscopio a scansione SEM Zeiss EVO LS 15. Lo strumento è composto da una sorgente ad alta brillantezza di esaboruro di Lantanio (LaB<sub>6</sub>) come fonte di elettroni e di un detector allo stato solido con finestra di  $50 \text{ mm}^2$  in condizioni di operare a valori di pressione variabile. Il sistema analitico è costituito di microanalisi elementare in dispersione di energia (EDS) OXFORD

INCA. Contestualmente sono state effettuate analisi elementari (mapping) che hanno permesso di indagare il livello di profondità raggiunto dai nuovi composti consolidanti attraverso l'individuazione delle fasi di neoformazione.

## **5.5. Caratterizzazione fisico-meccanica**

### **5.5.1. Porosimetria a intrusione forzata di mercurio (MIP)**

La porosimetria si basa sulla relazione fondamentale espressa dall'equazione di Laplace-Washburn:<sup>236</sup>

$$P = \frac{2\gamma \cos\theta}{r_c}$$

dove:  $\gamma$  = tensione superficiale del Hg;  $\theta$  = angolo di contatto del Hg;  $r_c$  = raggio del capillare cilindrico. Le misurazioni di porosimetria a intrusione di mercurio (MIP) sono state eseguite su un Micrometrics Autopore IV 9500 fino a 2200 bar su campioni irregolari di circa 1.5 cm<sup>3</sup>.

### **5.5.2. Valutazione della velocità di propagazione del suono (UNI EN 14579-2005)**

Le misurazioni della velocità dell'impulso a ultrasuoni ( $V_p$ )<sup>237</sup> sono state eseguite con lo strumento Pundit di CNS Electronics (precisione  $\pm 0,1$  ms) con trasduttori cilindrici da 150 MHz (1) aventi superficie di contatto di 11.82 mm $\varnothing$ . I trasduttori sono stati fissati alla superficie della pietra con pasta Henkel Sichozeil Kleister (carbossimetilcellulosa) per migliorare l'accoppiamento trasduttore-pietra. Le misure sono state effettuate per trasmissione diretta mettendo i trasduttori ai due estremi del campione uno emittente e l'altro ricevente. Dieci misurazioni  $V_p$  sono state effettuate direttamente e consecutivamente in diversi punti lungo i tre assi ortogonali e quindi mediate, il valore considerato è ottenuto dalla media e deviazione

standard sulla base di tutte le misure effettuate. La velocità di propagazione è ricavata dalla relazione:

$$V = \frac{L}{t} [m/s]$$

Dove  $L$  sta per la lunghezza dei campioni (mm) e  $t$  è il tempo di trasmissione ( $\mu s$ ). I campioni (prismi di  $2.0 \times 2.0 \times 8.0$  cm), previa misurazione, sono stati lavati con acqua distillata prima e dopo trattamento ed essiccati in stufa a  $50 \pm 5$  °C.

I risultati sono stati utilizzati per calcolare gli indici di anisotropia  $V_p$  totale ( $dM$ ) e relativa ( $dm$ ) secondo le seguenti formule:

$$dM = 1 - \frac{2V_{p_{min}}}{V_{p_{mean}} + V_{p_{max}}} \cdot 100$$

$$dm = \frac{2 \cdot (2V_{p_{max}} - V_{p_{mean}})}{V_{p_{mean}} + V_{p_{max}}} \cdot 100$$

dove  $V_{p_{min}}$  è il minimo,  $V_{p_{mean}}$  indica la media e  $V_{p_{max}}$  i valori  $V_p$  massimi.

### 5.5.3. Assorbimento d'acqua per capillarità (UNI EN 15801-2010)

Le prove di capillarità dell'acqua sono state eseguite secondo la Norma Europea UNI EN 15801: 2010,<sup>238</sup> che consente di esprimere la cinetica del fenomeno di imbibizione capillare spontanea di campioni di pietra, ottenuta mettendo a contatto una superficie regolare del campione con un supporto costantemente inumidito di acqua deionizzata. Prima dell'indagine, i campioni (prismi di  $2.0 \times 2.0 \times 8.0$  cm) sono stati essiccati per 24h a 60 °C fino a ottenere una massa costante. I campioni così preparati, sono stati posti con la superficie regolare (pari a 4 cm<sup>2</sup>) a contatto con un supporto umido, nello specifico un panno con un quantitativo di acqua deionizzata costante. La curva di assorbimento media di acqua è espressa come  $Q$  (Kg m<sup>-2</sup>) per l'asse  $y$  rispetto alla radice quadrata del tempo di assorbimento ( $h^{-1/2}$ ) per l'asse  $x$ . La pendenza

del primo tratto lineare della curva ottenuta è il coefficiente di assorbimento capillare  $CA$ , calcolato come:

$$CA = \frac{Q_i - Q_0}{t_1^{-1/2}}$$

#### 5.5.4. Assorbimento dell'acqua sottovuoto (UNI EN 1936: 2010)

I test di assorbimento dell'acqua sottovuoto sono stati eseguiti su campioni appartenenti alle due serie litologiche (prismi di marmo e biomicrite di  $2.0 \times 2.0 \times 8.0$  cm) secondo UNI EN 1936: 2010.<sup>239</sup> Previo inserimento nella camera da vuoto i campioni sono stati messi in stufa a  $T = 60$  °C e pesati. I campioni sono stati inseriti nella camera a vuoto e gradualmente immersi in acqua deionizzata fino a completa immersione, mantenendo la pressione a 0.2 kPa. Si è riportato il sistema alle condizioni atmosferiche e i campioni sono stati lasciati per 24 h in tali condizioni. La massa dei campioni è stata determinata nei campioni previa saturazione in acqua, attraverso bilancia idrostatica e all'aria. Da queste misurazioni, la densità reale ( $\rho_r$ ) e apparente ( $\rho_{app}$ ) sono state determinate secondo le seguenti equazioni:

$$\rho_r = \frac{m_d}{m_d - m_h}$$

$$\rho_{app} = \frac{m_d}{m_s - m_h} \cdot \rho_{wt}$$

dove  $m_d$ ,  $m_h$  e  $m_s$  sono le masse del campione secco e saturo in acqua attraverso bilancia idrostatica e massa del campione saturo pesato fuori dall'acqua, mentre  $\rho_{wt}$  rappresenta la densità dell'acqua alla temperatura di prova. Attraverso il principio di Archimede e le tecniche

di galleggiamento, è stato possibile calcolare la porosità aperta accessibile all'acqua ( $P_o$ ) dei campioni di pietra secondo l'equazione:

$$P_o = \frac{m_s - m_d}{m_s - m_h} \cdot 100$$

### **5.5.5. Misura dell'indice di asciugamento (Normal 29/88)**

La prova è stata condotta in conformità alla norma 29/88,<sup>240</sup> che prevede l'utilizzo di campioni imbibiti d'acqua per immersione totale. I campioni imbibiti vengono tamponati con un panno (prismi di marmo e biomicrite di 2.0×2.0×8.0 cm) e pesati a intervalli di tempo crescenti. Sono state costruite curve di essiccazione, riportando in ascisse il tempo in ore e in ordinata il contenuto di acqua in percentuale. L'indice di essiccazione (DI), definito come integrale della curva di essiccamento dall'inizio ( $t_i$ ) al tempo di fine ( $t_f$ ) della prova, è stato quindi calcolato dalla seguente equazione:

$$DI = \frac{\int_{t_i}^{t_f} f(wt) dt}{wt_{max} \cdot t_f}$$

dove  $wt_{max}$  è il contenuto d'acqua massimo al momento della fase iniziale della prova.<sup>241</sup>

### **5.5.6. Determinazione della resistenza all'adesione (UNE EN 1015-12: 2000)**

Le prove di adesione sono state eseguiti secondo la norma UNE EN 1015-12: 2000.<sup>242</sup> Cilindretti in acciaio di 20 mm di diametro, sono stati incollati ai campioni (cubi di marmo di 2.0×2.0×2.0 cm e cubi di biomicrite di 3.0×3.0×3.0 cm) con un adesivo epossidico per formare un giunto di testa.

Dopo l'indurimento dell'adesivo, i giunti sono stati quindi tirati con una forza di trazione perpendicolare alla superficie attraverso uno specifico strumento dotato di una cella di carico

da 5 kN e testati ad una velocità di 2 mm/min a 25 °C. Sono stati quindi determinati i valori di resistenza.

La forza di adesione espressa con l'approssimazione di 0.05 N/mm<sup>2</sup> viene calcolata utilizzando la seguente espressione:

$$f_u = F_u/A$$

dove  $f_u$  è la forza di adesione (forza di adesione in N/mm<sup>2</sup>),  $F_u$  è il carico di rottura in (N),  $A$  è l'area della superficie di prova del provino cilindrico (mm<sup>2</sup>).

### 5.5.7. Colorimetria

Lo strumento utilizzato è uno spettrofotometro portatile Minolta CM-700 d, con spot di misura di 8 mm di diametro, la cui gamma spettrale è quella del visibile (400 e 700 nm). Per le analisi è stato utilizzato l'illuminante D65 che riproduce il più fedelmente possibile la luce naturale, con una temperatura di illuminazione di 6500 K. Lo strumento è dotato di un software CM-S100 W COLOR DATA (Software Spectra Magic NX). I valori colorimetrici che vengono rivelati dallo strumento sono  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  proposti dalla CIE (CIE S014 -4 E/:2007) secondo la normativa [UNI EN 15886:2010]. In questo modo il colore è visualizzato tramite tre coordinate tra loro ortogonali:  $L^*$  = luminosità;  $a^*$  e  $b^*$  = coordinate di cromaticità. L'asse  $a^*$  si riferisce allo stimolo cromatico rosso ( $a^* > 0$ ) e verde ( $a^* < 0$ ), mentre  $b^*$  rappresenta gli stimoli gialli ( $b^* > 0$ ) e blu ( $b^* < 0$ ). La variazione totale di colore  $\Delta E$  calcolata indica la distanza geometrica tra le coordinate  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  nello spazio dei colori CIE76 secondo la seguente equazione:<sup>243</sup>

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

In casi selezionati, le misure sono state utilizzate per calcolare le differenze di colore secondo lo standard CIE2000.<sup>244</sup> Le coordinate colorimetriche sono state determinate per ogni faccia dei campioni di pietra e sono state ripetute tre volte. I risultati ottenuti riportano le medie e le rispettive deviazioni standard delle misure, previa calibrazione dello strumento.

## 5.6. Calcoli quantomeccanici

Tutti i calcoli sono eseguiti nell'ambito della teoria del funzionale di densità (DFT) e implementati nella suite di programmi nota come Gaussian 16<sup>245</sup> sugli anioni derivati dall'ossalato. I calcoli sono stati svolti su un server di calcolo IBM x3755 del laboratorio di Chimica Computazionale dell'ateneo e sul supercomputer Marconi di CINECA (Consorzio Interuniversitario del Nord-Est per il Calcolo Automatico), all'interno del progetto ISCRA "A Computer Aided Molecular Design approach for inorganic salts for the restoration of marble and limestone substrates" (MarbComp). Sono stati utilizzati i funzionali ibridi B3LYP, mPW1PW e PBE0 (PBE1PBE). Per tutte le specie atomiche sono stati usati set di base singolo e triplo- $\zeta$ , nella recente formulazione proposta da Weigend (def2-SVP and def2-TZVP) e 6-311G. Sono stati effettuati calcoli delle frequenze armoniche per verificare la natura dei minimi di ciascuna ottimizzazione. È stato condotto uno studio per valutare la barriera rotazionale attorno al legame C–C in tutti i derivati dell'acido ossalico attraverso il calcolo della superficie di energia potenziale (PES). I calcoli sono stati estesi a sistemi composti da anioni che interagiscono con la superficie di un substrato di calcite, rappresentato da un frammento neutro di calcite composto da 30 cationi  $\text{Ca}^{2+}$  e 30 anioni carbonato ( $\text{Ca}_{30}\text{C}_{30}\text{O}_{90}$ ). Dai dati strutturali sono state ottenute le coordinate cartesiane di ciascun atomo di calcite, depositati presso il Cambridge Crystallographic Database. Sono stati fatti diversi tentativi per raggiungere la convergenza di diverse sezioni allineate lungo il piano [1 1 0], [0 1 1] e [1 0 1], con e senza anione. Alla fine, la convergenza SCF è stata raggiunta per il piano [1 0 1], che è stato quindi

adottato come modello per tutti i calcoli con anioni interagenti. La geometria degli anioni interagenti è stata ottimizzata senza vincoli, mentre gli atomi della calcite sono stati congelati. L'effetto delle correzioni della dispersione<sup>246</sup> sulla geometria degli anioni che interagiscono sulla calcite e le energie di interazione sono state valutate al livello DFT-D3 (dispersione empirica = GD3; PBE0/ def2-SVP).<sup>247</sup> La distribuzione di carica naturale<sup>248</sup> è stata calcolata alle geometrie ottimizzate allo stesso livello di teoria (pop = nbo). I programmi GaussView 6.0,<sup>249</sup> Molden 5.7-5.9,<sup>250</sup> e Chemissian 4.53<sup>251</sup> sono stati utilizzati per visualizzare le strutture ottimizzate e gli orbitali molecolari di Kohn-Sham.

## 6. Bibliografia

---

- <sup>1</sup> La Carta del restauro di Atene, International Museums Office, 1931.
- <sup>2</sup> Carta italiana del restauro, Consiglio superiore per le antichità e belle arti, 1932.
- <sup>3</sup> Raccomandazioni NorMaL - 1/88. Alterazioni macroscopiche dei materiali lapidei: lessico, CNR-ICR, Roma, 1990.
- <sup>4</sup> UNI 11182, Materiali lapidei naturali ed artificiali, Descrizione della forma di alterazione: Termini e definizioni, Milano 2006.
- <sup>5</sup> P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864-B871 (1964).
- <sup>6</sup> W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133-A1138 (1965).
- <sup>7</sup> W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **100**, 12974-12980 (1996).
- <sup>8</sup> P. Mameli, “Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine”, Tesi di Dottorato di ricerca in Ingegneria dei materiali, Università Alma Mater Studiorum Università di Bologna, A.A. 2011–2012.
- <sup>9</sup> M. Tanzini, *Perforazioni a scopo geotecnico e tecniche di consolidamento*, Dario Floccovio Editore s.r.l., 2012, ISBN 978-88-579-0151-0.
- <sup>10</sup> J. P. R. De Villiers, *Am. Mineral.* **56**, 758-767 (1971).
- <sup>11</sup> A. E. Adams, W. S. Mackenzie, C. Guilford, *Atlante delle rocce sedimentarie al microscopio*, Zanichelli, 1988, ISBN-10: 8808064484, ISBN-13 978-8808064486.
- <sup>12</sup> A. Bosellini, E. Mutti, F. Ricci Lucchi, *Scienza della terra. Rocce e successioni sedimentarie*, UTET, 1989, ISBN: 880204306X.
- <sup>13</sup> F. Lippmann, *Sedimentary Carbonate Minerals*, Springer-Verlag, 1973, ISBN-978-3-642-65474-9.

- 
- <sup>14</sup> R. J. Reeder, *Reviews in Mineralogy volume 11. Carbonates: Mineralogy and Chemistry*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, Berlino, 2018, ISBN 150150813X.
- <sup>15</sup> A. G. Christy, *Cryst. Growth Des.* **17**, 3567-3578 (2017).
- <sup>16</sup> S. Maleki, M. Barzegar-Jalali, M. Hossein Zarrintan, K. Adibkia, F. Lotfipour, *Pharm Sci.* **20**, 2015, 175-182.
- <sup>17</sup> J. M. Gregg, D. L. Bish, S. E. Kaczmarek, H. G. Machel, *Sedimentology* **62**, 1749-1769 (2015).
- <sup>18</sup> P. Primavori, *Planet stone*, Zusi, Verona, 1999, ISBN: 8890006714
- <sup>19</sup> EN 1469:2004, Natural stone products - Slabs for cladding – Requirements, 2004.
- <sup>20</sup> R. L. Folk, *AAPG Mem.* **1**, 62-84 (1962).
- <sup>21</sup> R. J. Dunham, *AAPG Mem.* **1**, 108-121 (1962).
- <sup>22</sup> G. Amoroso, V. Fasco, *Stone decay and conservation: atmospheric pollution, cleaning, consolidation and protection*, Elsevier Science Publishers, 1983, ISBN-10: 0444421467, ISBN-13: 978-0444421463.
- <sup>23</sup> G. Cappelletti, P. Fermo, M. Camiloni, *Prog. Org. Coat.* **78**, 511-516 (2015).
- <sup>24</sup> M. Favaro, P. Tomasin, F. Ossola, P. A. Vigato, *Appl. Organomet. Chem.* **22**, 698-704 (2008).
- <sup>25</sup> B. Graue, S. Siegesmund, P. Oyhantcabal, R. Naumann, T. Licha, K. Simon, *Environ. Earth Sci.* **69**, 1095-1124 (2013).
- <sup>26</sup> V. Brotòns, R. Tomàs, S. Ivorra, J. C. Alarcòn, *Eng. Geol.* **167**, 117-127 (2013).
- <sup>27</sup> M. Robert, L. Galsomies, D. Tessier, A. M. Jaunet, A. C. Inigo, F. Elsass, F., *Degradation of Historical Monuments. Role of the Different Mechanisms, Processes and Microsystems*, J. L. Pèrez-Rodrìgez, Madrid, 2003, ISBN: 84-00-08197-8.
- <sup>28</sup> UNI 11182:2006, Materiali lapidei naturali ed artificiali, Descrizione della forma di alterazione: Termini e definizioni, Milano, 2006.

- 
- <sup>29</sup> T. Weiss, J. Sippel, S. Siegesmund, “Weathering of stones caused by thermal expansion, hygric properties and freeze-thaw cycles”, in Proceedings 10<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Stoccolma, 2004. ISBN 9163114585.
- <sup>30</sup> N. Sirinaree, D. Sitthicharoenchai, R. Khun-anake, *J. Environ. Res. Develop.* **3**, 621-626 (2009).
- <sup>31</sup> T. Sahlin, K. Malaga-Starzec, J. Stigh, B. Schouenborg, B., “Physical properties and durability of fresh and impregnated Limestone and Sandstone from central Sweden used for thin stone flooring and cladding”, Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venezia, 2000. ISBN 9780080530338.
- <sup>32</sup> A. Luque, E. Ruiz-Agudo, G. Cultrone, E. Sebastián, S. Siegesmund, *Environ. Earth Sci.* **62**, 1375-1386 (2011).
- <sup>33</sup> E. Sassoni, E. Franzoni, *Appl. Phys. A* **117**, 1893-1906 (2014).
- <sup>34</sup> S. Siegesmund, K. Ullemeyer, T. Weiss, E. K. Tschegg, *Int. J. Earth Sci.* **89**, 170-182 (2000).
- <sup>35</sup> A. Zeisig, S. Siegesmund, T. Weiss, *Geol. Soc. Spec. Publ.* **205**, 65-80 (2002).
- <sup>36</sup> J. D. Sage, “Thermal microfracturing of marble” in *Engineering Geology of Ancient Works, Monuments and Historical Sites*, Balkema, 1013-1018 (1988).
- <sup>37</sup> S. Siegesmund, T. Weiss, A. Vollbrecht, *Geol. Soc. Spec. Publ.* **205**, 1-7 (2002).
- <sup>38</sup> S. Siegesmund, J. Ruedrich, A. Koch, *Environ. Geol.* **56**, 473-494 (2008).
- <sup>39</sup> A. Elena Charola, *J. Chem. Educ.* **64**, 436-437 (1987).
- <sup>40</sup> Y. Bai, G. E. Thompson, S. Martinez-Ramirez, S. Brueggerhoff, *Sci. Total Environ.* **302**, 247-251 (2003).
- <sup>41</sup> R. Rossi-Manaresi, A. Tucci, *Stud. Conserv.* **36**, 53-58 (1991).
- <sup>42</sup> K. Malaga-Starzec, U. Åkesson, J. E. Lindqvist, B. Schouenborg, *Constr. Build. Mater.* **20**, 939-947 (2006).

- 
- <sup>43</sup> E. M. Winkler, E.M., *Stone in architecture – Properties, durability*, Springer, New York, 1997, ISBN 978-3-662-10072-1.
- <sup>44</sup> A. Luque, G. Cultrone, S. Mosch, S. Siegesmund, E. Sebastian, B. Leiss, *Eng. Geol.* **115**, 209-216 (2010).
- <sup>45</sup> B. Fabbri, *Science and Conservation for Museum Collection*, Nardini Editore, 2012, ISBN 978-88-404-4218-1.
- <sup>46</sup> E. Galán, P. Aparicio, *Lecture di Georisorse* **2**, 94-104 (2009).
- <sup>47</sup> S. Siegesmund, R. Snethlage, *Stone in Architecture: Properties, Durability*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011, ISBN 978-3-642-14474-5.
- <sup>48</sup> C. B. Andersen, *J. Geosci. Edu.* **50**, 50, 389-403 (2002).
- <sup>49</sup> S. Singh, S. Pandian Elumalai, Pal, A. Kumar, *Sci. Total Environ.* **563-564**, 293-301 (2016).
- <sup>50</sup> G. E. Likens, F. H. Bormann, *Science* **184**, 1176-1179 (1974).
- <sup>51</sup> A. J. Hutchinsona, J. B. Johnsona, G. E. Thompsona, G. C. Wood, P. W. Sage, M. J. Cooke, *Corros. Sci.* **34**, 1881-1889, 1891-1898 (1993).
- <sup>52</sup> G. C. Allen, A. El-Turki, K. R. Hallam, D. McLaughlin, *Br. Corros. J.* **35**, 35-38 (2000).
- <sup>53</sup> F. Corvo, J. Reyes, T. Pérez, A. Castañeda, *Revista CENIC. Ciencias Químicas* **41**, 1-10 (2010).
- <sup>54</sup> D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition, Volume 85*, CRC Press, 2004, ISBN 0849304857.
- <sup>55</sup> M. F. La Russa, V. Comite, N. Aly, D. Barca, P. Fermo, N. Rovella, F. Antonelli, E. Tesser, M. Aquino, S. A. Ruffolo, *Eur. Phys. J Plus*, **133**:370, 1-9 (2018).
- <sup>56</sup> D. Barca, V. Comite, C. M. Belfiore, A. Bonazza, M.F. La Russa, S. A. Ruffolo, G. M. Crisci, A. Pezzino, C. Sabbioni, *Appl. Geochemistry* **48**, 122-131 (2014).

- 
- <sup>57</sup> S. A. Ruffolo, V. Comite, M. F. La Russa, C.M. Belfiore, D. Barca, A. Bonazza, G.M. Crisci, A. Pezzino, C. Sabbioni, *Sci. Total Environ.* **502**, 157-166 (2015).
- <sup>58</sup> T. Ákos, L. Tobias, S. Klaus, S. Siegfried, *Environ. Earth Sci.* **63**, 675-693 (2011).
- <sup>59</sup> M. A. Elgohary, *J. Appl. Sci.* **4**(6), 669-682 (2008).
- <sup>60</sup> M. R. D. Seaward, C. Giacobini, M.R. Giuliani, A. Roccardi, *Int. Biodeterior. Biodegradation* **25**, 49-55 (1989).
- <sup>61</sup> K. Sterflinger, W. E. Krumbein, *Geomicrobiol. J.* **14**, 219-230 (1997).
- <sup>62</sup> A. A. Gorbushina, W. E. Krumbein, C. H. Hamman, L. Panina, S. Soukharjevski, U. Wollenzien, *Geomicrobiol. J.* **11**, 205-221 (1993).
- <sup>63</sup> P. L. Nimis, D. Pinna, O. Salvadori, *Licheni e conservazione dei monumenti*, CLU Editrice, 1992, ISBN-10: 8849106874.
- <sup>64</sup> Th. Warscheid; J. Braams, *Int. Biodeterior. Biodegradation* **46**, 343-368 (2000).
- <sup>65</sup> J. Berthelin, *Microbial Weathering Processes in Natural Environments Physical and chemical weathering in geochemical Cycles*, 33-39. eds. A. Lerman M. Meybeck, 1988, ISBN 978-94-010-7881-8.
- <sup>66</sup> W. D. Keller, *The principles of chemical weathering*, Lucas Brothers Publishers, Columbia, 1957, ASIN: B0007HTB3S.
- <sup>67</sup> E. Bock, W. Sand, M. Meincke, B. Wolters, B. Ahlers, C. Meyer, F. Sameluck, Biologically induced corrosion of natural stones-Strong contamination of monuments with nitrifying organisms, in: *Biodeterioration*, vol. 7, 436-440. Eds. D. R. Houghton, R. N. Smith and H. O. W. Eggins. Elsevier Applied Science, London and New York, 1988, ISBN 978-94-009-1363-9.
- <sup>68</sup> V. Fassina, *Durability Build. Mat.* **5**, 317-358 (1988).
- <sup>69</sup> W. Sand, E. Bock, *Geomicrobiol. J.* **9**, 129-138 (1991).
- <sup>70</sup> F. Colmenero, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 2673-2690 (2019).

- 
- <sup>71</sup> F. E. W. Eckhardt, *Microorganisms and weathering of a sandstone monument. Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology vol. 2. The Terrestrial Environment*, ed. Krumbein, W. E. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Vol. 2, 675-686 (1978).
- <sup>72</sup> A. Schatz, V. Schatz, J. J. Martin, *Geol. Soc. Am. Bull.* **68**, 1792-1793 (1957).
- <sup>73</sup> F. E. W. Eckhardt, Solubilization, transport, and deposition of mineral cations by microorganisms efficient rock weathering agents, *The Chemistry of Weathering*, 161-173, James Irving Drever, 1985, ISBN 978-94-010-8855-8.
- <sup>74</sup> P. Mandrioli, G. Caneva, *Aerobiologia e beni culturali. Metodologie e tecniche di misura*, Nardini, 1998, ISBN 8840440607.
- <sup>75</sup> C. Giacobini, A. M. Pietrini; S. Ricci, A. Roccardi, *Problemi di biodeterioramento in: "Materiali lapidei: problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione"*, a cura di Agostino Bureca, Marisa Laurenzi Tabasso; Giorgio Palandri, Roma, Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato, 1987, SBN VEA0071787.
- <sup>76</sup> E. M. Winkler, *Stone: Properties, Durability in Man's Environment*, Springer-Verlag, 1975, ISBN 978-3-7091-3819-9.
- <sup>77</sup> T. C. Dakal, S. S. Cameotra, *Environ. Sci. Eur.* **24**, 1-13 (2012).
- <sup>78</sup> O. A. Cuzman, S. Ventura, C. Sili, C. Mascalchi, T. Turchetti, LP D'Acqui, P. Tiano, *Microb. Ecol.* **60**, 81-95 (2010).
- <sup>79</sup> P. Adamo, P. Violante, *Appl. Clay Sci.* **16**, 229-256 (2000).
- <sup>80</sup> C. A. Crispim, C. C. Gaylarde, *Microb. Ecol.* **49**, 1-9 (2005).
- <sup>81</sup> M. Ramírez, M. Hernandez-Marine, E. Novelo, M. Roldan, *Biofouling* **26**, 399-409 (2010).
- <sup>82</sup> A. Altieri, S. Ricci, *Biodeter. Biodegr.* **40**, 201-204 (1997).
- <sup>83</sup> C. M. Grossi, P. Brimblecombe, R. M. Esbert, F. J. Alonso, *Color Res. Appl.* **32**, 320-331 (2006).

- 
- <sup>84</sup> M. Saarela, H. L. Alakomi, M. L. Suihko, L. Maunuksela, L. Raaska, T. Mattila-Sandholm, *Int. Biodeterior. Biodegradation* **54**, 27-37 (2004).
- <sup>85</sup> R. Kumar, A. V. Kumar, *Biodeterioration of Stones in Tropical Environments*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1999, ISBN 0892365501.
- <sup>86</sup> S. Pavía, S. Caro, *Stud. Conserv.* **51**, 177-188 (2006).
- <sup>87</sup> L. Campanella, A. Casoli, M. P. Colombini, R. Marini Bettolo, M. Matteini, L. M. Migneco, A. Montenero, L. Nodari, C. Piccioli, M. Plossi Zappalà, G. Portalone, U. Russo, M. P. Sammartino, *Chimica per il restauro*, Zanichelli, 2007, ISBN: 9788808068538.
- <sup>88</sup> M. Matteini, A. Moles, *La chimica nel restauro, I – materiali nell'arte pittorica*, Nardini, 2007, ISBN: 8840441549.
- <sup>89</sup> L. Lazzarini, M. L. Tabasso, *Il restauro della pietra*, CEDAM, 1986, ISBN: 8813159587.
- <sup>90</sup> A. P. F. Pinto, J. D. Rodrigues, *J. Cult. Herit.* **9**, 38-53 (2008).
- <sup>91</sup> E. Hansen, E. Doehne, J. Fidler, J. Larson, B. Martin, M. Matteini, *Stud. Conserv.* **48**, 13-25 (2003).
- <sup>92</sup> C. V. Horie, *Materials for Conservation: Organic Consolidants, Adhesives and Coatings*, Butterworth-Heinemann, 1987, ISBN 978-0-408-01531-8.
- <sup>93</sup> S. P. Koob, *Stud. Conserv.* **31**, 7-14 (1986).
- <sup>94</sup> P. Baglioni, D. Chelazzi, R. Giorgi, G. Poggi, *Langmuir* **29**, 5110-5122 (2013).
- <sup>95</sup> J. Podany, K. M. Garland, W. R. Freeman, J. Rogers, *J. Am. Inst. Conserv.* **40**, 15-33 (2001).
- <sup>96</sup> S. Paul, *Surface Coating Science Technology*, Paul S, 1996, ISBN: 978-0-471-95818-5.
- <sup>97</sup> J. L. Down, M. A. MacDonald, J. Tetreault, R. S. Williams, *Stud. Conserv.* **41**, 19-41 (1996).
- <sup>98</sup> A. Cadorin, “Studio e valutazione delle proprietà consolidanti di sistemi inorganici nanofasici applicati su supporti porosi”, Tesi di Laurea specialistica in Scienze e

- 
- Tecnologie dei Materiali, Università Ca' Foscari di Venezia, Facoltà di Scienze MM. FF. NN., A.A 2007-2008.
- <sup>99</sup> M. Lazzari, M. Aglietto, V. Castelvetro, O. Chiantore, *Polym. Degrad. Stab.* **79**, 345-351 (2003).
- <sup>100</sup> K. Morimoto, S. Suzuki, S., *J. Appl. Polym. Sci.* **16**, 2947-2961 (1972).
- <sup>101</sup> O. Chiantore, M. Lazzari, M. Aglietto, V. Castelvetro, *Polym. Degrad. Stab.* **67**, 461-467 (2000).
- <sup>102</sup> O. Chiantore; M. Lazzari, *Polymer* **42**, 17-27 (2001).
- <sup>103</sup> M. Guaita, F. Ciardelli, F. La Mantia, E. Pedemonte, *Fondamenti di Scienza dei Polimeri*, Paccini, Pisa, 2003, ISBN 8877814969.
- <sup>104</sup> C. Donà, “Studio di prodotti consolidanti a base di silice per supporti lapidei”, Tesi di Laurea in Corso di Laurea magistrale in Scienze Chimiche per la Conservazione e il Restauro, Università Cà Foscari di Venezia A.A. 2011–2012.
- <sup>105</sup> P. Frediani, C. M. D. Fa, U. Matteoli, P. Tiano, *Stud. Conserv.* **27**, 31-37 (1982).
- <sup>106</sup> U. Matteoli, P. Tiano, A. Scala, M. Camaiti, F. Piacenti, “Perfluoropolyether isobutylamide and isobutylester. Performance in the protection of stones”, in Proceedings VI<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Torun, 1988.
- <sup>107</sup> T. Nakara, M. Hoshikawa, T. Sugawa, M. Watanabe, in *Fiber optics in Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, 5<sup>th</sup> completely revised edition, A10, 433 (1987).
- <sup>108</sup> O. Abdel-Kareem, “Microbiological testing of Polymers and resins used in conservation of Linen Textiles”, in 15<sup>th</sup> World Conference on Nondestructive Testing, Roma, 2000.
- <sup>109</sup> R. J. Koestler, E. D. Santoro, *Assessment of the susceptibility to biodeterioration of selected polymers and resins: final report submitted to the Getty Conservation Institute, GCI Scientific Program Reports*, Getty Conservation Institute, Marina del Rey, 1988.
- <https://www.bcin.ca/bcin/detail.app?id=99888>

- 
- <sup>110</sup> F. Cappitelli, J. D. Nosanchuk, A. Casadevalli, L. Toniolo, L. Brusetti, S. Florio, P. Principi, S. Borin, C. Sorlini, *Appl. Environ. Microbiol.* **73**, 271-277 (2007).
- <sup>111</sup> G. Wheelé, *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone. Research in Conservation*, Getty Publications, Los Angeles, 2005, ISBN 0892368152.
- <sup>112</sup> M. J. Mosquera, J. Pozo e L. Esquivias, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **26**, 1227-1231 (2003).
- <sup>113</sup> M. J. Mosquera, J. Pozo, L. Esquivias, T. Rivas, B. Silva, *J. Non-Cryst. Solids* **311**, 185-194 (2002).
- <sup>114</sup> G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* **145**, 210-216 (1992).
- <sup>115</sup> J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990, ISBN 0-12-134970-5.
- <sup>116</sup> L. Lazzarini, M. Laurenzi Tabasso, *Il restauro della pietra*, Utet Scienze Tecniche, Milanofiori Assago, 2010, ISBN 978-88-598-0543-4.
- <sup>117</sup> K. Elert, C. Rodriguez-Navarro, E. S. Pardo, E. Hansen, O. Cazalla, *Stud. Conserv.* **47**, 62-75 (2002).
- <sup>118</sup> M. Drdácý, Z. Slížková, *J. Preserv. Technol.* **43**, 31-36 (2012).
- <sup>119</sup> W. B. Euler, L. J. Kirschenbaum, B. Ruekberg, *J. Chem. Educ* **77**, 1039-1040 (2000).
- <sup>120</sup> R. Giorgi, M. Ambrosi, N. Toccafondi, P. Baglioni, *Chem. Eur. J.* **16**, 9374-9382 (2010).
- <sup>121</sup> P. D'Armada, E. Hirst, *J. Archit. Conserv.* **18**, 63-80 (2012).
- <sup>122</sup> M. Drdácý, Z. Slížková, G. Ziegenbalg, *J. Nano Res.* **8**, 13-22 (2009).
- <sup>123</sup> G. Borsoi, B. Lubelli, R. van Hees, R. Veiga, A. Santos Silva, *Appl. Phys. A* **122**, 1-10 (2016).
- <sup>124</sup> C. Rodriguez-Navarro, A. Suzuki, E. Ruiz-Agudo, *Langmuir* **29**, 11457-11470 (2013).
- <sup>125</sup> G. Poggi, N. Toccafondi, L.N. Melita, J.C. Knowles, L. Bozec, R. Giorgi, P. Baglioni, *Appl. Phys. A* **114**, 685 (2014).

- 
- <sup>126</sup> M. Matteini, A. Moles, *Aspetti critici del trattamento fondato sull'impiego di idrato di bario, Pitture Murali*, 297-302, Florence: Centro Di della Edifimi, 1990.
- <sup>127</sup> Z. Slížková, M. Drdácý, A. Viani, *J. Cult. Herit.* **16**, 452-460 (2015).
- <sup>128</sup> J. P. Reynolds, *J. Chem. Educ.* **52**, 521-522 (1975).
- <sup>129</sup> A. Seidell, *Solubilities of inorganic and metal organic compounds*, D. Van Nostrand Company, New York 1940.
- <sup>130</sup> Q. Zhang, F. Saito, *J. Chem. Eng. Japan* **30**, 724-727 (1997).
- <sup>131</sup> L. Brečević., D. Škrtić, J. Garside, *J. Cryst. Growth* **74**, 399-408 (1986).
- <sup>132</sup> N. V. Gvozdev, E. V. Petrova, T. G. Chernevich, O. A. Shustin, L. N. Rashkovich, *J. Cryst. Growth* **261**, 539-548 (2004).
- <sup>133</sup> B. Doherty, M. Pamplona, R. Selvaggi, C. Miliani, M. Matteini, A. Sgamellotti, B. Brunetti, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 4477-4484 (2007).
- <sup>134</sup> D. Mudronja, F. Vanmeert, K. Hellemans, S. Fazinic, K. Janssens, D. Tibljas, M. Rogosic, S. Jakovljevic, *Appl. Phys. A* **111**, 109-119 (2013).
- <sup>135</sup> D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttall, *J. Phys. Chem.* **11**, 1807-1812 (1982).
- <sup>136</sup> D. Garvin, V.B. Parker, H.J. White, *CODATA thermodynamic tables*, Stati Uniti, CRC Press, 1987, ISBN 10: 0891167307, ISBN 13: 9780891167303
- <sup>137</sup> A. E. Hill, E. F. Distler, E. F., *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2203-2204 (1935).
- <sup>138</sup> E. Hansen, E. Doehne, J. Fidler, J. Larson, B. Martin, M. Matteini, C. Rodriguez-Navarro, E. S. Pardo, C. Price, A. de Tagle, J. M. Teutonico, N. Weiss, *Rev. Conserv.* **4**, 13-25 (2003).
- <sup>139</sup> M. P. Ginebra, T. Traykova, J. A. Planell, *J. Control. Release* **113**, 102-110 (2006).
- <sup>140</sup> A. Murru, R. Fort, *J. Cult. Herit.* **42**, 45-55 (2020).

- 
- <sup>141</sup> M. Kamiya, J. Hatta, E. Shimada, Y. Ikuma, M. Yoshimura, H. Monma, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **111**, 226-231 (2004).
- <sup>142</sup> E. Sassoni, S. Naidu, G. Scherer, *J. Cult. Herit.* **12**, 346-355 (2011).
- <sup>143</sup> E. Sassoni, G. Graziani, E. Franzoni, *Constr. Build Mater.* **102**, 918-930 (2016).
- <sup>144</sup> E. Sassoni, G. Graziani, E. Franzoni, *Mater. Des.* **88**, 1145-1157 (2015).
- <sup>145</sup> S. Naidu, G. W. Scherer, *J. Colloid Interface Sci.* **435**, 128-137 (2014).
- <sup>146</sup> S. Naidu, E. Sassoni, G. W. Scherer, *New treatment for corrosion-resistant coatings for marble and consolidation of limestone, Jardins de Pierres - Conservation of stone in Parks, Gardens and Cemeteries*, 289-294, Parigi, M. Stefanaggi, V. Vergès-Belmi, ISBN: 2-905430-17-6.
- <sup>147</sup> A. S. Wagh, S. Y. Jeong, *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 1838-1844 (2003).
- <sup>148</sup> F. Peryea, J. Kittrick, *Clays Clay Miner.* **36**, 391-396 (1988).
- <sup>149</sup> M. Favaro, P. Tomasin, F. Ossola, P. A. Vigato, *Appl. Organomet. Chem.* **22**, 698-704 (2008).
- <sup>150</sup> P. Tomasin, G. Mondin, M. Zuena, N. E. Habra, L. Nodari, L. M. Moretto, *Powder Technol.* **344**, 260-269 (2019).
- <sup>151</sup> F. Ossola, P. Tomasin, C. D. Zorzi, N. E. Habra, M. Chiurato, M. Favaro, *New J. Chem.* **36**, 2618-2624 (2012).
- <sup>152</sup> S. Bang, J. Galinat, V. Ramakrishnan, *Enzyme Microb. Technol.* **28**, 404-409 (2001).
- <sup>153</sup> K. B. Chekroun, C. Rodriguez-Navarro, M. Gonzalez-Muñoz, J. Arias, G. Cultrone, M. Rodriguez-Gallego, *J. Sediment. Res.* **74**, 868-876 (2004).
- <sup>154</sup> S. Castanier, G. L. Metayer-Levrel, P. Jean-Pierre, *Sediment. Geol.* **126**, 9-23 (1999).
- <sup>155</sup> M. F. McCallum, K. Guhathakurta., *J. Appl. Bacteriol* **33**, 649-655 (1970).
- <sup>156</sup> S. Anne, O. Rozenbaum, P. Andreazza, J. L. Rouet, *Constr. Build. Mater.* **24**, 1036-1042 (2010).

- 
- <sup>157</sup> E. Boquet, A. Boronat, A. Ramos-Comerzana, *Nature* **246**, 527-529 (1973).
- <sup>158</sup> C. Buczynski, H. S. Chafetz, *J. Sediment. Res.* **61**, 226-233 (1990).
- <sup>159</sup> K. Heselmeyer, U. Fischer, W. E. Krumbein, T. Warscheid, *Bioforum* **1/2**, 89 (1991).
- <sup>160</sup> L. K. Gauri, A. N. Chowdhury, N. P. Kulshreshtha, A. R. Punuru, *Stud. Conserv.* **34**, 201-206 (1989).
- <sup>161</sup> F. Cappitelli, E. Zanardini, G. Ranalli, D. D. E. Mello, C. Sorlini, *Appl. Environ. Microbiol.* **72**, 3733-3737 (2006).
- <sup>162</sup> C. Rodriguez-Navarro, K. B. Chekroun, M. T. Gonzalez-Muñoz, *Appl. Environ. Microbiol.* **69**, 2182-2193 (2003).
- <sup>163</sup> G. Ranalli, G. Alfano, C. Belli, G. Lustrato, M. Colombini, I. Bonaduce, E. Zanardini, P. Abbruscato, F. Cappitelli, C. Sorlini, *J. Appl. Microbiol.* **98**, 73-83 (2005).
- <sup>164</sup> M. Daskalakis, A. Magoulas, G. Kotoulas, I. Catsikis, A. Bakolas, A. Karageorgis, A. Mavridou, D. Doulia, F. Rigas, *J. Appl. Microbiol.* **115**, 409-423 (2013).
- <sup>165</sup> A. R. Sprocati, C. Alisi, F. Tasso, P. Marconi, *Kermes* **100**, 23-26 (2018).
- <sup>166</sup> W. H. McComas, W. Rieman, *J. Am. Chem. Soc* **64**, 2946-2947 (1942).
- <sup>167</sup> M. Matteini, *Conserv. Sci. Cult. Heritage* **8**, 13-27 (2008).
- <sup>168</sup> B. Salvadori, D. Pinna, S. Porcinai, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **21**, 1884-1896 (2014).
- <sup>169</sup> D. Pinna, B. Salvadori, S. Porcinai, *Constr. Build. Mater.* **25**, 2723-2732 (2011).
- <sup>170</sup> T. M. Cezar, *J. Conserv. Mus. Stud.* **4**, 6-10 (1998).
- <sup>171</sup> L. Maiore, M. C. Aragoni, G. Carcangiu, O. Cocco, F. Isaia, V. Lippolis, P. Meloni, A. Murru, E. Tuveri, M. Arca, *J. Colloid Interface Sci.* **448**, 320-330 (2015).
- <sup>172</sup> L. Maiore, M. C. Aragoni, G. Carcangiu, O. Cocco, F. Isaia, V. Lippolis, P. Meloni, A. Murru, A. M. Z. Slawin, E. Tuveri, J. D. Woollins, M. Arca, *New J. Chem.* **40**, 2768-2774 (2016).
- <sup>173</sup> M. Neveux, C. Bruneau, S. Lécoliera, P. H. Dixneuf, *Tetrahedron* **13**, 2629-2640 (1993).

- 
- <sup>174</sup> Y. A. Ibrahim, N. A. Al-Awadi, T. F. Al-Azemi, E. John, *RSC Adv.* **4**, 8869-38876 (2014).
- <sup>175</sup> V. Caria, “Sintesi e caratterizzazione di derivati dell’acido *N*-2-picolilossamico”, Tesi di Laurea in Chimica, Università degli Studi di Cagliari, A. A. 2018-2019.
- <sup>176</sup> S. Alvarez, *Dalton Trans.* **42**, 8617-8636 (2013).
- <sup>177</sup> NIST Chemistry Webbook, ID C110861, accesso 20/12/2020.
- <sup>178</sup> P. Blasi, “La varietà merceologiche dei marmi carraresi” in “Il Marmo di Carrara: Aspetti geologici, merceologici e minerali”, Eurominerals and the society of mining professors, Carrara (1998), [http://www.geoingegneria.eu/area\\_download/materiale/Il%20Marmo%20di%20Carrara%20.pdf](http://www.geoingegneria.eu/area_download/materiale/Il%20Marmo%20di%20Carrara%20.pdf).
- <sup>179</sup> A. Cherchi, “Mise au point stratigraphique sur le Miocene de la Sardaigne”, atti del V<sup>th</sup> International Congress Neogene Mediterranean, Bordeaux, Lyon (1971), **0078**, 433-445 (1974).
- <sup>180</sup> B. J. Smith, M. Gomez-Heras, H. A. Viles, J. Cassar, *Limestones in the Built Environment: Present-day challenges for the preservation of the past*, Eds. Geological Society, Special Publication 331, Londra, 2010, ISBN-10: 1862392943, ISBN-13: 978-1862392946.
- <sup>181</sup> E. Franzoni, E. Sassoni, G. W. Scherer, S. Naidu, *J. Cult. Herit.* **14S**, e85-e93 (2013).
- <sup>182</sup> C. Rodriguez-Navarro, E. Doehne, *Earth Surf. Process. Landforms* **24**, 191-209 (1999).
- <sup>183</sup> N. Tsui, R. J. Flatt, G. W. Scherer, *J. Cult. Herit.* **4**, 109-115 (2003).
- <sup>184</sup> H. Yavuz, *B. Eng. Geol. Environ.* **70**, 187-192 (2011).
- <sup>185</sup> J. Logan, *Environ. Geol.* **46**, 468-476 (2004).
- <sup>186</sup> M. Olaru, M. Aflori, B. Simionescu, F. Doroftei, L. Stratulat, *Materials* **3**, 216-231 (2010).
- <sup>187</sup> E. Franzoni, E. Sassoni, *Sci. Total Environ.* **412**, 278-285 (2011).
- <sup>188</sup> C. Cardell, D. Benavente, J. Rodríguez-Gordillo, *Mater. Charact.* **59**, 1371-1385 (2008).
- <sup>189</sup> X. Luo, S. Zhou, B. Huang, N. Jiang, M. Xiong, *Geotech. Geol. Eng.* **39**, 567-582 (2021).

- 
- <sup>190</sup> E. Cantisania, E. Pecchioni, F. Fratini, C. A. Garzonio, P. Malesani, G. Molli, *Int. J. Rock Mech. Min.* **46**, 1371-1385 (2009).
- <sup>191</sup> E. Sassoni, E. Franzoni, *Appl. Phys. A* **115**, 809-816 (2014).
- <sup>192</sup> A. M. Ferrero, P. Marini, *Rock Mech. Rock Eng.*, **34**, 57-66 (2001).
- <sup>193</sup> A. Murru, “Consolidamento di supporti lapidei carbonatici caratterizzanti i Beni Culturali attraverso formulati inorganici mineralizzanti: applicazione ed efficacia”, Tesi di Dottorato in Tecnologie per la Conservazione dei Beni Architettonici e Ambientali, Università degli Studi di Cagliari, A.A. 2015-2016.
- <sup>194</sup> M. Gomez-Heras, R. Fort, S. McCabe, B. J. Smith, *J. Archit. Conserv.* **15**, 47-58 (2009).
- <sup>195</sup> A. Murru, D. M. Freire-Lista, R. Fort, M. J. Varas-Muriel, Meloni, *P. Constr. Build. Mater* **186**, 1200-1211 (2018).
- <sup>196</sup> A. Frova, *Luce colore visione, perchè si vede ciò che si vede*, BUR, 2012, ISBN-13: 9788858631584.
- <sup>197</sup> L. Maritan, L. Casas, A. Crespi, E. Gravagna, J. Rius, O. Vallcorbal, D. Usai, *Herit. Sci.* **6**, 1-8 (2018).
- <sup>198</sup> J. Rius, O. Vallcorba, C. Frontera, I. Peral, A. Crespi e Miravittles, *C. IUCrJ* **2**, 452-463 (2015).
- <sup>199</sup> Mineralogy Database, webmineral.com, consultato il 30 settembre 2020.
- <sup>200</sup> W. Koch, M. C. Holthausen, *A chemist's guide to density functional theory*; Wiley-VCH, 2001.
- <sup>201</sup> L. Giacometti, A. Nevin, D. Comelli, G. Valentini, M. B. Nardelli, A. Satta, *AIP Adv.* **8**, 065202 (2018).
- <sup>202</sup> L. Giacometti, A. Satta, *Microchem. J.* **137**, 502-508 (2018).
- <sup>203</sup> F. D. Pieve, C. Hogan, D. Lamoen, J. Verbeeck, F. Vanmeert, M. Radepont, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 208302 (2013).

- 
- <sup>204</sup> C. Hogan, F. D. Pieve, *J. Anal. At. Spectrom.* **30**, 529-840 (2015).
- <sup>205</sup> M. Missori, O. Pulci, L. Teodonio, C. Violante, I. Kupchak, J. Bagniuk, J. Łojewska, M. Conte, *Phys. Rev. B* **89**, 054201 (2014).
- <sup>206</sup> A. M. Conte, O. Pulci, M. C. Misiti, J. Lojewska, L. Teodonio e C. Violante, *Phys. Lett.* **104**, 224101 (2014).
- <sup>207</sup> A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648–5652 (1993).
- <sup>208</sup> A. D. Becke, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **38**, 3098-3100 (1988).
- <sup>209</sup> C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **37**, 785-789 (1988).
- <sup>210</sup> C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **108**, 664-675 (1998).
- <sup>211</sup> C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **110**, 6158-6170 (1999).
- <sup>212</sup> M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **110**, 5029-5036 (1999).
- <sup>213</sup> F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem.* **7**, 3297-3305 (2005)
- <sup>214</sup> F. Weigend, *Chem. Phys.* **8**, 1057-1065 (2006).
- <sup>215</sup> R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650-654 (1980).
- <sup>216</sup> A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **72**, 5639–5648 (1980).
- <sup>217</sup> A. Pintus, M. C. Aragoni, G. Carcangiu, L. Giacometti, F. Isaia, V. Lippolis, L. Maiore, P. Meloni, M. Arca, *New J. Chem.* **42**, 11593–11600 (2018).
- <sup>218</sup> X. Deng, J. T. Liang, M. Peterson, R. Rynberg, E. Cheung, N. S. Mani, *J. Org. Chem.* **75**, 1940-1947 (2010).
- <sup>219</sup> J. C. Taylor, T. M. Sabine, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.*, **28**, 3340-3351 (1972).
- <sup>220</sup> V. Tazzoli, C. Domeneghetti, *Am. Mineral.* **65**, 327-334 (1980).
- <sup>221</sup> R. E. Dinnebier, S. Vensky, M. Panthöfer, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **42**, 1499-1507 (2003).
- <sup>222</sup> P. A. W. Dean, *J. Chem. Educ.* **89**, 417-418 (2012).

- 
- <sup>223</sup> N. G. Fernandes, R. Tellgren, *Acta Crystallogr.* **C45**, 499-504 (1989).
- <sup>224</sup> C. Urru, “Progettazione in silico di substrati per il consolidamento ed il restauro dei Beni Culturali di tipo lapideo: analisi DFT di derivati dell’acido piridil e picolil-ossamico”, Tesi di Laurea in Chimica, Università degli Studi di Cagliari, A. A. 2019-2020.
- <sup>225</sup> D. I. Graf, *Am. Mineral.* **46**, 1283-1316 (1961).
- <sup>226</sup> CrysAlisPro Software System, Rigaku Oxford Diffraction (2020).
- <sup>227</sup> G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A71**, 3–8 (2015).
- <sup>228</sup> O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **42**, 339–341 (2009).
- <sup>229</sup> M. S. Abaee, E. Akbarzadeh, R. Sharifi, M. M. Mojtahedi, *Monatsh. Chem.* **141**, 757–761 (2010).
- <sup>230</sup> K. S. Goh, C-H. Tan, *RSC Adv.* **2**, 5536-5538 (2012).
- <sup>231</sup> J. B. Lambert, D. E. Huseland, G. Wang, *Synthesis* **8**, 657-658 (1986).
- <sup>232</sup> UNI 9724-4:1990 Materiali lapidei. Confezionamento sezioni sottili e lucide (2020).
- <sup>233</sup> 12407:2007, UNE-EN Métodos de ensayo para piedra natural. Estudio petrográfico (2007)
- <sup>234</sup> F. Fauth, I. Peral, C. Popescu, M. Knapp, *Powder Diffr.*, **28**, S360–S370 (2013).
- <sup>235</sup> O. Vallcorba, J. Rius, *J. Appl. Crystallogr.*, **52**, 478–484 (2019).
- <sup>236</sup> G. P. Matthes, A. K. Moss, C. J. Ridgway, *Powder Technol.* **83**, 61–77 (1995).
- <sup>237</sup> UNI EN 14579:2005 Metodi di prova per pietre naturali – Determinazione (2005).
- <sup>238</sup> UNI EN 15801:2010, Conservation of cultural property - test methods - determination of water absorption by capillarity (2010).
- <sup>239</sup> UNI EN 1936:2010, Natural stone test methods - Determination of real density and apparent density and of total and open porosity | Engineering (2010).
- <sup>240</sup> NorMaL, R. CNR-ICR, Roma 1988.

- 
- <sup>241</sup> J. Grilo, P. Faria, R. Veiga, A. Santos Silva, V. Silva, A. Velosa, *Constr. Build. Mater.* **54**, 378-384 (2014).
- <sup>242</sup> EN 1015-12:2000, Methods of test of mortar for masonry - Part 12: Determination of adhesive strength of hardened rendering and plastering mortars on substrates (2000).
- <sup>243</sup> C. Kapridaki, P. Maravelaki-Kalaitzaki, *Prog. Org. Coatings* **76**, 400-410 (2013).
- <sup>244</sup> M. R. Luo, G. Cui, B. Rigg, *Color Res. Appl.* **26**, 340-350 (2001).
- <sup>245</sup> Gaussian 16, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. 50 Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- <sup>246</sup> S. Grimme, *Comput. Mol. Biosci.* **1**, 211-228 (2011).
- <sup>247</sup> S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- <sup>248</sup> A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **88**, 899-926 (1988).
- <sup>249</sup> R. Dennington, T. Keith, J. Millam, *GaussView 6.0*, Semichem Inc., Shawnee Missouri, KS, 2009.
- <sup>250</sup> G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comput. – Aided Mol. Des.* **14**, 123-134 (2000).

---

<sup>251</sup> L.V. Skripnikov, Chemissian – Visualization Computer Program, [www.chemissian.com](http://www.chemissian.com), 2018.

## **Ringraziamenti**

Il lavoro di tesi di Dottorato è stato uno dei percorsi più impegnativi e sono consapevole che non sarei arrivata alla sua conclusione senza l'aiuto di tutte le persone che mi hanno supportato e aiutato durante questo periodo.

Ringrazio sentitamente il mio Tutor, Prof. Massimiliano Arca, per avermi guidato con enorme pazienza e disponibilità durante tutto il percorso di ricerca trasmettendomi parte della sua esperienza e incoraggiandomi costantemente per portare a compimento il percorso formativo intrapreso. Inoltre, gli sono grata per avermi dedicato parte del proprio tempo per leggere e discutere con me, passo dopo passo le bozze del lavoro di tesi.

Ringrazio tutto il gruppo di ricerca che con cui ho avuto il piacere di collaborare in questi anni, in particolare ringrazio Prof.ssa Carla Aragoni, Prof.ssa Claudia Caltagirone, Prof. Vito Lippolis, Prof. Francesco Isaia, Prof.ssa Alessandra Garau, Dott. Giacomo Picci, Prof.ssa Anna Pintus, Dott. Enrico Podda. La mia più sentita riconoscenza alla Prof.ssa Anna Pintus per avermi aiutato costantemente nel mio percorso di Dottorato ed avermi seguita con pazienza durante tutta la stesura della tesi, trasmettendomi serenità e tranquillità soprattutto nei momenti di sconforto. Ringrazio inoltre il mio collega Dott. Enrico Podda con cui ho condiviso questa esperienza fin dall'inizio e che si è rivelato un preziosissimo supporto.

Ringrazio per la collaborazione la Prof.ssa Paola Meloni e il Prof. Giangranco Carcangiu per aver messo a disposizione tutte le risorse del Laboratorio di Bonaria e il Prof. Stefano Columbu per la loro preziosa collaborazione, senza la quale non sarebbe stato possibile la realizzazione di questo lavoro.

Ringrazio il Prof. Simon Coles dell'Università di Southampton per le analisi strutturali dei composti riportati in tesi e il gruppo di ricerca del Prof. Jordi Rius dell'Istituto di Scienze dei Materiali di Barcellona per le misure in microdiffrazione  $\mu$ XRD.

Un ringraziamento sincero è rivolto al Coordinatore del dottorato di ricerca il Prof. Stefano Enzo e la vice-coordinatrice Prof.ssa Carla Cannas per avermi incoraggiato e sostenuto.

Devo altresì ringraziare il Prof. Domingo dell'Università di Barcellona e la Prof.ssa Antonia Navarro Ezquerro del Dipartimento di tecnologia e Architettura per la loro disponibilità e per avermi ospitato durante il periodo all'estero dandomi la possibilità di effettuare un'esperienza formativa non solo che mi ha arricchito a livello scientifico ma anche personale.

Vorrei inoltre esprimere la mia immensa gratitudine ai miei colleghi di Dottorato e a tutti i tesisti incontrati durante questo percorso, in particolare Veronica Cardia, Gabriele Pippia, Arianna Murru e Claudia Urru.

Dedico questo lavoro alla mia famiglia, i miei amici e soprattutto a te *Greta*, che mi hai dato la forza di non mollare mai.

# **Materiale Supplementare**

della tesi di Dottorato in Scienze e Tecnologie Chimiche (XXXII ciclo)

## **Progettazione e sintesi di nuovi materiali per la protezione, il ripristino e la conservazione di manufatti lapidei carbonatici**

Presentata da: Dott.ssa Laura Giacometti

Tutor: Prof. Massimiliano Arca

*Tabella S1 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per  $Ox^{2-}$  sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale PBE0, set di base def2-TZVP).*

C	-0.86073	-0.00561	0.00071
C	0.70873	0.20458	-0.00121
O	-1.19485	-1.2116	0.09953
O	1.29262	1.26813	0.08696
O	-1.54875	1.01123	-0.08654
N	1.35085	-0.98894	-0.12333
H	2.33663	-1.03612	0.06615
H	0.72729	-1.77717	0.00059

*Tabella S2 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per Oxam<sup>-</sup> sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale PBE0, set di base def2-TZVP).*

C	-0.86073	-0.00561	0.00071
C	0.70873	0.20458	-0.00121
O	-1.19485	-1.2116	0.09953
O	1.29262	1.26813	0.08696
O	-1.54875	1.01123	-0.08654
N	1.35085	-0.98894	-0.12333
H	2.33663	-1.03612	0.06615
H	0.72729	-1.77717	0.00059

*Tabella S3 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per MeOx<sup>-</sup> sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale PBE0, set di base def2-TZVP).*

C	-1.30089	-0.19427	0.00000
C	0.15015	0.43820	-0.00001
O	-1.29190	-1.45056	0.00002
O	0.42002	1.62744	0.00001
O	-2.24295	0.59689	-0.00001
N	1.08785	-0.54153	-0.00003
C	2.49140	-0.29531	0.00001
H	2.98801	-0.71008	-0.88707
H	2.63013	0.78858	-0.00010
H	2.98795	-0.70991	0.88722
H	0.65362	-1.45964	-0.00006

*Tabella S4 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per EtOx<sup>-</sup> sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale PBE0, set di base def2-TZVP).*

C	-3.613724	2.927555	0.142379
O	-2.934432	1.711484	0.407124
C	-1.778553	1.503453	-0.28639
O	-1.372903	2.309379	-1.090103
C	-1.119752	0.165109	0.105693
O	-1.450128	-0.79324	-0.60688
O	-0.348784	0.256267	1.072744
H	-3.516143	3.176716	-0.917483
H	-4.6654	2.727672	0.366698
C	-3.086802	4.058926	0.999246
H	-3.664785	4.972386	0.825275
H	-3.153086	3.80207	2.059128
H	-2.042028	4.255733	0.755278

*Tabella S5 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per PhOx<sup>-</sup> sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale PBE0, set di base def2-TZVP).*

C	1.46207	-0.27975	0.33797
C	2.87774	0.12335	-0.12309
O	1.14497	-1.09548	1.15649
O	3.40151	1.01562	0.55416
O	3.26773	-0.52823	-1.10180
O	0.50590	0.46229	-0.35692
C	-0.82208	0.22175	-0.18507
C	-1.65072	1.33002	-0.05124
C	-1.37376	-1.05579	-0.21679
C	-3.02366	1.16648	0.04297
H	-1.19460	2.31281	-0.02844
C	-2.74777	-1.20732	-0.11467
H	-0.72325	-1.91316	-0.31671
C	-3.58099	-0.10413	0.01556
H	-3.66088	2.03923	0.14208
H	-3.17230	-2.20570	-0.13923
H	-4.65485	-0.23445	0.09305

*Tabella S6 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per PhOxam<sup>-</sup> sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale PBE0, set di base def2-TZVP).*

C	-2.89851	0.28825	0.00014
C	-1.53037	-0.50875	-0.00010
O	-3.92146	-0.38976	0.00005
O	-1.40338	-1.71512	-0.00013
O	-2.73680	1.53505	0.00038
N	-0.49269	0.39155	-0.00034
C	0.86595	0.19208	-0.00035
C	1.70785	1.31387	-0.00027
C	1.45352	-1.08106	-0.00002
C	3.08283	1.17120	0.00004
H	1.26094	2.30292	-0.00048
C	2.83323	-1.20498	0.00024
H	0.80410	-1.94518	-0.00009
C	3.66270	-0.09139	0.00025
H	3.70892	2.05801	0.00007
H	3.26808	-2.19984	0.00046
H	4.74119	-0.20393	0.00045
H	-0.90444	1.33058	-0.00006

Tabella S7 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per il sistema  $[Ox\text{-}calcite]^{2-}$  sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale PBE0, set di base def2-TZVP).

C	1.01098	2.54980	1.29226
C	-2.68861	6.99386	-1.50708
C	0.20855	7.47383	1.27840
C	1.81344	-2.37422	1.30612
C	-0.28131	-7.77822	-1.46549
C	2.61585	-7.29825	1.31998
C	-1.08374	-2.85419	-1.47935
C	-1.88618	2.06984	-1.49322
C	3.36894	5.45715	-0.24745
C	5.72691	8.36449	-1.78716
C	8.62406	8.84446	0.99832
C	4.17138	0.53312	-0.23359
C	7.33177	-1.48356	-1.75944
C	11.03136	-5.92762	1.03990
C	4.97381	-4.39091	-0.21973
C	8.13421	-6.40759	-1.74558
C	6.52934	3.44047	-1.77330
C	9.42649	3.92043	1.01218
C	-3.44173	-5.76154	0.06038
C	-5.79967	-8.66888	1.60007
C	-4.24414	-0.83752	0.04648
C	-7.40453	1.17918	1.57235
C	-11.10412	5.62323	-1.22699
C	-5.04656	4.08653	0.03264
C	-8.20697	6.10320	1.55849
C	-6.60210	-3.74485	1.58621
C	-8.69682	-9.14885	-1.18541
C	-10.30169	0.69920	-1.21313
C	-9.49926	-4.22482	-1.19927

C	10.22893	-1.00359	1.02604
C	-1.65909	-0.41025	2.78649
C	-2.01100	0.57134	3.95973
Ca	-0.83881	4.77183	-0.10740
Ca	-1.64125	9.69586	-0.12126
Ca	-0.03649	-0.15222	-0.09350
Ca	0.76604	-5.07624	-0.07967
Ca	1.56849	-10.00024	-0.06582
Ca	2.32159	2.75514	-1.63326
Ca	4.41631	8.15914	1.13836
Ca	6.77427	11.06649	-0.40135
Ca	6.02117	-1.68891	1.16608
Ca	9.18157	-3.70559	-0.35977
Ca	3.12404	-2.16884	-1.61939
Ca	6.82361	-6.61292	1.17994
Ca	9.98400	-8.62962	-0.34591
Ca	5.21873	3.23512	1.15222
Ca	7.57670	6.14246	-0.38749
Ca	-2.39437	-3.05934	1.44614
Ca	-4.48906	-8.46353	-1.32545
Ca	-6.09393	1.38451	-1.35318
Ca	-9.25433	3.40120	0.17268
Ca	-3.19665	1.86434	1.43221
Ca	-6.89637	6.30855	-1.36703
Ca	-10.05676	8.32523	0.15882
Ca	-5.29147	-3.53948	-1.33934
Ca	-7.64946	-6.44685	0.20040
Ca	-3.99921	6.78852	1.41845
Ca	-8.45190	-1.52283	0.18654
Ca	-1.59190	-7.98356	1.46003
Ca	3.92644	-7.09293	-1.60553
Ca	8.37913	1.21844	-0.37363
Ca	1.51914	7.67918	-1.64711
O	0.00048	8.75058	1.27481

O	2.75568	-7.92764	2.44147
O	-0.87568	-4.13096	-1.47576
O	-2.02601	2.69923	-2.61470
O	1.07920	1.90245	0.17437
O	1.15081	1.92041	2.41375
O	8.55583	9.49182	2.11621
O	0.80292	3.82655	1.28866
O	11.23943	-7.20437	1.04349
O	4.03154	1.16251	-1.35507
O	4.37944	-0.74364	-0.22999
O	4.10315	1.18048	0.88431
O	9.35827	4.56780	2.13007
O	1.60533	-1.09748	1.30253
O	1.88163	-3.02159	0.18821
O	1.95324	-3.00361	2.42761
O	-1.15197	-2.20684	-0.36147
O	-1.22358	-2.22480	-2.60084
O	-5.59160	-9.94563	1.60366
O	-11.31219	6.89998	-1.23058
O	-4.17591	-1.48487	-1.07139
O	-4.45222	0.43924	0.04292
O	-4.10428	-1.46687	1.16798
O	-8.62859	-9.79621	-2.30330
O	-1.67812	0.79307	-1.48962
O	-1.95439	2.71720	-0.37531
O	-2.48055	5.71711	-1.50347
O	-2.75684	7.64122	-0.38918
O	-2.82844	7.62325	-2.62856
O	-4.97834	3.43915	-1.08526
O	-4.90677	3.45711	1.15419
O	-5.25464	5.36327	0.02904
O	-7.19647	-0.09758	1.57594
O	-7.54437	1.80856	0.45086
O	-7.47276	1.82654	2.69024

O	-10.50975	1.97596	-1.21672
O	-9.43102	-4.87218	-2.31716
O	-3.64975	-4.48478	0.05675
O	-3.37348	-6.40890	-1.05754
O	-3.30187	-6.39093	1.18185
O	-0.34953	-7.13086	-0.34758
O	-0.42114	-7.14883	-2.58698
O	-0.07324	-9.05497	-1.46190
O	2.40779	-6.02149	1.31639
O	2.68409	-7.94560	0.20210
O	4.90558	-3.74354	0.89817
O	4.83398	-3.76151	-1.34122
O	5.18187	-5.66765	-0.21614
O	7.12371	-0.20681	-1.76303
O	7.47161	-2.11295	-0.63795
O	7.40000	-2.13092	-2.87733
O	10.43699	-2.28034	1.02963
O	3.57700	4.18040	-0.24385
O	3.30071	6.10451	0.87045
O	3.22911	6.08653	-1.36894
O	0.27677	6.82647	0.16051
O	0.34838	6.84444	2.39989
O	6.66917	2.81107	-0.65181
O	6.59757	2.79310	-2.89119
O	6.32128	4.71722	-1.77689
O	9.63456	2.64368	1.01577
O	9.28666	4.54983	-0.10931
O	5.86674	7.73510	-0.66567
O	5.79514	7.71713	-2.90505
O	5.51884	9.64124	-1.79075
O	8.83212	7.56771	1.00191
O	8.48423	9.47385	-0.12317
O	10.08910	-0.37420	-0.09545
O	10.16070	-0.35623	2.14393

O	7.92614	-5.13084	-1.74917
O	8.27404	-7.03698	-0.62409
O	8.20244	-7.05495	-2.86347
O	10.89153	-5.29823	-0.08159
O	10.96313	-5.28026	2.15779
O	-6.74193	-3.11546	0.46472
O	-6.67033	-3.09749	2.70410
O	-6.39404	-5.02161	1.58980
O	-9.70732	-2.94807	-1.20286
O	-9.35942	-4.85421	-0.07778
O	-5.93950	-8.03949	0.47858
O	-5.86789	-8.02151	2.71796
O	-8.90489	-7.87209	-1.18900
O	-8.55699	-9.77824	-0.06392
O	-10.16186	0.06981	-0.09164
O	-10.23346	0.05184	-2.33102
O	-7.99891	4.82645	1.56208
O	-8.34680	6.73259	0.43700
O	-8.27520	6.75056	2.67638
O	-10.96429	4.99384	-0.10550
O	-11.03590	4.97587	-2.34488
O	-2.61514	1.62216	3.54149
O	-1.54911	0.13131	1.63823
O	-1.57374	-1.64112	2.97790
O	-1.71482	0.25645	5.09211

*Tabella S8 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per il sistema [Oxam·calcite]<sup>-</sup> sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale PBE0, set di base def2-TZVP).*

C	-1.80427	0.59571	3.91368
C	-1.60494	-0.44594	2.80162
C	-4.24783	-0.83572	0.04291
C	-1.88958	2.07090	-1.49766
C	-1.08872	-2.85349	-1.48419
C	1.00886	2.54973	1.28677
C	-5.04866	4.08859	0.02950
C	-0.28799	-7.77776	-1.47073
C	2.61042	-7.29882	1.31358
C	1.80969	-2.37454	1.30024
C	-2.69028	6.99515	-1.51099
C	4.16805	0.53199	-0.24037
C	4.96877	-4.39229	-0.22692
C	3.36722	5.45626	-0.25383
C	0.20814	7.47400	1.27332
C	-7.40698	1.18199	1.57012
C	-10.30540	0.70304	-1.21430
C	-6.60626	-3.74228	1.58357
C	-9.50467	-4.22123	-1.20085
C	-5.80553	-8.66666	1.59692
C	-3.44735	-5.76005	0.05660
C	-8.70384	-9.14550	-1.18739
C	-8.20771	6.10626	1.55666
C	5.72568	8.36289	-1.79434
C	6.52640	3.43862	-1.78088
C	9.42482	3.91746	1.00344
C	10.22554	-1.00681	1.01689
C	7.32713	-1.48576	-1.76752
C	8.12786	-6.41003	-1.75407

C	11.02627	-5.93108	1.03025
C	8.62399	8.84174	0.98998
C	-11.10613	5.62742	-1.22765
Ca	-3.19818	1.86439	1.42790
Ca	-2.39920	-3.05681	1.44141
Ca	-0.04003	-0.15131	-0.09814
Ca	-6.09749	1.38715	-1.35589
Ca	-0.84073	4.77244	-0.11213
Ca	-6.89815	6.31129	-1.36937
Ca	0.76082	-5.07614	-0.08529
Ca	1.56152	-10.00043	-0.07185
Ca	2.31845	2.75463	-1.63926
Ca	3.11894	-2.16976	-1.62593
Ca	5.21684	3.23360	1.14506
Ca	6.01757	-1.69066	1.15850
Ca	3.91990	-7.09387	-1.61235
Ca	6.81829	-6.61496	1.17197
Ca	4.41612	8.15786	1.13170
Ca	1.51770	7.67903	-1.65271
Ca	-3.99973	6.79013	1.41505
Ca	-1.64138	9.69676	-0.12556
Ca	-9.25651	3.40464	0.17124
Ca	-8.45577	-1.51964	0.18468
Ca	-7.65505	-6.44390	0.19803
Ca	-4.49597	-8.46163	-1.32902
Ca	-1.59756	-7.98279	1.45529
Ca	7.57519	6.14013	-0.39545
Ca	8.37592	1.21585	-0.38199
Ca	9.17665	-3.70842	-0.36864
Ca	9.97748	-8.63269	-0.35518
Ca	6.77447	11.06450	-0.40890
Ca	-5.29666	-3.53734	-1.34261
Ca	-10.05733	8.32903	0.15777
H	-0.82528	-0.60660	5.20250

H	-1.37499	0.92759	5.87021
N	-1.31665	0.27368	5.09992
O	-1.61818	0.05554	1.65185
O	-2.41643	1.63686	3.64959
O	-1.53045	-1.65126	3.09793
O	-4.45567	0.44118	0.03959
O	-4.18029	-1.48304	-1.07497
O	-4.10778	-1.46526	1.16439
O	-1.95706	2.71821	-0.37968
O	-2.02960	2.70025	-2.61897
O	-1.68188	0.79400	-1.49417
O	-1.15633	-2.20610	-0.36624
O	-0.88115	-4.13026	-1.48070
O	-1.22877	-2.22402	-2.60561
O	0.80130	3.82660	1.28329
O	1.14891	1.92026	2.40820
O	1.07652	1.90241	0.16883
O	-4.98104	3.44124	-1.08840
O	-4.90853	3.45910	1.15109
O	-5.25620	5.36539	0.02603
O	-0.35561	-7.13036	-0.35280
O	-0.42804	-7.14829	-2.59216
O	-0.08042	-9.05463	-1.46725
O	2.67793	-7.94622	0.19573
O	2.75047	-7.92829	2.43501
O	2.40275	-6.02205	1.31010
O	1.87724	-3.02193	0.18233
O	1.60203	-1.09782	1.29671
O	1.94974	-3.00402	2.42166
O	-2.48261	5.71829	-1.50750
O	-2.75779	7.64245	-0.39305
O	-2.83032	7.62463	-2.63242
O	4.02800	1.16146	-1.36181
O	4.37561	-0.74477	-0.23691

O	4.10043	1.17938	0.87757
O	4.90116	-3.74489	0.89102
O	4.82878	-3.76275	-1.34832
O	5.17634	-5.66917	-0.22342
O	3.57488	4.17950	-0.25034
O	3.29970	6.10366	0.86411
O	3.22717	6.08573	-1.37526
O	0.27581	6.82668	0.15540
O	0.00057	8.75087	1.26983
O	0.34819	6.84453	2.39475
O	-7.54704	1.81143	0.44869
O	-7.19932	-0.09478	1.57360
O	-7.47450	1.82939	2.68806
O	-10.51296	1.97991	-1.21778
O	-10.16535	0.07367	-0.09287
O	-10.23778	0.05575	-2.33224
O	-6.74631	-3.11282	0.46214
O	-6.67378	-3.09499	2.70151
O	-6.39859	-5.01915	1.58705
O	-9.71224	-2.94436	-1.20433
O	-9.43705	-4.86853	-2.31879
O	-9.36462	-4.85071	-0.07942
O	-5.94558	-8.03718	0.47549
O	-5.59786	-9.94343	1.60041
O	-5.87305	-8.01926	2.71486
O	-3.37956	-6.40742	-1.06153
O	-3.65407	-4.48398	0.05308
O	-3.30702	-6.38950	1.17784
O	-8.91151	-7.86873	-1.19088
O	-8.63632	-9.79290	-2.30534
O	-8.56379	-9.77498	-0.06597
O	-8.00005	4.82949	1.56015
O	-8.27533	6.75366	2.67460
O	-8.34776	6.73574	0.43523

O	5.86573	7.73342	-0.67291
O	5.79320	7.71549	-2.91228
O	5.51801	9.63966	-1.79782
O	6.31874	4.71539	-1.78436
O	6.59392	2.79122	-2.89882
O	6.66645	2.80915	-0.65955
O	9.28477	4.54694	-0.11799
O	9.35720	4.56486	2.12138
O	9.63238	2.64070	1.00692
O	10.08549	-0.37733	-0.10454
O	10.43311	-2.28368	1.02038
O	10.15793	-0.35951	2.13483
O	7.46718	-2.11523	-0.64610
O	7.11946	-0.20888	-1.77101
O	7.39465	-2.13305	-2.88547
O	7.92019	-5.13326	-1.75755
O	8.26791	-7.03950	-0.63264
O	8.19548	-7.05743	-2.87201
O	11.23394	-7.20795	1.03373
O	10.88622	-5.30171	-0.09108
O	10.95865	-5.28378	2.14819
O	8.83165	7.56497	0.99347
O	8.55647	9.48914	2.10792
O	8.48394	9.47121	-0.13145
O	-11.31379	6.90419	-1.23114
O	-10.96608	4.99794	-0.10623
O	-11.03851	4.98002	-2.34560

Tabella S9 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per il sistema [MeOx-calcite]<sup>-</sup> sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale PBE0, set di base def2-TZVP).

C	0.58413	-0.13352	4.65252
C	-1.43018	0.73150	3.77084
C	-1.47963	-0.39802	2.72707
C	-1.90319	2.06829	-1.51576
C	-4.25917	-0.83791	0.02910
C	-1.10223	-2.85608	-1.50200
C	0.99927	2.54801	1.26429
C	-5.06011	4.08638	0.01539
C	-2.70402	6.99254	-1.52940
C	-7.41612	1.18020	1.56031
C	-0.30141	-7.78033	-1.48826
C	2.60105	-7.30051	1.29169
C	1.80022	-2.37625	1.27804
C	4.15627	0.52986	-0.26686
C	4.95710	-4.39439	-0.25312
C	3.35533	5.45412	-0.28061
C	-10.31859	0.70038	-1.21973
C	-8.21696	6.10446	1.54657
C	-6.61529	-3.74405	1.57406
C	-9.51775	-4.22387	-1.20599
C	-5.81445	-8.66841	1.58770
C	-3.45847	-5.76220	0.04297
C	-8.71682	-9.14813	-1.19224
C	0.19845	7.47226	1.25055
C	5.71149	8.36034	-1.82542
C	6.51232	3.43608	-1.81167
C	9.41478	3.91580	0.96828

C	10.21562	-1.00845	0.98202
C	7.31315	-1.48828	-1.79802
C	8.61385	8.84006	0.95453
C	8.11399	-6.41253	-1.78427
C	11.01645	-5.93271	0.99567
C	-11.11942	5.62474	-1.23338
Ca	-0.05172	-0.15378	-0.11869
Ca	-3.20781	1.86316	1.41196
Ca	-2.40791	-3.05920	1.42586
Ca	-0.85234	4.77023	-0.13257
Ca	-6.11088	1.38445	-1.36767
Ca	-9.26773	3.40241	0.16347
Ca	-6.91167	6.30864	-1.38144
Ca	0.74935	-5.07829	-0.10515
Ca	1.55018	-10.00254	-0.09141
Ca	2.30461	2.75205	-1.66370
Ca	5.20703	3.23191	1.11624
Ca	3.10539	-2.17209	-1.64997
Ca	6.00786	-1.69235	1.12998
Ca	3.90624	-7.09642	-1.63622
Ca	6.80870	-6.61661	1.14373
Ca	4.40620	8.15616	1.10259
Ca	1.50374	7.67643	-1.67746
Ca	-4.00921	6.78836	1.39861
Ca	-8.46688	-1.52185	0.17721
Ca	-7.66605	-6.44609	0.19086
Ca	-4.50917	-8.46423	-1.34020
Ca	-1.60671	-7.98451	1.43974
Ca	-1.65315	9.69458	-0.14630
Ca	-5.30998	-3.53997	-1.35407
Ca	7.56309	6.13802	-0.42857
Ca	8.36392	1.21376	-0.41482
Ca	9.16475	-3.71049	-0.40118
Ca	6.76225	11.06237	-0.44232

Ca	9.96569	-8.63475	-0.38743
Ca	-10.06865	8.32677	0.14972
H	1.11629	0.09879	3.71749
H	1.19263	0.13657	5.52206
H	0.29935	-1.19143	4.69076
O	-0.58530	0.71162	4.74509
O	-1.61718	0.06300	1.56194
O	-2.25944	1.62545	3.62972
O	-1.50088	-1.59332	3.05237
O	-1.69548	0.79142	-1.51219
O	-2.04488	2.69732	-2.63706
O	-1.96909	2.71594	-0.39789
O	-4.46700	0.43899	0.02569
O	-4.19324	-1.48556	-1.08869
O	-4.11747	-1.46711	1.15055
O	-1.16826	-2.20834	-0.38416
O	-0.89465	-4.13284	-1.49844
O	-1.24394	-2.22694	-2.62341
O	1.06531	1.90036	0.14645
O	1.14097	1.91886	2.38570
O	0.79168	3.82488	1.26074
O	-4.99409	3.43870	-1.10243
O	-4.91832	3.45724	1.13695
O	-5.26767	5.36319	0.01185
O	-2.49632	5.71567	-1.52584
O	-2.76992	7.64016	-0.41155
O	-2.84571	7.62168	-2.65081
O	-7.55782	1.80932	0.43891
O	-7.20843	-0.09656	1.56387
O	-7.48202	1.82793	2.67816
O	-0.36741	-7.13260	-0.37041
O	-0.44311	-7.15119	-2.60967
O	-0.09382	-9.05720	-1.48470
O	2.66694	-7.94824	0.17394

O	2.74274	-7.92964	2.41310
O	2.39336	-6.02374	1.28813
O	1.86612	-3.02398	0.16020
O	1.59250	-1.09951	1.27448
O	1.94191	-3.00539	2.39945
O	4.01457	1.15900	-1.38827
O	4.36386	-0.74690	-0.26331
O	4.09027	1.17759	0.85098
O	4.89110	-3.74666	0.86473
O	4.81540	-3.76526	-1.37453
O	5.16469	-5.67126	-0.24955
O	3.56302	4.17736	-0.27705
O	3.28943	6.10185	0.83724
O	3.21364	6.08326	-1.40201
O	-10.52618	1.97725	-1.22329
O	-10.17689	0.07134	-0.09832
O	-10.25259	0.05275	-2.33758
O	-8.00926	4.82769	1.55013
O	-8.28296	6.75219	2.66441
O	-8.35865	6.73360	0.42516
O	-6.75699	-3.11492	0.45265
O	-6.68119	-3.09642	2.69191
O	-6.40759	-5.02092	1.57762
O	-9.72535	-2.94701	-1.20955
O	-9.45175	-4.87150	-2.32383
O	-9.37606	-4.85301	-0.08458
O	-5.95615	-8.03927	0.46629
O	-5.60676	-9.94517	1.59126
O	-5.88035	-8.02068	2.70555
O	-3.39240	-6.40991	-1.07495
O	-3.66572	-4.48574	0.03942
O	-3.31661	-6.39133	1.16431
O	-8.92451	-7.87136	-1.19580
O	-8.65092	-9.79586	-2.31009

O	-8.57512	-9.77727	-0.07083
O	0.26446	6.82463	0.13270
O	-0.00915	8.74913	1.24699
O	0.34014	6.84312	2.37196
O	5.85318	7.73120	-0.70401
O	5.77739	7.71261	-2.94326
O	5.50380	9.63710	-1.82898
O	6.30463	4.71285	-1.81523
O	6.57822	2.78835	-2.92951
O	6.65402	2.80694	-0.69036
O	9.27309	4.54494	-0.15313
O	9.34878	4.56353	2.08612
O	9.62238	2.63904	0.97184
O	10.07392	-0.37931	-0.13939
O	10.42321	-2.28532	0.98558
O	10.14962	-0.36082	2.09987
O	7.45485	-2.11741	-0.67661
O	7.10546	-0.21141	-1.80158
O	7.37905	-2.13590	-2.91587
O	8.47216	9.46920	-0.16688
O	8.54795	9.48779	2.07238
O	8.82154	7.56329	0.95809
O	7.90630	-5.13577	-1.78783
O	8.25568	-7.04167	-0.66286
O	8.17999	-7.06026	-2.90212
O	11.22414	-7.20957	0.99923
O	10.87476	-5.30367	-0.12564
O	10.95045	-5.28508	2.11352
O	-11.32711	6.90150	-1.23694
O	-10.97772	4.99560	-0.11197
O	-11.05342	4.97701	-2.35123

Tabella S10 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per il sistema [MeOxam·calcite]<sup>-</sup> sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale PBE0, set di base def2-TZVP).

C	0.99839	2.54749	1.26468
C	-1.90485	2.06803	-1.51460
C	-1.39563	0.73533	3.71759
C	-1.50165	-0.42702	2.72606
C	-4.26092	-0.83765	0.03108
C	-1.10470	-2.85647	-1.50065
C	-0.30470	-7.78085	-1.48672
C	1.79852	-2.37690	1.27862
C	2.59854	-7.30128	1.29246
C	-2.70486	6.99242	-1.52843
C	4.15467	0.52870	-0.26711
C	4.95469	-4.39568	-0.25317
C	3.35455	5.45309	-0.28104
C	-5.06105	4.08677	0.01717
C	0.19838	7.47188	1.25074
C	6.51082	3.43441	-1.81273
C	5.71080	8.35880	-1.82667
C	9.41405	3.91387	0.96644
C	10.21407	-1.01052	0.98038
C	7.31083	-1.49008	-1.79889
C	8.61393	8.83826	0.95251
C	8.11086	-6.41447	-1.78496
C	11.01409	-5.93490	0.99422
C	-8.21718	6.10550	1.54899
C	-7.41716	1.18111	1.56292
C	-10.32040	0.70155	-1.21636
C	-6.61714	-3.74328	1.57685
C	-5.81711	-8.66777	1.59069
C	-3.46104	-5.76207	0.04514

C	-9.52037	-4.22284	-1.20242
C	-8.72025	-9.14723	-1.18849
C	-11.12042	5.62603	-1.23019
C	0.72817	-0.11162	4.65312
Ca	-0.85320	4.76991	-0.13189
Ca	-3.20877	1.86336	1.41345
Ca	-2.40968	-3.05914	1.42755
Ca	-0.05340	-0.15423	-0.11782
Ca	-6.11262	1.38490	-1.36540
Ca	0.74686	-5.07887	-0.10410
Ca	1.54688	-10.00326	-0.09017
Ca	2.30303	2.75109	-1.66365
Ca	3.10299	-2.17319	-1.64973
Ca	5.20622	3.23068	1.11552
Ca	6.00625	-1.69371	1.12945
Ca	3.90303	-7.09765	-1.63579
Ca	6.80626	-6.61810	1.14339
Ca	4.40621	8.15507	1.10168
Ca	1.50297	7.67560	-1.67761
Ca	-4.00935	6.78869	1.39991
Ca	-6.91259	6.30922	-1.37936
Ca	-1.65320	9.69439	-0.14582
Ca	7.56238	6.13628	-0.43011
Ca	8.36239	1.21189	-0.41618
Ca	9.16241	-3.71249	-0.40234
Ca	6.76236	11.06077	-0.44405
Ca	9.96253	-8.63688	-0.38840
Ca	-9.26874	3.40351	0.16637
Ca	-8.46871	-1.52088	0.18029
Ca	-7.66869	-6.44526	0.19413
Ca	-4.51253	-8.46404	-1.33756
Ca	-1.60929	-7.98457	1.44162
Ca	-5.31253	-3.53964	-1.35161
Ca	-10.06886	8.32801	0.15243

H	-0.38252	1.62413	5.12691
H	1.52415	0.39066	4.08377
H	1.02812	-0.29810	5.69376
H	0.53069	-1.07119	4.16180
N	-0.45428	0.73345	4.64175
O	0.79101	3.82440	1.26108
O	1.06404	1.89975	0.14688
O	1.14027	1.91842	2.38611
O	-1.97036	2.71578	-0.39677
O	-1.69735	0.79113	-1.51099
O	-2.04671	2.69700	-2.63592
O	-2.21313	1.66526	3.55165
O	-1.52595	-1.61920	3.06835
O	-1.64529	0.00845	1.54982
O	-4.11905	-1.46678	1.15254
O	-4.46854	0.43928	0.02762
O	-4.19538	-1.48540	-1.08668
O	-1.17035	-2.20863	-0.38285
O	-1.24659	-2.22739	-2.62208
O	-0.89734	-4.13326	-1.49705
O	-0.37031	-7.13302	-0.36891
O	-0.09731	-9.05775	-1.48311
O	-0.44657	-7.15177	-2.60814
O	1.86404	-3.02472	0.16082
O	1.94039	-3.00597	2.40004
O	1.59102	-1.10012	1.27501
O	2.66405	-7.94911	0.17474
O	2.39106	-6.02448	1.28885
O	2.74041	-7.93036	2.41388
O	-2.49738	5.71551	-1.52482
O	-2.84673	7.62149	-2.64986
O	-2.77037	7.64014	-0.41062
O	4.01280	1.15778	-1.38853
O	4.08906	1.17653	0.85071

O	4.36205	-0.74809	-0.26350
O	4.88908	-3.74785	0.86464
O	5.16207	-5.67259	-0.24955
O	4.81280	-3.76662	-1.37460
O	3.56202	4.17630	-0.27743
O	3.21268	6.08217	-1.40246
O	3.28904	6.10092	0.83677
O	-5.26839	5.36361	0.01358
O	-4.91908	3.45770	1.13875
O	-4.99541	3.43899	-1.10061
O	0.26400	6.82414	0.13293
O	0.34025	6.84281	2.37217
O	-0.00900	8.74878	1.24714
O	6.65269	2.80533	-0.69141
O	6.30333	4.71121	-1.81634
O	6.57633	2.78658	-2.93055
O	5.85267	7.72972	-0.70525
O	5.50331	9.63559	-1.83028
O	5.77631	7.71097	-2.94448
O	9.27218	4.54294	-0.15498
O	9.62144	2.63707	0.97006
O	9.34844	4.56170	2.08426
O	10.07220	-0.38144	-0.14104
O	10.14846	-0.36279	2.09820
O	10.42146	-2.28742	0.98399
O	7.45271	-2.11915	-0.67747
O	7.37635	-2.13781	-2.91671
O	7.10335	-0.21318	-1.80251
O	8.47206	9.46733	-0.16892
O	8.82142	7.56146	0.95612
O	8.54842	9.48608	2.07032
O	7.90337	-5.13767	-1.78857
O	8.17647	-7.06230	-2.90277
O	8.25273	-7.04354	-0.66353

O	11.22158	-7.21181	0.99783
O	10.94848	-5.28718	2.11203
O	10.87222	-5.30593	-0.12710
O	-8.35905	6.73457	0.42756
O	-8.28279	6.75332	2.66680
O	-8.00970	4.82869	1.55259
O	-7.55903	1.81016	0.44150
O	-7.48267	1.82893	2.68073
O	-7.20967	-0.09569	1.56653
O	-10.52778	1.97845	-1.21997
O	-10.25479	0.05382	-2.33417
O	-10.17852	0.07257	-0.09494
O	-6.75901	-3.11421	0.45543
O	-6.40965	-5.02018	1.58047
O	-6.68265	-3.09555	2.69467
O	-5.95899	-8.03869	0.46927
O	-5.88262	-8.01994	2.70850
O	-5.60963	-9.94457	1.59430
O	-3.39535	-6.40989	-1.07275
O	-3.31899	-6.39114	1.16649
O	-3.66808	-4.48558	0.04154
O	-9.37850	-4.85191	-0.08100
O	-9.72776	-2.94594	-1.20603
O	-9.45476	-4.87057	-2.32024
O	-8.92774	-7.87043	-1.19210
O	-8.57838	-9.77630	-0.06706
O	-8.65474	-9.79505	-2.30630
O	-11.32790	6.90283	-1.23380
O	-11.05481	4.97821	-2.34801
O	-10.97855	4.99696	-0.10877

*Tabella S11 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per il sistema [PhOx-calcite]<sup>-</sup> sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale PBE0, set di base def2-TZVP).*

C	-0.36969	-1.02840	6.48539
C	-0.20924	-0.34109	5.28696
C	0.89751	-0.49858	4.46394
C	1.85223	-1.44153	4.84635
C	1.72027	-2.14940	6.03920
C	0.61428	-1.93649	6.86411
C	-1.75328	0.68048	3.79541
C	-1.59320	-0.40327	2.69811
C	1.80474	-2.34200	1.13085
C	-4.26513	-0.82820	-0.09706
C	-1.92772	2.10164	-1.62541
C	-1.09983	-2.81823	-1.64760
C	0.97686	2.57776	1.15304
C	-0.27207	-7.73799	-1.66978
C	2.63250	-7.26177	1.10858
C	-5.09300	4.09162	-0.07485
C	-2.75549	7.02141	-1.60314
C	4.14220	0.58774	-0.39755
C	4.96997	-4.33203	-0.41974
C	3.31432	5.50751	-0.37538
C	0.14909	7.49753	1.17522
C	-7.43042	1.16182	1.45359
C	-10.33499	0.68560	-1.32487
C	-6.60265	-3.75795	1.43141
C	-9.50722	-4.23416	-1.34705
C	-5.77487	-8.67782	1.40913
C	-3.43741	-5.74797	-0.11919

C	-8.67934	-9.15393	-1.36923
C	-8.25819	6.08158	1.47577
C	5.65189	8.43735	-1.90369
C	6.47966	3.51759	-1.92587
C	9.38423	3.99370	0.85249
C	10.21201	-0.92607	0.83031
C	7.30743	-1.40228	-1.94815
C	8.13521	-6.32205	-1.97033
C	11.03978	-5.84584	0.80803
C	8.55636	8.91347	0.87467
C	-11.16276	5.60547	-1.30259
Ca	-3.22633	1.86921	1.30294
Ca	-2.39899	-3.04952	1.28107
Ca	-0.06175	-0.12004	-0.24707
Ca	-6.13133	1.39369	-1.47509
Ca	-0.88924	4.79951	-0.22506
Ca	0.76628	-5.04001	-0.26950
Ca	1.59406	-9.95976	-0.29169
Ca	-6.95908	6.31344	-1.45292
Ca	2.27602	2.80949	-1.77564
Ca	3.10374	-2.11016	-1.79784
Ca	5.18054	3.28574	1.00272
Ca	6.00831	-1.63404	0.98054
Ca	3.93151	-7.03003	-1.82000
Ca	6.83609	-6.55380	0.95835
Ca	4.35277	8.20550	1.02500
Ca	1.44821	7.72938	-1.75347
Ca	-4.05451	6.78956	1.32554
Ca	-1.71704	9.71941	-0.20288
Ca	-9.29655	3.38358	0.07550
Ca	-8.46876	-1.53618	0.05331
Ca	-7.64100	-6.45594	0.03104
Ca	-4.47575	-8.44596	-1.51946
Ca	-1.57118	-7.96984	1.25890

Ca	7.51801	6.21548	-0.52560
Ca	8.34578	1.29571	-0.54778
Ca	9.17356	-3.62406	-0.57006
Ca	10.00143	-8.54383	-0.59224
Ca	6.69024	11.13534	-0.50342
Ca	-5.30354	-3.52623	-1.49736
Ca	-10.12442	8.30346	0.09768
H	1.02356	0.08632	3.54195
H	2.67108	-1.65214	4.15919
H	2.47688	-2.88523	6.32275
H	0.50659	-2.49038	7.80006
H	-1.25894	-0.85082	7.09277
O	-1.20999	0.58219	4.97334
O	-2.47762	1.62921	3.53079
O	-1.62977	-1.60699	2.97800
O	-1.57892	0.10988	1.54828
O	1.95179	-2.97821	2.24758
O	1.59002	-1.06641	1.13664
O	1.87224	-2.98150	0.00837
O	-4.11801	-1.46440	1.01971
O	-4.19756	-1.46761	-1.21949
O	-4.47991	0.44754	-0.09116
O	-1.99524	2.74104	-0.50295
O	-1.71302	0.82595	-1.63119
O	-2.07477	2.73775	-2.74205
O	-1.16748	-2.17871	-0.52514
O	-1.24690	-2.18202	-2.76433
O	-0.88527	-4.09383	-1.65336
O	0.76227	3.85347	1.15880
O	1.04447	1.93836	0.03057
O	1.12392	1.94156	2.26976
O	-0.33968	-7.09849	-0.54730
O	-0.05749	-9.01369	-1.67554
O	-0.41913	-7.10179	-2.78651

O	2.70003	-7.90127	-0.01379
O	2.41783	-5.98616	1.11433
O	2.77956	-7.89797	2.22530
O	-5.02535	3.45217	-1.19729
O	-5.30753	5.36727	-0.06907
O	-4.94585	3.45541	1.04204
O	-2.54081	5.74571	-1.60890
O	-2.90255	7.65761	-2.71987
O	-2.82300	7.66081	-0.48067
O	3.99514	1.22395	-1.51427
O	4.07458	1.22724	0.72492
O	4.35677	-0.68786	-0.40331
O	4.90235	-3.69253	0.70274
O	5.18454	-5.60773	-0.42550
O	4.82289	-3.69584	-1.53646
O	3.52899	4.23192	-0.38113
O	3.16726	6.14371	-1.49210
O	3.24681	6.14701	0.74710
O	0.21668	6.85814	0.05273
O	0.29615	6.86133	2.29194
O	-0.06549	8.77323	1.18097
O	-7.57748	1.79800	0.33687
O	-7.49794	1.80132	2.57607
O	-7.21574	-0.11378	1.44783
O	-10.54957	1.96131	-1.31912
O	-10.26737	0.04620	-2.44735
O	-10.18793	0.04950	-0.20815
O	-6.74971	-3.12174	0.31468
O	-6.38797	-5.03365	1.42565
O	-6.67016	-3.11855	2.55389
O	-9.72180	-2.95846	-1.34130
O	-9.36016	-4.87037	-0.23033
O	-9.43960	-4.87357	-2.46953
O	-5.92193	-8.04161	0.29240

O	-5.84239	-8.03832	2.53160
O	-5.56019	-9.95342	1.40337
O	-3.36979	-6.38747	-1.24167
O	-3.29025	-6.38417	0.99753
O	-3.65196	-4.47237	-0.11344
O	-8.89402	-7.87833	-1.36348
O	-8.53228	-9.79013	-0.25251
O	-8.61182	-9.79343	-2.49171
O	-8.04352	4.80598	1.47001
O	-8.40525	6.71779	0.35904
O	-8.32581	6.72109	2.59825
O	5.79895	7.80115	-0.78697
O	5.43721	9.71295	-1.89794
O	5.71941	7.79785	-3.02617
O	6.26499	4.79319	-1.92012
O	6.62672	2.88138	-0.80925
O	6.54718	2.87808	-3.04835
O	9.23717	4.62990	-0.26423
O	9.59881	2.71810	0.84674
O	9.31662	4.63320	1.97497
O	10.06494	-0.28986	-0.28641
O	10.14439	-0.28667	1.95279
O	10.42658	-2.20177	0.82456
O	7.45450	-2.03848	-0.83143
O	7.37495	-2.04168	-3.07063
O	7.09276	-0.12658	-1.94240
O	7.92053	-5.04645	-1.96457
O	8.20283	-6.96155	-3.09281
O	8.28227	-6.95825	-0.85360
O	11.25445	-7.12154	0.80228
O	10.97216	-5.20643	1.93051
O	10.89272	-5.20974	-0.30859
O	8.77104	7.63787	0.86892
O	8.40930	9.54967	-0.24205

O	8.48884	9.55297	1.99715
O	-11.37744	6.88107	-1.29684
O	-11.09514	4.96597	-2.42507
O	-11.01570	4.96927	-0.18587

*Tabella S12 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per [PhOxam-calcite]<sup>-</sup> sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale PBE0, set di base def2-TZVP).*

C	-0.10727	-0.34256	5.38244
C	-1.68262	0.68804	3.75086
C	-1.57302	-0.40455	2.66882
C	-4.26699	-0.83184	-0.09988
C	-1.93315	2.10026	-1.62934
C	-1.10087	-2.81887	-1.65259
C	0.97271	2.57866	1.14737
C	-5.09925	4.08723	-0.07660
C	-0.26872	-7.73788	-1.67584
C	2.63713	-7.25938	1.10078
C	1.80498	-2.34036	1.12412
C	-2.76530	7.01928	-1.60601
C	4.13887	0.59165	-0.40540
C	4.97103	-4.32737	-0.42864
C	3.30661	5.51067	-0.38216
C	0.14055	7.49769	1.17061
C	-7.43311	1.15517	1.45295
C	-10.33896	0.67667	-1.32377
C	-6.60095	-3.76386	1.42970
C	-9.50680	-4.24236	-1.34702
C	-5.76879	-8.68298	1.40636
C	-3.43489	-5.75087	-0.12306
C	-8.67454	-9.16138	-1.37027
C	-8.26527	6.07419	1.47619
C	5.64062	8.44278	-1.91159
C	6.47278	3.52376	-1.93483
C	9.37863	4.00216	0.84179
C	10.21079	-0.91686	0.81855
C	7.30493	-1.39536	-1.95817
C	8.13709	-6.31439	-1.98141

C	11.04295	-5.83589	0.79521
C	8.54637	8.92118	0.86504
C	-11.17112	5.59579	-1.30043
C	0.88581	-0.84536	4.54135
C	1.77100	-1.79880	5.04287
C	1.71103	-2.19486	6.37783
C	0.74352	-1.65040	7.22359
C	-0.17698	-0.73532	6.72362
Ca	-3.22983	1.86646	1.29986
Ca	-2.39801	-3.05170	1.27687
Ca	-0.06431	-0.11998	-0.25248
Ca	-6.13602	1.38850	-1.47651
Ca	-0.89623	4.79891	-0.22932
Ca	-6.96816	6.30754	-1.45327
Ca	0.76807	-5.03913	-0.27590
Ca	1.60023	-9.95814	-0.29915
Ca	2.26985	2.81189	-1.78208
Ca	3.10198	-2.10700	-1.80533
Ca	5.17567	3.29042	0.99454
Ca	6.00783	-1.62861	0.97129
Ca	3.93413	-7.02614	-1.82858
Ca	6.83999	-6.54763	0.94805
Ca	4.34351	8.20944	1.01788
Ca	1.43766	7.73103	-1.75885
Ca	-4.06231	6.78594	1.32345
Ca	-1.72840	9.71805	-0.20608
Ca	-9.30207	3.37542	0.07626
Ca	-8.46990	-1.54360	0.05301
Ca	-7.63775	-6.46262	0.02967
Ca	-4.47168	-8.44963	-1.52300
Ca	-1.56583	-7.97123	1.25362
Ca	7.50957	6.22242	-0.53489
Ca	8.34173	1.30340	-0.55814
Ca	9.17389	-3.61563	-0.58148

Ca	10.00615	-8.53465	-0.60472
Ca	6.67741	11.14154	-0.51165
Ca	-5.30385	-3.53064	-1.49985
Ca	-10.13433	8.29455	0.09950
H	-1.29795	1.36071	5.55198
H	0.99359	-0.50652	3.50485
H	2.47225	-2.24611	4.33565
H	2.41558	-2.93733	6.76190
H	0.68773	-1.95525	8.27166
H	-0.96590	-0.33404	7.36556
N	-1.06546	0.59549	4.92352
O	-1.59210	0.09180	1.51052
O	-2.42630	1.64871	3.48209
O	-1.60372	-1.61002	2.95311
O	-4.48290	0.44370	-0.09370
O	-4.19955	-1.47106	-1.22242
O	-4.11863	-1.46805	1.01673
O	-2.00055	2.73949	-0.50676
O	-2.08146	2.73636	-2.74581
O	-1.71731	0.82475	-1.63540
O	-1.16840	-2.17954	-0.53002
O	-0.88517	-4.09427	-1.65863
O	-1.24920	-2.18266	-2.76916
O	0.75699	3.85418	1.15341
O	1.12103	1.94247	2.26393
O	1.04021	1.93945	0.02478
O	-5.03172	3.44797	-1.19916
O	-4.95085	3.45103	1.04011
O	-5.31492	5.36269	-0.07055
O	-0.33622	-7.09857	-0.55325
O	-0.41704	-7.10169	-2.79240
O	-0.05301	-9.01339	-1.68187
O	2.70453	-7.89869	-0.02171
O	2.78545	-7.89557	2.21734

O	2.42132	-5.98397	1.10681
O	1.87237	-2.97967	0.00153
O	1.58913	-1.06496	1.13017
O	1.95329	-2.97655	2.24069
O	-2.54949	5.74378	-1.61204
O	-2.83270	7.65850	-0.48341
O	-2.91362	7.65548	-2.72257
O	3.99056	1.22785	-1.52195
O	4.35459	-0.68376	-0.41143
O	4.07137	1.23096	0.71719
O	4.90353	-3.68806	0.69395
O	4.82270	-3.69119	-1.54521
O	5.18675	-5.60288	-0.43468
O	3.52242	4.23527	-0.38819
O	3.23922	6.14999	0.74044
O	3.15830	6.14687	-1.49871
O	0.20804	6.85848	0.04802
O	-0.07516	8.77320	1.17665
O	0.28887	6.86149	2.28717
O	-7.58143	1.79135	0.33639
O	-7.21729	-0.12024	1.44692
O	-7.50051	1.79448	2.57554
O	-10.55468	1.95218	-1.31774
O	-10.19065	0.04057	-0.20721
O	-10.27147	0.03745	-2.44637
O	-6.74927	-3.12766	0.31314
O	-6.66835	-3.12464	2.55229
O	-6.38513	-5.03937	1.42367
O	-9.72252	-2.96685	-1.34099
O	-9.43931	-4.88157	-2.46961
O	-9.35848	-4.87855	-0.23046
O	-5.91711	-8.04678	0.28980
O	-5.55297	-9.95839	1.40033
O	-5.83619	-8.04366	2.52895

O	-3.36739	-6.39018	-1.24566
O	-3.65058	-4.47547	-0.11704
O	-3.28647	-6.38706	0.99349
O	-8.89036	-7.88597	-1.36423
O	-8.60715	-9.80069	-2.49286
O	-8.52623	-9.79757	-0.25371
O	-8.04945	4.79878	1.47016
O	-8.33277	6.71350	2.59879
O	-8.41359	6.71038	0.35963
O	5.78894	7.80659	-0.79502
O	5.70801	7.80347	-3.03418
O	5.42480	9.71819	-1.90555
O	6.25696	4.79917	-1.92880
O	6.54017	2.88444	-3.05742
O	6.62109	2.88756	-0.81837
O	9.23031	4.63836	-0.27477
O	9.31113	4.64147	1.96439
O	9.59435	2.72675	0.83577
O	10.06247	-0.28067	-0.29801
O	10.42651	-2.19237	0.81252
O	10.14329	-0.27765	1.94114
O	7.45325	-2.03156	-0.84161
O	7.08912	-0.11986	-1.95214
O	7.37233	-2.03458	-3.08076
O	7.92128	-5.03898	-1.97538
O	8.28541	-6.95058	-0.86485
O	8.20459	-6.95370	-3.10401
O	11.25877	-7.11139	0.78918
O	10.89463	-5.19979	-0.32125
O	10.97545	-5.19667	1.91780
O	8.76219	7.64577	0.85901
O	8.47898	9.56050	1.98763
O	8.39805	9.55738	-0.25152
O	-11.38694	6.87120	-1.29440

O	-11.02280	4.95959	-0.18387
O	-11.10363	4.95647	-2.42302

*Tabella S13 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per il bis(N-2-picolil)ossamato in conformazione trans sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale B3LYP, set di base def2-TZVP).*

C	-5.39781300	-1.48256100	-0.00015700
C	-6.61142400	-0.81347200	-0.00051600
C	-6.59339000	0.57776700	-0.00063800
C	-5.37344700	1.23172600	-0.00039500
C	-4.20094600	0.47303200	-0.00003100
N	-4.21796300	-0.85739400	0.00008300
C	-2.85491600	1.16281600	0.00028300
N	-1.77158400	0.21344700	0.00029100
C	-0.48904900	0.59691200	0.00039200
O	-0.09794700	1.75658300	0.00044400
C	0.48903000	-0.59673400	0.00043000
O	0.09794000	-1.75639500	0.00049600
H	-1.99377500	-0.77482900	0.00031100
H	-2.77772800	1.82034200	-0.87259100
H	-2.77801200	1.82005300	0.87340700
H	-5.36220900	-2.56663500	-0.00005600
H	-7.54195000	-1.36505300	-0.00070000
H	-7.51766700	1.14181200	-0.00092400
H	-5.32178200	2.31360500	-0.00048800
N	1.77157000	-0.21329300	0.00036100
C	2.85483900	-1.16273700	0.00045600
C	4.20095200	-0.47308200	0.00003600
C	5.37339200	-1.23182200	-0.00047500
C	6.59338500	-0.57792600	-0.00078200
C	6.61147800	0.81328400	-0.00058200
C	5.39790100	1.48245200	-0.00008400
N	4.21800200	0.85736800	0.00022200
H	1.99382900	0.77496800	0.00040400
H	2.77792700	-1.81986500	0.87366600

H	2.77760100	-1.82037900	-0.87232400
H	5.36236900	2.56652300	0.00007500
H	7.54202500	1.36483500	-0.00081500
H	7.51763500	-1.14202000	-0.00118300
H	5.32167000	-2.31369600	-0.00063100

*Tabella S14 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per il bis(N-2-picolil)ossamato ruotato sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale B3LYP, set di base def2-TZVP).*

_N	-2.75241100	-1.00006500	-0.63956000
C	-3.43569800	-0.21752100	0.19362900
C	-4.72944400	-0.53235800	0.61418500
C	-5.32117100	-1.69362600	0.14854200
C	-4.60742900	-2.51068000	-0.72276000
C	-3.32871600	-2.11964500	-1.08513100
C	-2.76753100	1.04901100	0.68027600
N	-1.42283900	1.15968800	0.16536300
C	-0.68844400	2.28400600	0.34831300
O	-1.06342500	3.23686100	1.00262800
C	0.68844900	2.28400300	-0.34833300
O	1.06345800	3.23688100	-1.00259600
N	1.42283700	1.15967900	-0.16538900
C	2.76754000	1.04900800	-0.68027400
C	3.43569800	-0.21752900	-0.19362700
C	4.72945400	-0.53235800	-0.61415700
C	5.32117200	-1.69363100	-0.14851600
C	4.60741200	-2.51069700	0.72276000
C	3.32868900	-2.11967000	1.08510500
N	2.75239300	-1.00008500	0.63953600
H	1.13882100	0.43407500	0.47903600
H	3.35797400	1.92066500	-0.37783000
H	2.75588100	1.06298500	-1.77485200
H	2.73512000	-2.72514600	1.76149400
H	5.03134300	-3.42689900	1.11113200
H	6.32377000	-1.96019300	-0.45843500
H	5.25549000	0.12731500	-1.29309400
H	-1.13883700	0.43409300	-0.47907800

H	-2.75584800	1.06297600	1.77485400
H	-3.35797200	1.92067100	0.37785400
H	-2.73516100	-2.72511100	-1.76154100
H	-5.03136800	-3.42687700	-1.11113400
H	-6.32376100	-1.96019300	0.45848100
H	-5.25546500	0.12730600	1.29314200

*Tabella S15 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per lo N-2-picolilossamato planare sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale B3LYP, set di base def2-TZVP).*

C	2.80739100	1.49987400	0.00006000
C	3.99651500	0.78822200	-0.00005900
C	3.92147800	-0.60270600	-0.00012000
C	2.67643300	-1.20299200	-0.00006100
C	1.52490200	-0.40302700	0.00006500
N	1.60198700	0.92684400	0.00012400
C	0.16855900	-1.06223000	0.00017900
N	-0.92555800	-0.14553700	-0.00014700
C	-2.21685200	-0.58051800	-0.00033700
O	-2.49033700	-1.77424300	0.00021900
C	-3.25143600	0.62655400	-0.00001300
O	-2.69747800	1.75476300	0.00013900
O	-4.44682400	0.31449200	-0.00014500
H	-0.80162900	0.85919700	-0.00021300
H	0.10865900	-1.73529500	-0.86770600
H	0.10861700	-1.73482500	0.86843700
H	2.81491200	2.58582800	0.00010300
H	4.94823700	1.30405900	-0.00010800
H	4.82236400	-1.20512800	-0.00022200
H	2.57899700	-2.28213600	-0.00011600

*Tabella S16 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per lo N-2-picolilossamato ruotato sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale B3LYP, set di base def2-TZVP).*

N	-2.64032200	-1.08914700	-0.37109500
C	-3.76096300	-0.41818900	-0.11169400
C	-3.78639200	0.90101100	0.32133000
C	-2.56999700	1.55197700	0.49053100
C	-1.39578400	0.86521700	0.22541000
C	-1.46889900	-0.46251700	-0.20152100
C	-0.22451200	-1.28285100	-0.48236900
N	0.98126000	-0.52590500	-0.62746100
C	1.99468500	-0.51842600	0.29244500
C	3.13911200	0.50146400	-0.13991400
O	4.14872800	0.52253500	0.56754000
O	1.97996900	-1.20648500	1.30057100
O	2.84268600	1.16683400	-1.16836900
H	1.15522900	0.13086100	-1.38226400
H	-0.06576100	-1.96562200	0.35932300
H	-0.42922000	-1.90084900	-1.36294500
H	-4.68940100	-0.96310400	-0.26161400
H	-4.72841100	1.39866600	0.51451400
H	-2.53595300	2.58247300	0.82411200
H	-0.42762700	1.33375000	0.33552800

*Tabella S17 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per lo N-3-picolilossamato sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale B3LYP, set di base def2-TZVP).*

C	1.45121200	0.81877100	0.39305400
C	2.64926800	1.50391900	0.53945300
C	3.83301700	0.87093000	0.18022900
N	3.87563300	-0.36899400	-0.30819300
C	2.71457100	-1.01221700	-0.44199300
C	1.46908400	-0.48161400	-0.10408600
C	0.20463200	-1.30438700	-0.24992100
N	-0.97675200	-0.53848500	-0.51521300
C	-2.03090400	-0.44534200	0.35280100
C	-3.17876800	0.47952600	-0.25333700
O	-4.18688400	0.62131200	0.44200500
O	-2.04464700	-1.00439500	1.43807700
O	-2.88515000	0.94929400	-1.38404600
H	-1.14111700	-0.01368600	-1.36920700
H	0.36861700	-2.06660400	-1.02174100
H	0.00993200	-1.83400900	0.68961400
H	2.66712200	2.51659200	0.92312300
H	4.78592000	1.38200800	0.28182900
H	2.77375700	-2.01817700	-0.85085600
H	0.50437200	1.27902000	0.64559700

*Tabella S18 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per lo N-4-picolilossamato planare sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale B3LYP, set di base def2-TZVP).*

_C	1.70975000	0.98187000	0.00063500
C	3.00942600	1.48075800	0.00053000
N	4.10413200	0.72232000	-0.00005000
C	3.90753400	-0.59993000	-0.00055100
C	2.65576400	-1.19177100	-0.00050100
C	1.50673300	-0.39553000	0.00010300
C	0.15461000	-1.06120000	0.00022700
N	-0.96246100	-0.16793100	0.00002500
C	-2.25393200	-0.60472000	0.00019500
C	-3.25533600	0.63178700	-0.00024300
O	-4.45884200	0.36643700	0.00013500
O	-2.54513300	-1.79151300	0.00036600
O	-2.65894600	1.74357800	-0.00087700
H	-0.92109600	0.84618000	-0.00007100
H	0.10075400	-1.73250900	-0.86826100
H	0.10076600	-1.73211100	0.86903400
H	3.17102600	2.55466000	0.00093900
H	4.80151700	-1.21686700	-0.00102800
H	2.56980900	-2.27253400	-0.00094400
H	0.88161400	1.67686300	0.00115400

*Tabella S19 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per lo N-4-picolilossamato ruotato sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale B3LYP, set di base def2-TZVP).*

C	1.47692700	0.45082000	0.18374400
C	1.48519800	-0.85224700	-0.30581800
C	2.70139700	-1.48119800	-0.54265200
N	3.89171900	-0.91611400	-0.32826200
C	3.87910500	0.33202700	0.14499700
C	2.71903700	1.04324700	0.41426200
C	0.19472400	1.21601100	0.43729700
N	-0.97990600	0.41078200	0.55965000
C	-2.05597000	0.51096400	-0.28201300
O	-2.08520900	1.28292600	-1.22667600
C	-3.20448000	-0.50366900	0.15362000
O	-2.89484300	-1.18984900	1.16338100
O	-4.22839300	-0.49483900	-0.53246000
H	-1.14521500	-0.26060500	1.30408300
H	0.34301400	1.85279400	1.31965800
H	0.00982100	1.88705100	-0.41021000
H	2.71824600	-2.49754000	-0.92485600
H	4.84996500	0.78662000	0.32216700
H	2.78265700	2.05319300	0.80438500
H	0.55075300	-1.36581900	-0.48952600

*Tabella S20 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per lo N-2-piridilossamato sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale B3LYP, set di base def2-TZVP).*

_C	1.71628300	1.30513700	-0.00005700
C	0.89845000	0.14789900	-0.00002300
N	1.43043200	-1.08010100	-0.00000300
C	2.75687200	-1.19046600	0.00000000
C	3.63897800	-0.12045000	-0.00002400
C	3.08547500	1.16151000	-0.00005500
N	-0.45826700	0.32573200	-0.00005800
C	-1.54595700	-0.55639100	0.00011600
O	-1.47638100	-1.75983800	0.00020900
C	-2.88811300	0.31254000	0.00005500
O	-3.94322900	-0.32035900	-0.00041900
O	-2.67411100	1.55709700	0.00029700
H	-0.85288400	1.27247700	-0.00018600
H	3.13914300	-2.20875500	0.00002000
H	3.72237000	2.03898900	-0.00007800
H	1.25483200	2.28477300	-0.00007900
H	4.70923700	-0.28076400	-0.00002300

*Tabella S21 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per lo N-3-piridilossamato sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale B3LYP, set di base def2-TZVP).*

C	1.74850900	-1.29291600	-0.00017000
C	0.88220900	-0.18199000	-0.00002100
C	1.47821600	1.08744800	0.00012600
C	2.86330500	1.16628300	0.00012800
C	3.62422800	0.00480800	-0.00002300
N	3.07263900	-1.21216200	-0.00017500
N	-0.47727400	-0.39861400	0.00000200
C	-1.52428700	0.50647400	-0.00006400
O	-1.38172500	1.71406100	0.00010500
C	-2.90794900	-0.28254100	0.00005300
O	-3.92552400	0.41007900	-0.00046100
O	-2.75694300	-1.53386400	0.00048700
H	-0.86971500	-1.34372400	-0.00012200
H	3.35192100	2.13375300	0.00024600
H	4.70897400	0.04656300	-0.00002900
H	1.32080400	-2.29236800	-0.00030300
H	0.84860700	1.96360100	0.00020600

*Tabella S22 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per lo N-4-piridilossamato sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale B3LYP, set di base def2-TZVP).*

C	0.87423100	0.19566600	-0.00006600
C	1.47994500	-1.07250600	-0.00031200
C	2.86352600	-1.14732000	-0.00015100
N	3.69428900	-0.09949200	0.00022400
C	3.10735700	1.10246900	0.00043900
C	1.74019300	1.30415800	0.00031900
N	-0.48049100	0.40119400	-0.00041000
C	-1.53197100	-0.50744300	-0.00021400
C	-2.91347600	0.28721600	0.00020800
O	-2.75673200	1.53791300	-0.00095000
O	-1.39187000	-1.71268000	-0.00025700
O	-3.93263900	-0.40208800	0.00118200
H	-0.87776000	1.34452900	-0.00022300
H	3.33697400	-2.12557700	-0.00032100
H	3.77462700	1.96041900	0.00071900
H	1.33485300	2.30892700	0.00048700
H	0.86581500	-1.95880900	-0.00050200

*Tabella S23 - Geometria ottimizzata calcolata a livello DFT in fase gassosa per il metil-N-2-picolilossamato sotto forma di coordinate cartesiane ortogonali (Å; funzionale B3LYP, set di base def2-TZVP).*

C	4.36649700	-1.03604300	0.00000500
C	4.44896000	0.35279400	0.00014300
C	3.27942600	1.09334300	0.00011400
C	2.05574100	0.42112800	-0.00006500
N	1.97633000	-0.90728300	-0.00018900
C	3.10800000	-1.61618600	-0.00015200
C	0.76189300	1.20464500	-0.00016700
N	-0.38252300	0.32872500	0.00017600
C	-1.63742100	0.80884400	0.00013400
C	-2.68338200	-0.32891700	0.00020300
O	-3.92152800	0.14889500	0.00001200
C	-4.97297800	-0.83148500	-0.00012600
O	-1.94080100	1.98638100	-0.00014500
O	-2.38998500	-1.49962600	0.00017400
H	-5.89844100	-0.26341000	-0.00052000
H	-4.90530500	-1.45948900	-0.88781600
H	-4.90585600	-1.45912900	0.88786300
H	-0.21374100	-0.66925200	0.00011500
H	0.72905300	1.86557700	0.87276000
H	0.72892000	1.86508200	-0.87347300
H	2.99451900	-2.69482300	-0.00024900
H	5.25477400	-1.65329700	0.00002800
H	5.41150500	0.84860500	0.00028100
H	3.30601400	2.17608800	0.00023200