BIANCO RHINO

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO
DIPARTIMENTO DI CHIMICA

Analisi Marmi colorati

Dipartimento di Chimica, Direttore Prof. Francesco Demartin
Via Golgi, 19 – 20133 Milano (Italy)
Tel: +39.0250314135 Fax: +39.0250314300 e-mail: marco.ortenzi@unimi.it

INDICE

Richiesta: **Pag. 3**

Campioni: **Pag. 3**

Strumenti utilizzati: **Pag. 3**

Ipotesi Preliminari: **Pag. 4**

Trattamento termico: **Pag. 4**

Analisi SEM-EDS: **Pag. 8**

Foto SEM: **Pag. 13**

Analisi ICP: **Pag. 17**

Conclusioni: **Pag. 18**

Dipartimento di Chimica, Direttore Prof. Francesco Demartin
Via Golgi, 19 – 20133 Milano (Italy)
Tel: +39.0250314135 Fax: +39.0250314300 e-mail: marco.ortenzi@unimi.it

Problema/richiesta: determinare le possibili cause di colorazioni che si manifestano in alcune zone di marmi che sono bianchi quando vengono estratti dalla cava

Campioni: lastre di marmo lavorato

Strumento utilizzati:

Analisi	Strumento	NOTE
ICP	Optima, Perkin Elmer	
SEM	Jeol Scanning Electron Microscope JSM 5500 LV	Le analisi EDS sono state eseguite in back scattering

Osservazioni: Il cliente segnala che il problema si origina durante la conservazione di lastre tagliate e lavorate. In particolare, si manifesta nelle lastre che sono conservate avvolte da pellicole di film plastici flessibili e non nelle lastre esterne. Inoltre nella maggioranza dei casi i marmi colorati sono quelli che sono stati lavorati (i.e. resinati) da un terzista specifico

Dipartimento di Chimica, Direttore Prof. Francesco Demartin
Via Golgi, 19 – 20133 Milano (Italy)
Tel: +39.0250314135 Fax: +39.0250314300 e-mail: marco.ortenzi@unimi.it

Lo studio dei marmi consegnatoci da Marmi Orobici Graniti SpA è stato svolto in più fasi.

IPOTESI PRELIMINARI

Dopo aver analizzato le schede tecniche dei prodotti che entrano a contatto con la superficie dei marmi e dopo aver analizzato il processo di preparazione delle lastre, sono state fatte due ipotesi iniziali:

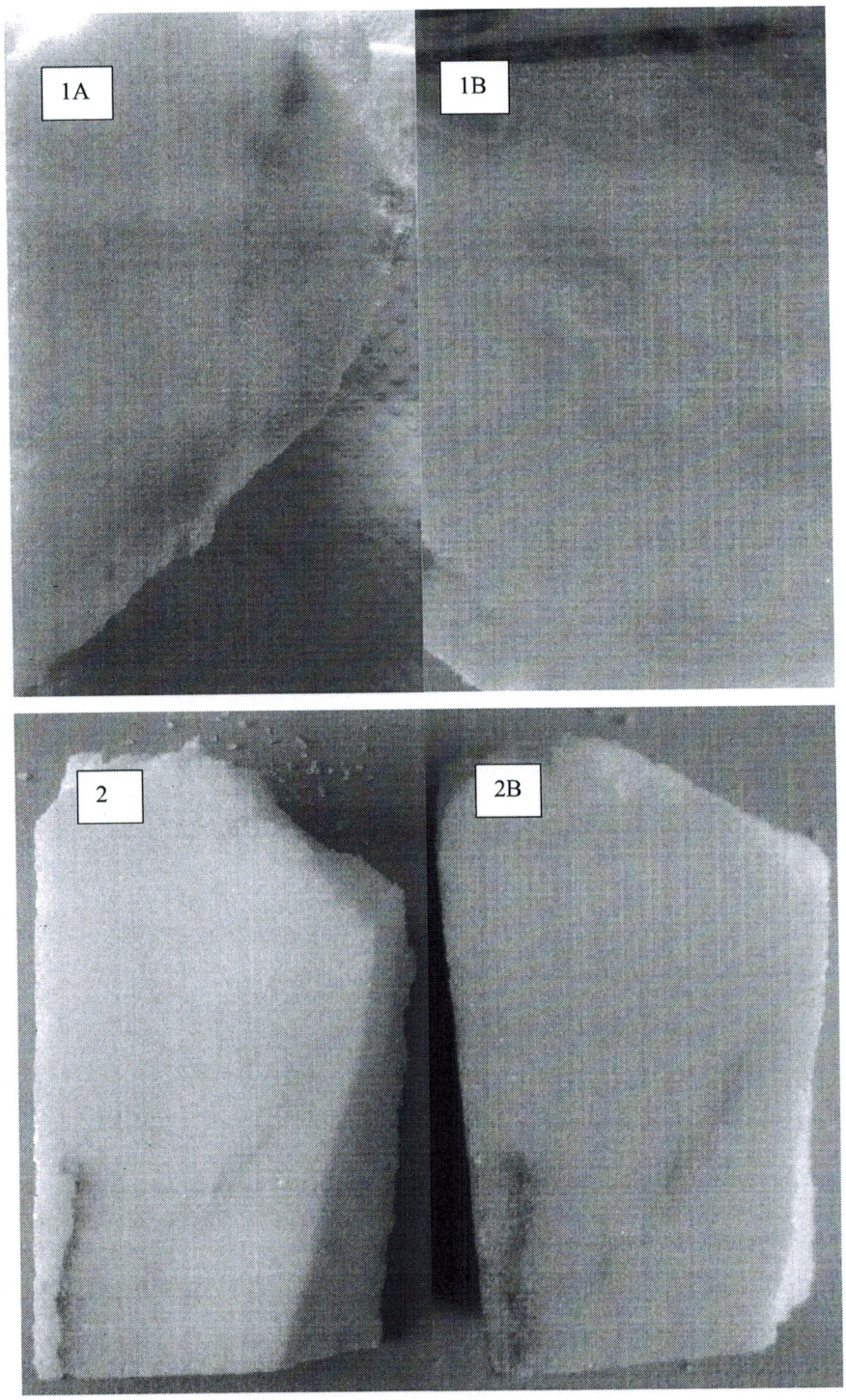
1. le colorazioni (verde/azzurro, arancione e rosa) dipendono dalla formazione di complessi (legante proveniente dalle resine) di metalli già presenti all'interno del marmo.
2. Sviluppo di attività microbica che ha portato allo sviluppo della colorazione.

Si è proceduto con una ricerca di letteratura scientifica allo scopo di capire e attribuire la colorazione a dei fenomeni già noti e analizzati in precedenza: quello che è stato possibile capire è che la presenza di metalli, dovuti sia al processo di lavorazione (metalli provenienti da lame per il taglio) sia alla genesi del materiale (durante la formazione del sedimento di marmo) può portare, in condizioni di umidità, a colorazione del materiale.

TRATTAMENTO TERMICO

Per validare o meno questa ipotesi inizialmente si è proceduto ad un trattamento termico: un trattamento in condizioni ossidanti (ovvero in presenza di ossigeno) ad alta temperatura porta alla degradazione sia dei leganti organici sia alla distruzione di eventuali residui di attività biologica. Le pietre sono state lasciate in aria a 120°C per 48h. Al termine del trattamento si è osservato una progressiva perdita di colore per le pietre che presentano colorazione rosa e verde/azzurro mentre la pietra con colorazione arancione non ha subito modifiche sostanziali della pigmentazione (Figura 1).

Dipartimento di Chimica, Direttore Prof. Francesco Demartin
Via Golgi, 19 – 20133 Milano (Italy)
Tel: +39.0250314135 Fax: +39.0250314300 e-mail: marco.ortenzi@unimi.it



Dipartimento di Chimica, Direttore Prof. Francesco Demartin
Via Golgi, 19 – 20133 Milano (Italy)
Tel: +39.0250314135 Fax: +39.0250314300 e-mail: marco.ortenzi@unimi.it

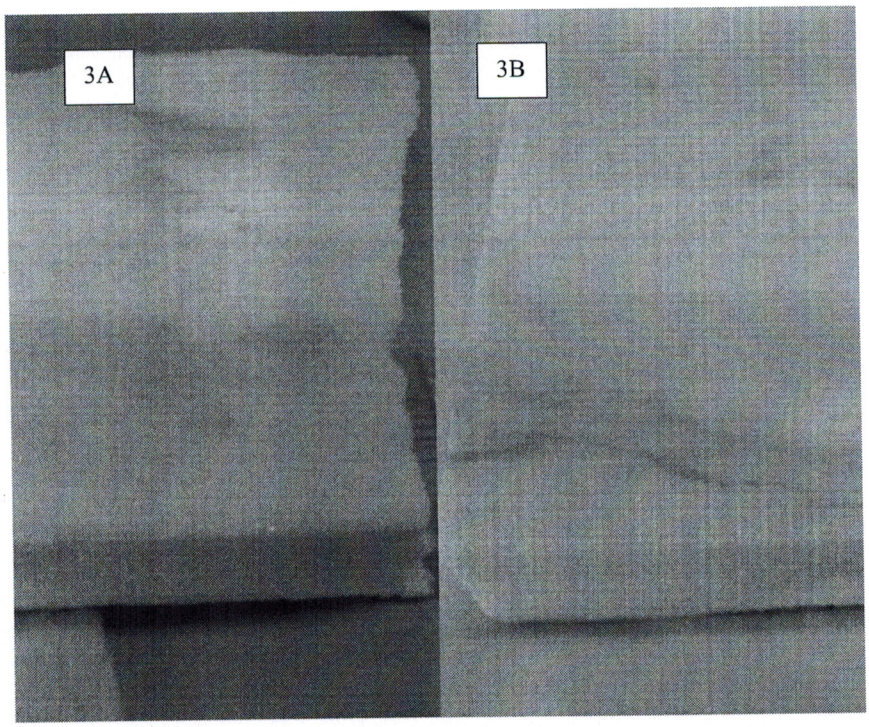


Figura 1: Foto dei marmi prima del trattamento termico (a sinistra) e dopo il trattamento (a destra)

Si può notare come, in seguito al trattamento termico, sia il campione 1 sia il campione 2 hanno dato decolorazione della zona pigmentata che è diventata di colore grigio, evidenziando una fase diversa dal bulk del marmo. Osservando la superficie del marmo si è notato come siano presenti più fasi: una bianca e omogenea e un'altra localizzata e in generale non continua di aspetto diverso che è quella che prende la pigmentazione, costituita da tremolite che è un anfibolo del calcio costituito da Calcio, Magnesio, Silicio e Ossigeno. Si è osservato che questa fase è molto permeabile: dal lato inferiore della lastra essa assorbe il colore dovuto all'ossidazione della rete protettiva, che avviene quando la lastra viene trattata termicamente. Quindi anche dopo sole 48 ore il colore permea la fase e rimane nel materiale. La fase continua rimane invece bianca.

Procedure di letteratura, usate per la rimozione della pigmentazione dovuta a metalli, consigliano diversi trattamenti (citrato mono acido di sodio in glicerina, sodio metabisolfito etc.), tra cui il trattamento della superficie del marmo con una soluzione acquosa di ipoclorito di sodio. I campioni sono stati trattati con soluzione commerciale di ipoclorito di sodio al 5%: si osserva perdita di pigmentazione per tutti i campioni sottoposti al trattamento (Figura 2). L'ipoclorito è anche in grado di rimuove residui di attività microbica.

Dipartimento di Chimica, Direttore Prof. Francesco Demartin
Via Golgi, 19 – 20133 Milano (Italy)
Tel: +39.0250314135 Fax: +39.0250314300 e-mail: marco.ortenzi@unimi.it

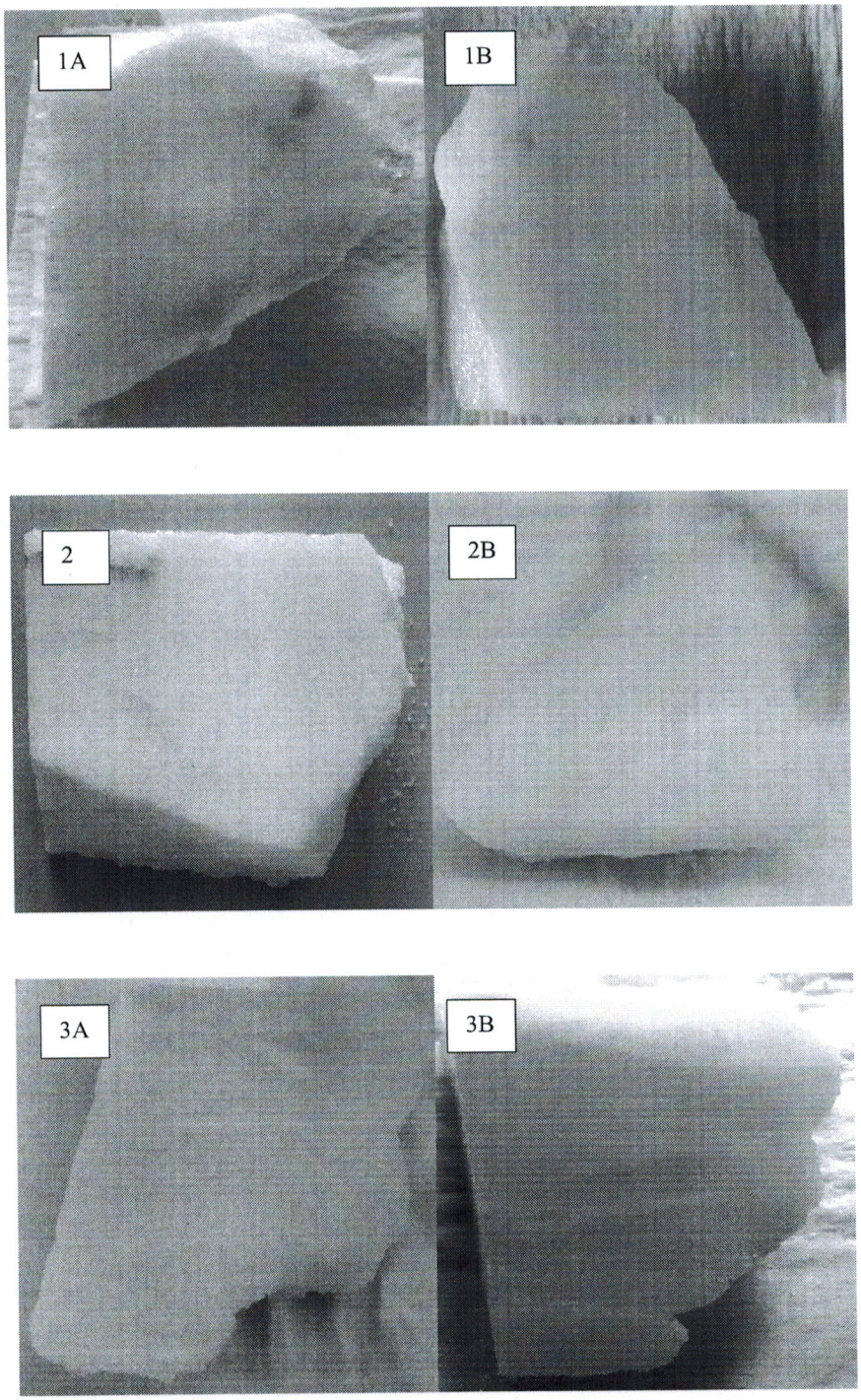


Figura 2: Foto dei marmi prima del trattamento con ipoclorito di sodio (a sinistra) e dopo il trattamento (a destra)

Dipartimento di Chimica, Direttore Prof. Francesco Demartin
Via Golgi, 19 – 20133 Milano (Italy)
Tel: +39.0250314135 Fax: +39.0250314300 e-mail: marco.ortenzi@unimi.it

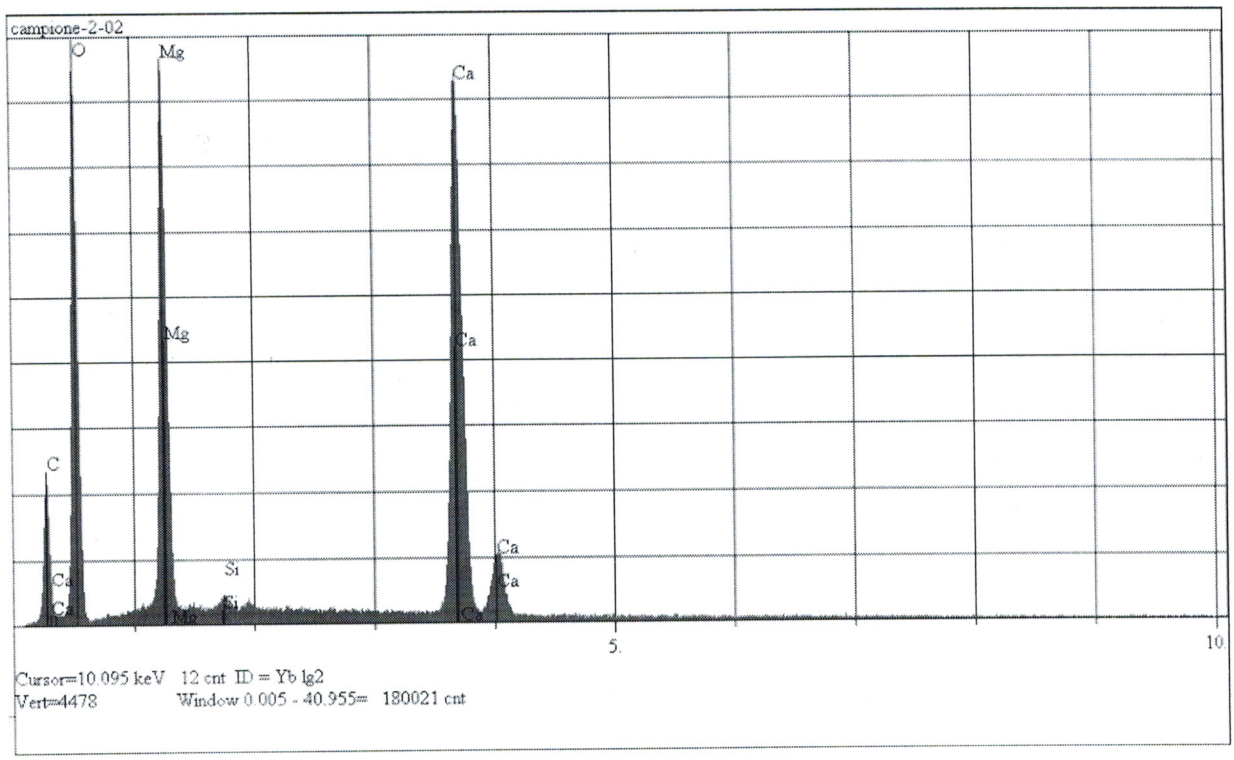
Dopo il trattamento con ipoclorito, i campioni sono stati riportati in ambiente ossidante a 120°C per 24h: si nota solo una tenue colorazione gialla della zona che in precedenza era colorata.

ANALISI SEM-EDS

Il passaggio successivo è stata l'analisi mediante microspia elettronica a scansione (SEM), volta ad osservare la superficie del materiale e a cercare la presenza di metalli in uno spot di materiale per una superfice di circa 100μm^2. L'analisi dei campioni ha permesso di determinarne la composizione elementare: nessun campione riporta la presenza di metalli anomali. La composizione che si registra è molto simile tra i vari campioni e si ha una composizione tipica di una tremolite (metalli presenti Ca, Mg, Si). Si rivelano solo alcune tracce di ittrio (Y) presente in tutti i campioni; l'ittrio è una terra rara, appartenente al gruppo dei lantanidi. Per confronto è stato sottoposto ad analisi anche una lastra di marmo bianco che non presenta difetti in modo tale da essere utilizzato come standard.

Analisi EDS

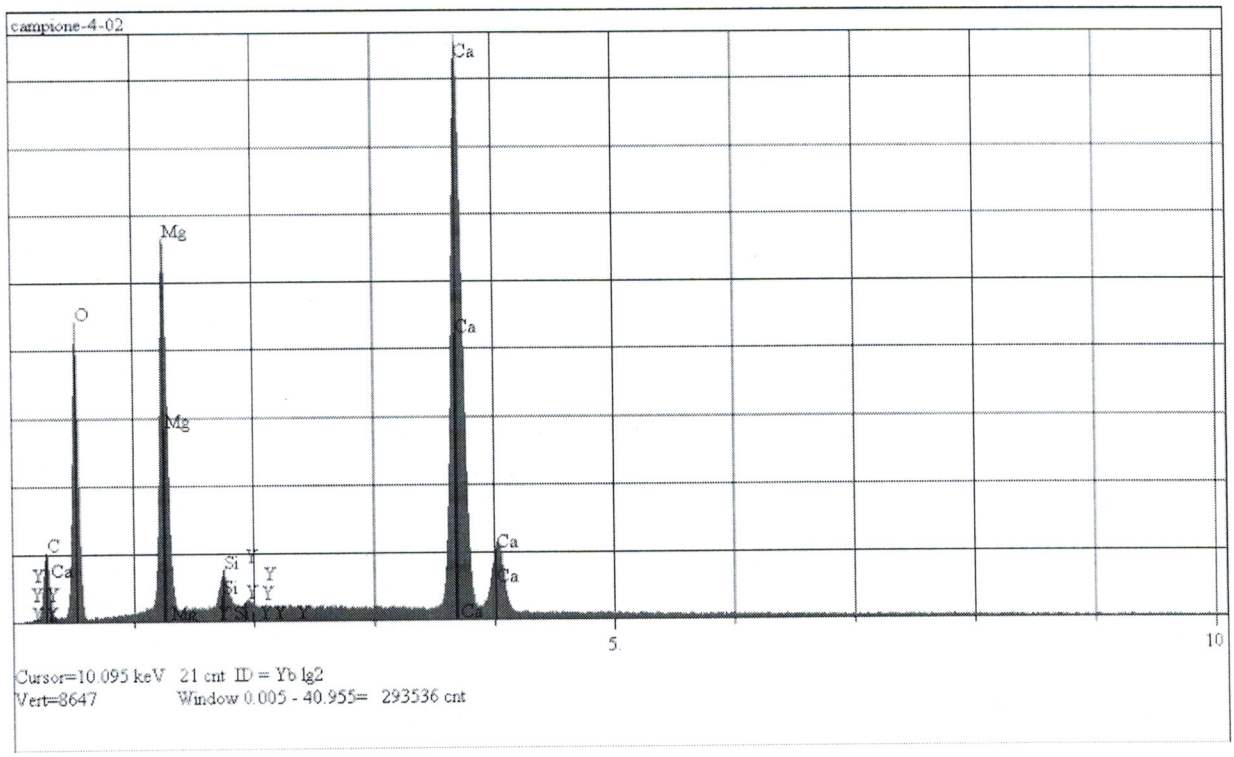
Marmo Bianco Standard



Dipartimento di Chimica, Direttore Prof. Francesco Demartin
Via Golgi, 19 – 20133 Milano (Italy)
Tel: +39.0250314135 Fax: +39.0250314300 e-mail: marco.ortenzi@unimi.it

Component		Mole Conc.	Conc.	
C	Calc	68.262	66.860	wt.%
Mg	Calc	18.626	16.708	wt.%
Al	Calc	0.038	0.086	wt.%
Si	Calc	0.330	0.441	wt.%
Ca	Calc	12.744	15.905	wt.%

Marmo Rosa

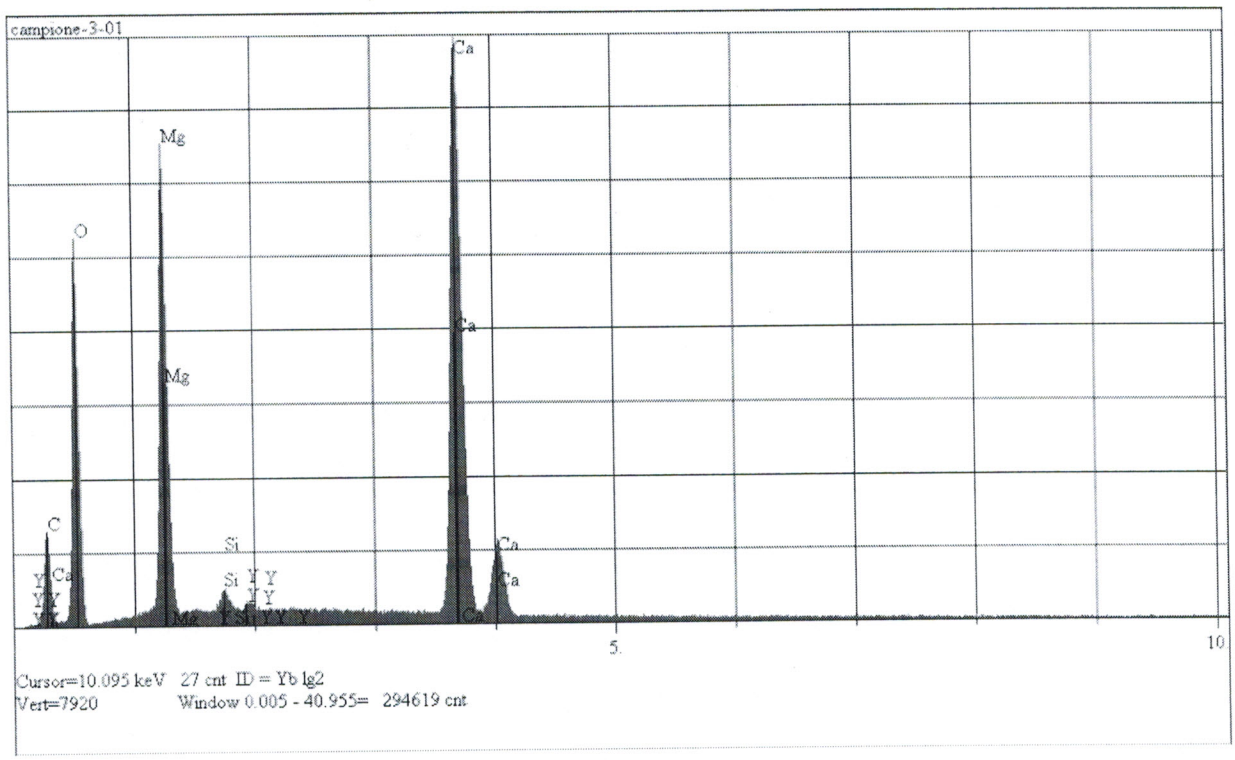


Component		Mole Conc.	Conc.	
C	Calc	56.576	54.026	wt.%
Mg	Calc	20.698	18.101	wt.%

Dipartimento di Chimica, Direttore Prof. Francesco Demartin
Via Golgi, 19 – 20133 Milano (Italy)
Tel: +39.0250314135 Fax: +39.0250314300 e-mail: marco.ortenzi@unimi.it

Si	Calc	1.504	1.960	wt.%
Ca	Calc	21.199	25.795	wt.%
Y	Calc	0.024	0.118	wt.%

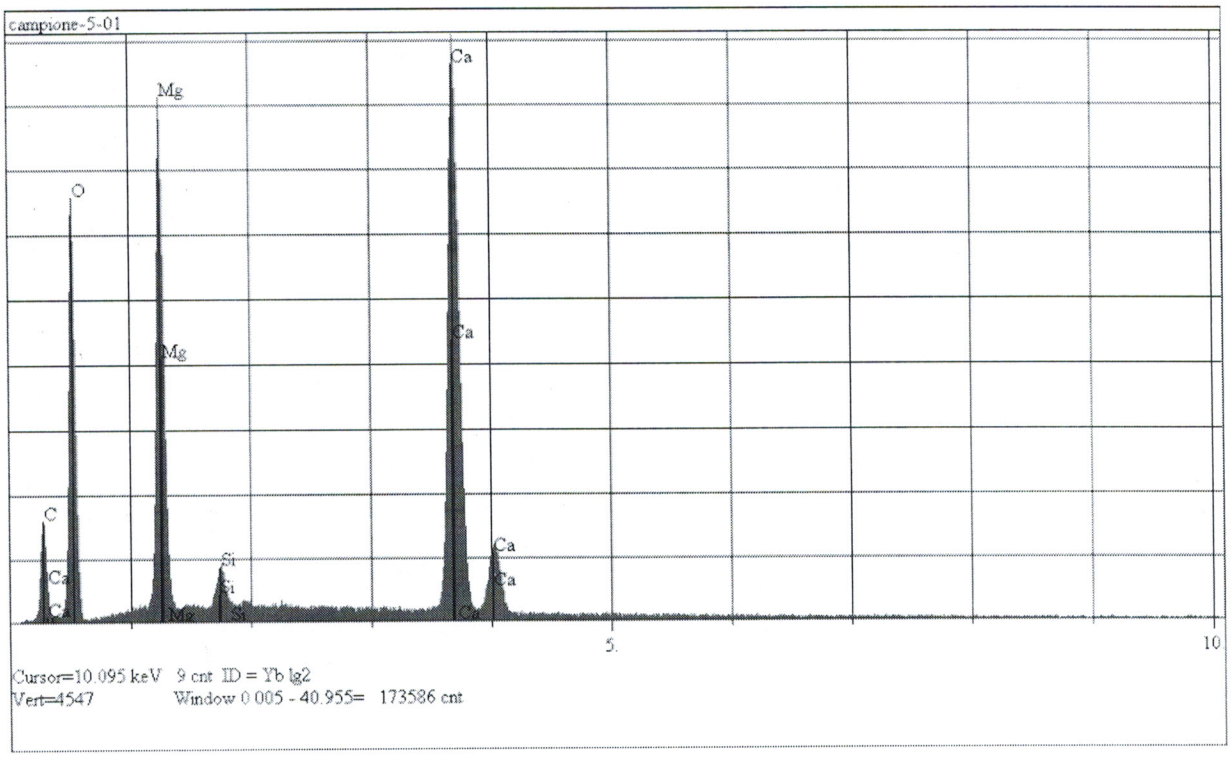
Marmo Verde/Blu



Component		Mole Conc.	Conc.	
C	Calc	60.676	58.523	wt.%
Mg	Calc	20.287	17.920	wt.%
Si	Calc	0.700	0.922	wt.%
Ca	Calc	18.310	22.502	wt.%
Y	Calc	0.027	0.133	wt.%

Dipartimento di Chimica, Direttore Prof. Francesco Demartin
Via Golgi, 19 – 20133 Milano (Italy)
Tel: +39.0250314135 Fax: +39.0250314300 e-mail: marco.ortenzi@unimi.it

Marmo Arancione



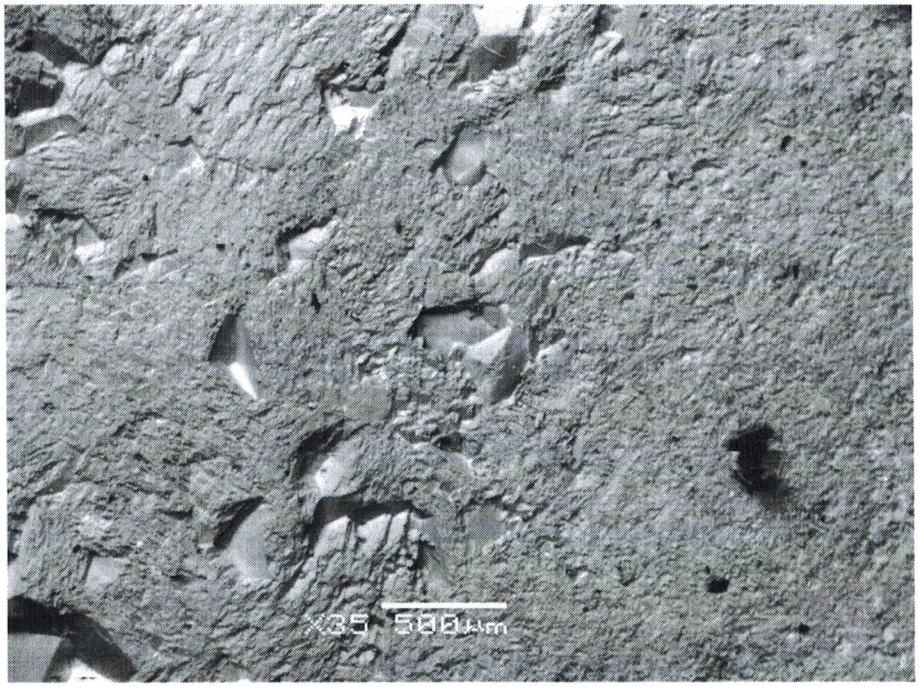
Component		Mole Conc.	Conc.	
C	Calc	62.169	60.217	wt.%
Mg	Calc	20.461	18.150	wt.%
Al	Calc	0.050	0.111	wt.%
Si	Calc	1.287	1.702	wt.%
Ca	Calc	16.024	19.777	wt.%
Y	Calc	0.009	0.043	wt.%

Si può osservare come la composizione media, per quanto riguarda calcio e magnesio, sia molto simile nei quattro campioni avendo valori medi rispettivamente del 22.3% e 17.7%. Tuttavia si può notare come nei campioni che presentano colorazione vi siano tracce di Ittrio che non si osservano nel campione standard.

Dipartimento di Chimica, Direttore Prof. Francesco Demartin
Via Golgi, 19 – 20133 Milano (Italy)
Tel: +39.0250314135 Fax: +39.0250314300 e-mail: marco.ortenzi@unimi.it

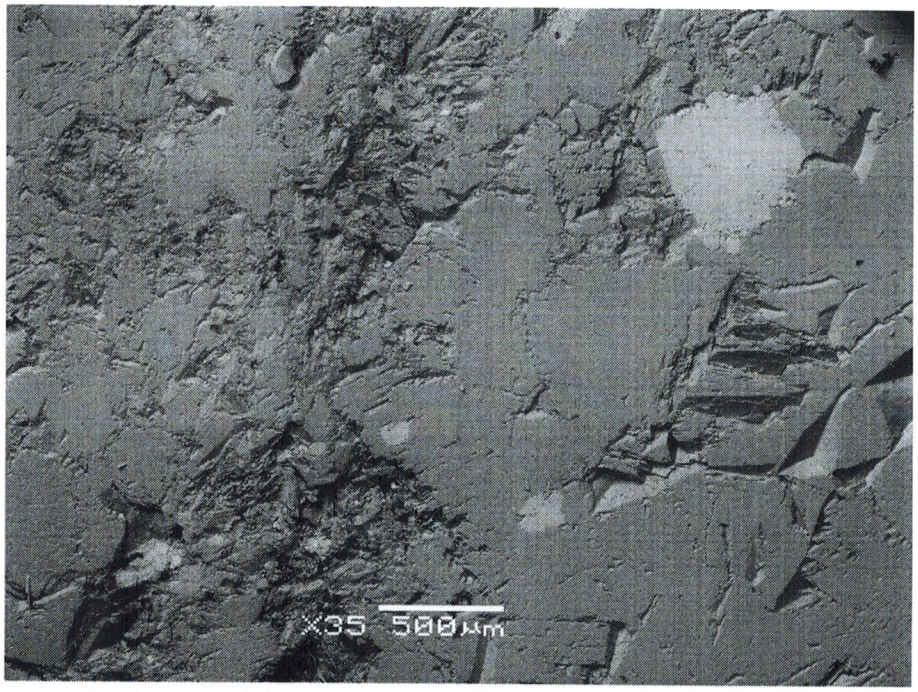
FOTO SEM

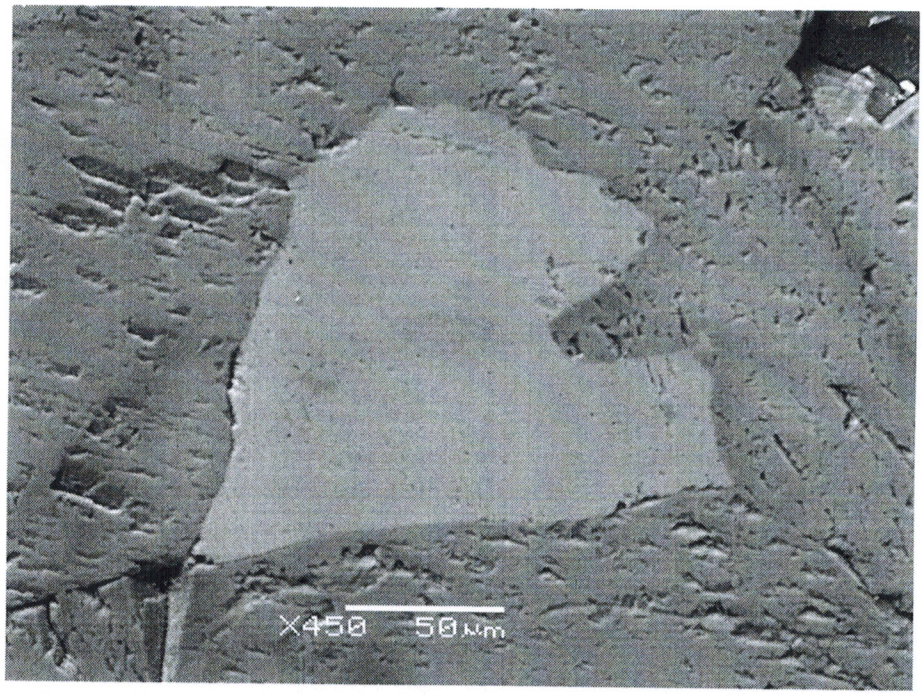
Marmo Bianco Standard:



Dipartimento di Chimica, Direttore Prof. Francesco Demartin
Via Golgi, 19 – 20133 Milano (Italy)
Tel: +39.0250314135 Fax: +39.0250314300 e-mail: marco.ortenzi@unimi.it

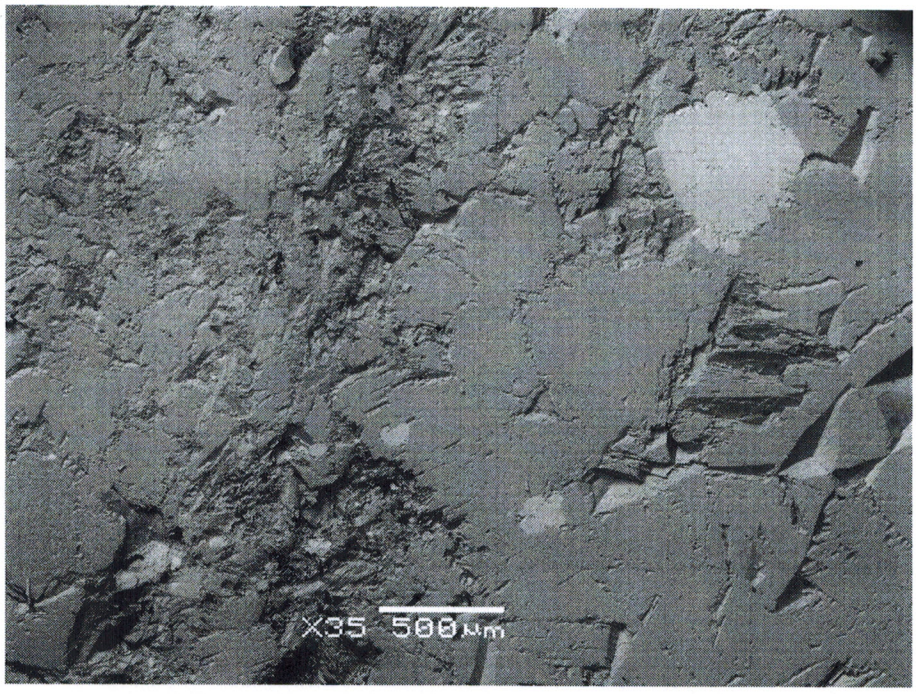
Marmo Rosa

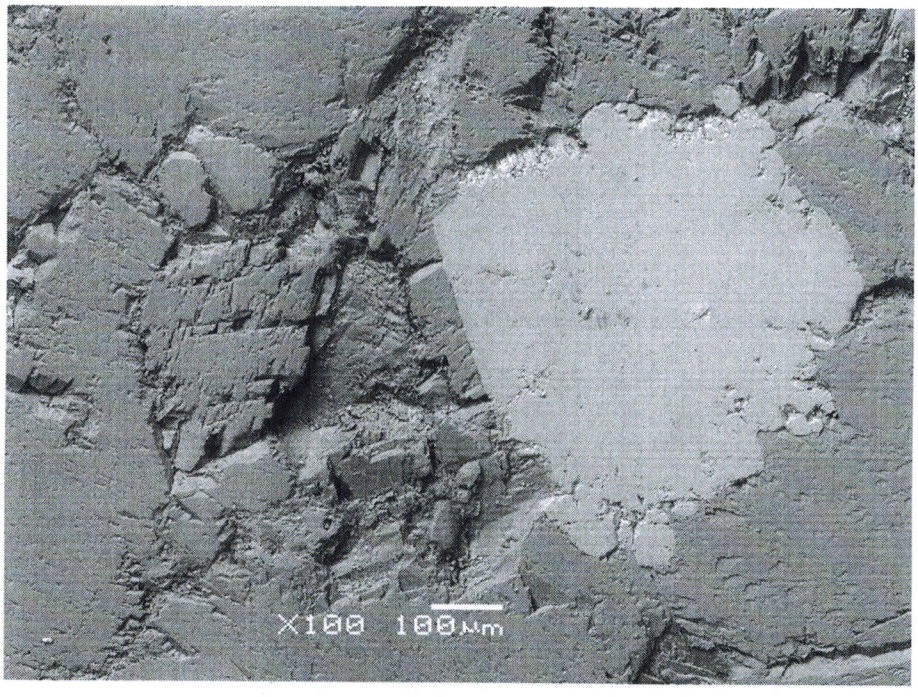




Dipartimento di Chimica, Direttore Prof. Francesco Demartin
Via Golgi, 19 – 20133 Milano (Italy)
Tel: +39.0250314135 Fax: +39.0250314300 e-mail: marco.ortenzi@unimi.it

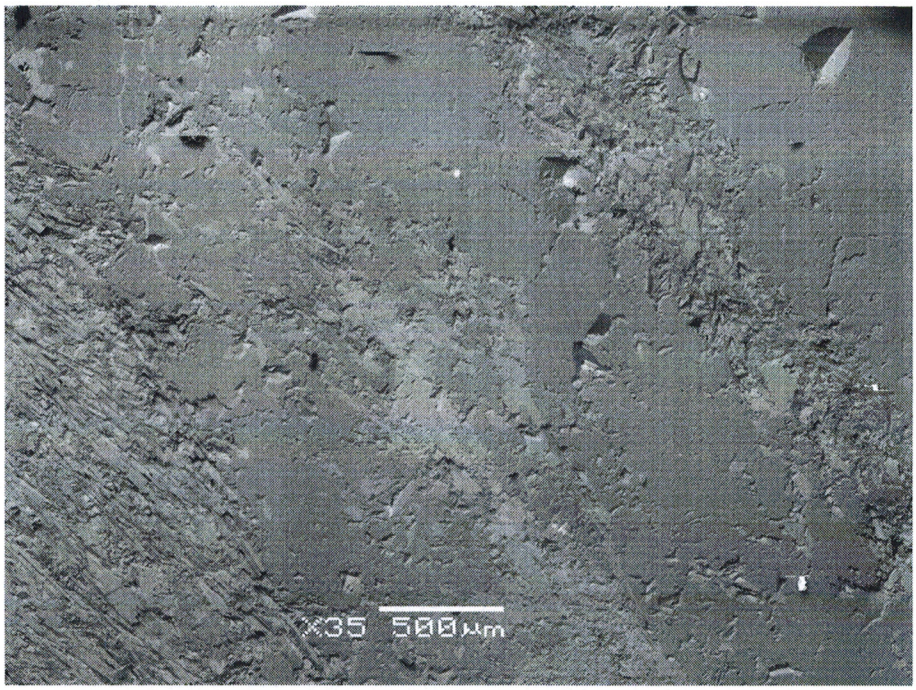
Marmo Verde/Blu

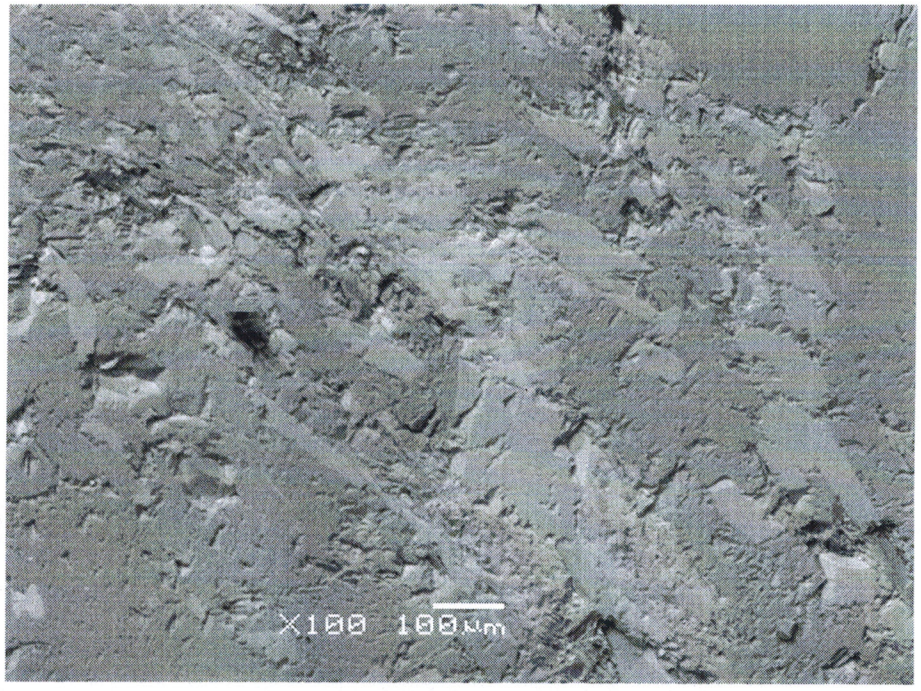




Dipartimento di Chimica, Direttore Prof. Francesco Demartin
Via Golgi, 19 – 20133 Milano (Italy)
Tel: +39.0250314135 Fax: +39.0250314300 e-mail: marco.ortenzi@unimi.it

Marmo Arancione





Dipartimento di Chimica, Direttore Prof. Francesco Demartin
Via Golgi, 19 – 20133 Milano (Italy)
Tel: +39.0250314135 Fax: +39.0250314300 e-mail: marco.ortenzi@unimi.it

ANALISI ICP

Il limite di rilevabilità della sonda EDS è posto a circa 1000ppm. I metalli possono, anche in concentrazioni inferiori, portare a colorazione; si è pertanto proceduto con analisi più accurate per la determinazione di metalli nella polvere prelevata dalla superficie dei marmi.

I risultati sono riportati di seguito, come d'accordo verbale preso con i responsabili Orobica Marmi non sono state eseguite analisi su tutte le lastre consegnateci.

Marmo Bianco Standard:

Fe:106 ppm

Al, Ba. Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Pd, Pt, V, W, Zn inferiori a 100ppm

K inferiore a 500ppm

Ag, As, B, Bi, Hg, P, Sb, Se, Sn inferiori a 200ppm

Marmo Verde/Blu

Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Pd, Pt, V, W, Zn inferiori a 100ppm

K inferiore a 500ppm

Ag, As, B, Bi, Hg, P, Sb, Se, Sn inferiori a 200ppm

Marmo Arancione

Al:104 ppm Co: 102ppm Fe: 105ppm

Ba. Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Pd, Pt, V, W, Zn inferiori a 100ppm

K inferiore a 500ppm

Ag, As, B, Bi, Hg, P, Sb, Se, Sn inferiori a 200ppm

Dipartimento di Chimica, Direttore Prof. Francesco Demartin
Via Golgi, 19 – 20133 Milano (Italy)
Tel: +39.0250314135 Fax: +39.0250314300 e-mail: marco.ortenzi@unimi.it

CONCLUSIONI

Dalle analisi effettuate si suppone che sia improbabile che la colorazione sia dovuta a tracce di metalli che portano alla formazione di complessi. La spiegazione più probabile è che i colori siano dovuti alla presenza di attività microbica sulla superficie lapidea in quanto la decolorazione ottenuta con trattamento di ipoclorito di sodio acquoso e con trattamento termico e l'irreversibilità del fenomeno portano a supporre che la colorazione sia dovuta ad attività biologica.

Sono in corso analisi per determinare la presenza di attività batterica sulla superficie delle lastre di marmo e per cercare di determinare la genesi di tale attività. L'ipotesi più probabile è che essa sia dovuta alla crescita microbica che avviene sulla resina epossidica utilizzata: tale resina penetra nelle fasi più permeabili del marmo prima di essere rimossa meccanicamente e, con condizioni calde ed umide, viene aggredita da microbi.

Per limitare la comparsa del fenomeno, si consiglia di conservare le lastre lavorate in ambienti secchi e in cui la temperatura non sia elevata: è da segnalare che in tempi lunghi si potrebbe formare comunque la colorazione.

Nel caso in cui l'attacco microbico sia dovuto alla resina, per riuscire ad evitare che il problema si manifesti, si suggerisce di cambiare il prodotto attualmente utilizzato e/o di utilizzare additivi antimicrobici nel prodotto stesso.

Si consiglia inoltre di usare, nelle lavorazioni, materiali che evitino il rilascio di metalli: quando presenti in basse quantità

A diposizione per chiarimenti

Stefano Antenucci

Marco Ortenzi

Dipartimento di Chimica, Direttore Prof. Francesco Demartin
Via Golgi, 19 – 20133 Milano (Italy)
Tel: +39.0250314135 Fax: +39.0250314300 e-mail: marco.ortenzi@unimi.it