



**ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BOLOGNA  
DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA DEI  
MATERIALI  
CICLO XXIII°**

**PROBLEMI DI CONSOLIDAMENTO DI MATRICI LAPIDEE DI  
DIFFERENTE MICROSTRUTTURA ESPOSTE A  
SOLLECITAZIONI AMBIENTALI E MICROCLIMATICHE DI  
VARIA ORIGINE**

**RELATORE:  
PROF.SSA PAOLA MELONI**

**DOTTORANDO:  
DOTT. PIER LUCA MAMELI**

**COORDINATORE DEL DOTTORATO:  
PROF. GIORGIO TIMELLINI**

Ai miei genitori che mi hanno voluto,  
a Silvia che mi ha scelto  
a Francesco, il più bel regalo che la vita mi ha donato.



## **Ringraziamenti**

Desidero esprimere i miei più sinceri ringraziamenti verso i componenti del gruppo di ricerca con i quali, nel corso di questi quattro anni di attività, ho avuto modo di interagire.

In particolare ringrazio:

Prof.ssa Paola Meloni\*

Prof. Luigi Massidda\*

Ing. Gianfranco Carcangiu\*\*

Dott.ssa Ombretta Cocco\*

Dott. Riccardo Faedda\*

\* Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali -Università degli Studi di Cagliari

\*\* Istituto di Geologia Ambientale e Geo-Ingegneria del CNR di Cagliari

Desidero inoltre ringraziare il Coordinatore del Corso di Dottorato di Ricerca in Ingegneria dei Materiali, Prof. Giorgio Timellini e tutti i componenti del Collegio dei Docenti.

## **INDICE**

<b>INTRODUZIONE</b>	<b>I</b>
<b>SCOPO DELLA TESI</b>	<b>III</b>
 <b>CONSIDERAZIONI TEORICHE E STUDIO DELLA BIBLIOGRAFIA</b>	
 <b>1. Degrado dei materiali lapidei: cenni ai processi di degrado</b>	
1.1. Il degrado dei materiali lapidei	1
1.2. Alterazioni macroscopiche del materiale lapideo secondo la Raccomandazione NORMAL 1/85	1
1.3. Degrado fisico	2
1.3.1 L'acqua	2
1.3.2 Azione dei Sali	3
1.4. Degrado chimico	4
1.5. Degrado biologico	5
 <b>2. Interventi di conservazione delle superfici lapidee</b>	
2.1 Tecniche per la conservazione e il restauro	7
2.2. Pulitura	10
2.3. Consolidamento	11
2.4. Protezione	12
2.5. Trattamenti organici e inorganici	14
2.6. Metodi di applicazione	14
 <b>3. Materiali e matrici indagati “Matrici carbonatiche: il marmo”</b>	
3.1. Genesi dei Marmi	17
3.2. La microstruttura	17
3.3. Terminologia e classificazione secondo la normativa UNI 8458	20
3.4. La grana	20
3.5. Il Pattern	21
3.6. Il Colore	22
3.7. Difetti	23
3.8. Caratteristiche tecnologiche dei lapidei ornamentali e dei marmi in particolare	23
 <b>4. Materiali e matrici indagati “Matrici carbonatiche: la calcarenite”</b>	

4.1. Terminologia e classificazione secondo la Normativa UNI 8458	26
4.2. Genesi e classificazione petrografica delle calcareniti	26
4.3. Classificazione mineralogica delle Rocce Carbonatiche	27
4.4. Composizione chimica e mineralogica	28
<b>5. Meccanismi di degrado delle matrici carbonatiche</b>	
5.1 Fattori che influenzano il degrado	31
5.2. Stress termico del marmo	32
5.2.1 Comportamento termico di Marmi degradati	37
5.3. Solubilità e cinetica di dissoluzione CaCO <sub>3</sub>	39
5.4. Solfatazione delle superfici Carbonatiche	43
5.5. Pellicole ad Ossalato di Calcio	46
<b>6. Stato dell'Arte</b>	
6.1. Consolidamento e protezione	51
6.2. Trattamento di calcareniti, calcari marnosi e marmi soggetti a rapido degrado	53

## **PARTE SPERIMENTALE**

### **CARATTERIZZAZIONE DELLE MATRICI CARBONATICHE OGGETTO DI STUDIO**

7. Introduzione	65
7.1 Le metodologie e procedure d'indagine utilizzate	66
7.1.1 Caratterizzazione chimico-mineralogico-petrografica delle matrici	66
7.1.2 Caratterizzazione fisico-meccanica delle matrici	66
7.2 Caratterizzazione ed indagini effettuate su provini di <i>marmo di Carrara</i>	67
7.2.1. Valutazione delle proprietà mineralogiche-petrografiche	69
7.2.1.1 Indagine in microscopia ottica (O.M.)	69
7.2.1.2 Analisi mineralogiche in diffrazione a raggi X (XRD)	70
7.2.1.3 Spettroscopia Infrarossa (FTIR)	72
7.2.1.4 Indagini morfostrutturali in microscopia elettronica a scansione (SEM)	73
7.2.2.1 Determinazione della resistenza a compressione semplice	76
7.2.2.2 Determinazione della velocità di propagazione degli impulsi ultrasonici	76
7.2.2.3 Valutazione della porosità	77

## *Indice*

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

7.2.2.4	Assorbimento d'acqua per capillarità	78
7.2.2.5	Assorbimento d'acqua per immersione totale	80
7.2.2.6	Indagini porosimetriche MIP per intrusione forzata di Hg	80
7.3	Misure microprofilometriche	83
7.4	Matrici biocalcarenite-biolutitiche – Caratterizzazione del materiale tal quale	86
7.4.1	Caratterizzazione del supporto lapideo prescelto	86
7.4.2	Valutazione delle proprietà chimico-mineralogico-petrografiche	87
7.4.3	Valutazione delle proprietà fisico-meccaniche	87
7.5	Caratterizzazione minero-petrografica del supporto non trattato (NT)	88
7.5.1	Valutazione delle proprietà fisico-meccaniche	91
Determinazione della velocità di propagazione del suono e Resistenza a compressione semplice		
7.6	Indagini porosimetriche e suscettibilità all'acqua della matrice calcarenitica	92
7.6.1	Assorbimento d'acqua per capillarità	94
7.6.2	Assorbimento d'acqua per immersione totale	96
7.6.3	Misura della porosità accessibile	96
<b>8</b>	<b>CARATTERIZZAZIONE DEI CONSOLIDANTI</b>	
8	Introduzione	98
8.1	Appendice spettri	100
<b>9</b>	<b>RINFORZO CORTICALE DI CARBONATI DEGRADATI MEDIANTE OSSALATO AMMONICO</b>	
9.1	Preparazione dei campioni propedeutica ai trattamenti	103
9.2	Sperimentazione della cinetica di reazione nel sistema	
Carbonato di Calcio-Ammonio Ossalato		105
9.3	Consolidamento dei campioni marmorei in bulk	110
9.4	Consolidamento con AmOx dei campioni calcarenitici in bulk	117
9.5	Determinazione della resistenza a compressione semplice	118
9.6	Determinazione della velocità di propagazione degli impulsi ultrasonici	118
9.7	Suscettibilità all'acqua e porosità dei materiali trattati:	
9.8	assorbimento d'acqua per capillarità, per immersione e porosità accessibile	118
9.8.1	Indagini microstrutturali effettuate con:	120
	a) Osservazioni morfologiche in microscopia elettronica a scansione SEM	

- b) Misura della porosità e della distribuzione totale dei vuoti tramite porosimetria per intrusione forzata di Hg (MIP)

<b>10</b>	<b>VALUTAZIONE DELL'EFFICACIA DEL CONSOLIDANTE AMMONIO OSSALATO E RAFFRONTO CON GLI ALTRI CONSOLIDANTI</b>	
10.1	Caratterizzazione dei materiali sottoposti a trattamenti conservativi	123
10.1.1	Assorbimento d'acqua per capillarità e valutazione della porosità accessibile	124
10.1.2	Indagini porosimetriche mediante tecnica di intrusione forzata di Hg (MIP) e porosità accessibile all'acqua	130
10.1.3	Misura della resistenza meccanica a compressione semplice a secco (UNI-EN 1926) e delle velocità US (UNI EN 14579:2005) per i campioni oggetto di trattamento conservativo	142
10.1.4	Valutazioni della durezza dei materiali oggetto di trattamento	143
10.1.4.1	Indagini colorimetriche eseguite in seguito alla applicazione dei prodotti conservativi e dopo aging artificiale in camera climatica	143
10.1.4.2	Indagini spettrofotometriche eseguite sulle porzioni corticali dei materiali sottoposti ad irraggiamento artificiale con UV	152
10.1.4.3	Determinazione della resistenza alla cristallizzazione dei Sali (UNI EN 12370)	156
10.1.4.4	Misura di abrasione controllata mediante sabbiatura a secco (sandblasting)	163
<b>11</b>	<b>RINFORZO CORTICALE DI CARBONATI DEGRADATI MEDIANTE DIAMMONIO FOSFATO ACIDO</b>	<b>165</b>
11.1	Trattamento dei campioni marmorei in bulk	166
11.2	Trattamento dei campioni calcarenitici in bulk	173
<b>12</b>	<b>CONCLUSIONI</b>	<b>179</b>
<b>13</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>184</b>

## INTRODUZIONE

La conservazione dei manufatti lapidei, in particolare quelli costituenti i beni d'interesse storico-artistico, rappresenta un campo di ricerca e sviluppo in continua espansione che vede gli scienziati, i tecnici e gli operatori del settore, costantemente impegnati nello studio e nella sperimentazione di nuovi formulati necessari a contrastare o, per lo meno, a mitigare i processi di degrado, naturali o antropici, che si manifestano a carico delle matrici materiche.

Il settore monumentale, grazie alla possibilità di interagire con manufatti cronologicamente inseriti in contesti temporali più o meno ampi, consente di affrontare compiutamente la ricostruzione delle dinamiche di degrado prodotte dalle sollecitazioni ambientali e microclimatiche a carico della microstruttura e composizione *bulk* del materiale rappresentando, così, una “palestra” ideale per confrontare gli effetti selettivi degli agenti di *weathering*, soprattutto se si tratta di monumenti coevi realizzati con lapidei di simile natura ma sollecitati in modo differente.

In passato, l'impiego di consolidanti e protettivi non idonei, le metodologie di applicazione inadeguate e, talora, il personale poco qualificato hanno portato, spesso, a risultati non soddisfacenti, causando, talvolta, un peggioramento delle patologie già presenti sui lapidei oggetto di restauro.

In questi ultimi anni, invece, il settore chimico, elettronico e strumentale, hanno compiuto enormi progressi aprendo nuovi scenari di sviluppo, nel campo della valutazione dello stato di conservazione del manufatto e della validità degli interventi di restauro, tramite la sperimentazione di nuovi formulati, di innovative tecniche d'intervento, di tecnologie avanzate non invasive per lo studio dei materiali.

È, di fatto, ormai accolto il concetto di *restauro scientifico* che ha introdotto una metodologia diagnostica e operativa fondata su basi oggettive, tesa a fornire tutte le informazioni concernenti la conoscenza materica dell'oggetto, le cause, i meccanismi e l'entità delle forme di degrado.

Si intende per Restauro l'insieme degli interventi tecnico-scientifici, atti a garantire la manutenzione, il recupero, il ripristino e la conservazione nel tempo di un'opera. La Conservazione fa riferimento al concetto d'integrità, al contrasto dei processi di degrado naturali o antropici e si rivolge all'opera d'arte nella sua complessa struttura e nello specifico alla sua consistenza materiale attraverso la quale si manifesta l'immagine. Affinché questa immagine dell'opera possa perpetuarsi nel tempo, dovranno essere messi in atto tutti gli sforzi e le ricerche possibili. Da qui si chiarisce il seguente postulato: si restaura solo la materia dell'opera d'arte <sup>(1)</sup>.

Per programmare interventi di restauro e di conservazione adeguati è, di rilevante importanza, sia l'identificazione dei materiali che costituiscono il manufatto (in termini di composizione chimico-

mineralogica, struttura e tessitura), sia la conoscenza delle cause di alterazione che portano al suo danneggiamento. Le principali cause di alterazione dei materiali lapidei esposti in ambiente esterno sono da imputarsi alla qualità dell'aria, alle condizioni climatiche e microclimatiche e all'azione dei biodeteriogeni, oltre che a fattori antropici; ulteriori cause di degrado possono essere dovute al tipo di lavorazione cui viene sottoposto il blocco una volta cavato (che provoca la formazione di microfratture) ed a un non adeguato utilizzo del materiale in opera come, ad esempio, l'errata orientazione relativamente alla tessitura, osservata in cava, della pietra o il suo accoppiamento con materiali inadatti <sup>(2)</sup>.

In ogni caso, tutti gli interventi di restauro e conservazione tendono a modificare, spesso sensibilmente, le qualità microstrutturali e superficiali dei monumenti. È quindi, necessario ottimizzare le procedure operative in modo da orientarsi sul criterio del minimo intervento, di cui è necessario monitorare costantemente la qualità e l'efficacia, a breve e a lungo termine.

Per questo motivo le ricerche sperimentali sono essenziali per evidenziare le dinamiche d'interazione tra i fattori ambientali, i materiali lapidei e i trattamenti conservativi, anche con l'ausilio di tecnologie fisiche e chimiche avanzate che consentono di effettuare indagini non distruttive e non invasive per l'opera d'arte che, in quanto tale, è unica ed inimitabile.

Sono molteplici gli studi effettuati sul comportamento di materiali lapidei campione (di solito provenienti da cava e sottoposti ad invecchiamento artificiale) a seguito di trattamenti consolidanti e/o protettivi in laboratorio, mentre sono del tutto carenti quelli che riguardano la valutazione *in situ* e il monitoraggio nel tempo della durabilità e dell'efficacia dei formulati applicati su materiali originali. Infatti, recuperare materiali originali su cui compiere le sperimentazioni risulta, spesso, difficoltoso, a causa della quantità di materiale necessario per effettuare analisi e prove attendibili e, soprattutto, dei rigidi vincoli legislativi che, giustamente, tutelano i Beni Culturali.

I dati ricavati da sperimentazioni effettuate sui campioni da cava trattati in laboratorio sono certamente utili, ma non rispecchiano oggettivamente la complessità delle condizioni e degli stress cui sono esposti i materiali allo stato di origine.

## **SCOPO DELLA TESI**

Il presente lavoro di tesi elaborato nell'ambito del dottorato di Ricerca in "Ingegneria dei materiali" nasce proprio dall'esigenza di valutare l'efficacia dei trattamenti consolidanti applicati su alcuni manufatti lapidei, in particolare marmorei e calcarenitici, di interesse storico-architettonico presenti in diverse zone della Sardegna ed in generale nell'area del Mediterraneo.

La ricerca ha interessato principalmente l'individuazione di tecniche conservative volte alla cura delle patologie che si manifestano sul materiale lapideo dei monumenti cimiteriali, in particolar modo quelli presenti nel complesso di Bonaria, a Cagliari, sito maggiormente interessato dalla sperimentazione e ricerca applicata, essendo qui tali materiali ampiamente rappresentati.

Come già detto, il lavoro si è rivolto allo studio di litotipi microstrutturalmente differenti quali calcareniti e marmi. Inizialmente, si è caratterizzata la matrice carbonatica e successivamente verificata l'efficacia consolidante dei formulati commerciali comunemente utilizzati nell'ambito conservativo, sia attraverso la misura di proprietà fisiche sia mediante indagini microscopiche. In una seconda fase si sono studiati gli effetti consolidanti di composti inorganici dispersi in medium ottimali capaci di permeare i substrati porosi e dar luogo a fasi di neoformazione.

Ad oggi non esiste un unico prodotto che si presti a essere impiegato in maniera efficace nel consolidamento di ogni matrice lapidea. La scelta del consolidante appropriato dovrebbe essere, quindi, fatta attraverso un'attenta metodologia che indaga non soltanto sull'interazione substrato-consolidante, ma anche sul microclima in cui si trova il manufatto oggetto di studio. La ricerca intende, dunque, fornire un contributo alla sperimentazione di diverse formulazioni commerciali di consolidanti inorganici, affrontando, inoltre, l'aspetto della durabilità di tali interventi al variare del supporto lapideo.



## **1. DEGRADO DEI MATERIALI LAPIDEI: CENNI AI PROCESSI DI DEGRADO E ALLE PROBLEMATICHE DELLA CONSERVAZIONE**

### **1.1 Il degrado dei materiali lapidei**

Il fenomeno di degrado di un'opera d'arte inizia nel momento in cui questa è creata ed è causato sia da fattori naturali che antropogenici. Di solito avviene in maniera graduale, è difficilmente contrastabile e si manifesta in tutti i tipi di materiali. Di fatto, neppure i lapidei, nonostante possano apparire invulnerabili e resistenti alle ingiurie del tempo, sono esenti da questo fenomeno.

La trasformazione naturale è intrinseca nel ciclo geochimico delle rocce e riguarda le variazioni, lente ma incessanti nel tempo, che i materiali lapidei posti in opera affrontano, venendosi a trovare in condizioni ambientali differenti da quelle presenti al momento della loro minerogenesi. Queste modificazioni, a differenza del degrado, non sempre implicano un peggioramento delle caratteristiche delle rocce sotto il profilo conservativo.

Il processo di degrado e alterazione è attivato principalmente da agenti esogeni, di natura fisica, chimica e/o biologica che agiscono sinergicamente tra loro; la risposta del materiale all'attacco di questi agenti dipende, invece, da fattori endogeni, quindi dal tipo di roccia, dalla sua origine, composizione, tessitura e struttura.

È molto importante considerare contemporaneamente questi due fattori, per non incorrere in errori di valutazione sullo stato di alterazione e sulle cause che accelerano il processo di degrado.

Sicuramente, uno dei fattori che più di tutti influenza il degrado dei materiali, specie se porosi e quindi gelivi, è la presenza di acqua nelle matrici, fenomeno che innesca la maggior parte dei meccanismi di degrado fisico (gelo e disgelo, cristallizzazione salina, azione battente della pioggia) e chimico (azione solvente, idrolizzante e idratante dell'acqua, piogge acide, veicolazione di agenti inquinanti).

Oltre a questi fattori naturali di degrado, è necessario annoverare l'aumento dell'inquinamento atmosferico, la scelta inadeguata del tipo di pietra, le complicazioni nei processi di estrazione, trasporto e lavorazione, nonché gli errori di messa in opera, di progettazione e di conservazione come ulteriori responsabili dell'accelerazione dei fenomeni di alterazione sui materiali lapidei.

### **1.2 Alterazioni macroscopiche del materiale lapideo secondo la Raccomandazione NORMAL 1/85**

Tutti i fenomeni di alterazione lapidea sono stati classificati indipendentemente dalle cause che li producono secondo un lessico contenuto nella Raccomandazione NORMAL 1/85 <sup>(3)</sup> pubblicata a

Roma nel 1985, su iniziativa del Consiglio Nazionale delle Ricerche e dell'Istituto Centrale per il Restauro.

I fenomeni sono raggruppati secondo l'azione che essi esercitano sul materiale lapideo:

- “Senza peggioramento delle condizioni”: alterazione cromatica, macchia, patina;
- “Perdita di materiale dalla superficie”: erosione, erosione differenziale, *pitting*, alveolizzazione;
- “Perdita della morfologia del manufatto”: disgregazione, polverizzazione, esfoliazione, scagliatura, distacco, mancanza, lacuna;
- “Deposizione e/o formazione di prodotti secondari”: concrezione, crosta, efflorescenza, pellicola, patina biologica;
- “Riduzione della resistenza meccanica”: deformazione, rigonfiamento, fessurazione;
- “Colonizzazione biologica”: alghe, funghi, licheni, muschi, piante superiori.

### **1.3 Degrado fisico**

Il degrado fisico riduce la resistenza meccanica del materiale, portando alla decoesione, alla disgregazione, al distacco dei singoli grani e, nei casi più gravi e alla caduta in pezzi di parti dell'opera. La decoesione superficiale causa un aumento della superficie specifica disponibile con un conseguente aumento della reattività e una maggiore predisposizione all'alterazione chimica.

I principali agenti di degrado fisico sono:

- l'acqua;
- la cristallizzazione salina.

E ancora:

- lo stress termico;
- l'azione del vento;
- le modalità di lavorazione del lapideo;
- lo stato tensionale del manufatto (distribuzione dei carichi);
- gli stress residui da carico: (rilassamento).

#### **1.3.1 L'acqua**

L'umidità costituisce una delle più diffuse cause di degrado nei manufatti in generale.

Essa può manifestarsi come:

- umidità ascendente dal sottosuolo: l'acqua di risalita capillare proveniente dal terreno è assorbita dalla struttura, attratta per capillarità e/o per il fenomeno dell'elettrocinesi;
- umidità depositata dall'aria per condensazione: gli effetti dell'acqua condensata si manifestano nelle zone protette dall'azione diretta della pioggia;

- umidità d'infiltrazione di pioggia e vento: la pioggia battente su una superficie esercita un'azione corrosiva sul carbonato di calcio costituente il materiale lapideo, dovuta alla presenza di acidi formati nelle atmosfere inquinate tipiche dei centri urbani.

L'azione del dilavamento da pioggia provoca l'erosione della superficie, con la progressiva scomparsa dello spessore dello strato.

La pioggia rappresenta per la superficie del manufatto un agente esterno di degrado.

I possibili danni causati dalla pioggia sono:

- penetrazione dell'acqua nel manufatto;
- dilavamento della superficie del paramento murario.

Il contributo principale dell'azione del vento alla penetrazione dell'acqua all'interno delle matrici lapidee è dato dalla sua capacità di spingere la medesima a contatto con la parete, mentre la penetrazione nel muro è dovuta soprattutto all'assorbimento per capillarità, che dipende dalle qualità proprie del materiale.

### **1.3.2 Azione dei sali**

Il danneggiamento dei materiali lapidei dovuto alla cristallizzazione dei sali al loro interno è un fenomeno molto diffuso e una delle principali cause di degrado del patrimonio culturale. I materiali porosi sono suscettibili di deterioramento quando in essi sono presenti sali, e, in particolare, sali ad alta solubilità o sali in forme idrate. Il deterioramento deriva da fenomeni di solubilizzazione, cristallizzazione, idratazione e igroscopicità dei sali stessi, soprattutto quando il materiale e l'ambiente con cui viene a contatto subiscono variazioni cicliche dei parametri microclimatici.

Il processo di cristallizzazione genera sollecitazioni che possono portare alla rottura del materiale e al suo conseguente degrado. L'entità di queste sollecitazioni è generalmente superiore alla resistenza a rottura dei materiali lapidei comunemente utilizzati; esse possono generare disgregazioni, scagliature e fessurazioni. La gravità del danno provocato dalla cristallizzazione salina è influenzata dalla presenza e dai movimenti dell'acqua e delle soluzioni saline all'interno dei pori, dal tipo di sali presenti e dalla morfologia, porosità e tipologia delle superfici, interna ed esterna, del materiale.

I sali maggiormente presenti all'interno dei manufatti sono i cloruri, i solfati, i nitriti e i nitrati, che si ritrovano facilmente nelle murature e nelle atmosfere inquinate dei centri urbani. La loro azione disgregatrice si manifesta all'interno delle matrici dei materiali causandone un rapido degrado.

La presenza dei solfati, per esempio, essendo igroscopici, potendo assorbire anche grandi quantità d'acqua, determina una variazione di tensione interna al materiale fino a provocarne la disgregazione, a causa del costante cambiamento di volume. I sali possono avere differenti origini:

possono provenire dal contatto con il suolo, dall'inquinamento atmosferico, dall'aerosol marino, da trattamenti inappropriati, dalla loro presenza nelle materie prime e dalle interazioni chimiche tra i materiali da costruzione.

#### **1.4 Degrado chimico**

L'alterazione chimica è favorita notevolmente dall'azione di agenti fisici; essa induce profonde modificazioni che portano al disfacimento della formazione rocciosa, creando maggiori superfici di contatto esposte all'azione degli agenti chimici che indeboliscono le superfici esterne del materiale.

Gli agenti chimici atmosferici possono presentarsi sia in fase gassosa sia sotto forma di aerosol (solidi o liquidi) la cui origine può essere naturale o antropica.

La maggior parte degli agenti chimici di origine naturale è da ricondurre a:

- sostanze prodotte in quantità tali che i cicli biogeochimici non riescono a smaltire completamente;
- sostanze che, attraverso processi naturali, sono trasformate in sostanze a maggior grado di pericolosità;
- sostanze che restano inalterate nel tempo, ossia non subiscono nessuna forma di degrado.

Tra gli agenti chimici naturali si possono includere i prodotti della fotosintesi clorofilliana, quelli di macerazione vegetale, il sale marino, le eruzioni vulcaniche, i prodotti dell'erosione eolica della crosta terrestre, le polveri cosmiche e meteoritiche, la combustione dei combustibili fossili e del legname.

Le sostanze chimiche di origine antropica derivano tutte dall'indiscriminato rilascio di sostanze tossiche dannose tanto per l'uomo quanto per tutti i materiali esposti all'atmosfera; la loro provenienza è da attribuire a:

- bruciatori degli impianti delle centrali termoelettriche e di riscaldamento, che generano: inquinanti aeriformi quali CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NOX, idrocarburi e aldeidi, ceneri contenenti NaCl e MgCl<sub>2</sub>, silice, ossidi di sodio, magnesio, vanadio e nichel e particelle carboniose incombuste (PST);
- traffico veicolare e motori a combustione dei mezzi di trasporto che producono: polveri provenienti dall'usura del manto stradale, polveri degli pneumatici, idrocarburi incombusti e ossidi di C, di N e di S;
- lavorazione di manufatti in processi industriali e combustione dei rifiuti che immettono nell'atmosfera: vapori di solventi organici, anidride solforosa, acido solforico, ossidi di azoto e idrocarburi incombusti.

L'attacco chimico, tipico delle atmosfere inquinate, comporta il cambiamento nella natura del materiale. L'anidride carbonica provoca la formazione del bicarbonato di calcio, solubile in acqua.

Ne consegue, prima, la dissoluzione e, poi, la cristallizzazione sottoforma di carbonato. Le piogge acide, cosiddette per la presenza dell'anidride solforosa presente nell'atmosfera, determinano una grave forma di alterazione della pietra. Il carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) si converte in gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), più solubile in acqua rispetto al carbonato e dalle scarse proprietà meccaniche. Tale reazione avviene a causa dell'acqua e dell'anidride solforosa ( $\text{SO}_2$ ), presente nell'atmosfera come inquinante, che interagiscono con la superficie lapidea secondo diversi meccanismi di reazione. La formazione di cristalli di gesso in seguito al processo solfatante porta alla formazione delle "croste nere", dette così poiché inglobano le particelle carboniose presenti nell'atmosfera che, aderendo alla superficie gessosa, le impartiscono una colorazione scura. Le croste nere sono responsabili del degrado dei monumenti giacché esse producono:

- un notevole aumento di volume del gesso rispetto alla calcite (circa il doppio), che provoca delle tensioni meccaniche, sia nella porosità sia nelle fessure della pietra, capaci di disgregare i materiali lapidei;
- un aumento del coefficiente di espansione termico pari a circa cinque volte quello iniziale, incrementato anche dalla colorazione scura delle croste nere, che assorbono maggiormente le radiazioni solari;
- la costituzione di un legante per i depositi di polveri e sostanze grasse che raggiungono la superficie del paramento, dando luogo a incrostazioni in parte compatte che riducono la permeabilità della pietra.

Questi effetti possono agire sia sinergicamente sia isolatamente e comunque portano al disgregarsi della pietra e spesso al distacco di frammenti di superficie. Di conseguenza si possono perdere particolari ornamentali, laddove vi siano, e comunque si riespone la superficie lapidea sottostante a un altro ciclo di formazione delle croste nere.

### **1.5 Degrado biologico**

Tutto il patrimonio artistico monumentale è continuamente soggetto all'attacco biologico da parte di diverse forme viventi: batteri, funghi, alghe, licheni, muschi, piante vascolari e, non ultima, l'avifauna.

Le attività vitali di questi organismi viventi producono il biodeterioramento e la biodegradazione della pietra, fenomeni caratterizzati da una serie di azioni di tipo meccanico, chimico ed estetico che alterano in maniera anche molto grave il substrato lapideo.

In particolare, il degrado biofisico e biomeccanico è dovuto alle forze e alle pressioni esercitate da radici e ife che s'insediano nelle fessure e nei cretti delle pietre; il degrado biochimico è legato a processi nutritivi o metabolici di microrganismi capaci di produrre acidi aventi natura organica e/o

### *1. Degrado dei materiali lapidei: cenni ai processi di degrado e alle problematiche della conservazione*

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

inorganica; l'alterazione estetica è prodotta dalla crescita di specie biologiche che causano alterazioni cromatiche e sviluppo d'incrostazioni e patine.

Il biodeterioramento è una condizione che avviene dopo che altri tipi di alterazione sono già avanzati ed hanno "preparato il terreno" per una successiva colonizzazione da parte di organismi viventi. Le superfici lapidee, infatti, dal momento della messa in opera, subiscono continue trasformazioni come la perdita della lucentezza, l'aumento della rugosità, la formazione di fessurazioni, l'arricchimento di materiale organico e l'aumento dell'umidità; questi fenomeni favoriscono l'installazione e la crescita di biodeteriogeni. L'attacco biologico inizia dapprima con la colonizzazione di organismi autotrofi, le cui strutture cellulari morte sono usate come fonti di carbonio da colonizzatori secondari eterotrofi.

Lo sviluppo di una specifica specie biologica su un particolare materiale lapideo dipende essenzialmente dal tipo di supporto e dal microclima in cui esso si trova.

## **2. INTERVENTI DI CONSERVAZIONE DELLE SUPERFICI LAPIDEE**

### **2.1 Tecniche per la conservazione e il restauro del materiale lapideo**

Già nel 1931, con la pubblicazione della Carta Italiana del Restauro e della Carta di Atene, venivano poste le premesse per un'innovativa concezione di restauro, tramite l'introduzione del concetto di "restauro conservativo", basato sulla scientificità degli interventi, tesi alla salvaguardia e alla fruibilità dell'oggetto artistico.

Negli ultimi decenni, grazie allo studio congiunto e ai progressi scientifici compiuti in vari settori come la biologia, l'ingegneria, l'architettura, la climatologia, le conoscenze relative alle metodologie di restauro e conservazione hanno trovato un ulteriore sviluppo, anche tramite l'utilizzo di nuove tecnologie e di materiali innovativi.

Di conseguenza, l'introduzione di materiali di nuova concezione e di tecniche esecutive moderne ha reso necessaria l'adozione di un'idonea normativa scientifica che specifichi i criteri d'intervento, guidi le scelte progettuali e fornisca gli strumenti di controllo e di certificazione.

È indispensabile, infatti, che le metodologie impiegate per la conservazione dei monumenti si basino su presupposti scientifico-sperimentali piuttosto che sull'empirismo approssimativo, che creerebbe danni piuttosto che soluzioni, come spesso è accaduto in passato.

Negli anni '80 il CNR e l'Istituto Centrale per il Restauro di Roma hanno iniziato ad elaborare e a pubblicare le Raccomandazioni NORMAL (Normativa Manufatti Lapidari), una serie di normative tecniche riguardanti tutti gli aspetti conservativi dei manufatti d'interesse storico-artistico, dalla classificazione delle forme di degrado alle metodologie standard da utilizzarsi per valutare l'efficacia di consolidanti e protettivi, passando per la descrizione minuziosa delle modalità da adottarsi nello svolgimento delle prove sperimentali (anche su provini campione), al fine di avere un medesimo approccio alle stesse problematiche e per fare in modo che le sperimentazioni fossero riproducibili e standardizzate.

Tale criterio presuppone innanzitutto, una conoscenza totale del manufatto, a partire da tutta la documentazione che lo riguarda, per conoscere le sue vicissitudini storiche, gli eventuali spostamenti subiti e, soprattutto, gli interventi di restauro precedenti.

Purtroppo, fino a qualche decennio fa gli interventi di conservazione effettuati sui monumenti non erano documentati; questo rappresenta un grave danno sia perché, avendo a disposizione quei dati, nei successivi restauri si sarebbe potuto intervenire in maniera più mirata e consapevole, sia perché in questo modo si è persa la possibilità di conoscere il comportamento di determinati trattamenti nel tempo.

## 2. Interventi di conservazione delle superdici lapidee

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Un altro fattore molto importante da tenere in considerazione è l'ambiente in cui vive il manufatto, che deve essere considerato come un sistema termodinamico che evolve continuamente nel tempo e da cui non si può prescindere per elaborare un buon progetto di restauro.

A questo scopo sono indispensabili, quindi, il rilevamento e il monitoraggio climatico, dell'umidità e dell'esposizione solare nell'ambiente circostante (irraggiamento), la presenza o meno di vegetazione nei pressi del manufatto, la posizione di quest'ultimo rispetto ai venti e rispetto al mare e la presenza e l'intensità del traffico veicolare nelle zone limitrofe all'area in cui esso è collocato.

Per quanto concerne il trattamento conservativo, la scelta di quello più adeguato deve essere fatta seguendo tre fattori principali: la compatibilità, la durabilità e la reversibilità. È necessario, dunque, fare indagini diagnostiche accurate sullo stato di conservazione del materiale e raccogliere un certo numero d'informazioni sul materiale mediante analisi chimico-fisiche, test chimici e prove meccaniche, ma, come già detto, si devono valutare anche altri parametri come le condizioni ambientali del sito. Per selezionare i prodotti e i metodi applicativi più adatti bisognerà inoltre creare dei provini di materiale simile a quello da trattare per effettuare dei test preventivi, che a seguito di idonee analisi, forniscono preziose informazioni sulla compatibilità chimica tra i materiali, sulla durabilità, sulla profondità di penetrazione del prodotto nella matrice e su eventuali alterazioni cromatiche.

I test di laboratorio sono evidentemente molto importanti, ma sarebbe sempre meglio completarli con dei test *in situ*; tale operazione non è sempre di facile realizzazione poiché molto spesso si tratta di prove distruttive.

Qualsiasi tipo di trattamento deve essere preceduto da un'operazione di pulitura della superficie in modo da rendere più efficace l'applicazione e l'adesione del prodotto. Il metodo più adatto andrà scelto in base al materiale e al suo stato conservativo così da evitare microlesioni, modificazioni della superficie o alterazioni cromatiche.

In alcuni casi è necessario intervenire con un preconsolidamento prima di passare alle altre operazioni di consolidamento e protezione.

Alla base di una buona conservazione è necessario, innanzitutto, effettuare operazioni di manutenzione ordinaria sistematica e programmare azioni di monitoraggio del manufatto a lungo termine, per conoscere e tentare di prevenire eventuali "effetti collaterali".

In sintesi, un corretto intervento di restauro si compone di più fasi, non tutte sempre necessarie:

- diagnosi: studio approfondito delle caratteristiche del manufatto, della sua storia, dei materiali di cui è composto, delle sue forme di alterazione e degrado e delle cause che l'hanno generato;



## *2. Interventi di conservazione delle superdici lapidee*

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

- **preconsolidamento:** operazione che è effettuata prima della pulitura. È eseguita solo in casi in cui il materiale si trovi in pessime condizioni di conservazione ed è un'operazione che permette di evitare distacchi e disgregazioni durante la fase di pulitura;
  - **pulitura:** operazione che porta alla rimozione degli strati e dei prodotti di alterazione presenti sul manufatto; tale fase che è eseguita con trattamenti di tipo chimico, fisico o meccanico;
  - **consolidamento:** trattamento della pietra alterata con sostanze che, penetrando in profondità, ne migliorino le caratteristiche fisico-meccaniche e producono un aumento delle capacità coesive tra la parte deteriorata e quella sana sottostante;
  - **protezione superficiale:** operazione finale, eseguita per lo più con sostanze di tipo chimico, che permette di limitare gli effetti dell'acqua, degli agenti atmosferici e inquinanti sulla superficie del manufatto. Questo intervento può sostituire quello del consolidamento quando il materiale risulti in buone condizioni di conservazione;
  - **manutenzione:** revisione periodica dello stato di conservazione del manufatto, tendente a controllare che i fenomeni di alterazione non assumano una forma patologica irreversibile. La manutenzione continuata o almeno saltuaria dei manufatti mira anche a limitare o a bloccare le fonti di degrado (ad esempio fenomeni ben individuabili d'infiltrazione d'acqua), e comprende piccoli interventi di pulitura che permettono di evitare in tempi successivi costosi interventi conservativi. Negli interventi di manutenzione dovrebbe anche essere sondata l'efficacia nel tempo degli interventi protettivi già eseguiti, con eventuale ripristino degli stessi:
  - in casi particolari può anche sussistere una fase di ricostruzione, qualora nel manufatto manchino delle parti fondamentali.
- È condizione essenziale che gli interventi sul manufatto siano condotti dopo aver acquisito in via preliminare le seguenti informazioni:
- conoscenza del litotipo da un punto di vista chimico-mineralogico e petrografico e delle sue caratteristiche fisico-meccaniche;
  - conoscenza qualitativa e quantitativa, oltre a quella mappale e stratigrafica delle sostanze da asportare, dei tipi di lavorazione presenti e delle stratificazioni aggiunte (coloriture, policromie ecc.);
  - studio approfondito delle cause di degrado, con particolare riferimento alla distribuzione delle forme di alterazione sul manufatto.

## 2.2 Pulitura

Per trattare il materiale in modo appropriato, è necessario innanzitutto distinguere tra la patina del tempo, che dona al manufatto un aspetto caratteristico, e i depositi superficiali, legati invece alla deposizione di polvere e di sporco, sia di origine naturale sia derivanti dall'inquinamento. A differenza di fenomeni patologici legati ad ambienti inquinati, per i quali si parla di degrado, nel caso di deposizioni di polvere e sporco, le trasformazioni subite dalla superficie sono molto lente e generalmente non portano a un sostanziale decadimento delle proprietà fisico-meccaniche, ma solo a una variazione cromatica della superficie che rientra nell'ordine naturale delle cose.

La patina del tempo va conservata durante l'intervento di pulitura mentre le croste di alterazione contenenti prodotti di neo-formazione, originatisi sia per interazione del materiale costituente la pietra, sia per deposito dall'atmosfera, sia per migrazione da altre zone del manufatto, costituiscono fattori di instabilità per la conservazione della superficie della pietra e, come tali, devono essere rimossi per evitare altri danni.

Scopo primario della pulitura è, dunque, la rimozione dei depositi superficiali e del materiale di alterazione penetrato all'interno della matrice lapidea. All'intervento di pulitura deve sempre seguirne uno di protezione del materiale perché la pulitura porta sempre a un'accentuazione della scabrosità del materiale, che lo rende così più attaccabile dagli agenti meteorici.

L'operazione di pulitura deve conservare:

- l'integrità fisica del manufatto, per cui l'intervento di pulitura deve essere eseguito solo su superfici sostanzialmente compatte o in precedenza consolidate;
- la patina nobile;
- le eventuali finiture di superficie, comprendenti sia le lavorazioni iniziali, sia la policromia o la scialbatura, ma anche le superfici che si sono formate naturalmente col tempo cui è data una valenza artistica o storica, o che hanno assunto funzioni protettive per il manufatto;
- l'identità chimico-mineralogica del materiale.

Il metodo di pulitura va scelto in funzione del manufatto e del suo stato di conservazione, a seguito di opportune analisi *in situ* o di laboratorio; tali prove sono dirette a valutare sia lo stato di conservazione del materiale, sia l'efficacia dei trattamenti e dei prodotti che si intende utilizzare.

In base al principio con cui agiscono, le metodologie di pulitura possono essere divise in:

- metodologie meccaniche e fisico-meccaniche;
- metodologie chimico-fisiche, con l'uso di solventi non reattivi;
- metodologie chimiche, con l'uso di solventi reattivi.

### 2.3 Consolidamento

Il trattamento di consolidamento è finalizzato a migliorare le caratteristiche di coesione e di adesione del materiale, oltre che la sua resistenza meccanica, ed è un'azione da attuare necessariamente qualora il manufatto abbia perso le sue caratteristiche di tenuta superficiale e il degrado sia in uno stadio così avanzato da compromettere la sopravvivenza fisica del manufatto.

Il consolidamento si ottiene impregnando il litoide in profondità con prodotti che migliorano la coesione del materiale alterato e favoriscono l'adesione tra quest'ultimo e la parte sana.

Tra le principali esigenze che un trattamento consolidante deve rispettare vi è, sicuramente, la compatibilità chimica tra consolidante e substrato lapideo: per ottenerla bisogna tenere in considerazione le caratteristiche chimico-fisiche dei materiali e capire che tipo di interazioni possono verificarsi tra loro.

Per questo motivo, prima di applicare un trattamento consolidante è necessario svolgere accurate indagini chimiche, fisiche e tecnologiche sui materiali come è importantissimo eseguire rilevamenti ambientali, microclimatici (controllo di parametri come Temperatura, Umidità Relativa, Piovosità, Irraggiamento, Inquinamento, ecc), e analisi biologiche, nel caso fossero presenti patologie legate all'attività di agenti biodeteriogeni.

Alle indagini "tradizionali", oggi si affiancano quelle di tipo non distruttivo (CND), concepite grazie ai progressi della tecnologia; infatti, la fase diagnostica, quella di restauro e quella successiva ad esso, sono corredate sempre più spesso da, indagini ultrasoniche, microsismiche, endoscopiche, termografiche, magnetometriche e georadar, che completano il quadro d'unione sulle conoscenze relative allo stato di conservazione del manufatto e all'esito dell'intervento di restauro, a breve e a lungo termine.

Uno dei principali problemi che pone un trattamento consolidante è raggiungere un'adeguata profondità di penetrazione all'interno della matrice ed una sua distribuzione ottimale all'interno dei pori del materiale lapideo, elementi che, tra l'altro, sono anche difficilmente valutabili nonostante i progressi tecnologici.

È preferibile utilizzare consolidanti a elevato potere filmante che riducono solo parzialmente la porosità e che, pur diminuendo la penetrazione dell'acqua, non ne diminuiscono l'evaporazione. Infatti, se un consolidante, al termine dei processi di *curing* o di reticolazione, riempie completamente gli spazi porosi all'interno del materiale, l'acqua non riesce più ad evaporare con facilità a causa della ridotta permeabilità e questo potrebbe creare tensioni alle interfacce del materiale, con pericolo di formazione di soluzioni di continuità.

## 2. Interventi di conservazione delle superdici lapidee

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Inoltre, l'intervento non deve lasciare sottoprodotti nocivi per il materiale, come acidi, basi e sali solubili, in grado di deteriorare maggiormente il materiale, né deve alterare l'aspetto esteriore del materiale di partenza; sono, quindi, da evitare fenomeni di alterazione cromatica e di lucidità.

Sicuramente, però, uno dei requisiti fondamentali che un trattamento consolidante deve possedere è quello della reversibilità, che garantisce che il contributo apportato da tale trattamento si possa facilmente eliminare dal manufatto, qualora esso risulti privo di efficacia o presenti qualsiasi altro problema. Spesso, però, il concetto di reversibilità ha assunto il significato molto riduttivo di "solubilità a lungo termine"; in realtà il concetto di reversibilità è molto complesso e non può essere risolto con un semplice test di solubilità in laboratorio. Nella pratica, infatti, è molto difficile rimuovere anche il più solubile dei trattamenti perché vi è una grande differenza tra la cosiddetta solubilità chimica e la rimozione di un consolidante *in situ*.

Riassumendo, per realizzare un adeguato intervento conservativo, il consolidante deve:

- possedere un basso peso molecolare;
- non creare effetti cromatografici;
- avere bassa tensione superficiale, buona bagnabilità e diffusione nelle matrici;
- contenere limitate concentrazioni di solvente;
- possedere un'adeguata Tg al fine di limitare le tensioni dovute alle escursioni termigrometriche;
- possedere un basso modulo di elasticità alle temperature più basse;
- possedere un coefficiente di dilatazione termica compatibile con quello del materiale da trattare.

### 2.4 Protezione

La protezione dei manufatti d'interesse storico-artistico dagli agenti di degrado ambientale può essere realizzata seguendo fondamentalmente due vie: intervenendo sull'ambiente mediante il controllo dei parametri climatici oppure filtrando gli agenti più nocivi, mediante l'applicazione di un protettivo. Il primo metodo potrebbe rallentare sensibilmente gran parte dei processi di degrado ma è un intervento difficilmente praticabile; per questo motivo, oggi, sempre più spesso si adottano più semplici soluzioni tampone, come l'applicazione di formulati in grado di difendere il monumento dai fattori di degrado più aggressivi che formano un film che protegge la superficie lapidea e che rappresenta una sorta di superficie di sacrificio da riapplicare periodicamente.

Infatti, le superfici dei manufatti sono particolarmente esposte agli agenti di degrado che svolgono su di esse sia un'azione fisica, con il "bombardamento" di microparticelle presenti nell'atmosfera, che un'azione chimica, mediante il contatto occasionale o continuo con inquinanti atmosferici e piogge acide.

## *2. Interventi di conservazione delle superdici lapidee*

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

La funzione primaria di un protettivo è proprio quella di impedire l'ingresso dell'acqua piovana e di condensazione nelle matrici e di costruire uno schermo contro gli inquinanti atmosferici.

Trattamenti di protezione superficiale atti a proteggere il materiale lapideo sono stati applicati fin dall'antichità; infatti, era già noto che l'acqua fosse il fattore principale di deterioramento e perciò si cercava di limitarne l'azione trattando le superfici lapidee con sostanze idrorepellenti quali cere e olio.

Ancora oggi, la protezione, essendo finalizzata principalmente a ridurre la penetrazione dell'acqua all'interno della struttura porosa, riducendo l'idrofilia delle pareti dei capillari e della superficie esterna del materiale lapideo, impedisce o, per lo meno, limita la generazione di fenomeni alterativi legati alla presenza dell'acqua, come il trasporto e la cristallizzazione dei sali e i fenomeni di gelo e disgelo all'interno del manufatto. Ovviamente il tipo di protezione da adottare dipende dalla natura chimica del materiale e dalle condizioni dell'ambiente circostante; in ogni caso è importante, prima di intervenire, assicurarsi che il materiale sia stato ben pulito ed eventualmente consolidato.

Nel caso in cui il manufatto sia stato trattato con un consolidante ed esso abbia anche buone caratteristiche di idrorepellenza, si può pensare di ottenere protezione e consolidamento mediante un'unica operazione.

Nel caso in cui, invece, si debba procedere con l'applicazione di un formulato a scopo di protezione del manufatto, è necessario che il film protettivo non alteri gli equilibri chimico fisici che regolano i processi che interessano la superficie dei materiali porosi e quindi non crei una barriera occludente.

Limitando il naturale processo di fuoriuscita graduale di soluzioni e vapore acqueo in superficie si rischia, infatti, di provocare un lento accumulo sottosuperficiale di sali che conduce in qualche decina di anni al collasso e alla disgregazione della superficie. Con i flussi di umidità, i sali, in forma di soluzioni diluite, affluiscono spontaneamente verso la superficie del manufatto, dove alla fine daranno luogo a cristallizzazione. Se la cristallizzazione avviene all'esterno della superficie, si parla di efflorescenze, che interferiscono più che altro con l'estetica del manufatto, se avviene all'interno, si tratta di subfflorescenze, che hanno un effetto dannoso sul materiale provocandone facilmente la disgregazione.

Per riassumere, un buon materiale protettivo superficiale deve soddisfare soprattutto i seguenti requisiti:

- non deve alterare l'aspetto del materiale (alterazioni cromatiche, effetto lucido ,ecc.);
- deve possedere una buona permeabilità al vapore acqueo;
- deve possedere una bassa permeabilità all'acqua liquida;
- deve essere resistente ai raggi solari (fotodegradazione);
- non deve possedere sottoprodotti dannosi, anche a distanza di tempo dall'applicazione.

### 2.5 Trattamenti organici e inorganici

Si possono distinguere due tipi di trattamenti per le operazioni di consolidamento e protezione della pietra: uno di tipo organico e l'altro inorganico.

I trattamenti con consolidanti inorganici consistono nel far precipitare all'interno dei pori formulati che reagiscono con l'anidride carbonica o con l'acqua con cui vengono a contatto; il miglioramento delle proprietà meccaniche del manufatto dipende dai legami creati nei pori dal consolidante.

I materiali inorganici sono preferibili per la loro durabilità nel tempo, per la loro migliore resistenza agli agenti esterni e per la loro maggiore compatibilità con il substrato ospite. Per compatibilità tra consolidante e substrato lapideo non si intende solo possedere lo stesso comportamento chimico, ma anche avere simili coefficienti di dilatazione termica e reazioni analoghe nei confronti delle variazioni di umidità, nonché somiglianza nelle proprietà ottiche.

I trattamenti organico-polimerici, invece, hanno una durabilità piuttosto scarsa dovuta alla loro forte sensibilità 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 vulnerabilità alla fotodegradazione è determinata dai gruppi funzionali presenti nella molecola e facilmente attaccabili dalle radiazioni.

Un altro problema comune a tutti i polimeri è dato dal fatto che, essendo costituiti da macromolecole, la loro penetrabilità in un corpo poroso risulta difficoltosa.

Gli ultimi studi hanno cercato di risolvere questo inconveniente impregnando le pietre da consolidare con dei monomeri, che hanno un peso molecolare nettamente inferiore e facendo poi avvenire la polimerizzazione *in situ*.

Tra le caratteristiche favorevoli dei trattamenti organici si possono annoverare l'elevata adesione al substrato, la capacità di saldare fratture di dimensioni maggiori ai 50-100 micron, cosa che difficilmente avviene utilizzando consolidanti inorganici e il fatto che manifestano il loro effetto consolidante in tempi brevi (dopo l'evaporazione del solvente).

Un altro aspetto positivo è la reversibilità; i composti polimerici sono, infatti, facilmente solubili e teoricamente possono essere eliminati senza difficoltà dal materiale precedentemente trattato.

### 2.6 Metodi di applicazione

Protettivi e consolidanti possono essere applicati alla matrice lapidea tramite varie metodologie. Tra le più comuni vi è sicuramente l'uso di solventi organici e/o formulati a base acquosa. Tuttavia si cerca sempre con maggiore frequenza di sostituire i solventi organici con l'acqua per ridurre i costi, facilitare le manipolazioni che comportano l'uso di sostanze combustibili o infiammabili, ed evitare la contaminazione degli operatori e dell'ambiente.

## 2. Interventi di conservazione delle superdici lapidee

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Con l'acqua, oltre alle vere e proprie soluzioni, si possono anche ottenere le cosiddette emulsioni che formano dei films per coalescenza delle particelle disperse, in seguito all'evaporazione dell'agente veicolante. Dopo l'essiccazione, il film formatosi diventa insolubile.

I prodotti di trattamento possono anche essere applicati, oltre che sotto forma di soluzioni ed emulsioni, anche allo stato puro, quando essi sono sufficientemente fluidi ed hanno bassa viscosità come i monomeri e gli oligomeri.

Le tecniche di applicazione e la quantità ottimale di prodotto da applicare al manufatto dipendono dai seguenti parametri:

- tipo di materiale e suo stato di conservazione;
- dimensioni dell'oggetto o ampiezza della superficie da trattare;
- profondità di impregnazione richiesta;
- viscosità del consolidante;
- volatilità del solvente;
- eventuali pericoli per l'operatore e per l'ambiente.

Il metodo di applicazione più semplice e immediato è sicuramente quello definito *a spray* o *a pennello* fino a rifiuto, la cui penetrazione non è particolarmente profonda. L'omogeneità del trattamento dipende molto dall'abilità dell'operatore che deve ridurre al minimo le differenze di ripartizione della soluzione impregnante. La *tecnica delle saturazioni successive*, usata soprattutto nelle applicazioni di esteri silicei, permette una profondità di penetrazione più ampia: consiste nell'applicare una prima mano di consolidante con uno spray e, successivamente, nel lasciar riposare il materiale trattato per 10-20 minuti, al fine di consentire alle forze capillari di trascinare la soluzione verso l'interno della pietra. L'operazione deve essere ripetuta per 2-3 volte con applicazioni bagnato su bagnato.

Un altro accorgimento importante è quello di pulire la superficie lapidea con solvente puro alla fine dell'ultimo ciclo di trattamento; in tal modo si elimina un eventuale eccesso di consolidante che potrebbe causare variazioni di colore o di lucentezza delle superfici lapidee.

Talvolta, allo scopo di accelerare il processo di trattamento, si esegue una prima impregnazione del materiale con un solvente puro che, grazie alla sua più bassa viscosità, penetra nella matrice per capillarità e diffusione più rapidamente della soluzione.

Il cosiddetto *metodo a contatto diretto* consiste, invece, nel far scorrere sulla superficie esterna del manufatto un lento flusso di soluzione applicato per mezzo di una serie di pennellesse o tamponi in cotone, alimentati, tramite sottili tubi di plastica, direttamente da un serbatoio contenente la soluzione. Alla base dell'area trattata è posta una sorta di grondaia che raccoglie l'eccesso di

## 2. Interventi di conservazione delle superfici lapidee

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

prodotto che viene, così, rimesso in circolo. Tutta l'installazione è ricoperta con un foglio di polietilene per evitare un'evaporazione troppo rapida del solvente.

Nel caso di materiali molto degradati che presentano croste sollevate e decoese viene utilizzato il cosiddetto *metodo con la carta giapponese*. Dapprima la superficie lapidea viene cosparsa con uno spray di resina acrilica e siliconica; successivamente essa viene ricoperta di carta giapponese, fatta aderire alla pietra tramite un'emulsione acquosa di alcool polivinilico. Terminata questa operazione, il manufatto così disposto viene fatto essiccare con aria calda; solo a questo punto, quindi, si procede all'applicazione vera e propria del consolidante dato a pennello o a spray. Quando il solvente è completamente evaporato, la carta giapponese viene rimossa tamponandola con acqua.

L'*impregnazione sottovuoto* è adatta per oggetti mobili, come statue o piccoli motivi architettonici. L'oggetto, dopo la pulitura, è posto in autoclave dove, mediante una pompa, viene fatto il vuoto procedendo molto lentamente per non provocare danni al manufatto con l'eliminazione di acqua e aria. Si introduce quindi il consolidante e quando l'oggetto è completamente ricoperto, si ristabilisce la pressione atmosferica. Si termina l'operazione eliminando l'eccesso di consolidante, che potrebbe provocare inaccettabili effetti estetici sulla superficie lapidea.

Il procedimento detto *a impregnazione totale* è un altro metodo usato per il trattamento consolidante tramite resine acriliche e richiede un'installazione piuttosto costosa ed elaborata. Dopo un'accurata pulitura, il manufatto viene essiccato sotto vuoto parziale a una temperatura di 80°C; a seguito del successivo raffreddamento, si passa all'impregnazione che avviene tramite immersione dell'oggetto nel consolidante monomero sotto vuoto parziale. Quando il monomero ricopre completamente l'oggetto, la pressione viene aumentata a 15-20 bar. Si ottiene così, alla temperatura di 80°C, una completa polimerizzazione del formulato che già aveva totalmente impregnato il materiale da consolidare, disperdendosi all'interno della sua matrice.

Infine, un'ulteriore tecnica di applicazione, utilizzata soprattutto per i consolidanti inorganici, consiste nell'impiego di *impacchi di cellulosa* impregnata di prodotto consolidante, da applicarsi sul manufatto per almeno 6-8 ore. La poltiglia di cellulosa non è a contatto diretto con il manufatto, ma adagiata su carta giapponese e ricoperta da fogli di polietilene per ritardare l'evaporazione ed evitare il contatto con la CO<sub>2</sub> dell'aria.

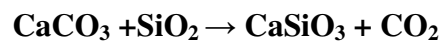


### 3. MATERIALI E MATRICI INDAGATI "MARMI"

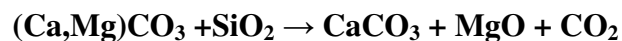
#### 3.1 Genesi dei marmi

I marmi derivano dal metamorfismo di rocce pure o impure a composizione carbonatica che, venendosi a trovare in particolari condizioni termobariche, possono subire una completa blastesi (con formazione della classica struttura granoblastica). Questa può essere accompagnata dalla presenza di vene più o meno marcate (marmi venati) nelle quali si concentrano preferenzialmente minerali accessori dando origine a marmi cosiddetti brecciati derivanti da primitive breccie carbonatiche, con clasti inglobati entro una matrice argillosa. A seconda della natura delle impurezze che accompagnano il carbonato, si possono ottenere una vasta gamma di marmi di composizione e colorazione caratteristica.

Ad esempio a temperature notevolmente elevate, calcari contenenti impurezze silicee possono originare marmi a wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ), secondo la reazione:



Invece, se la roccia originaria è una dolomia, questa, sottoposta a un regime termobarico, quale quello che contraddistingue il metamorfismo regionale di grado intermedio, può subire una prima trasformazione tessiturale in dolomia saccaroide mentre, a temperature più elevate, può subire il processo di dedolomitizzazione secondo la reazione:



L'ulteriore metamorfismo di questi prodotti può originare i marmi a periclasio ( $\text{MgO}$ ) o a brucite. Se sono presenti nel sistema altri minerali silicatici di Mg oppure di Ca-Mg si possono originare marmi a forsterite, tremolite, diopside, talco.

#### 3.2 La microstruttura

Dal punto di vista strutturale, per le rocce metamorfiche, marmi compresi, è possibile effettuare una prima distinzione in:

- strutture isotrope, caratterizzate cioè dalla disposizione casuale, e, quindi statisticamente identica in tutte le direzioni degli elementi strutturali e delle proprietà fisiche;
- strutture anisotrope, caratterizzate da *patterns* orientati generati dall'allineamento secondo direzioni preferenziali degli elementi costitutivi.

### 3. Materiali e matrici indagati "Marmi"

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Nelle strutture anisotrope, la distribuzione delle proprietà-fisico meccaniche risulterà profondamente differente nelle diverse direzioni.

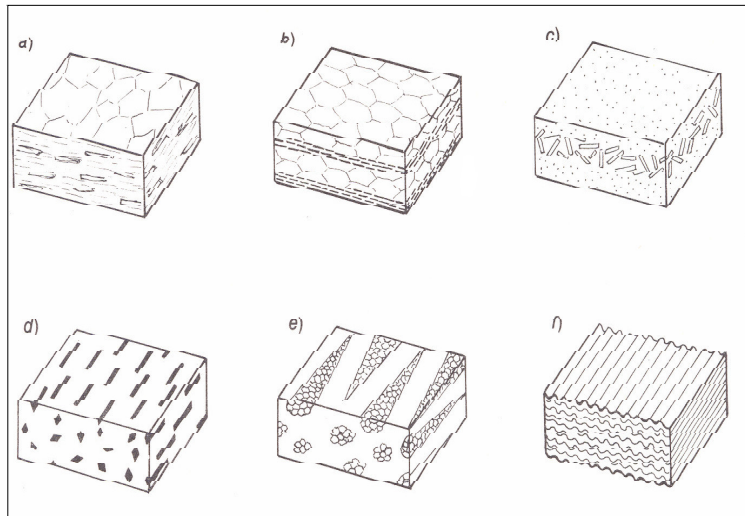


Fig. 1 - Anisotropie planari (a,b,c) e lineari (d,e,f)

Nei marmi derivanti da un corpo che ha subito uno stiramento tettonico, l'organizzazione della microstruttura diviene più complessa e possono evidenziarsi anisotropie planari o lineari (Figura 1) La prima è dovuta alla isorientazione, per lo più dei minerali lamellari, secondo piani di più facile divisibilità. La seconda può essere dovuta all'allineamento di minerali prismatici e/o di elementi fusiformi, o alla disposizione parallela di assi di micropieghe. Ancora più complessa può risultare la strutturazione delle breccie marmoree in quanto derivanti da protoliti in genere fortemente eterogenei. La microstruttura può essere ulteriormente distinta in microstrutture intergranulari, relative cioè agli assetti che vengono a determinarsi entro un singolo cristallo (inclusioni, zonature, smistamenti) e microstrutture intergranulari che riguardano invece l'assetto tra le interfacce dei cristalli, la morfologia, la dimensione dei cristalli e la loro distribuzione spaziale.

La tipica struttura intergranulare metamorfica, un tempo definita *cristalloblastica*, è dovuta alla ricristallizzazione, in un nuovo solido, di tutti i costituenti; essa è caratterizzata da reciproche implicazioni dei cristalli e da un elevato numero di giunzioni triple. Esiste, tuttavia, una grande differenziazione nelle microstrutture dei litotipi metamorfici, definite con maggior rigore attraverso una precisa sistematica.

Nel caso dei marmi derivanti da metamorfismo non orientato la struttura più frequente è quella cosiddetta *poligonale* (Figura 2), con interfacce pseudo-rettilinee. Altra struttura è quella *granoblastica*, cioè una struttura *omeoblastica* caratterizzata da cristalli tendenzialmente isodiametrici, caratterizzata cioè da cristalli più o meno equigranulari.

### 3. Materiali e matrici indagati “Marmi”

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Ancora più complessa può risultare la strutturazione delle breccie marmoree in quanto fortemente eterogenee.

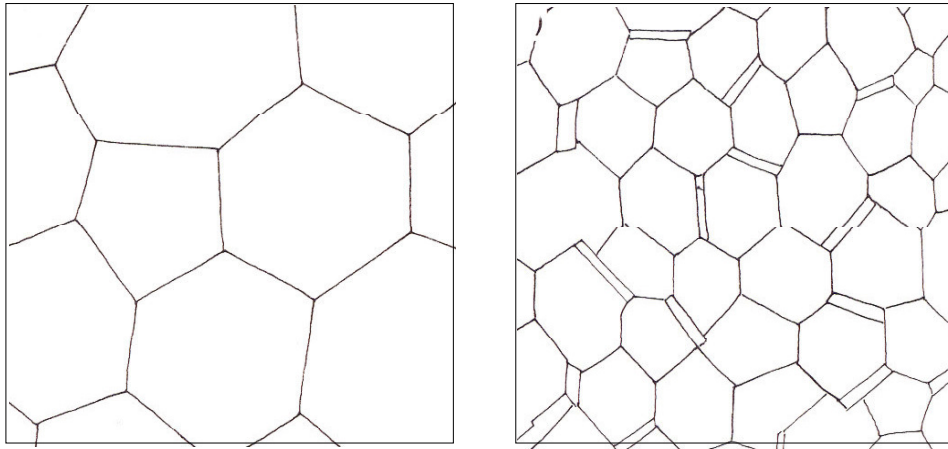


Fig. 2 - Struttura poligonale (sx), struttura granoblastica (dx)

Le immagini in microscopia ottica in luce polarizzata riportate in Figura 3, evidenziano l’aspetto “tipico” di un marmo di Carrara: si osserva una grana pseudoregolare (*struttura granoblastica*), ricca di giunzioni triple, bordi di grano semirettilinei e presenza di plagioclasti geminati (piccoli cristalli grigio-neri nella parte centrale e sinistra delle foto). Altri minerali accessori sono la muscovite con *habitus* aghiforme, quarzo e pirite idiomorfa.

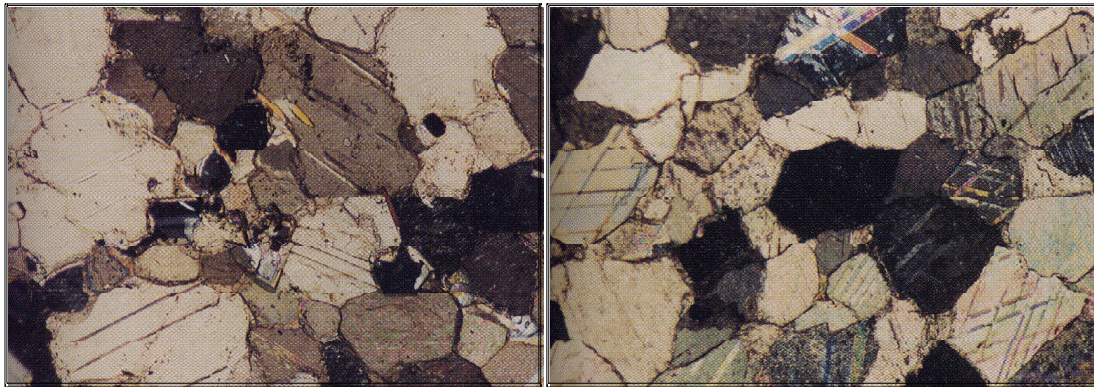


Fig. 3: Struttura granoblastica in un marmo di Carrara L base della foto= 4.60 mm

Può essere interessante un confronto con una sezione di marmo Pentelico (*marmor Pentelicum*) in cui i cristalli di calcite appaiono marcatamente orientati rispetto al piano della sezione (Figura 4).

### 3. Materiali e matrici indagati “Marmi”

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

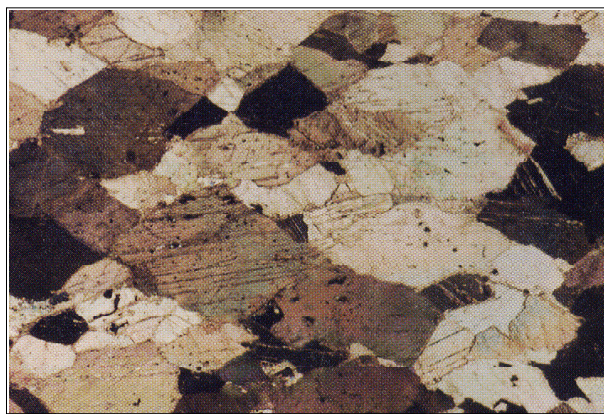


Figura4: Struttura granoblastica orientata di marmo Pentelico. L base della foto= 4.60 mm

Si può chiaramente osservare come quest'ultimo presenti un *fabric* anisotropo con una orientazione preferenziale dei cristalli di calcite. Queste caratteristiche hanno un peso decisivo sulle proprietà fisico-meccaniche e sulla durezza del lapideo, a seconda di come verrà lavorato e posto in opera.

### 3.3 Terminologia e classificazione secondo la Normativa UNI 8458

La Normativa UNI 8458 <sup>(4)</sup> sui prodotti lapidei definisce genericamente i marmi “Rocce compatte, lucidabili, da decorazione e da costruzione” (Durezza Mohs 4).

Rientrano, pertanto, in questa classificazione anche litotipi che dal punto di vista genetico non sono propriamente marmi. La definizione di rocce ornamentali viene, infatti, applicata a tutte quelle rocce utilizzate nel settore dell'edilizia a cui non vengono richieste particolari funzioni strutturali ma piuttosto ornamentali o di rivestimento di una struttura. In tale accezione, tuttavia, il termine ornamentale sottintende l'uso della roccia ridotta in lastre ed appare quindi limitativa rispetto ad una vasta gamma di lapidei utilizzati come blocchi portanti e contemporaneamente lasciati con faccia a vista, grezza o lavorata. In questo contesto sembra più appropriato il termine anglosassone *dimensional stone* che include tutte le pietre da costruzione tagliate a misura su tutti i lati e con la superficie a vista differentemente lavorata secondo precise specifiche di trattamento.

Il regime metamorfico è responsabile di alcuni importantissimi fattori quali la grana cristallina, il colore e il cosiddetto *pattern*, che, come sarà precisato nel seguito, hanno una influenza determinante sulla lavorabilità, sulla durezza e sul pregio estetico dei marmi.

### 3.4 La grana

La grana è un fattore che influisce notevolmente sul grado di lavorabilità del lapideo, sul tipo di utilizzo, sul valore estetico e, non ultimo, sulla durezza. Essa è determinata dai processi genetici: grani di maggiore dimensione possono formarsi in contesti corrispondenti al

### 3. Materiali e matrici indagati “Marmi”

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

metamorfismo regionale di alto grado oppure al nucleo di aureole termometamorfiche (laddove è favorito il fenomeno di accrescimento); al contrario grani piccoli sono tipici di zone interessate da metamorfismo regionale meno intenso oppure dei bordi periferici delle aureole termometamorfiche (laddove è favorita la nucleazione mentre risulta meno favorito il processo di accrescimento).

L'influenza sulla lavorabilità deriva dal fatto che rocce di grana diversa presentano proprietà meccaniche differenti: quelle a grana grossa, essendo caratterizzate da una minore forza di coesione intergranulare, risultano meccanicamente più scadenti (in termini di resistenza a flessione, trazione e compressione), hanno valori di microdurezza inferiori e sono più sensibili alla dilatazione termica. Sono, inoltre, più porose e hanno maggiore capacità di assorbimento.

Comportamento diametralmente opposto presentano le rocce caratterizzate da granulometria fine, le quali tuttavia possiedono lo svantaggio di essere lavorabili con più difficoltà.

Dal punto di vista commerciale ed estetico si preferiscono, pertanto, i litotipi a grana “medio-fine” come soluzione tecnologica di “compromesso”. La grana, in definitiva, influisce sulla durezza, sulla facilità nel taglio, sulla lavorazione e sulle caratteristiche di finitura (lucidatura).

Come si dirà nel seguito, la grana può influire anche sul colore.

#### 3.5 Il pattern

Il *pattern* rappresenta l'organizzazione spaziale delle tessitura, struttura, forma e dimensione degli elementi costitutivi. A tal riguardo, un marmo può definirsi omogeneo o impropriamente “isotropo”. In altri casi si presentano allineamenti, bande e orientazioni preferenziali che indicano una maggiore anisotropia microstrutturale del materiale, legata alla particolare genesi. Questa può essere sfruttata convenientemente nelle operazioni di taglio e nelle lavorazioni superficiali, al fine di esaltare determinati effetti.

In sintesi, si possono identificare due tipi di “disegno” cui spesso corrispondono tipi di applicazione differenti. *Pattern* “privi” di una particolare orientazione dei cristalli o di altri elementi poco apprezzabili alla scala macroscopica, possono definirsi “commercialmente isotropi” e, *pattern* con evidente orientazione dei cristalli e/o altri elementi, conferiscono un “verso” al litotipo.

### 3. Materiali e matrici indagati "Marmi"

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

#### 3.6 Il colore

Il colore è da sempre considerato il fattore più importante dal punto di vista estetico, ed è quello che determina la scelta di una determinata tipologia di marmo. Le tonalità cromatiche, per ogni principale categoria di colore (bianco, nero, verde, rosso e giallo), possono essere svariate. La colorazione influisce direttamente sulle dinamiche di mercato. La Tabella 1 evidenzia la disponibilità delle differenti dominanti di colore.

Il colore dipende essenzialmente da fattori chimico-mineralogici (Tabella 2); in alcuni casi il colore dominante è il risultato della presenza di uno o più minerali e del loro stato stabile o metastabile (il colore può subire variazioni nel tempo se alcuni minerali sono termodinamicamente instabili).

In altri casi, il colore può derivare da difetti o distorsioni reticolari del reticolo della calcite. In altri casi ancora, il colore è influenzato dalla presenza di sostanze organiche o dalla aggregazione di fasi minerali e dalla loro reciproca organizzazione tessiturale.

La grana può influire sul colore: un marmo puro (100% di CaCO<sub>3</sub>) con identica composizione chimico-mineralogica potrà avere una colorazione grigia chiara se i grani sono di rilevanti dimensioni, mentre risulterà assai più chiaro se i grani sono di piccola taglia.

COLORE DOMINANTE	Calcari e onici	Marmi cristallini	COLORE DOMINANTE	Calcari e onici	Marmi cristallini
Bianco	■	■■■	Marrone	■■■	□
Bianco con vene di vario colore	□	■■■■	Nero di varia intensità	■■■	□
Giallo	■■	■	Verde chiaro o scuro	■	■
Beige	■■■	■	Grigio	■■■	■■■
Rosa	■■	■	Blu	N	■
Rosso	■■	□	Blu medio e scuro	□	N
Viola, Amaranto, porpora	□	□	Ocra, Marron, Arancio	■■■	□
N= nessuna; □= Moto rara; ■ = Rara; ■■ =Media; ■■■ = Elevata; ■■■■=Molto elevata					

Tab.1 - Disponibilità delle tonalità cromatiche

Il colore è, inoltre, fortemente influenzato dalle tecniche di lavorazione: le caratteristiche cromatiche possono, infatti, venire esaltate con la lucidatura oppure occultate con la fiammatura o con le direzioni del taglio.

### 3. Materiali e matrici indagati "Marmi"

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

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

Tab.2 - Dominanti cromatiche e fasi minerali responsabili della colorazione

### 3.7 Difetti

I difetti possono essere distinti in strutturali e tessiturali e/o cromatici.

I primi sono associati a processi strutturali che si manifestano in cava. Si tratta sostanzialmente di fratture da micro a macroscopiche che controllano sostanzialmente la possibilità di ottenere blocchi di forma e volume commerciale.

I difetti tessiturali e/o cromatici possono essere: variazioni di grana, concentrazioni "anomale" di determinati costituenti mineralogici, brusche variazioni cromatiche ecc.

### 3.8 Caratteristiche tecnologiche dei lapidei ornamentali e dei marmi in particolare

I lapidei in opera sono soggetti ad una vasta gamma di aggressioni ambientali e antropiche che possono innescare fenomeni di *weathering* fino ad un avanzato stato di degrado. Esistono differenti prove tecnologiche che possono essere effettuate per valutare le prestazioni di un materiale lapideo e stabilire l'idoneità per uno specifico utilizzo.

Ogni paese ha una propria normativa tecnica di riferimento unificata (es. Italia norme UNI). La Tabella 3 mostra alcune determinazioni utili per la caratterizzazione tecnologica di tali materiali in vista di specifici utilizzi in ambito edile. Come si evidenzia dall'esame della tabella, per gli utilizzi in esterno, come è lecito attendersi, la conoscenza di alcune proprietà, tra cui la gelività, la resistenza agli agenti chimici aggressivi, le caratteristiche meccaniche in generale, la resistenza all'abrasione e all'urto, diventa indispensabile.



### 3. Materiali e matrici indagati "Marmi"

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Per l'utilizzo del materiale in lastre di rivestimento, oltre ai suddetti fattori, è molto importante conoscere il coefficiente di dilatazione termica, in quanto un errato dimensionamento dei giunti di espansione o un cattivo sistema di ancoraggio può danneggiare irrimediabilmente la lastra.

	Denominazione petrografica	Massa unità di volume	Ceff. di imbibizione	Rottura a compressione	Rottura dopo gelività	Modulo di elasticità	Rottura a flessione	Resistenza all'usura	Resistenza all'urto	Dilatazione termica lin.	Microdur. Knoop	Res. agenti chimici
Rivestimenti esterni	■	■	■	■	■■■	■■	■■■		■■	■■■	■	■■■
Scale esterne rivestite	■	■	■	■	■■		■■	■■■	■■■		■■■	■■■
Pavimentazioni esterne	■	■	■	■	■■■		■■	■■■	■■■	■■	■■■	■■■
Pavimentazioni interne	■	■					■	■■■	■■■	■	■■■	
Scale interne rivestite	■	■					■	■■■	■■■		■■■	
Scale a sbalzo interne/esterne	■	■		■	■■ Est.	■■	■■■	■■■	■■■		■■■	■■ Est.
Elementi portanti strutturali	■	■	■	■■■	■■■	■■	■■■			■■		■■
Rivestimenti interni pareti	■	■							■			
Pavimenti interni sopraelevati	■	■■		■		■■	■■■	■■■	■■■		■■	
■ = Requisito utile    ■■ = Requisito importante    ■■■ = Requisito determinante												

Tab.3 - Prove di caratterizzazione tecnologica in relazione a specifici utilizzi

Alcune importanti proprietà fisico-meccaniche di marmi provenienti dal polo estrattivo Apuano sono riportate in Tabella 4.

Come si può evidenziare, i marmi non alterati presentano ottime caratteristiche di resistenza a compressione semplice, con valori che talora superano abbondantemente i 150 MPa. Anche i valori di resistenza a flessione e di energia di impatto sono notevoli. I valori di microdurezza Knoop sono, talora, piuttosto bassi essendo la calcite, il minerale primario, caratterizzata da una bassa resistenza alla penetrazione alla punta di diamante; anche la durezza Mohs è piuttosto bassa e compresa tra 4÷4.5.



### 3. Materiali e matrici indagati "Marmi"

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Marmi Apuani Principali Varietà Commerciali	Massa per unità di volume	Rottura a compressione	Rottura dopo gelività	Ceffi. di imbibizione	Resistenza a flessione	Energia di rottura	Dilatazione termica lin.	Resistenza all'usura (rif Granito di S. Fedelino)	Modulo di Elastic.	Microdur. Knoop
	Kg/mc	MPa	MPa	Ci%	MPa		10 <sup>-6</sup> /C°	-	MPa	MPa
Bianco P	2710	122	123	0.20	22	57	2.9	0.20	40800	1340
Statuario	2724	110	104	3.45	21	58	6.8	0.60	72400	1340
Statuario venato	2702	136	124	0.12	24.3	48.8	-	-	78163	-
Bianco Arni	2699	147	142	0.15	23.5	49	-	-	75852	-
Iuliano venato	2660	141	127	3.97	13	89	6.8	0.81	47300	4823
Arabescato Corchia	2550	122	190	0.14	21	100	-	0.81	92400	4240
Arabescato S.E.A.	2700	103	94	0.14	13	51	54	0.55	-	1400
Arabescato Vagli	2740	125	144	2.54	8.5	38	7.7	0.25	55800	1800
Cipollino	2689	249	243	1.2	16	41	4.6	0.69	72200	1950

Tab.4 - Prove di caratterizzazione tecnologica in relazione a specifici utilizzi

Il coefficiente di dilatazione termica è invece, talora, elevato, ma il suo valore è fortemente dipendente dall'organizzazione tessiturale dei lapidei.

## 4. MATERIALI E MATRICI INDAGATI “LA CALCARENITE”

### 4.1 Terminologia e classificazione secondo la Normativa UNI 8458

I materiali lapidei naturali sono frammenti di roccia, di dimensioni variabili e di forma più o meno regolare, utilizzati nelle costruzioni edilizie dopo aver subito lavorazioni superficiali, come il taglio o la lucidatura, che consentono di riconoscere, anche dopo la posa in opera, la loro origine naturale. Nella norma UNI 8458, la “pietra” è definita come una roccia da costruzione, di composizione mineralogica svariata, in genere non lucidabile. Essa è suddivisa in due sottocategorie in base alla compattezza; la denominazione “tenera o poco compatta” riguarda i calcari, le calcareniti, le arenarie a cemento calcareo, i peperini e i tuffi, mentre quella “dura o compatta” si riferisce a rocce, spesso con spacco naturale, come le quarziti, i micascisti, le ardesie, o di origine vulcanica come i basalti e le trachiti.

Le differenti proprietà di questi materiali, sia fisico-meccaniche che in termini di durezza, sono meglio descritte ed interpretate se ricondotte e correlate alle caratteristiche di struttura. Quest’ultima è, infatti, determinata dal processo di ottenimento (genesi) che nel caso della formazione delle rocce può essere di natura vulcanica, sedimentaria o metamorfica (classificazione petrografica).

Questi processi, unitamente alla composizione chimica della materia prima, determineranno numerosissime varietà strutturali e di comportamento.

### 4.2 Genesi e classificazione petrografica delle calcareniti

Tra le rocce sedimentarie sono comprese quelle derivate da depositi di origine chimica e di origine evaporitica (Tabelle 5 e 6) <sup>(6)</sup>. Le prime sono formate dalla deposizione di minerali provenienti dalla demolizione per dilavamento e dissoluzione di rocce preesistenti; i minerali presenti in soluzione acquosa vengono concentrati da particolari situazioni ambientali e si separano per precipitazione o per evaporazione.

La precipitazione può avvenire in particolari ambienti sedimentari, come le zone lagunari a forte evaporazione, da cui derivano i gessi, o in ambiente continentale subacqueo a causa di reazioni chimiche, come nel caso dei travertini.

Le rocce biochimiche od organogene derivano dall’accumulo dei resti organici minerali costituiti dagli scheletri interni ed esterni di organismi vegetali e animali. L’ambiente di formazione è soprattutto quello marino e la roccia prende la denominazione dal tipo di fossile predominante.

Le rocce più rappresentative di questa famiglia sono i calcari,  $\text{CaCO}_3$ , e le dolomie,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Entrambe queste rocce vengono indicate semplicemente come rocce carbonatiche o carbonati, per la loro composizione chimica. Esse rappresentano il 25% di tutte le rocce sedimentarie.

#### 4. Materiali e matrici indagati “Calcareniti”

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Le rocce carbonatiche sono essenzialmente monomineraliche e la loro genesi è strettamente legata all'azione diretta o indiretta della biosfera. Pertanto tali rocce mostrano differente composizione, tessitura e struttura oltre che per il variare delle condizioni ambientali anche per i mutamenti di composizione della biosfera che i processi evolutivi provocano con il trascorrere delle ere geologiche. Nelle rocce carbonatiche si può riconoscere una tessitura caratterizzata da tre componenti: a) *granuli*, formati da materiale organogeno (frammenti di gusci, foraminiferi ecc.), ooidi e frammenti di rocce carbonatiche preesistenti; b) *matrice*, formata da materiali di taglia minore che riempie gli spazi interstiziali; c) *cemento*, formato da cristalli spatici (calcite spatica) che si formano nelle varie fasi della diagenesi. Le rocce carbonatiche sono costituite da strutture organogene che si formano e si accrescono nel luogo della deposizione, per l'azione di organismi di vario tipo che secernono carbonato di calcio (es. coralli) o ne favoriscono la precipitazione anche all'interno dei loro tessuti (es. coralli, spugne, alghe calcaree).

È possibile, così, schematizzare la tessitura del materiale che ne deriva (Figura 5):

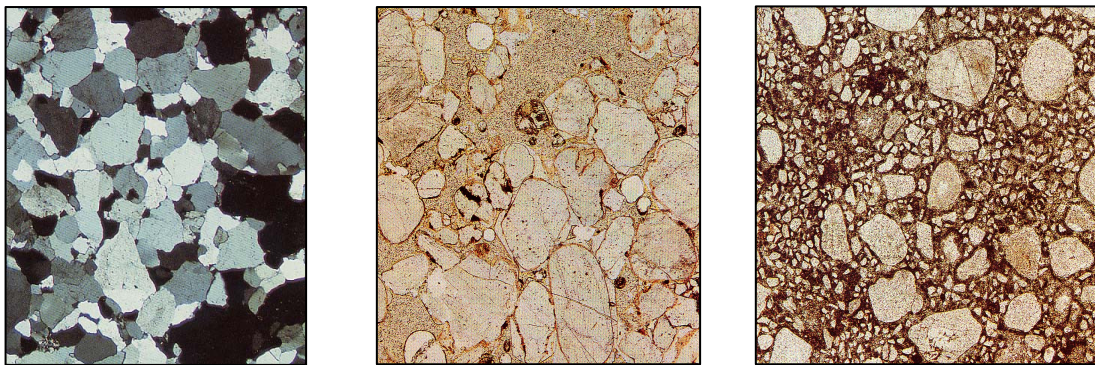


Fig.5 - Schema tessitura roccia carbonatica: Granuli detritici – Matrice – Cemento (carbonatico o siliceo)

Gli organismi a scheletro carbonatico (aragonite, calcite, magnesioalcite) hanno grande importanza litogenetica e i loro accumuli possono costituire corpi sedimentari di notevole volume (calcari organogeni). Inoltre, alcuni organismi (come coralli, molluschi, alghe etc.) con le loro parti minerali possono costituire impalcature rocciose (biolititi) che si sollevano dal fondo marino e costituiscono le scogliere (reefs). Il termine biolitite indica, da un punto di vista litologico, il materiale di cui sono costituiti gli accumuli organici autoctoni.

#### 4.3 Classificazione mineralogica delle Rocce Carbonatiche

Lo studio mineralogico ha un ruolo minore nella classificazione delle rocce carbonatiche, dato che esse sono prevalentemente composte da calcite e dolomite. I moderni studi si basano sui rapporti tra

#### 4. Materiali e matrici indagati “Calcareniti”

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

granuli e micrite e sulla natura dei granuli, ovvero sulle caratteristiche delle strutture biocostruite. Le classificazioni più usate sono quelle di <sup>(5)</sup>.

La classificazione di Dunham (1968), soprattutto nella versione modificata da Embry e Klovan (1971), si basa sul rapporto granuli/micrite per le rocce con tessiture granulari e sulle strutture organogene per le rocce biocostruite.

I termini *mudstone* e *wackestone* (calciruliti s.l.) indicano sedimenti a matrice prevalente (con <10 % e > 10% di granuli, rispettivamente), mentre i termini *packstone* e *grainstone* (calcareniti) si riferiscono a sedimenti granulo-sostenuti (con e senza micrite).

Infine, i tipi equivalenti in cui la taglia degli elementi supera i 2 mm (calciruditi) prendono il nome di *floastone*, se a matrice prevalente, e *rudstone*, se granulo sostenuti. Il nome *boundstone* è riservato alle rocce biocostruite.

#### 4.4 Composizione chimica e mineralogica

Chimicamente le rocce carbonatiche sono essenzialmente composte da  $\text{CaCO}_3$  e da  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . I più comuni minerali che formano i sedimenti carbonatici sono la calcite, l'aragonite, e la dolomite; meno comuni sono la siderite, la rodocrosite, la magnesite, l'ankerite, ecc. Pur avendo il  $\text{Ca}^{2+}$  raggio ionico più grande di  $\text{Mg}^{2+}$ , è possibile che nel reticolo cristallino della calcite (Figura 6) ci sia un contenuto variabile di magnesio (fino a oltre il 4% di  $\text{MgCO}_3$ ) che dà luogo alla metastabile e disordinata calcite magnesiacca.

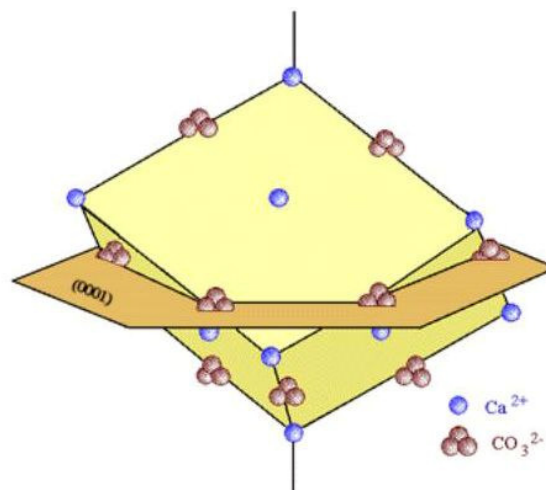


Fig.6 - Struttura cristallina della calcite

#### 4. Materiali e matrici indagati "Calcareniti"

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Natura chimica o mineralogica	Strutture	Origine meccanica (da deposito di prodotti di alterazione di altre rocce)		Origine organica (da piante od organismi animali acquatici)		Origine chimica (da acque sature per precipitazione di composti poco solubili)	
		Denominazione delle rocce	Componenti principali	Denominazione delle rocce	Componenti principali	Denominazione delle rocce	Componenti principali
Silicea o calcarea	Granulare (con clasti di varia pezzatura cementati o compressi)	Arenarie	Sabbie silicee o calcaree cementate argillose e marnose	Diaspri	Scheletri silicei di radiolari e gusci di diatomee		
		Conglomerati: breccie, puddinghe	Clasti cementati spigolosi o arrotondati				
Mista o varia		Scisti ardesiaci	Sabbie coerenti di varia natura				
		Tufi vulcanici	Ceneri e lapilli compressi e cementati				
		Lapillo	Lapilli coerenti				
Calcarea	Cristallina (a piccoli e piccolissimi cristalli omogenei)			Calcarei compatti	Microcristalli di carbonato di calcio		
	Varia (porosa, fibrosa, spugnosa o cristallina)			Calcarei teneri e fossili	Cristalli e microcristalli di CaCO <sub>3</sub> con e senza fossili incorporati	Travertini	Carbonato di Ca, calcite e aragonite
Solfatica	Cristallina					Alabastrini calcarei (e stalattiti)	Microcristalli di calcite
						Tufi calcarei (o calcarei areacei)	Carbonato di Ca
						Alabastrini gessosi	Solfato di calcio

Tab.5 - Schema riepilogativo delle principali Rocce Sedimentarie (da Manuale dei Materiali per l'Ingegneria, Aimat 1996)

#### 4. Materiali e matrici indagati "Calcareniti"

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Caratteri salienti	Denominazione delle rocce	Componenti principali	Caratteri vari	Edotti (rocce originarie)	Tipo di metamorfismo che più comunemente ha agito	
Scistosità evidente con accenno di formazione di nuovi minerali	Ardesie	Argilla con quarzo	Facilmente divisibile in lastre	Argille	Metamorfismo dinamico	
	Lavagne	Argilla con CaCO <sub>3</sub>	Facilmente divisibile in lastre	Argille marnose		
Scistosità e cristallinità (con formazione di minerali nuovi e tipici)	A due minerali essenziali					
	Filladi	Sericite o clorite distribuita in pagliuzze non distinte tra loro e quarzo	Superfici di scistosità compatte e con splendore serico dovuto a sericolite e clorite	Rocce sedimentarie o eruttive	Mesoepimetamorfismo	
	A tre minerali essenziali					
Cristallinità e formazione in genere di nuovi minerali	Granuliti (o leptiniti)	Quarzo e ortoclasio con e senza graniti, mica	Scistose quelle con mica	Rocce eruttive acide	Endometamorfismo	
	Gneiss	Quarzo, feldspati, biotite o muscovite. Altri tipi con anfiboli, pirosseno, grafite, granato	La mica in genere non è distribuita con continuità sulle superfici di scistosità	Rocce eruttive o sedimentarie	Metamorfismo di carica (a varia profondità)	
	Scisti serpentinosi	Serpentino		Rocce eruttive basiche	Epimesometamorfismo	
	Calcescisti	Calcite con fillosilicati	La scistosità è dovuta ai fillosilicati	Calcari marnosi o marne	Epimetamorfismo	
	Quarzoscisti	Quarzo predominante e mica	Scistosità dovuta alla mica	Arenarie	Epimetamorfismo	
	Marmi	Calcite o dolomite	Struttura tipicamente saccaroide	Calcari o dolomie	Metamorfismo dinamico o metamorfismo di contatto	
	Cipollini	Calcite o dolomite con poca mica o clorite	Mica (sericite) o clorite concentrata in superfici distinte	Calcari marnosi		
	Calcefiri	Calcite o dolomite con abbondanza di altri minerali metamorfici		Calcari marnosi	Metamorfismo di contatto	
	Rocce comunemente intercalate negli scisti cristallini					
	Serpentine	Serpentino	Struttura granulare raramente scistosa	Rocce peridotitiche, pirosseniche e anfiboliche	Epimesometamorfismo	
Oficalci	Serpentino con venature di calcite					
Ofisilici	Serpentino con venature di silice					

Tab.6 - Alcune delle principali Rocce Sedimentarie (da Manuale dei Materiali per l'Ingegneria, Aimat 1996)

## 5. MECCANISMI DI DEGRADO DELLE MATRICI CARBONATICHE

### 5.1 Fattori che influenzano il degrado

Le rocce carbonatiche esibiscono un'intrinseca vulnerabilità e una forte predisposizione all'attacco da parte degli agenti di degrado chimici e fisici. Questi fattori, talora, agiscono sinergicamente per cui risulta arduo tracciare la dinamica temporale dello sviluppo delle patologie.

Al contrario, le rocce con porosità trascurabile come, ad esempio, i marmi "cosiddetti sani" sono poco inclini a lasciarsi permeare dalle soluzioni acquose. Pur tuttavia, la loro sensibilità all'acqua può divenire elevata se intervengono fenomeni di solubilizzazione della calcite alla presenza di composti acidi.

In tal caso, il processo di solubilizzazione s'innescia in genere in corrispondenza dei bordi dei grani, che sono le aree più reattive del sistema. Si può anche assistere alla solubilizzazione e microcariatura di singoli grani in condizioni di maggiore severità dell'attacco acido. La solubilizzazione della calcite innesca un fenomeno di decoesione intergranulare che, inizialmente, si manifesta con irruvidimento e perdita della lucentezza delle superfici. A queste manifestazioni macroscopiche è associato l'incremento della superficie specifica (il materiale diviene più reattivo nei confronti della cattura del materiale particellare coinvolto nei meccanismi della deposizione secca e umida), della microporosità (porosità secondaria) e dell'assorbimento.

Alla solubilizzazione e alla riprecipitazione del carbonato è legato il fenomeno della ricristallizzazione della calcite, che dà luogo a disomogeneità microstrutturali e cromatiche (aree bianche).

Tutte le rocce carbonatiche sono particolarmente vulnerabili a causa dell'acidità generata dai composti a base di zolfo, presente nelle aree fortemente urbanizzate e industrializzate. Il gesso è il prodotto della reazione tra il carbonato e più specificatamente l'acido solforico e/o solforoso.

Tra i fattori di degrado fisico, in particolare del marmo, lo stress termico è quello che provoca più danni al materiale, specialmente se si presenta a cicli continui. In seguito alle espansioni e contrazioni termiche, i cristalli di calcite anisotropi hanno un comportamento termico differenziale, provocando un aumento di pressione alla compressione che può portare alla deformazione del pezzo di marmo o alla sua rottura.

I gradienti termici agiscono producendo un distacco intergranulare e favoriscono l'insorgenza di una porosità secondaria che è trascurabile nel marmo non degradato ( $P.t \approx 0.2\%$ ), ma elevata (circa 10%) in quello termicamente alterato.

Le modifiche apportate alla microstruttura del marmo dagli stress e dalla fatica termica (aumento degli spazi intergranulari e della porosità) consentono una relativamente rapida infiltrazione di soluzioni acquose, talora notevolmente acide, che causano la dissoluzione del carbonato.

Il vento e la pioggia, oltre ad avere un'azione meccanica sulle superfici, si fanno veicoli di altre sostanze dannose provenienti dalla inquinazione atmosferica e dall'inquinamento.

In particolare la pioggia trasforma le polveri e i gas inquinanti da anidride solforica ad acido solforico.

Le rocce carbonatiche, dunque, possono subire vari attacchi destabilizzanti causati dall'azione contemporanea di più agenti fisici, chimici e biologici che interagiscono con la sua superficie, alterando la composizione chimica e i rapporti che regolano il contatto tra granuli o minerali.

In generale, sembra chiaro che l'acqua è l'agente di degrado più nocivo, poiché rappresenta l'innesco per tutti gli altri fenomeni d'alterazione.

I meccanismi di degrado che maggiormente interessano i manufatti dal punto di vista fisico e chimico sono: lo stress termico, soprattutto per i marmi, la solubilizzazione del carbonato di calcio, la solfatazione e la formazione di croste nere e di pellicole di ossalato di calcio.

### 5.2 Lo stress termico nel marmo

I marmi sono caratterizzati da una struttura poliedrica o granoblastica di cristalli di calcite (Figura 2), un minerale birifrangente romboedrico con assi principali di simmetria posti a  $120^\circ$ . La roccia carbonatica è caratterizzata da una marcata anisotropia nella distribuzione dei valori dei coefficienti di dilatazione termica, ma anche nella velocità di propagazione delle onde compressionali  $V_p$ . Se ci si limita a considerare solo gli assi principali, i valori del coefficiente di dilatazione termica lineare  $\alpha$  risultano:  $c \parallel c \ 26 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ;  $a=b \perp c \ -6 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ; le velocità  $V_{p \parallel c} = 5,9 \text{ Km/s}$ ,  $V_{p \perp c} = 7,7 \text{ Km/s}$ , (Weiss, 2000).

Vi è, quindi, una differenza nei valori di  $\alpha$  pari a un ordine di grandezza e un segno negativo che indica una contrazione in direzione degli assi a e b con l'incremento della temperatura. Pertanto, un cristallo sottoposto a riscaldamento si allunga in direzione dell'asse cristallografico principale c e si contrae nelle direzioni degli assi a e b. Gli effetti dell'anisotropia termica possono facilmente intuirsi considerando un insieme di cristalli di calcite con elevato grado d'*interlocking*, così come accade nei marmi. In tal caso l'esposizione al calore provoca, come conseguenza dell'anisotropia termica, l'insorgenza di tensioni meccaniche, che si concentrano in particolari settori, in genere giunzioni triple (*stress concentrato*) (Figura 7)

Lungo i bordi dei cristalli possono, viceversa, instaurarsi sia fenomeni di stress a trazione, che possono creare le condizioni perché avvenga un eventuale distacco intergranulare, sia fenomeni di



### 5. Meccanismi di degrado delle matrici carbonatiche

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

stress a compressione. Si può manifestare anche la dislocazione di alcuni bordi di grano con aumento della reciproca distanza. Questo si traduce nella comparsa di una porosità secondaria e un aumento della capacità di assorbimento e, di conseguenza, in un decremento delle prestazioni meccaniche. Questi fenomeni riguardano sia i materiali in opera <sup>(7)</sup> sia i marmi in cava <sup>(8)</sup>. Sui fronti di questi ultimi, esposti agli agenti atmosferici e, quindi, anche alle escursioni termiche, tende a formarsi una crosta dura di spessore millimetrico caratterizzata da una serie di fessure da ritiro; al di sotto si riscontra, per notevoli spessori, marmo in forma polverulenta o completamente sfaldabile con una leggera pressione manuale (cosiddetto marmo cotto).

L'entità degli stress e i danni meccanici provocati da tali fenomeni sono strettamente correlati all'orientazione statistica dei granuli e quindi dei loro assi.

Se si ipotizza una struttura in cui tutti gli assi cristallografici *c* siano orientati nella medesima direzione, si deve concludere che su tale piano e in quella precisa direzione si registrino le massime sollecitazioni a trazione, con il raggiungimento della massima deformazione compatibile con il gradiente termico. Dal punto di vista microstrutturale si verificherà un incremento degli spazi intergranulari nella direzione perpendicolare a quella statistica di allineamento degli assi *c*, per effetto della contrazione (Figura 7). Se una lastra marmorea, caratterizzata da una simile struttura, si viene a trovare in condizioni di vincolo, tali tensioni possono provocarne la progressiva incrinatura (*bending*).

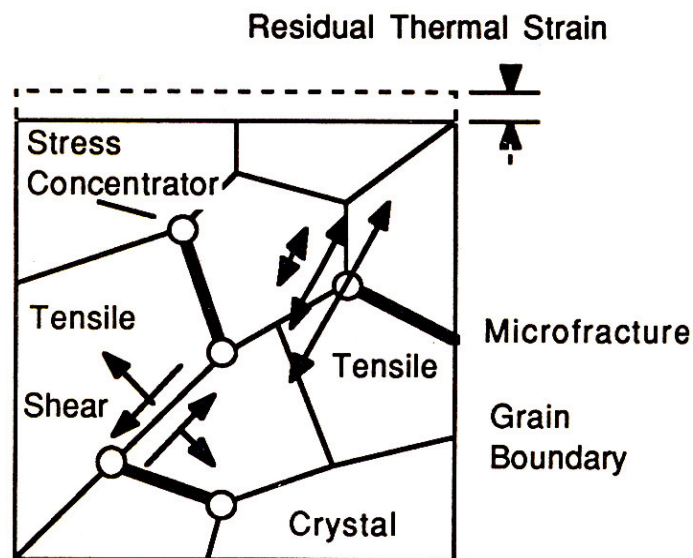


Figura 7: Individuazione delle tensioni nella struttura cristallina di un marmo

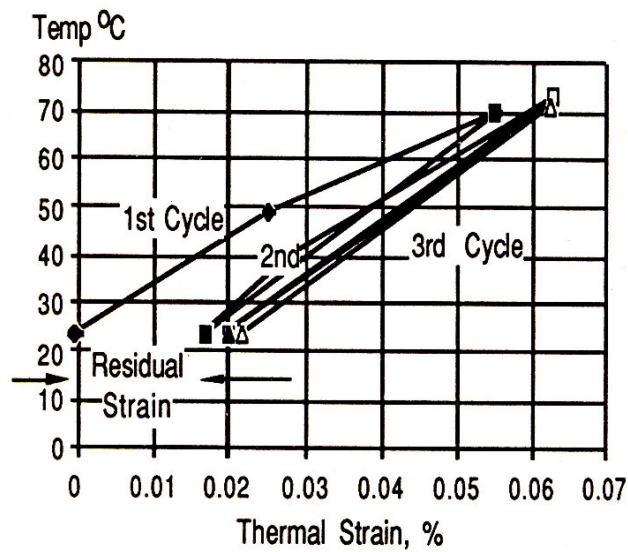


Figura 8: Cicli di riscaldamento e deformazione residua %

Diversi autori <sup>(9)</sup>, hanno simulato, mediante particolari apparecchiature, differenti gradi di stress termico su provini di marmo sano opportunamente sagomati (con elevato aspetto di forma). I risultati delle sperimentazioni hanno evidenziato come la deformazione permanente residua, prodottasi durante il primo ciclo termico ( $T_{max} = 75^{\circ}\text{C}$ ), sia rimasta sostanzialmente costante con il progredire dei cicli successivi. Questo indica che il litotipo è assai sensibile al calore e che, in definitiva, appare sufficiente un solo trattamento termico per creare la dislocazione permanente dei grani, Figura 8.

Le sperimentazioni eseguite sul comportamento di marmi di differente microstruttura<sup>(10)</sup>, relativamente all'espansione termica, hanno evidenziato sostanzialmente quattro tipologie di comportamento, Figura 9.

## 5. Meccanismi di degrado delle matrici carbonatiche

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

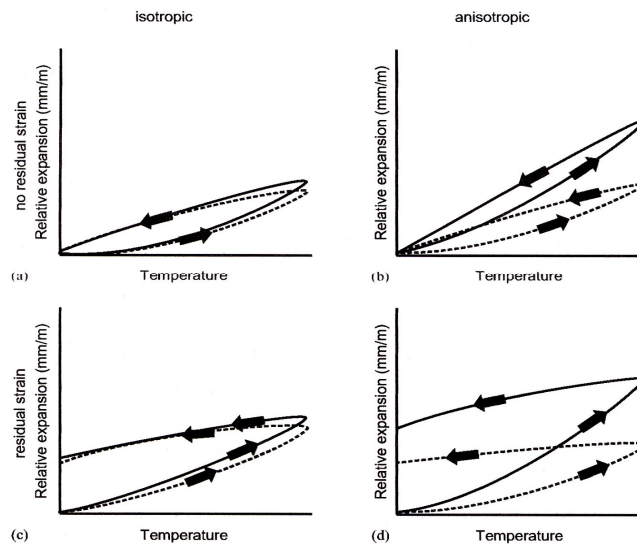


Figura 9: Comportamento alla espansione termica dei marmi (a) espansione termica isotropa senza e con deformazione residua; (b) espansione termica anisotropa senza e con deformazione residua

Alcuni fenomeni d'isteresi sperimentalmente osservati sono dovuti a una risposta ritardata della deformazione del materiale; l'isteresi è più marcata quando aumentano i fenomeni di degrado termico ( $\Delta T$ ).

Alcuni marmi presentano una dipendenza direzionale del coefficiente di dilatazione termica, altri ancora da questo punto di vista sono "isotropi". Qualora certi marmi non manifestino sensibilità direzionale gli effetti termici e l'andamento della cinetica di espansione manifestano, perlomeno entro certi intervalli di temperatura, un comportamento pseudo-lineare; si può assumere pertanto un valore costante per il coefficiente di dilatazione termica. Altri marmi, viceversa, subiscono con il riscaldamento fenomeni di *microcracking* e presentano uno stress residuo dopo il trattamento termico<sup>(10)</sup>.

Alcuni autori<sup>(11)</sup> hanno analizzato la microstruttura di alcune tipologie di marmo, tra cui quello di Carrara, servendosi della tradizionale analisi in microscopia ottica coadiuvata da analisi d'immagine (Figura 10). I differenti toni di grigio indicano le diverse orientazioni dei cristalli rispetto al piano della sezione. Per ogni singolo cristallo sono state individuate le seguenti proprietà: orientazione degli assi cristallografici, coefficiente di espansione termica, tensore di elasticità.

### 5. Meccanismi di degrado delle matrici carbonatiche

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

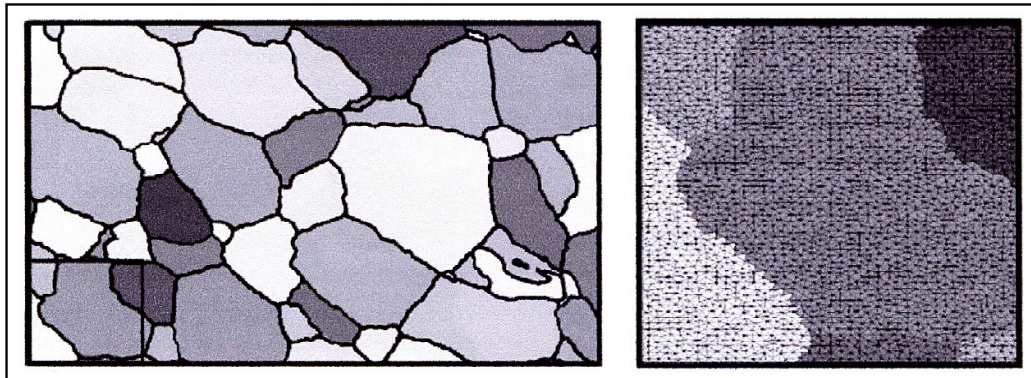


Figura 10: Rappresentazione in toni di grigio della microstruttura di un marmo, il modello agli elementi finiti è stato applicato al piccolo quadrato in basso a sinistra

Al fine di valutare le condizioni tensionali ai bordi dei cristalli e prevedere l'insorgere di una frattura e il suo decorso, è stato applicato un modello agli elementi finiti alla microstruttura del lapideo che consente di localizzare, imponendo determinate condizioni al contorno, i settori dove potenzialmente possono verificarsi concentrazioni critiche di stress che causano l'insorgere delle fratture.

Questi approcci, piuttosto complessi e onerosi poiché devono essere riconosciute le orientazioni dei granuli di calcite nelle differenti dimensioni (rappresentate per una più agevole lettura in diagrammi polari), consentono di acquisire una migliore comprensione dell'evoluzione dei processi in funzione delle condizioni di vincolo.

Allo stress termico, come accennato, si accompagna, quindi, una variazione di alcuni importanti parametri fisici, dei quali il più critico è rappresentato dalla porosità.

La Tabella 7 illustra le classi di danno per un marmo basate sull'incremento della porosità, cui corrisponde un decremento della velocità US (che è indice di uno scadimento delle proprietà meccaniche), e sull'aspetto macroscopico.

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 "sugar like"
III	3,0÷5,3	1,5÷2,0	Infragilimento
IV	>5,0	<1,5	Polverizzazione "crumbling"

Tabella 7: Classificazione in classi di danno

### 5.2.1 Comportamento termico dei marmi degradati

Il consolidamento dei marmi degradati appare, contrariamente ad altri litotipi carbonatici, un'operazione piuttosto difficoltosa vista la non trascurabile porosità secondaria che li caratterizza, costituita da un *network* di canalicoli che corrono lungo i bordi dei grani. Il valore della porosità totale, trascurabile in un marmo "sano", arriva e può superare il 10% in quelli alterati. Dall'analisi dei porogrammi di marmi degradati e da indagini al SEM si evince che il diametro dei canalicoli può arrivare ad alcune decine di micrometri; questa condizione è quella che caratterizza i marmi già interessati dal degrado definito *sugar like*, quando il materiale continua a sopravvivere esclusivamente grazie all'*interlocking* residuo tra i grani. Questi ultimi, infatti, non collaborano più intimamente per contribuire alla coesione e il lapideo subisce una repentina perdita delle prestazioni meccaniche. Effettivamente, si passa da una matrice che, integra, fornisce circa 200 MPa come valore della resistenza a compressione, ad un materiale che può essere frantumato manualmente senza alcuna difficoltà.

Il trattamento consolidante, fluendo attraverso i canalicoli micrometrici, dovrebbe assolvere la funzione di ricostituire la coesione originaria, in seguito ai processi di *curing*, di polimerizzazione o di reticolazione. Una prima difficoltà è insita nella modalità di veicolazione del trattamento consolidante all'interno della pietra: il peso molecolare, l'ingombro sterico delle molecole e la viscosità sono parametri critici in relazione alla dimensione e tortuosità dei canalicoli.

Un altro problema assolutamente vincolante nella scelta di un trattamento è legato all'anisotropia dei coefficienti di dilatazione termica lineare e volumica della calcite e della sua strutturazione in individui granoblastici che, in un marmo sano, sono perfettamente compenetrati. Il marmo, come già precisato, è molto sensibile agli sbalzi termici che producono un allentamento delle forze, intergranulari con creazione di soluzioni di continuità. L'introduzione di un consolidante, caratterizzato da un coefficiente di dilatazione termica di uno o due ordini di grandezza superiore a quelli della calcite, potrà portare a conseguenze spiacevoli con incremento irreversibile del danno. Il comportamento termico e la variazione delle proprietà termoelastiche di marmi degradati e consolidati sono stati accuratamente studiati da Ruedrich et al <sup>(12)</sup>. Il marmo di Carrara degradato è stato oggetto, unitamente ad altre tipologie di marmi, di tale studio. Le indagini microscopiche in sezione sottile, coadiuvate anche da analisi digitali d'immagine, hanno consentito di quantificare la dimensione dei grani e l'orientazione dei loro bordi. Le indagini morfologiche al SEM hanno evidenziato altri particolari tessiturali come ad esempio la microfratturazione dei campioni. Il marmo di Carrara di tipo "standard" è caratterizzato da una struttura equigranulare con bordi di grano pseudorettilinei ed è ricco di giunzioni triple a 120°. La dimensione media dei grani è pari a 200 micrometri. A partire dalle sezioni sottili, preparate secondo tagli orientati in direzioni tra loro

### 5. Meccanismi di degrado delle matrici carbonatiche

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

ortogonali (foliazione X, lineazione Y) è stata eseguita l'analisi della distribuzione dell'orientazione dei grani: nel piano ZY è stata riscontrata una leggera orientazione preferenziale dei bordi di grano in direzione sub-parallela ad Y (Figura 11). Nei piani ZX e XY si manifesta, invece, una distribuzione isotropa nell'orientazione dei bordi dei grani.

La definizione della tessitura, ovvero l'individuazione dell'orientazione degli assi cristallografici ( $c \equiv 001$ ,  $a < 110 >$ ) dei grani di calcite ha un'importanza notevole poiché ad essa sono legate le proprietà termoelastiche e meccaniche. Il marmo di Carrara è leggermente fibrato secondo l'asse cristallografico c, ovvero si manifesta un'elongazione secondo gli assi c, perpendicolare alla foliazione; gli assi a mostrano una distribuzione subparallela alla foliazione, con un massimo nella direzione X, Figura 12.

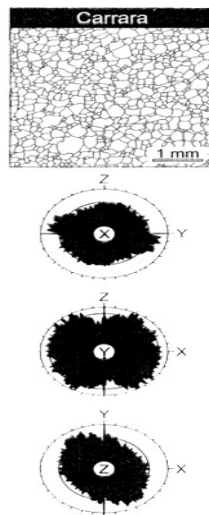


Figura 11: Orientazione preferenziale dei bordi di grano nel marmo di Carrara

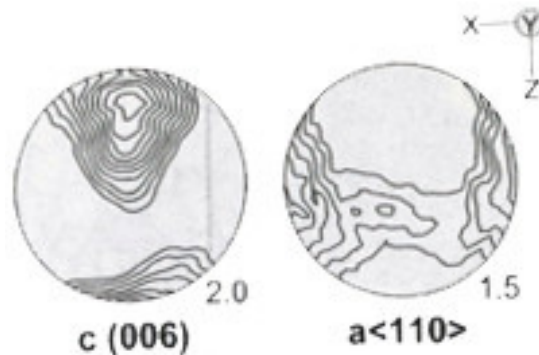


Figura 12: Tessitura dei patterns di un marmo di Carrara

### 5.3 Solubilità e cinetica di dissoluzione del $\text{CaCO}_3$

I marmi, unitamente a tutti i materiali naturali e artificiali di natura carbonatica, risultano avere assi vulnerabili alla dissoluzione operata da agenti aggressivi acidi.

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

La dissoluzione dei carbonati ha pertanto delle notevolissime implicazioni sulla conservazione dei monumenti realizzati con tali lapidei. In realtà, lo studio dei fenomeni dissolutivi dei carbonati è molto più complesso di quanto possa apparire.

Il primo elemento di difficoltà è rappresentato dalle reazioni idrolitiche che coinvolgono sia il sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  (acidificante) sia il sistema aperto acqua-carbonato (sale derivante da acido debole e base forte). Questo implica, infatti, l'esistenza di equilibri simultanei di numerose variabili, rappresentate dalle concentrazioni delle specie che si generano con l'idrolisi, dalla variazione del prodotto ionico dell'acqua e, quindi, più in generale dalla variazione di pH. È necessario, dunque, procedere per approssimazioni successive.

La solubilità della calcite e i suoi aspetti cinetici sono stati studiati da diversi autori: la solubilità in acqua del minerale è piuttosto bassa (circa 13 mg/l a  $25^\circ\text{C}$ ), ma influiscono sulla solubilità anche parametri microstrutturali quali la natura cristallina del cemento, della matrice, i relativi rapporti quantitativi, il grado d'*interlocking* tra gli elementi clastici o cristallini, la porosità e la superficie specifica.

Nei sistemi definiti rurali (a bassissimo tasso d'inquinamento antropico) la solubilità del carbonato è regolata dall'acidificazione delle acque da parte della  $\text{CO}_2$  atmosferica che è disciolta nell'acqua in base al valore della sua pressione parziale, come previsto dalla legge di Henry:



### 5. Meccanismi di degrado delle matrici carbonatiche

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

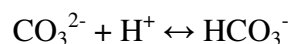
$C = K \cdot \text{Pressione Parziale}$

La Tabella 8 riporta i dati di solubilità in acqua per differenti pressioni parziali di  $\text{CO}_2$ . L'interazione fra  $\text{CO}_2$  e acqua genera diverse specie chimiche. Le soluzioni acquose, oltre alla  $\text{CO}_2$ , contengono, infatti, in equilibrio, altre specie derivanti dalla parziale dissociazione dell'acido carbonico e formano una serie di equilibri multipli con l'acido carbonico, gli ioni  $\text{H}^+$  e l'idrogenocarbonato. Considerando le costanti di dissociazione  $K_1$ ,  $K_2$  e il prodotto ionico  $K_w$  dell'acqua, operando per approssimazioni successive, si ottiene il valore del pH di una soluzione acquosa di acido carbonico in equilibrio con la  $\text{CO}_2$  atmosferica, che risulta pari a 5.70.

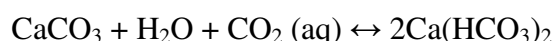
Temperatura °C	$\text{CO}_2$ disciolta (mg/litro) (quando la percentuale di $\text{CO}_2$ nell'atmosfera è:)			
	0,03%	0,04%	0,05%	0,06%
0	1,0	1,3	1,7	2,0
10	0,7	0,9	1,2	1,4
20	0,5	0,7	0,9	1,0
30	0,4	0,5	0,6	0,8
40	0,3	0,4	0,5	0,6

Tabella 8: Quantità di  $\text{CO}_2$  disciolta in soluzione acquosa al variare della sua pressione parziale e della temperatura

La solubilità del carbonato tende a crescere in presenza della quantità di  $\text{CO}_2$  e quindi di acido carbonico. L'acido carbonico dissociandosi fornisce le specie ioniche:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ . Il carbonato di calcio è considerato una specie relativamente poco solubile (solubilità di  $\text{CaCO}_3$  a  $25^\circ\text{C} = 13 \text{ mg/l}$ ;  $K_s (\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 2.0 \times 10^{-8}$ ) e manda a sua volta in soluzione  $\text{Ca}^{2+}$   $\text{CO}_3^{2-}$ . Gli ioni  $\text{CO}_3^{2-}$  in soluzione tendono a combinarsi con gli ioni  $\text{H}^+$  dell'acqua (tra i vari equilibri multipli vi è, infatti, da considerare anche  $K_w$ ) dando origine allo ione bicarbonato:



Gli ioni  $\text{Ca}^{2+}$  a loro volta si combinano con lo ione bicarbonato con relativa formazione del bicarbonato di calcio (solubilità 1,1 g/litro) cioè circa 100 volte più solubile del carbonato:



Quindi la variazione positiva della concentrazione in soluzione di  $\text{CO}_2$  fa spostare l'equilibrio da sinistra a destra con formazione di un sale molto più solubile: il bicarbonato di calcio.



### 5. Meccanismi di degrado delle matrici carbonatiche

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Alla diminuzione di ioni  $\text{CO}_3^{2-}$  in soluzione per formazione di una certa quantità d'idrogenocarbonato, deve corrispondere pertanto un aumento di ioni  $\text{Ca}^{2+}$ : ciò comporta la dissoluzione di una certa frazione di carbonato per ricostituire l'equilibrio.

Concorreranno, quindi, ad aumentare il valore della solubilità del carbonato (Figura 13) tutte le cause che determinano:

- un aumento della  $P_{\text{CO}_2}$ ;
- una diminuzione della temperatura che aumenta la solubilità della  $\text{CO}_2$  in acqua;
- una decomposizione di particolari sostanze organiche che tendono ad acidificare i sistemi;
- un aumento generale di acidità dell'ambiente (inquinanti, piogge e nebbie acide).

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

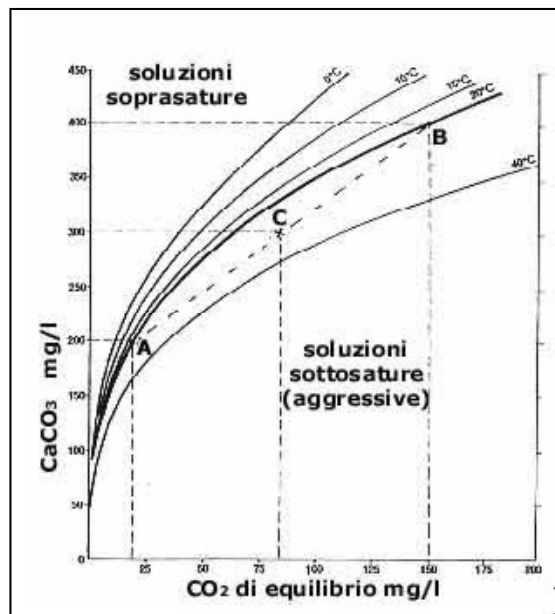


Figura 13: Diagramma di solubilità del carbonato al variare della  $\text{CO}_2$  e della temperatura

Sjöberg <sup>(13)</sup> ha studiato approfonditamente la cinetica di dissoluzione della calcite fornendo un sistema di equazioni utili per il calcolo degli equilibri multipli che caratterizzano il sistema aperto  $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ .

Questo studio evidenzia come la velocità di dissoluzione della calcite sia linearmente dipendente dalla sua superficie specifica; pertanto materiali carbonatici che manifestano una particolare microstruttura (elevata microporosità, superfici con scabrezza micrometrica elevata, etc.) sono più rapidamente aggredibili.

### 5. Meccanismi di degrado delle matrici carbonatiche

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Il grafico in scala logaritmica della velocità iniziale di dissoluzione rispetto alla concentrazione di  $\text{Ca}^{2+}$  risulta lineare con una pendenza pari a circa -0.5. Ciò indica che la cinetica è influenzata dalla capacità di rimozione dello ione  $\text{Ca}^{2+}$  nel sistema e quindi dalla capacità di rinnovamento della soluzione. Secondo Sjöberg <sup>(13)</sup> la velocità di dissoluzione (R) della calcite può essere semiquantitativamente valutata attraverso la relazione:

$$R = K_r A \sqrt{1 - \Omega}$$

Dove  $K_r$  è la costante di velocità;  $A$  è l'area superficiale,  $\Omega$  è il rapporto di saturazione per il carbonato di calcio  $\text{CaCO}_3$  a una data temperatura.

$$\Omega = \frac{a\text{Ca}^{2+} \cdot a\text{CO}_3^{2-}}{K_{sp}}$$

Fogner, <sup>(14)</sup> ha indagato il fenomeno di *weathering* a carico di arenarie a cemento carbonatico valutandone la velocità di dissoluzione sia attraverso l'elaborazione di un modello teorico, basato sulla risoluzione di equazioni valide per le concentrazioni delle differenti specie ioniche presenti all'equilibrio, che attraverso un approccio sperimentale basato sulla misura del pH e del fattore di solubilità  $\Omega$  (*free-drift experiment*). In un reattore unitamente ad una soluzione 0.8L 0.1M di NaCl ad una pressione costante di  $\text{CO}_2$  (pari a 10.000 ppm) è introdotta una quantità nota di  $\text{CaCO}_3$  ultrapuro in polvere (BET 0.348 +/- 0.004 m<sup>2</sup>/g). La stabilizzazione del valore del pH indica il raggiungimento dell'equilibrio tra la soluzione e la  $\text{CO}_2$  presente. Non appena si raggiunge tale condizione, viene introdotta nel reattore una quantità nota di  $\text{CaCO}_3$  (0.4051 g) e si valuta la variazione di pH nel tempo a partire da una condizione di pH pari a 4.5 che è il valore medio riscontrato nelle acque meteoriche per la città di Stoccolma. Sia i dati sperimentali che quelli teorici indicano che la stabilizzazione del pH (circa 8.4) si raggiunge in circa 100 secondi. Se variano le condizioni al contorno e il rapporto di saturazione risulta  $\Omega < 1$ , necessariamente si verifica la dissoluzione del carbonato.

Nei fenomeni di degrado a carico delle specie carbonatiche va necessariamente considerata l'interazione con il carico di sostanze inquinanti presenti in atmosfera allo stato gassoso ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ , CO, VOC), l'aerosol (marino e crustale) e le polveri sottili aerodisperse.

Altrettanto importanti sono le condizioni meteorologiche e microclimatiche che caratterizzano il sito: piovosità, umidità relativa, temperatura, venti dominanti, tasso d'insolazione. Correnti e lame d'aria che lambiscono in forma differenziata il monumento e i gradienti termici, possono talvolta

### 5. Meccanismi di degrado delle matrici carbonatiche

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

originare veri e propri stati di stress. Occorre, altresì, considerare l'esposizione delle varie parti del monumento ai processi legati alla deposizione secca e umida.

Particolarmente nocive sono le nebbie, quando si originano dopo un periodo siccitoso ed esteso: trattandosi di microgocce in sospensione, esse presentano una intrinsecamente elevata energia superficiale. Se nella permanenza in atmosfera esse catturano sostanze inquinanti (in particolare SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, aerosol, etc.) esse diventano molto corrosive e talora più dannose di un evento di pioggia.

La condensa nelle ore meno soleggiate, mantiene umide le superfici che diventano, a parità di bagnabilità e di rugosità, assai più attive nel meccanismo di cattura degli inquinanti.

Ancora, il posizionamento inclinato, orizzontale o verticale di un manufatto o di una sua parte, contribuisce a favorire le condizioni che rendono più incisivi certi processi di degrado. Nei fenomeni di corrosione chimica è, infatti, importante anche il tempo di rinnovamento della soluzione oltre che il tempo d'inumidimento.

#### 5.4 Solfatazione delle superfici carbonatiche

Un altro fenomeno di degrado che deturpa e danneggia gravemente i monumenti carbonatici è la solfatazione delle superfici, con relativa formazione di croste nere.



Figura 14: Crosta nera e marmo sottostante polverizzato (Cimitero Monumentale. di Bonaria)

### 5. Meccanismi di degrado delle matrici carbonatiche

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Le croste nere tendono generalmente a formarsi nelle parti riparate dall'intenso dilavamento dell'acqua meteorica ma anche in quelle poste in "ombra termica", Figura 14 e Figura 15.



Figura 15 Croste nere diffuse nei settori in ombra termica e maggiormente (Cimitero Monumentale di Bonaria) protetti dal dilavamento

Talvolta appaiono anche in zone non integralmente protette ma comunque non sottoposte a un notevole dilavamento. Il passaggio dal deposito di polvere incoerente a quello di formazione di una crosta aderente al substrato richiede un certo intervallo temporale in cui vari fattori ambientali interagiscono.

La deposizione secca acquista un'importanza notevolissima in questo processo, soprattutto nelle aree urbane e industriali inquinate. I fenomeni di turbolenza dell'aria possono agire e movimentare grandi quantità di materiale particellare (aerosol solidi e liquidi e il TSP) che può essere catturato quando le superfici diventano più recettive, ad opera, per –esempio, della condensa. Nella deposizione secca, gli inquinanti particellari raggiungono la superficie lapidea e si depositano su di essa attraverso vari processi quali: la sedimentazione gravitativa, la diffusione Browniana, la termoforesi e la diffusioforesi.

La differente condizione di esposizione agli agenti atmosferici crea differenti tipologie di croste nere. Le croste dendritiche, di spessore irregolare e formate dalla sovrapposizione di straterelli di gesso, tendono a formarsi nelle zone più riparate. Presentano una struttura esterna caratterizzata da uno strato costituito da cristalli di gesso, con individui accresciuti perpendicolarmente alla

### 5. Meccanismi di degrado delle matrici carbonatiche

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

superficie del lapideo, che trattiene le particelle carboniose, e da uno strato sottostante più compatto e sottile, formato da gesso micro e/o criptocristallino limpido o da calcite neogenica limpida.

Nelle sezioni dei monumenti dove le superfici possono risultare occasionalmente bagnate ma non intensamente dilavate, si osservano croste più sottili e uniformi; talvolta esse presentano una struttura esterna caratterizzata da uno strato bruno contenente varie componenti anche di natura organica e uno strato sottostante formato da gesso micro e/o criptocristallino.

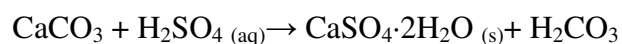
La formazione di croste nere sulle superfici carbonatiche può essere favorita da diversi fattori che ossidano o fungono da catalizzatori per gli SO<sub>x</sub> atmosferici; possono essere metalli quali Pb, Fe, Ti, Cd, adsorbiti sulle particelle carboniose. Può, altresì, intervenire la diretta veicolazione dei solfati contenuti nello spray marino sulle superfici carbonatiche.

La formazione di gesso, specie mineralogica caratteristica delle croste nere, viene interpretata chiamando in causa differenti processi di ossidazione omogenea o eterogenea:

- ossidazione in fase omogenea: con l'adsorbimento di SO<sub>2</sub> gas nelle gocce;
- ossidazione catalitica di SO<sub>2</sub> in fase acquosa;
- deposizione umida (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), con interazione con la roccia calcarea e relativa formazione di gesso;
- ossidazione in fase eterogenea con l'adsorbimento di SO<sub>2</sub> in fase gassosa in film liquidi che caratterizzano la deposizione umida;
- ossidazione catalitica di SO<sub>2</sub> in fase acquosa con formazione di (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) quindi interazione con la roccia calcarea.
- deposizione secca di SO<sub>2</sub> e adsorbimento sulla pietra sulla superficie della quale avviene la reazione che porta in un primo tempo alla formazione di solfiti (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), che poi sono ossidati in solfati.

Si deve, tuttavia, evidenziare che questi modelli di ossidazione degli SO<sub>x</sub> sono semplificativi dei reali processi d'interazione. Per effettuare un'analisi puntuale, devono essere valutati e compresi i rapporti tra lo spessore della crosta, la sua morfologia con il materiale sottostante, che non sempre manifesta una così intensa trasformazione, devono essere quantificati il ruolo dell'attività batterica e quello dei catalizzatori e valutate le possibili reazioni elettrochimiche.

Qualunque sia il processo ossidativo a carico delle specie solforose ridotte, il prodotto finale è un acido forte, l'acido solforico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, che, interagendo e corrodendo la matrice carbonatica, forma il solfato di calcio bi-idrato, secondo la reazione:



Il gesso è particolarmente insidioso poiché ha un coefficiente di dilatazione termica lineare più elevato rispetto a quello della calcite (16.7 mm/mm contro 10-6) e un volume molare maggiore (72 cm<sup>3</sup>/mol contro 36 cm<sup>3</sup>/mol).

La solubilità del gesso alla temperatura di 25°C è pari a 0.25 g/100 ml ( $K_s = 1160 \times 10^{-5}$ ), mentre quella della calcite alla stessa temperatura è 0,014 g/l ( $K_s = 320 \times 10^{-5}$ ).

Il gesso tende a insinuarsi nelle microfessure e nelle porosità del lapideo provocandone la decoesione. Le croste nere, una volta formatesi, tendono a rigonfiare e subire espansioni differenziali dando origine a esfoliazioni e caduta non solo della crosta, ma anche di parte del supporto lapideo sottostante, spesso pulverulento.

Il caratteristico colore nerastro deriva dall'accumulo di sostanze carboniose, ceneri e polveri, ma possono entrare nella composizione delle croste nere anche pollini, sostanze bituminose, frammenti di calcite, quarzo, feldspati, argille, sali e ossidi metallici.

### 5.5 Pellicole di Ossalato di Calcio

Le pellicole di ossalato di calcio, che ricoprono la maggior parte dei monumenti lapidei a matrice calcarea esposti agli agenti atmosferici, hanno uno spessore di circa una decina di micron e sono costituite da sostanze coerenti tra loro ed estranee al materiale lapideo che ricoprono, senza apparentemente manifestare evidenti reazioni con il materiale stesso. Esse rappresentano, però, un pericolo per il materiale lapideo su cui si insinuano poiché spesso formano degli strati uniformi e compatti che, interrompendo la traspirazione naturale della pietra, creano rigonfiamenti e distacchi di materiale provocano, inoltre, un danno estetico perché, inglobando particelle di vario tipo (pigmenti colorati, particelle carboniose), assumono colorazioni dal giallastro al bruno, facendo, così, mutare il cromatismo originario del manufatto.

Queste pellicole sono costituite da ossalati di calcio sotto forma di due distinte fasi mineralogiche: whewellite  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ossalato di calcio in forma monoidrata caratterizzata da cristalli monoclini, e weddellite  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ossalato di calcio bi idrato a cristalli tetragonali.

L'osservazione al microscopio ottico ha consentito di individuare i rapporti monostratigrafici tra i due ossalati di calcio <sup>(15)</sup> e ciò permette di affermare che, nella pellicola, la whewellite occupa, di norma, la porzione stratigrafica inferiore, a contatto con il substrato, ed è sempre priva di carico mentre la weddellite è presente nel livello superiore ed è tipicamente accompagnata da un carico pigmentante costituito da granuli terrosi o carboniosi.

In Figura 16 (a;b) è riportata la sezione microstratigrafica ultrasottile di un tipico campione indagato. Lo strato è il substrato carbonatico sul quale si appoggiano gradualmente quattro strati fino a quello più esterno. In Figura 17 sono riportati gli spettri XRD concernenti gli strati (1-4).

5. Meccanismi di degrado delle matrici carbonatiche

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

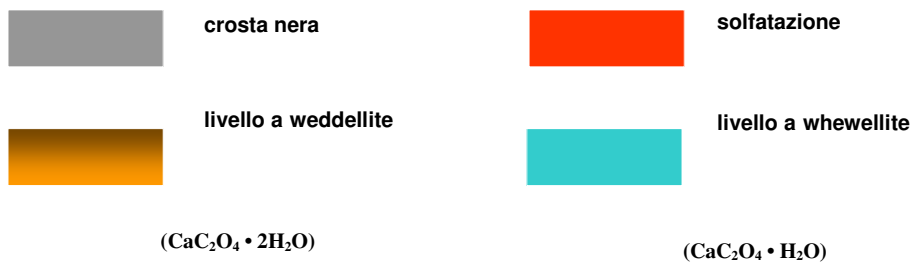
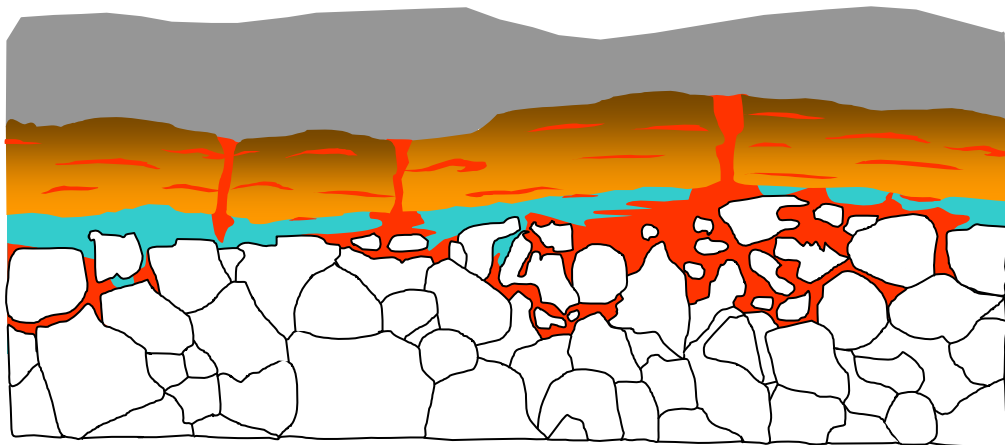
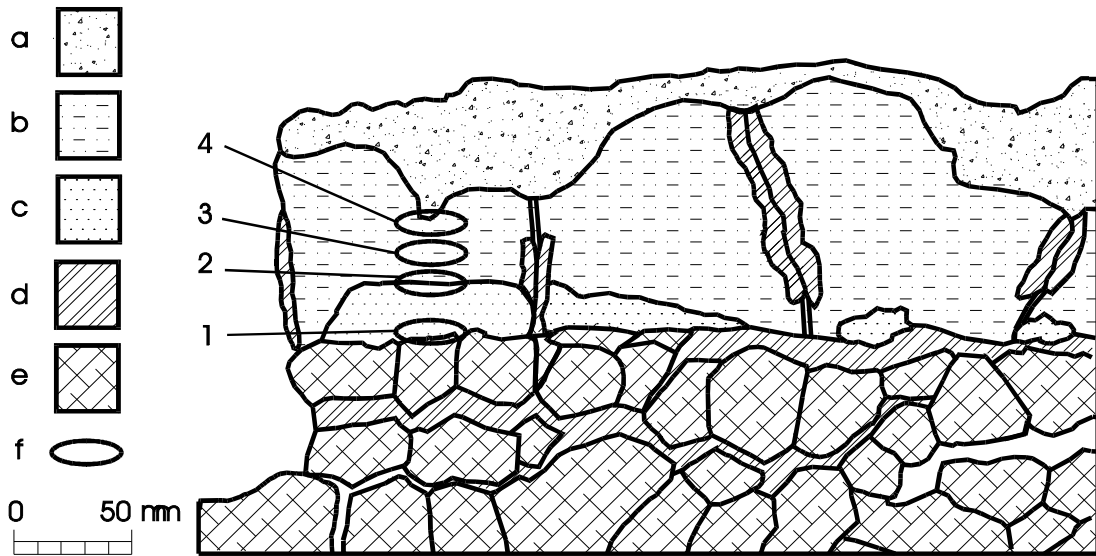


Figura 16 (a;b): sezione microstratigrafica ultrasottile

5. Meccanismi di degrado delle matrici carbonatiche

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

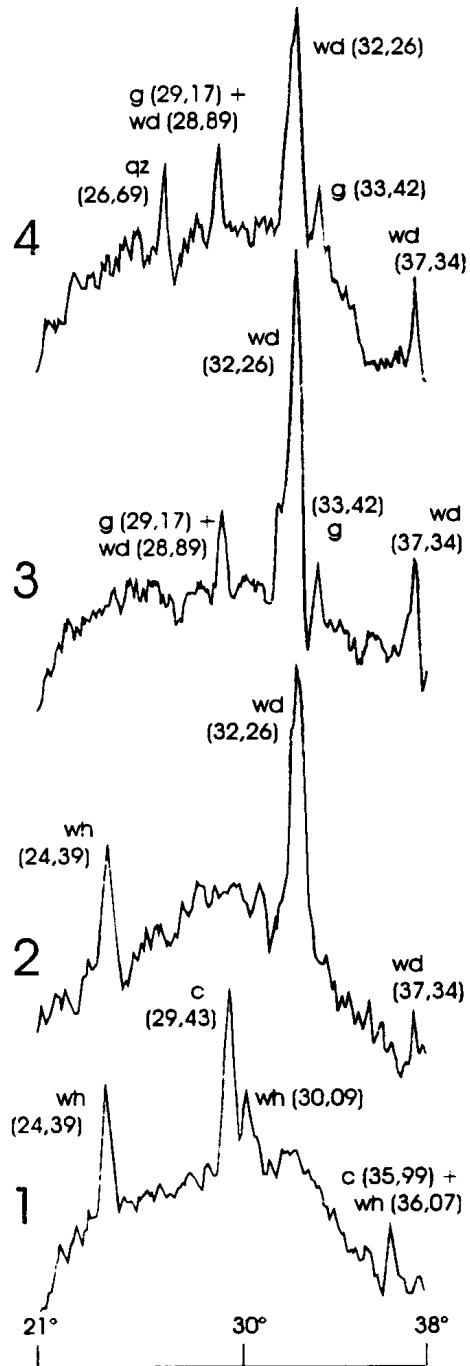


Figura 17: Spettri microdiffattometrici dei vari strati (1-4)



L'origine delle patine di ossalato è tuttora oggetto di una controversia.

Sin dal 1987 esistono due “correnti di pensiero”: una afferma che l'ossalato di calcio è il risultato di trasformazioni di trattamenti a base di sostanze organiche applicate nel passato alla pietra a scopo protettivo e/o estetico; l'altra mette in relazione le pellicole con una crescita di licheni che avrebbero colonizzato in passato le superfici dei monumenti, favoriti dall'atmosfera non inquinata, producendo l'ossalato di calcio come risultato della reazione tra l'acido ossalico (prodotto metabolico dei licheni e dei funghi) e il carbonato di calcio della matrice lapidea.

Un'altra ipotesi prende in considerazione la possibilità che le pellicole possano derivare anche dalla deposizione di particolato atmosferico contenente ossalato di calcio.

Alcuni autori, avendo notato che laddove non c'è o non c'è mai stata crescita lichenica gli effetti dell'erosione e dell'alveolizzazione sono più accentuati, ritengono le patine di ossalato di calcio il prodotto di bioprotezione dei licheni dagli altri agenti di degrado, cioè una sorta di barriera protettiva naturale nei confronti di altri agenti di degrado.

Tuttavia la crescita lichenica, come è noto, non è omogenea (è, infatti, detta “a mosaico”). Questa caratteristica contrasta nettamente con l'omogeneità e continuità degli strati di ossalato di calcio.

È noto che l'acido ossalico è prodotto da un numero piuttosto vasto di organismi tra cui batteri, funghi, licheni e piante superiori. Per quanto riguarda i licheni, il composto è sintetizzato dal micobionte che può formare ossalato di calcio come deposito extracellulare legandosi al calcio contenuto nel substrato.

È importante rilevare alcuni aspetti del fenomeno:

- le diverse specie licheniche non producono acido ossalico in egual misura e alcune non ne producono per niente;
- una stessa specie può produrre differenti quantità di acido ossalico in dipendenza dal substrato, in cui cresce;
- la localizzazione dei cristalli di ossalato all'interno del tallo è diversa: si possono trovare nel cortex superiore, all'interno della medulla oppure nell'interfaccia al tallo; le conseguenze sul substrato sono differenti a seconda che il lichene abbia crescita epilitica o endofitica.

Oggi l'ipotesi che queste pellicole derivino dalla trasformazione di sostanze organiche, come olio di lino e colla animale, a seguito di trattamenti antropici effettuati per scopi estetici è supportata da numerose ricerche e studi approfonditi <sup>(16)</sup>.

È stato, infatti, ampiamente dimostrato come, applicando al materiale lapideo sostanze organiche, scelte tra quelle usate in passato negli interventi conservativi, e sottoposte a degrado ossidativo artificiale (tramite radiazioni UV al perossido di ossigeno e ozono); si sia facilmente arrivati alla formazione di whewellite e weddellite.

### *5. Meccanismi di degrado delle matrici carbonatiche*

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Un altro studio sperimentale <sup>(17)</sup>, compiuto attraverso analisi GC/MS, ha rilevato materiale proteico e lipidico su campioni di pellicole a ossalato di calcio naturali. In particolare, questi amminoacidi individuati nelle pellicole prese a campione, sarebbero presenti in natura nel latte, nelle uova e in alcuni frutti.

Uno studio recente ha dimostrato come le pellicole di ossalato di calcio che ricoprivano il gruppo marmoreo dei Quattro Santi Coronati di Orsanmichele a Firenze, derivano dalla mineralizzazione di un trattamento estetico del XVI secolo a base di oli e tempere coloranti, applicato per dare l'effetto bronzeo al marmo, come testimonia la documentazione settecentesca relativa agli interventi subiti da tale monumento, nel frattempo rinvenuta.

Questi risultati sembrerebbero avvallare l'ipotesi per cui l'ossalato di calcio sarebbe il prodotto secondario di trattamenti estetici avvenuti in passato.

È, altresì, lecito pensare che i microrganismi presenti sulle superfici lapidee e la loro attività microbiologica possano avere un ruolo nella formazione della patina di ossalato, attraverso l'accumulo di materiale organico, di cui modificano i residui preesistenti di lipidi e proteine <sup>(17)</sup>.

## 6. STATO DELL'ARTE

### 6.1 Consolidamento e protezione

Le analisi microstrutturali e composizionali dei materiali oggetto di interventi di consolidamento e protezione, unitamente all'impiego di formulati il cui comportamento sia noto, rappresentano un punto di partenza fondamentale nello studio delle dinamiche conservative.

Si devono parimenti riconoscere le interazioni fra ambiente esterno e gli stessi materiali affinché si possa adeguatamente programmare l'intervento di conservazione che consiste nella diagnostica, nella prassi preventiva e nella manutenzione programmata.

Una meticolosa analisi materica si rende particolarmente necessaria al fine di individuare quelle caratteristiche strutturali che potrebbero, secondo una loro tipica conformazione allo stesso tempo predisporlo alla riuscita del processo conservativo o renderlo inefficace. Tale analisi evidenzia la necessità di adeguare i sistemi di intervento conservativo esistenti in relazione alle caratteristiche del materiale lapideo che di volta in volta si presentano; non esiste un intervento valido per tutte le tipologie lapidee.

La conservazione dei materiali lapidei carbonatici poco durevoli, le strategie di consolidamento e di protezione che possono essere intraprese al fine di rallentare il degrado e quindi la continua perdita materica, evidenziano innegabilmente come allo stato attuale non si siano trovate soluzioni di carattere "universale", ma piuttosto, come ogni caso tenda a manifestare una propria specificità.

Una accurata analisi della natura dei materiali, del loro comportamento in relazione alle molteplici interazioni ambientali, costituisce un punto cardine per la pianificazione di un intervento conservativo comprendente la diagnostica, l'intervento, la prassi preventiva e la manutenzione programmata.

La caratterizzazione di un materiale in ottica conservativa, deve essere fortemente indirizzata a evidenziare quei caratteri peculiari che possono interferire con i trattamenti di consolidamento e protezione, decretandone un loro effetto benefico oppure inficiandone talora l'efficacia.

Per quanto riguarda la conservazione dei materiali calcarenitici, spesso s'incorre nell'errore di considerare questi ultimi "gruppi omogenei" di litotipi, per i quali, la natura dei trattamenti possa essere "acriticamente replicata".

La conoscenza del comportamento dei formulati e dei prodotti utilizzati nel restauro e l'individuazione di peculiari aspetti microstrutturali e composizionali dei materiali da trattare devono, a nostro avviso, costituire una "base monolitica" a partire dalla quale il processo conservativo può trovare una sua adeguata fisionomia.

In altri termini, appare quanto mai necessaria, la strutturazione di una “rete” in cui la trasversalità delle competenze, l'interdisciplinarietà, le relazioni con gli operatori diretti (progettisti, restauratori e Aziende), con gli Enti di tutela, con i produttori dei formulati, siano molto sollecitate.

Il processo virtuoso che dovrebbe a tal punto innescarsi, porterebbe alla pratica del “restauro condiviso” tra i vari attori, ovvero non un'arida consegna di referti diagnostici, di azioni pre-programmate, talora e in certa misura, avulse dalle reali esigenze del processo conservativo, un utilizzo acritico dei prodotti. La creazione di tavoli tecnici, incontri tra le varie figure professionali, l'evidenziazione delle differenti esigenze tra le parti coinvolte, porterebbe a uno scambio dialettico costruttivo, nell'ambito del quale, anche i ricercatori possano focalizzare al meglio i loro sforzi e le loro indagini. Per quanto ovvie e di buon senso possano apparire queste considerazioni, nella pratica corrente solo assai di rado, si concretizzano condizioni virtuose che portano a una reale crescita di tutti i soggetti coinvolti nella pratica del restauro e della conservazione.

Spesso, infatti, gli interventi sono condotti in situazioni di totale emergenza e/o con tempistiche di cantiere che non consentono la raccolta esaustiva di dati atti a definire lo stato di conservazione (diagnostica e caratterizzazione), l'esecuzione di test e indagini di laboratorio preliminari alla scelta più adeguata dei trattamenti, alle verifiche sulla curabilità dei materiali trattati. In questo scenario, la scelta di un trattamento risulta, in un certo qual senso “obbligata”, molto legata alla disponibilità in ambito commerciale dei prodotti, alcuni dei quali spesso non formulati specificatamente per il restauro. Anche le tecniche di applicazione, in termini di selettività delle operazioni e quantificazione degli assorbimenti specifici non sono state adeguatamente monitorate, lasciando lacunosa la descrizione puntuale e la documentazione degli interventi. Ancora più raro è il caso in cui sia stato periodicamente indagato il comportamento nel tempo del materiale trattato per raccogliere preziose informazioni sulla mitigazione degli effetti del degrado.

Nelle ultime due decadi l'approccio alla conservazione si è gradualmente modificato. La necessità di fare valutazioni oggettive sullo stato di conservazione e di operare per la tutela e per la conservazione, con prassi rispettose della “unicità” del bene culturale, ha stimolato fortemente il settore della ricerca scientifica e applicata. Sono stati pertanto approfonditi temi d'interesse prioritario quali quelli relativi alle cause di degrado dei materiali lapidei e alla loro cinetica. Sono stati altresì verificati, laddove possibile, gli esiti di trattamenti consolidanti realizzati in passato e acquisito informazioni sulla durevolezza e quindi in particolare sul degrado dei prodotti di sintesi (*ageing*). La crescente importanza dell'industria chimica nel campo dell'edilizia moderna e tradizionale ha portato a un incremento notevolissimo nella richiesta di specifiche soluzioni tecniche e quindi alla produzione di formulati ad hoc. Questa crescita ha investito anche il settore della conservazione con produzione di formulati sempre più rispondenti alle differenti esigenze.

Un problema ancora aperto rimane l'incognita sugli effetti a medio e a lungo termine trattamenti e l'interazione con prodotti della stessa natura o con altri applicati nel tempo in relazione al contesto ambientale.

La ricerca scientifica sta in questo periodo seguendo differenti orientamenti nelle indagini e nelle sperimentazioni al fine di fornire indicazioni in merito:

1. Verificare (diagnostica in situ) le condizioni di monumenti che hanno subito in passato interventi, di cui si possieda una dettagliata ed esaustiva documentazione;
2. Modificare, sulla base delle informazioni acquisite, la natura chimica dei formulati (*tailor made products*) al fine di eliminarne e/o minimizzarne gli eventuali inconvenienti. Verificarne l'efficacia a breve termine con prove di laboratorio e tecniche di *ageing* accelerato (camere a nebbia salina, camere climatiche, irradiazione artificiale, cicli di gelo disgelo, interazioni con sostanze gassose, ecc. ).
3. Creare repertori informatici contenenti sia le schede identificative dei prodotti usati in ambito conservativo, nelle quali siano esplicitamente indicate le caratteristiche di questi ultimi, ma anche segnalare gli interventi documentati nei quali sono stati utilizzati contestualmente ai relativi esiti.

La valutazione sulla durevolezza dei trattamenti rimane tuttavia uno degli aspetti più complessi e controversi. Sono, infatti, ritenuti talora poco indicativi, rispetto alle dinamiche reali di degrado, i risultati desunti da prove di degrado accelerato e simulato; queste tecniche tuttavia rivestono ancora grande rilevanza e le informazioni desunte sono di ausilio non solo all'ottimizzazione del processo conservativo, ma anche alla corretta calibrazione degli approcci modellistici applicati alle dinamiche di degrado.

## **6.2 Trattamento di calcareniti, marmi degradati, calcari marnosi e arenarie soggette a rapido degrado**

Questi calcari di scadenti proprietà, sono particolarmente diffusi in diverse regioni dell'area Mediterranea e intensivamente utilizzati nell'architettura monumentale e civile per la facilità di estrazione, per la altrettanto semplice lavorabilità, anche in forme complesse, quali quelle che caratterizzano importanti apparati decorativi. Tali litotipi sono conosciuti attraverso le denominazioni locali: Pietra di Lecce, Pietra di Noto, Calcareniti di Matera; Calcareniti di Gravina, Pietra di Trani, Calcareniti di Agrigento, Calcareniti di Malta, etc.

Particolarmente studiata, è la Pietra Leccese che ha creato le forme molto elaborate del barocco salentino apprezzate e note a livello internazionale. Le caratteristiche compositivazionali, fisiche e microstrutturali di alcune *facies* della c.d Pietra di Lecce sono tali da rendere particolarmente

## 6. Stato dell'Arte

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

efficace e rapida l'azione del degrado da parte degli agenti aggressivi e quindi molto onerosa e complessa la conservazione dei manufatti. Un altro caso di rilevante valenza storica e architettonica iscritto dal 1993 nella lista del patrimonio mondiale UNESCO è rappresentato dalla città di Matera con i suoi caratteristici "Sassi". In tal caso non ci si trova di fronte ad un singolo edificio bensì a un intero tessuto urbano radicato sulle calcareniti Mioceniche caratterizzato da numerosi ipogei e dalle sovrastanti costruzioni.

Nel 1998 si è istituito il Laboratorio Ipogeo Materano come riferimento operativo alla ricerca scientifico-tecnologica finalizzata a definire una serie di protocolli conservativi per i materiali che caratterizzano gli ipogei e in particolare le Chiese rupestri.

Le esperienze condotte nell'ultimo ventennio per la conservazione del patrimonio artistico di questi importantissimi siti hanno consentito di verificare nel tempo il comportamento e la relativa efficacia di alcuni trattamenti consolidanti e protettivi.

Per quanto riguarda la Pietra di Lecce (simile per certi aspetti alla nostra Pietra cantone e/o al tramezzario della formazione di Cagliari) la documentazione dello stato di conservazione delle Chiese di maggior pregio artistico, dopo gli interventi di restauro, ha consentito di delineare un quadro quantomeno indicativo circa la complessità dei problemi che s'incontrano nel consolidare matrici "macroscopicamente simili". In Tabella 9 sono schematicamente riassunti gli interventi e i prodotti utilizzati negli stessi.

<b>Chiesa di S. Matteo (1992-93)</b>
<i>Restauro della facciata, Bonifica dall'umidità di risalita tramite iniezioni di resine siliconiche; Modesti lavori di manutenzione della volta.</i>
<i><u>Pulitura</u>: di tipo meccanico, effettuata con microscalpello e spazzole; Applicazione di presidio ad attività biocida.</i>
<i><u>Consolidamento superficiale del paramento</u>: effettuato con <b>ESTEL 1000</b>.</i>
<i><u>Risarcitura</u>: eseguita fuori dalle aree limite con malta di composizione non documentata.</i>
<i><u>Protezione</u>: <b>SILO 111</b>.</i>
<b>Duomo (1988-99)</b>
<i>esecuzione di barriera chimica per limitare la risalita d'acqua per capillarità; Opere strutturali finalizzate a favorire l'aerazione; <b>1992-93- Restauro della facciata.</b></i>
<i><u>Pulitura</u>: di tipo meccanico, effettuata con microscalpello e spazzole; applicazione di <b>Preventol (biocida)</b>.</i>
<i><u>Consolidamento superficiale del paramento</u>: effettuato con <b>ESTEL 1000</b> applicato a pennello o a spruzzo; applicazione sulle rocce presentanti elevata decoesione di resina acrilica EMA/MA (<b>Paraloid B72</b>).</i>
<i><u>Risarcitura</u>: eseguita con malte a base di calce idraulica.</i>
<i><u>Protezione</u>: <b>SILO 111</b>.</i>
<i>Realizzazione di superfici di sacrificio con materiali legati da prodotti acrilici.</i>

<p><b>Chiesa del Rosario 1990-92</b></p> <p><i>Restauro della facciata.</i></p> <p><u>Pulitura</u>: di tipo meccanico, effettuata con microsabbiatrice spazzola e microscalpello; applicazione di <b>Preventol R80 e perossido di idrogeno</b>.</p> <p><u>Consolidamento superficiale del paramento</u>: effettuato con <b>RC 70, RC 80, RC 90</b>.</p> <p><u>Risarcitura</u>: eseguita con malte a base di calce Lafarge, calcarenite frantumata e vagliata e silicato di etile</p> <p><u>Protezione</u>: <b>RC 80</b>.</p>
<p><b>Chiesa S. Irene 1992-94</b></p> <p><i>restauro della facciata, escluso il portale,</i></p> <p><u>Pulitura</u>: di tipo meccanico, effettuata con microsabbiatrice (abrasivo: <math>Al_2O_3</math>); Trattamento con biocidi.</p> <p><u>Consolidamento del paramento</u>: effettuato con <b>silicato di etile</b>.</p> <p><u>Protezione</u>: <b>Wacker 290 L</b></p>
<p><b>Chiesa del Carmine 1987-90</b></p> <p><i>creazione di una condotta di aria forzata alla base della facciata,</i></p> <p><i>1992-93- restauro del frontone,</i></p> <p><i>1995-96- restauro del primo ordine.</i></p> <p><u>Pulitura</u>: di tipo meccanico, chimico, effettuato con <b>carbonato di ammonio</b>, applicazione di <b>Preventol R 80</b>, applicazione di <b>perossido di idrogeno 130 Vol</b>.</p> <p><u>Consolidamento del paramento</u>: effettuato con <b>RC 70, RC 80, Wacker OH 100 e TRECON</b>, applicati con spazzola e a spruzzo, preceduto da impregnazione con acetone.</p> <p><u>Risarcitura</u>: eseguita con calce Lafarge, calcarenite polverizzata e piccole quantità di additivi pigmentati.</p> <p><u>Protezione</u>: applicazione di un sottile strato di malta, applicato con spugna e spazzola sulle aree maggiormente degradate; applicazione di <b>RC 80</b>, e <b>TRECON WR</b>, applicato con spazzola e a spruzzo.</p>
<p><b>Chiesa di S. Chiara 1986</b></p> <p><i>interventi strutturali urgenti.</i></p> <p><i>1987- pulitura della cornice della nicchia sulla destra.</i></p> <p><i>1995-99 - Restauro della facciata.</i></p> <p><u>Pulitura</u>: applicazione di biocidi in fasi successive (<b>Metatin 4%</b> e <b>Velpar 2%</b>); pulitura meccanica con spazzola.</p> <p><u>Consolidamento del paramento</u>: <b>ESTEL 1000</b>.</p> <p><u>Risarcitura</u>: stucature con malte a base di calce idraulica naturale, pietra polverizzata e sabbia fine</p> <p><u>Protezione</u>: <b>SILIRAN 50</b>, applicazione di un sottile strato di acqua di calce con pigmenti colorati.</p>

Tab. 9: sintesi degli interventi di restauro delle Chiese Leccesi di maggior pregio artistico

Si evince chiaramente come tra i consolidanti di superficie il silicato di etile (puro o miscelato a resine metilfeniliche o acriliche) è stato quello più frequentemente utilizzato. In un solo caso è stato invece utilizzato un copolimero acrilico (Paraloid B 72 della Rohmm & Haas), mentre per la protezione i polimeri del silicio (es. Silo 111) appaiono negli interventi unitamente ai TEOS modificati.

Per quanto riguarda la valutazione dell'efficacia dei trattamenti, i valori delle misure effettuate in situ (test di assorbimento d'acqua, controllo del biodeterioramento, valutazione della coesione superficiale, ecc.) sono stati dispersi, sebbene sia stato verificato, a livello generale, una mitigazione degli effetti degradativi e delle relative cinetiche.

Sulla risposta al trattamento da parte del materiale trattato agiscono infatti pesantemente sia le variazioni microstrutturali (tessitura, grana, cementazione, porosità, presenza di zone bioturbate, impurezze composizionali) che le condizioni microambientali.

Risultati non omogenei, in relazione alle verifiche sul consolidamento di superficie, sono stati ottenuti sulle calcareniti materane. In tal caso sono stati utilizzati direttamente sulla pietra in opera, prodotti quale gli elastomeri fluorurati, i silicati di etile, i poliorganosilosani e le resine acriliche.

In alcuni casi gli elastomeri fluorurati hanno conferito ai materiali trattati un buon grado di idrorepellenza; è risultata invece scarsa la loro capacità consolidante per la scarsissima penetrazione, pure in substrati fortemente recettivi.

I TEOS puri hanno fornito, in taluni casi, effetti negativi a causa della formazione di “croste dure”.

Sono state altresì verificate, talora con successo, le prestazioni d'intonachini (a base di calce idraulica naturale, cocciopesto-pozzolana e “pietra locale frantumata e vagliata) simili ad quelli ancora in opera in antichi ipogei.

Le informazioni desunte dall'analisi di casi significativi, come quelli prima menzionati, hanno portato la ricerca nel campo dei materiali per la conservazione compiere altre riflessioni sui possibili progressi che possono attuarsi nella sintesi di prodotti adatti al trattamento delle matrici calcaree.

Un'altra sfida cui è necessario fornire risposte e adeguate soluzioni tecnologiche, riguarda la rimozione di residui di vecchi trattamenti che possono aver innescato accentuazioni delle patologie o che possono essere di ostacolo per la *ritrattabilità* delle superfici.

Appare pertanto indispensabile effettuare una caratterizzazione di base (principi attivi, solventi, catalizzatori, additivi, ecc) dei prodotti più utilizzati in ambito conservativo per individuare le modificazioni molecolari o microstrutturali responsabili di un loro eventuale deperimento e perdita di efficienza.

Le resine acriliche sono polimeri termoplastici forse per primi introdotti nell'ambito del restauro sono utilizzate non solo per trattamenti su materiali lapidei, ma anche sulla carta, sul legno, sui tessuti e sui metalli. Le caratteristiche dei singoli prodotti variano, entro limiti abbastanza ampi, in relazione al peso molecolare del monomero (o dei monomeri in caso di copolimeri) di partenza.

In estrema sintesi le loro principali caratteristiche che ne giustificano l'impiego sono:

1. buona adesione;
2. idrorepellenza;
3. trasparenza;



Le resine acriliche solubili in solventi organici (es. chetonici e/o idrocarburici) potrebbero definirsi teoricamente reversibili per cui, se le caratteristiche molecolari del polimero, non variano con l'invecchiamento, esse potrebbero essere teoricamente rimosse dai supporti.

Un polimero largamente utilizzato, in particolare negli anni '80-90, nel restauro monumentale e archeologico è il copolimero etilmetacrilato-metilacrilato (**EMA/MA** in rapporto 70/30; T<sub>g</sub> pari a 40°C) meglio noto come **Paraloid B72** prodotto dalla **Rhom & Haas**. Si è tuttavia osservato che supporti trattati con soluzioni contenenti questo principio, manifestavano la perdita dell'idrorepellenza in tempi relativamente brevi, nonché una tendenza piuttosto rapida a subire alterazioni cromatiche, in particolare ingiallimento, causato da processi di termo-fotossidazione. Altro inconveniente legato nell'utilizzo di questo polimero nel trattamento dei lapidei, è la marcata modifica della traspirabilità delle superfici, per formazione di film polimerici, talora occludenti. La creazione di soluzioni di continuità favorisce, infatti, il graduale accumulo dei sali normalmente veicolati nei solidi porosi. In molti casi, con il passare degli anni, si è osservato un peggioramento delle condizioni conservative dei manufatti con, nei casi più eclatanti, espulsioni e distacchi di porzioni materiche.

Altro prodotto acrilico, anch'esso largamente utilizzato come consolidante corticale dei lapidei naturali e artificiali, è il **Primal AC33** prodotto dalla Rhom & Haas; il principio attivo è un copolimero di etilacrilato-metilmatacrlato EA/MMA = 67/33, disperso in acqua in forma di microemulsione. Intorno ai primi anni '90, sono apparsi in commercio prodotti simili commercializzati da case differenti, per via del fatto che la Rohm & Haas non ha più sintetizzato il copolimero EA/MMA. Anche per questo prodotto, come emerso da numerose indagini, si verifica una perdita piuttosto rapida delle caratteristiche di idrorepellenza (es. riduzione dell'angolo di contatto, variazioni del peso molecolare, etc.).

Di recente è apparso l'utilizzo del polimetilmetacrilato in forma modificata-funzionalizzata (**PMMA**)<sub>sol</sub> utilizzato per il consolidamento di carbonati. Il PMMA presentando una temperatura di transizione vetrosa elevata, manifesta le caratteristiche di un solido duro e fragile a temperatura ambiente, quindi sebbene resistente al degrado fotochimico, sono le caratteristiche elastomeccaniche che ne pregiudicano l'impiego. La nuova molecola funzionalizzata (PMMA)<sub>sol</sub> presenta invece una T<sub>g</sub> pari a 60°C e quindi potenzialmente supera i limiti applicativi del tradizionale PMMA. Questa nuova formulazione è stata oggetto di sperimentazioni in laboratorio e niente è ancora apparso sul mercato.

Per superare la scarsa durezza di alcune resine acriliche (tendenza alla termo-fotodegradazione e perdita dell'idrorepellenza) sono stati sintetizzati a partire dagli anni 70' polimeri fluorurati

nell'ottica di fornire prodotti stabili alle alterazioni cromatiche, dotati da eccellente idrorepellenza, e in taluni casi, anche di potere riaggregante (fluoroelastomeri).

In Italia alla fine degli anni 70', si svilupparono le ricerche sui polimeri fluorurati e la Società Syremont (gruppo Montefluos - Montedison) fu la prima a sintetizzarli e commercializzarli con la denominazione generale di **Akeogard**. Nel mercato statunitense, prodotti di simile formulazione, venivano invece commercializzati con la denominazione **Fomblin**. L'ottima resistenza di questi polimeri (perfluoropolieteri) alla fotodegradazione lasciava ben sperare in risultati nettamente superiori rispetto ai polimeri acrilici. Agli studi di laboratorio fecero seguito, dopo alcuni anni, le applicazioni sul Duomo di Lucca, di Siracusa, di Prato, di Monreale, su palazzo Antinori e sulla biblioteca Nazionale di Firenze. Il comportamento dei manufatti trattati ben presto evidenziò una sia una rapida diminuzione dell'efficacia protettiva (per migrazione degli "oli fluorurati" nel network poroso del lapideo) che un consistente incremento dell'indice di annerimento delle superfici a causa della cattura del particolato atmosferico sulle superfici trattate.

I perfluoropolieteri appartenenti alla classe Y (P.M. **6000÷7000, Fomblin Y**), essendo ramificati, presentavano caratteristiche di stabilità, migliori rispetto agli oli fluorurati a catena lineare (derivanti dall'ossidazione del tetrafluoroetilene) noti come Fomblin Z.

Dei differenti Fomblin si rivelò più adeguato, nell'impartire protezione e idrorepellenza, quello commercializzato come **Fomblin Y MET (Akeogard PF - Syremont)** poiché caratterizzato da migliore capacità di aggancio al supporto lapideo. Tuttavia questo formulato aveva un campo d'impiego limitato a lapidei compatti, massivi a bassa porosità. Si cercò di ridurre la tendenza alla migrazione dell'olio fluorurato nei pori capillari funzionalizzando il polimero con isobutilammide (IBA - **Akeogard BA**).

I perfluoropolieteri scomparvero gradualmente dal mercato, in relazione agli inconvenienti riscontrati nelle reali applicazioni. Sono invece ancora utilizzati gli elastomeri fluorurati (Fomblin CO - Akeogard CO - Syremont) come protettivi e blandi riaggreganti superficiali nel trattamento dei lapidei a elevata porosità e le microemulsioni di fluoroelastomero (Akeogard ME, Fluorophase 3 e Fluorophase 10 ) utilizzati come antgraffiti e leganti per ricostruzioni di parti di manufatti.

Prodotti fluorurati, acrilici, acrilsiliconici e siliconici sono stati applicati anche sulle calcareniti della "Formazione di Cagliari" nei test di laboratorio preliminari agli interventi di restauro della Chiesa di S. Michele (Figura 18) <sup>(18)</sup>.

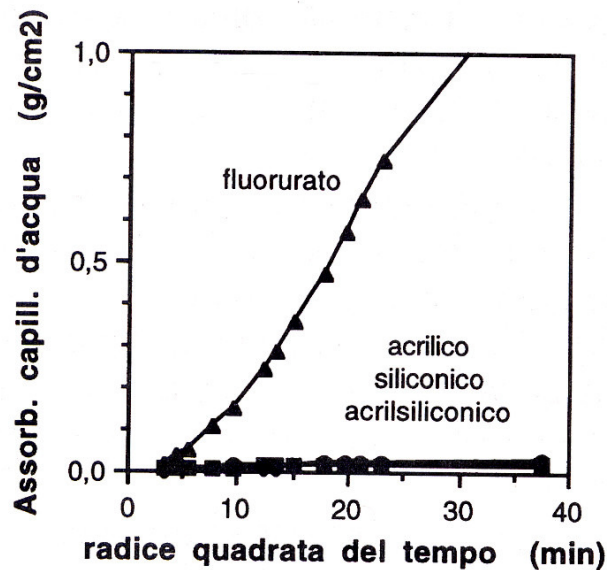


Fig. 18: Protettivi su provini di “Pietra Cantone”: Fluoroelastomero (Fomblin CO); Acrilico (Paraloid B72); Silossanico (Wacker 280-alchilalcolossilossano); Acrilsilossanico (miscela di Paraloid+ Wacker 280 in rapporto ponderale 1:1). Tratto da “Il restauro della Chiesa di S. Michele” a cura di A. Ingegno, Cagliari, 1995

Altri progressi nell’ambito della protezione e del consolidamento corticale dei manufatti porosi sono legati alla sintesi e commercializzazione di prodotti acrilfluorurati (es. Fuormet A) e acrilsiliconici (es. **ARD Raccanello; Acrisil 201/O.N.**).

Buoni risultati consolidanti sono stati pertanto ottenuti miscelando prodotti di differente natura al fine di ottimizzarne le prestazioni. È questo il caso delle resine acriliche addizionate con oligomeri silossanici per rinforzare l’effetto idrorepellente del polimero acrilico e proteggerlo dall’invecchiamento, dovuto al contatto con l’acqua, grazie alle buone caratteristiche d’idrorepellenza del silossano. Noto è ad esempio il trattamento acrilsiliconico “*Bologna Cocktail*” in cui il Paraloid B72 è stato utilizzato in associazione con la resina siliconica Dri Film 104 (General Electric) in white spirit.

Per quanto riguarda i polimeri acrilfluorurati sono stati di recente sintetizzati nuovi formulati (TFEMA/MA; TFEMA/n-BVE), non ancora commercialmente disponibili, per i quali sono ancora in corso indagini volte ad loro miglioramento funzionale. In Figura. 19 è sinteticamente mostrata la struttura e le funzionalità esplicate dai vari componenti del polimero.

## 6. Stato dell'Arte

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

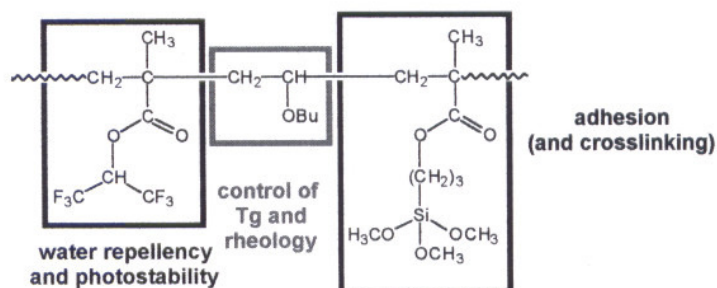


Fig.19: Polimero acrilfluorurato di nuova generazione

Applicazioni di protettivi a base acrilfluorurata (TFEMA/MA; TFEMA/n-BVE) e a base acrilica (EMA/MA; EMA/n-BVE) sono state compiute su calcareniti nota come “Pietra di Noto” (Tabella 10), molto simili a quelle appartenenti “c.d. Formazione di Cagliari”. In Figura 20 e 21 sono invece riportate, a titolo di esempio, rispettivamente la variazione dell’angolo di contatto e la cinetica di assorbimento, in funzione del tempo d’invecchiamento\*. Come si può constatare i polimeri acrilfluorurati si dimostrano i più durevoli.

	EMA/MA	TFEMA/MA	EMA/n-BVE	TFEMA/n-BVE
Composizione Mol.	2:1	2:1	2.5:1	2.5:1
Tg(°C)	40	42	26	34
F(%)	-	13.5	-	11
Mn	41000	21000	20000	42000
Mw	88000	36000	67000	125000
DI*	-9.1	-10.4	-7.3	-8.0
Db*	5.8	7.1	5.1	5.3
Angolo di Contatto	116	130	112	130
Riduzione permeabilità	39	39	23	28
*UNI 10925:2001; Beni culturali; Materiali lapidei naturali ed artificiali; Metodologia per l’irraggiamento con luce solare artificiale				

Tab.10: Caratteristiche di protettivi acrilfluorurati e acrilici e variazione delle caratteristiche del lapideo dopo il trattamento.

6. Stato dell'Arte

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

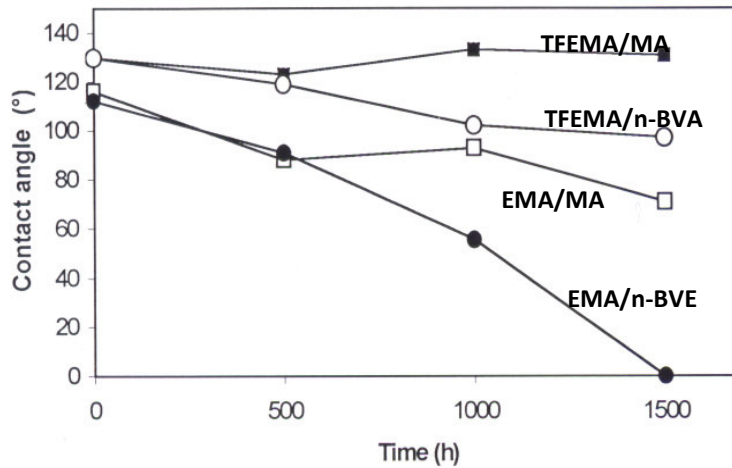


Fig.20: Calarenite porosa nota come “Pietra di Noto” trattata con differenti polimeri protettivi (TFEMA/MA; EMA/MA; EMA/n-BVE; TFEMA/n-BVE). Variazione dell’angolo di contatto in funzione del tempo di invecchiamento per fot ossidazione

I protettivi attualmente più utilizzati sono prodotti derivati di derivazione silconica. Nel 1960 come

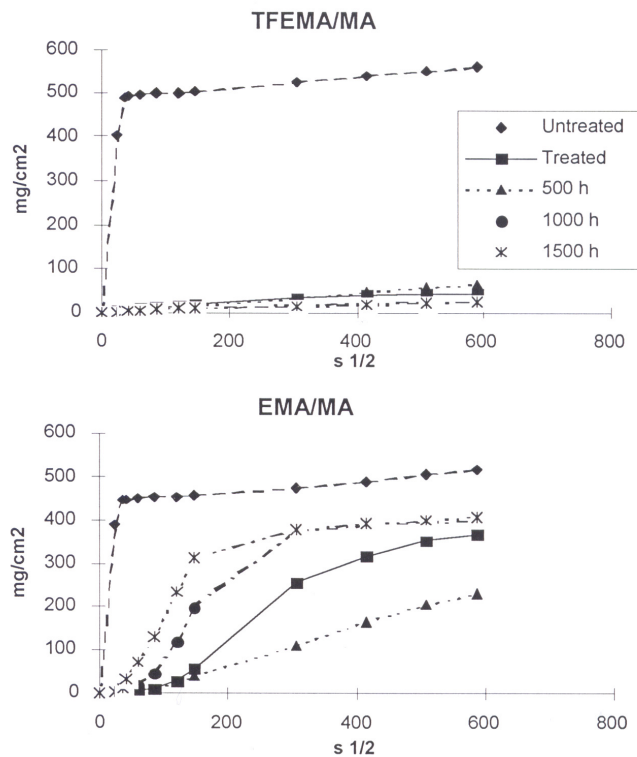


Fig.21: Calarenite porosa nota come “Pietra di Noto” trattata con differenti polimeri protettivi (TFEMA/MA; EMA/MA; EMA/n-BVE; TFEMA/n-BVE). Variazione della cinetica di assorbimento d’acqua per capillarità in funzione del tempo di invecchiamento per fotossidazione.

idrorepellente fu utilizzato ad esempio il metiltrialcossisilano (Z6070 e T4-0149 della Dow Corning). Tra quelli invece analizzati e ampiamente menzionati nella letteratura scientifica nonché massicciamente utilizzati nella pratica del cantiere di restauro, troviamo i poliorganosilossani (es. Tegosivin HL100; Silo 111 a base di metiletossipolisisossano) e i silani-silossani oligomeri (es. Waker BS 290).

La valutazione dell'efficacia (almeno a breve termine) di un trattamento protettivo è resa più agevole poiché disciplinata dalla norma **UNI 10921** <sup>(19)</sup>; altre prove correlate a tale valutazione possono invece riguardare la misura della modifica dell'angolo di contatto, l'indice di saturazione, la cinetica di capillarità e di essiccamento, la misura della traspirabilità e le misure colorimetriche.

Per quanto riguarda il consolidamento di superficie di lapidei carbonatici a elevata porosità, accanto ai sistemi polimerici e ibridi, continuano a essere studiati e utilizzati i trattamenti inorganici a base d'idrossido di Ca, Ba, di ossalato di ammonio  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  e anche di diammonio fosfato acido  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  anche in forme nanostrutturate. Le ragioni sono ispirate dall'esigenza di non introdurre componenti ritenute estranee alla "natura" del lapideo (compatibilità chimica ed elastomeccanica). Le sperimentazioni condotte mediante consolidanti inorganici sulle calcareniti a globigerina di alcuni monumenti Maltesi, hanno fornito risultati apprezzabili che testimoniano l'attualità e la vivacità della ricerca nei confronti di tali trattamenti.

Un ulteriore gruppo di prodotti consolidanti a base inorganica è quello delle soluzioni colloidali di silice, comunemente indicati come "*silica-sol*". In tal caso il prodotto non subisce processi idrolitici e la sua azione consolidante si manifesta attraverso la separazione di un gel di silice e la sua adesione alle pareti dei componenti minerali. Prodotti di tale natura sebbene presentino una minor capacità di penetrazione, manifestano buone capacità riaggreganti. I *silica-sol* hanno fornito risultati soddisfacenti nella riaggregazione di materiali polverulenti o nella stabilizzazione di miscele formate da sabbie, polveri e piccoli frammenti di rocce.

Il silicato di etile (TEOS -  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ), ovvero il prodotto ormai più utilizzato per il consolidamento di materiali a base silicatica, ha trovato oramai impiego anche nel consolidamento di calcareniti, calcari compatti come marmi e travertini.

E' lecito chiedersi quali effetti si possano ottenere partendo da substrati così profondamente differenti, perché gruppi ossidrilici, che potrebbero costituire i ponti di aggancio per il gel in via di policondensazione, possono essere quasi assenti (se non legati alla presenza di minerali secondari) nei carbonati di elevata purezza. Si tende pertanto ad attribuire un ruolo cruciale alle "impurità", eventualmente presenti nelle matrici carbonatiche: certa frazione ponderale di ossidrili contenuti nei reticoli cristallini di minerali secondari potrebbero, infatti, essere sufficienti a far avvenire "l'aggancio" della  $\text{SiO}_2$  colloidale alla struttura del carbonato. Alcuni autori indagano se e come il

pH alcalino dei carbonati possa influire sulle reazioni che portano alla formazione dello xerogel di silice e se il prodotto di neoformazione risulti stabilmente e intimamente ancorato al substrato lapideo tanto da resistere nel tempo alle varie sollecitazioni ambientali. Ovvero in certi casi è stato evidenziato come il pH (idrolisi del  $\text{CaCO}_3$ ) tenda a favorire l'evaporazione degli alcossisilani riducendo la loro velocità di polimerizzazione. Ricorrendo all'utilizzo di specifici catalizzatori questo processo può essere minimizzato; lo xerogel di neoformazione tuttavia non riuscendo comunque ad aderire saldamente al substrato non manifesta un'efficace azione consolidante. Studi effettuati mediante la tecnica NMR (MAS  $^{29}\text{Si}$ NMR) hanno evidenziato osservato come l'azione riaggregante del silicato di etile su polveri di quarzo e di calcite sia differente. In altri casi i TEOS hanno invece mostrato una buona capacità consolidante anche nei confronti di manufatti lapidei carbonatici. Il dibattito è ancora aperto, e non si è ancora giunti a una visione univoca e condivisa. Di fatto, anche in assenza di prodotti competitivi, il silicato di etile puro, funzionalizzato o modificato (MTEOS; MTMOS; promotori d'aggancio, fillers, etc.) è il prodotto più massicciamente impiegato nel consolidamento corticale di tutti i lapidei naturali o artificiali.

I processi (tipo *sol-gel*) che portano alla formazione della silice di neoformazione sono:

1. idrolisi dei gruppi alcossidici;
2. policondensazione dei gruppi idrolizzati;
3. essiccamento;
4. invecchiamento dello xerogel;

Un fattore che incide notevolmente sulla reazione d'idrolisi e sulla successiva fase di condensazione è legato non solo alla natura dell'alcool utilizzato, alle condizioni termoigrometriche, ma alla presenza di catalizzatori che hanno un ruolo molto importante nel processo idrolitico; la formazione, l'interconnessione, l'accrescimento delle catene polimeriche che si ottengono e che portano alla produzione del gel, variano a seconda che si usi un catalizzatore acido, basico o neutro. In conformità a ampie sperimentazioni e dall'analisi dei prodotti di neoformazione si evidenzia come i catalizzatori acidi, portino a un consistente aumento della velocità d'idrolisi. I polimeri ottenuti sono parzialmente lineari (o comunque poco ramificati) e solo con l'invecchiamento s'interconnettono; dopo essiccamento si ottiene un gel non particellato, a elevata densità. I catalizzatori basici portano invece a un consistente aumento della velocità di condensazione, quindi a un altrettanto rapida gelificazione del prodotto di reazione. I polimeri che si formano sono molto più estesi rispetto al caso precedente, ramificati, ma non interconnessi. Accade una progressiva reticolazione per congiungimento delle varie unità nel corso della gelificazione, dopo essiccamento si ottiene un gel particellato a bassa densità. Come si evince un punto critico è governare le

cinetiche di idrolisi e condensazione (pH, T, HR, scelta del catalizzatore) da cui dipendono in definitiva molte delle caratteristiche degli xerogel.

Altre criticità, insite nel processo di formazione dello xerogel, si manifestano durante la c.d. fase di essiccamento cui è connessa la contrazione del sistema. A questo punto la tensione capillare, la pressione osmotica, la variazione delle caratteristiche reologiche (aumento della viscosità), la pressione esercitata dalla frazione liquida (ancora presente all'interno del sistema in via di reticolazione), fanno risentire i loro effetti.

Durante questa fase si possono ingenerare cricche e fessurazioni che portano, nel caso peggiore, ma assai frequente, alla frammentazione del gel. Se quest'ultimo non è in grado di accomodare le variazioni dimensionali del sistema polimero-matrice, (ciò è molto dipendente dal modulo di elasticità, dallo spessore critico del film, dalla natura delle forze di adesione) lo stress tensionale sarà relativamente elevato da produrre il cracking del gel. Poiché inoltre il gel è al contempo molto rigido e fragile, anche le sollecitazioni ambientali potranno influire negativamente sull'efficacia consolidante di questi sistemi.

La ricerca scientifica e industriale sta indirizzando gli sforzi verso nuove formulazioni di TEOS dette a elasticità migliorata (ESAE - Elastic Silicic Acid Ester). Generalmente questo miglioramento viene raggiunto attraverso l'introduzione di particelle colloidali PMC (Particle Modified Composites) e/o l'utilizzo di Dryivng Control Chemical Additives (DCCA) che incrementano la permeabilità del gel in contrazione favorendo la graduale diffusione delle fasi liquide. Unico prodotto con queste caratteristiche sul mercato Italiano è il silicato modificato **Phase Plus** di PhaseItalia, poco utilizzato poiché costoso e troppo poco studiato nelle reali applicazioni.



## PARTE SPERIMENTALE

### CARATTERIZZAZIONE DELLE MATRICI CARBONATICHE OGGETTO DI STUDIO

#### 7 Introduzione

Questo lavoro di dottorato vuole fornire un contributo alla valutazione dell'efficacia dei trattamenti consolidanti applicati sui materiali lapidei, in particolare carbonatici, contestualizzandoli nell'ambiente esterno più o meno aggressivo qual è quello costiero sardo. Vuole altresì contribuire a comprendere le cause e i meccanismi di degrado superficiale indotti sulle stesse matrici partendo dagli effetti sulle stesse consolidate soggette a *weathering artificiale*.

In particolare nella sperimentazione sono state scelte litofacies calcarenitiche arealmente diffuse nel bacino del Mediterraneo e massicciamente utilizzate nell'edificato storico per via della facile estrazione, lavorabilità e reperibilità. Un altro materiale oggetto di studio è il marmo bianco (*tipo Carrara P – CE*), ovvero una differente matrice ampiamente utilizzata come pietra ornamentale e nella statuaria in particolare.

I materiali in oggetto presentano caratteristiche microstrutturali radicalmente differenti che guidano le cinetiche dei processi degradativi: l'elevata porosità delle calcareniti favorisce la veicolazione, anche in profondità, degli agenti aggressivi che causano la lisciviazione e/o solubilizzazione della fase legante micritica con formazione di sottoprodotti di reazione (es. sali). La presenza di questi ultimi all'interno del network poroso, genera notevoli stress meccanici legati alle variazioni dimensionali commesse con i cicli diurni o stagionali di cristallizzazione. Gli effetti degradativi più evidenti sono legati alla perdita materica per disgregazione granulare, *crumbling* ed erosione differenziale.

Per il classico marmo bianco di Carrara i risultati dell'aggressione ambientale vanno da modeste alterazioni superficiali (rugosità) a perdite nelle prestazioni meccaniche per *bending* termico (microcracking e insorgenza di porosità secondaria), fino a decoesione granulare e polverizzazione per aggressione da parte di agenti acidi, in particolare in contesti urbani inquinati.

La ricerca condotta ha rivolto una particolare attenzione ai problemi del rinforzo corticale di queste matrici, problema profondamente aperto in ambito conservativo, utilizzando precursori inorganici quali l'ossalato d'ammonio e il diammonio fosfato acido, scelti per la particolare affinità delle fasi di neoformazione con la matrice carbonatica. I risultati di questi trattamenti sono stati confrontati con alcuni dei più importanti presidi consolidanti reperibili comunemente nel mercato e massicciamente utilizzati nel settore del restauro ,al fine di evidenziarne le criticità di veicolazione e di efficacia relativa.

## 7.1 Le metodologie e procedure d'indagine utilizzate

I campioni oggetto di studio sono stati dapprima descritti, campionati e archiviati conformemente a quanto disposto dalle ex raccomandazioni Normal (Alterazioni macroscopiche dei materiali lapidei: lessico Normal 1/88, campionamento Normal 3/80 e archiviazione dei materiali lapidei Normal 2/80)<sup>(20)</sup>.

Le tecniche strumentali utilizzate nell'ambito di questa tesi sono rivolte alla caratterizzazione dei materiali tal quali (calcareniti e marmi) e di quelli oggetto di trattamento consolidanti. Per entrambi è stata effettuata la caratterizzazione chimico-mineralogico-petrografica e fisico-meccaniche nel rispetto delle normative di riferimento vigente (Norme Uni per i materiali lapidei, Norme UNI-EN con validità in ambito europeo, redatte dai comitati tecnici CEN e le ex Raccomandazioni Normal non ancora recepite dal Comitato UNI, ma ancora utilizzate come linea guida)<sup>(21)</sup> di seguito riportate:

### 7.1.1 Caratterizzazione chimico-mineralogico-petrografica delle matrici

Le indagini utilizzate sono state:

- Diffrazione dei raggi X (XRD) (Racc. Normal 8/81)
- Descrizione petrografica (UNI EN 12407:2003)
- Microscopia ottica su sezioni sottili (MO) con allestimento dei campioni per preparazione delle Sezioni Sottili e Lucide (UNI 10922-06)
- Indagine morfostrutturale con Analisi mediante Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

In alcuni casi sono state eseguite indagini di caratterizzazione aggiuntive come:

- Analisi termo-gravimetrica per la determinazione quantitativa delle specie costituenti i materiali lapidei (DTA TG);
- Analisi chimica con XRF;
- Spettrofotometria infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR).

### 7.1.2 Caratterizzazione fisico-meccanica delle matrici

Al fine di valutare le proprietà fisico-meccaniche sono state eseguite le seguenti indagini:

- Determinazione della resistenza a compressione semplice (UNI EN 1926:2007);
- Misurazione della velocità di propagazione del suono con onde ultrasoniche (UNI EN 14579:2005);
- Massa volumica apparente (UNI 9724/2:1990);
- Massa volumica reale (UNI 9724/7:1990);

### 7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

- Porosità accessibile (UNI 9724/VII:1990);
- Porosimetria ad intrusione forzata di mercurio (MIP) (UNI 1936:2007);
- Distribuzione del volume dei pori in funzione del loro diametro (NORMAL-4/80);
- Assorbimento d'acqua per capillarità (UNI 15801:2010);
- Assorbimento d'acqua per immersione totale (NORMAL 7/81);
- Determinazione microprofilometrica del campione (UNI ISO 46/4287).

*Le analisi e le prove sono state effettuate presso i laboratori della Facoltà di Ingegneria dell'Università di Cagliari e in particolare nel Laboratorio di Materiali del Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali.*

#### 7.2 Caratterizzazione ed indagini effettuate su provini di marmo di Carrara

I campioni scelti per la sperimentazione provengono da una lastra di marmo (BON-1), invecchiata naturalmente per circa 100 anni, prelevata dal cimitero monumentale di Cagliari. Questa, in conseguenza degli effetti indotti dal processo di *bending* termico (Figura 22), si è spezzata in diversi frammenti che sono stati oggetto di campionatura e relativa schedatura (Figura 23). Macroscopicamente i campioni appaiono caratterizzati da un'elevata rugosità superficiale accompagnata da una alterazione cromatica penetrativa di colore beige-rosato, probabilmente dovuta alla penetrazione di particelle pigmentanti che, in parte, possono essere associate alle *red dusts shariane*. Sulla faccia opposta di alcuni frammenti sono presenti croste nere di esiguo spessore fortemente aderenti al substrato. Dal punto delle proprietà prestazionali i campioni presentano caratteristiche assai scadenti e ben lontane da quelle che si riscontrano in un marmo bianco carrarese non degradato; la disgregazione granulare appare avanzata con il conseguente effetto di una notevole perdita materica ed insorgenza di una'altrettanto elevata porosità secondaria.

### 7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine



Fig. 22 - Lastra ancora in opera caratterizzata da *bending* termico da cui provengono i campioni oggetto di studio



Fig.23 - Frammenti del campione BON-1: a) superficie a vista; b) retro della lastra a contatto con il paramento murario

## 7.2.1. Valutazione delle proprietà mineralogiche-petrografiche

### 7.2.1.1 Indagine in microscopia ottica (O.M.)

Sono state allestite diverse sezioni sottili da sottoporre ad esame in microscopia ottica (O.M.) in luce polarizzata secondo la UNI 10922:2006 (Sezioni Sottili e Lucide di Materiali Lapidei: Tecnica di Allestimento). Lo studio è stato eseguito al microscopio utilizzando un microscopio polarizzante Zeiss Axioskop 40 dotato di telecamera AR per l'acquisizione digitale delle immagini. L'analisi dei preparati è stata effettuata in conformità alla normativa EN 12407:2007 Natural stone test methods – Petrographic examination.

Si sono potuti osservare: i costituenti mineralogici principali e le loro intrinseche caratteristiche (es. dimensione dei grani, struttura, anisotropia, porosità, inclusioni, etc.), l'eventuale stato di alterazione (discontinuità, pori, alterazioni della posizione dei bordi di grano, microfratture).

I campioni hanno rivelato una struttura granoblastica con individui cristallini caratterizzati da bordi pseudo rettilinei. La tessitura appare sostanzialmente isotropa ovvero non riscontrano orientazioni preferenziali degli assi cristallografici. La dimensione dei grani, come si desume dalla micrografia è dell'ordine dei 150÷200 micrometri (Figura 24). Nella stessa immagine appare evidente l'incremento dello spazio intergranulare a cui si associa la notevole porosità secondaria. Gli spazi intergranulari prossimi alla superficie a vista della lastra, sono interessati dalla presenza di una matrice di colore beige, non otticamente risolta, probabilmente attribuibile alla contaminazione e penetrazione di particolato aerodisperso con carico anche pigmentante.

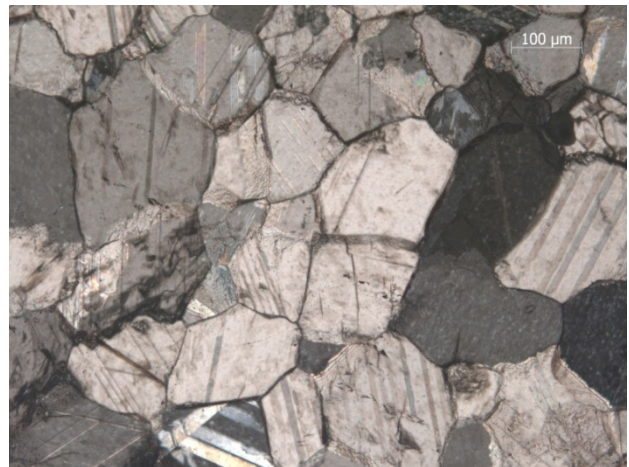
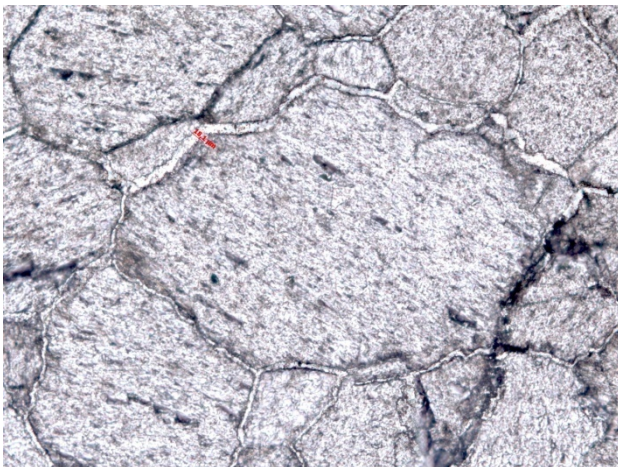


Fig.24 - Immagini in MO del campione BON-1

**7.2.1.2 Analisi mineralogiche in diffrazione a raggi X (XRD)**

Le indagini in diffrazione (metodo delle polveri) a raggi X sono state eseguite utilizzando un diffrattometro Rigaku Miniflex II, (Figura 25) Le condizioni operative utilizzate nell'indagine qualitativa sono riportate in Tabella .11.

Raw Data Origin	ASCII-2Theta-Intensity (ASC)
Scan Axis	Gonio
Start Position [ $^{\circ}2\theta$ .]	4.0000
End Position [ $^{\circ}2\theta$ .]	60.0000
Step Size [ $^{\circ}2\theta$ .]	0.0400
Scan Step Time [s]	1.0000
Offset [ $^{\circ}2\theta$ .]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [ $^{\circ}$ ]	1.0000
Irradiated Length [mm]	10.00
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	0.1000
Measurement Temperature [ $^{\circ}C$ ]	25.00
Anode Material	Cu
Goniometer Radius [mm]	240.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	Si
Spinning	No
Current	15 KW

Fig. 25 - Diffrattometro *Rigaku MiniFlex II*.

Tab. 11 – Condizioni operative (XRD)

### 7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Gli spettri di diffrazione qualitativi e quantitativi (qualitativo e quantitativo - *Metodo di Rietveld*) hanno evidenziato la presenza della calcite quale fase principale (circa 97%), seguita dalla dolomite (Figura 26).

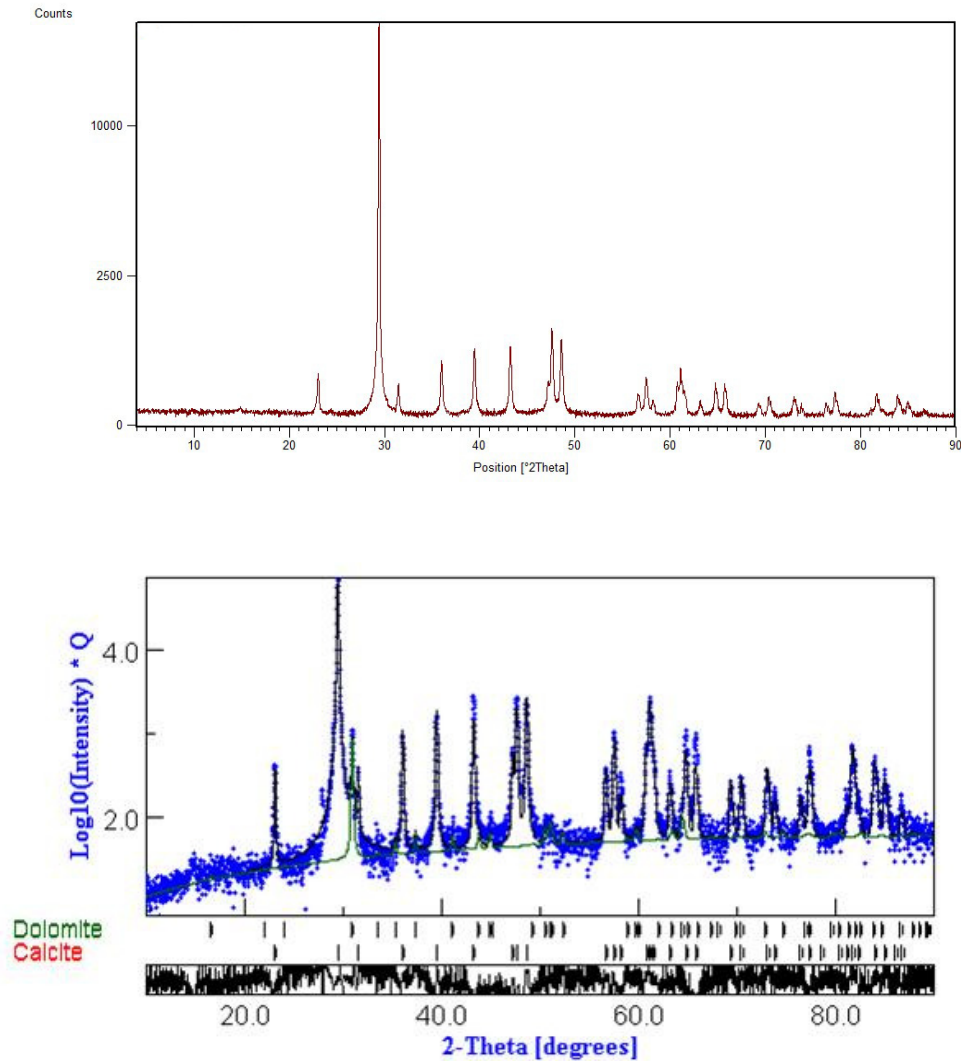


Fig.26 - XRD qualitativo e quantitativo - metodo Rietveld



### 7.2.1.3 Spettroscopia Infrarossa (FTIR)

Alcuni campioni di marmo non sottoposti ad operazioni di pulitura sono stati indagati tramite tecnica spettrometrica in trasformata di Fourier (FTIR). Sono stati utilizzati solventi a differente grado di polarità quali acqua e cloroformio al fine di estrarre selettivamente eventuali composti organici presenti sul supporto marmoreo. In Figura 27 sono riportati gli spettri IR e in Tabella 12 i risultati ottenuti. Come si può osservare sono state riscontrate tracce di cere e proteine quali residui di vecchi trattamenti protettivi.

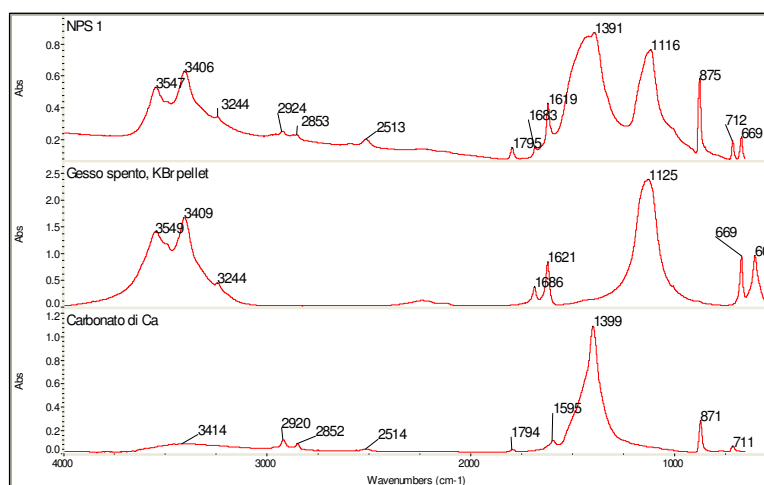


Fig 27 – Spettri IR

CAMPIONE	FTIR - ASSORBIMENTI (cm <sup>-1</sup> )	ATTRIBUZIONI
MI	3547-3406 (O-H v); 1391 (CO <sub>3</sub> -2 v); 1116 (SO <sub>4</sub> -2 v) 875 (O-C-O δ); 669 (SO <sub>4</sub> -2 δ)	Carbonato di calcio e gesso
MI - CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3289 (O-H v)                      3065-2920-2851 (C-H v) 1740-1652 (C=O v)                1542 (C-N-H δ) 1465-1406 (C-H δ)                1247-1114-1019 (C-O v) 3347 (O-H v)                        2925-2854 (C-H v) 1737 (C=O v)                        1465-1490 (C-H δ))	Proteine, cere e oli

Tab 12 - Risultati ottenuti con la spettroscopia infrarossa



#### 7.2.1.4 Indagini morfostrutturali in microscopia elettronica a scansione (SEM)

I campioni metallizzati con oro utilizzando l'apparato Leica EM SCD005, sono stati sottoposti ad indagine morfostrutturale con il microscopio a scansione SEM Zeiss EVO LS 15 dotato di EDS e in grado di operare a pressione variabile (Figura 28).



Fig. 28 - SEM Zeiss modello EVO

Le analisi al SEM-EDS hanno consentito la rilevazione di diversi composti superficiali. Sono presenti fasi minerali silicatiche quali feldspati e quarzo, cloruri e in minor misura anche fosfati di calcio.

Il quarzo e il feldspato derivano da apporti crustali di differente natura, mentre il cloruro di sodio deriva sostanzialmente dall'aerosol marino che pervade l'area urbana; il fosfato di calcio potrebbe derivare dalle deiezioni dei volatili o dalla contaminazione presente nello stesso sito (Figura 29). La Figura 30 fornisce un dettaglio sulla particolare morfologia del cloruro di sodio presente in forma cospicua sulla matrice indagata.

### 7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

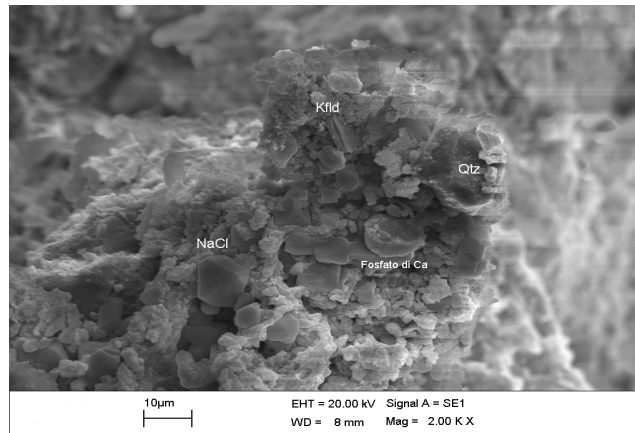


Fig- 29 - Immagine al SEM in cui si evidenziano con cristalli di quarzo, feldspati, cloruro di sodio e fosfato di calcio

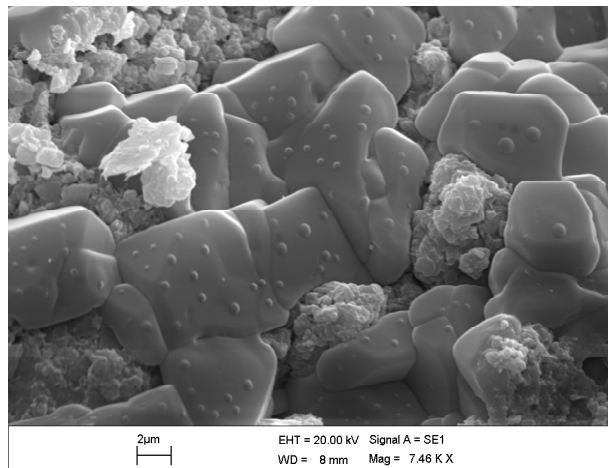


Fig. 30 - Immagine al SEM di cristalli di NaCl

### 7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Dalle indagini al SEM inoltre è stato possibile valutare la dimensione dei grani, lo *spacing* intergranulare, la presenza di carature (*micropitting*) e di microlesioni. In Figura 31 è riportata una emblematica micrografia al SEM che evidenzia il grave stato di decoesione che caratterizza questo materiale.

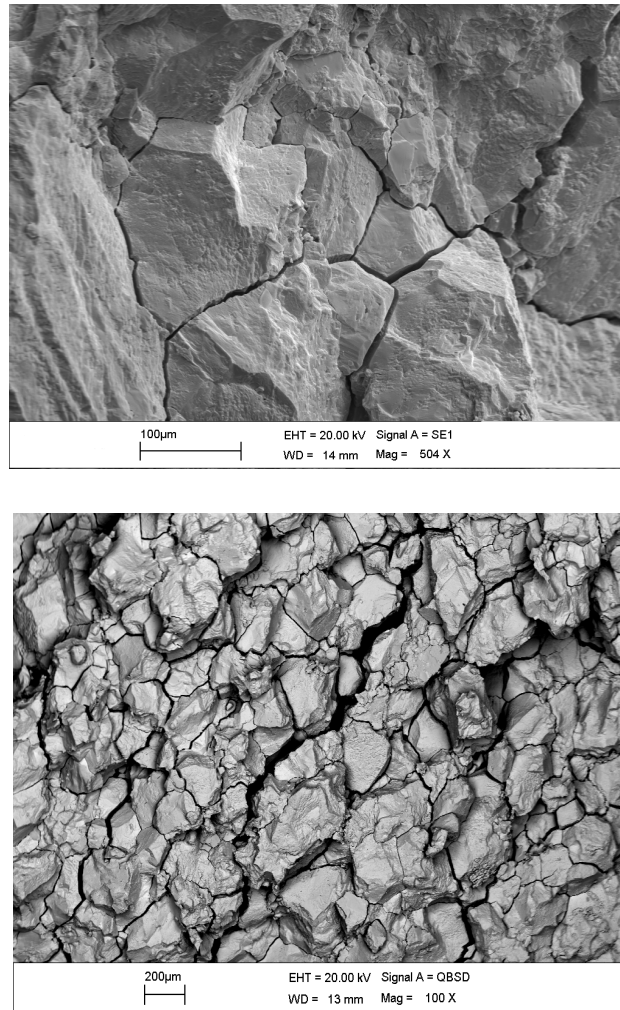


Fig.31 - Immagini al SEM della superficie del campione BON-1

## 7.2.2 Valutazione delle proprietà fisico-meccaniche

### 7.2.2.1 Determinazione della resistenza a compressione semplice

La resistenza alla compressione uniassiale è uno dei parametri più utilizzati per valutare le proprietà meccaniche, e quindi di resistenza, di un materiale lapideo. La prova è stata effettuata su piccoli campioni di forma cubica ricavati dalla lastra BON1, di spigolo pari a pari a  $2,50 \pm .05$  mm, utilizzando una pressa oleodinamica strumentata. Nella selezione dei campioni destinati alla prova, per garantire la rappresentatività litologica, si sono privilegiate caratteristiche quali omogeneità tessiturale, pesi allo stato secco, assenza di macrodifetti. Ogni lotto di provini, composto da 6 campioni ciascuno e prima dell'esecuzione della prova ogni campione è stato essiccato in stufa a una temperatura di  $50 \pm 5$  °C e raffreddato in essiccatore fino a massa costante. In Tabella 13 sono riportati i risultati ottenuti. Come si desume dall'analisi dei dati la resistenza a compressione risulta drasticamente ridotta rispetto al marmo di Carrara non degradato che presenta resistenze meccaniche a compressione uni-assiale variabili nel range di 90-120 MPa.

BON-1	Rca [MPa]
	$8,5 \pm 1,02$

Tab.13 – Misure di resistenza meccanica a compressione uni assiale (Lastra Bon-1)

### 7.2.2.2 Determinazione della velocità di propagazione degli impulsi ultrasonici

Questa indagine non distruttiva consente di determinare la velocità di propagazione degli impulsi ultrasonici attraverso i materiali oggetto di studio; si possono pertanto ottenere informazioni indirette sullo stato di coesione e sulla *compattezza* dei materiali. Le prove ultrasoniche effettuate nell'ambito di questo lavoro di tesi hanno previsto l'utilizzo della tecnica per trasparenza su campioni prismatici di dimensioni 25x25x80 mm; lo strumento utilizzato è il PUNDIT (Portable Ultrasonic Non-Destructive Digital indicating Tester) equipaggiato con trasduttori cilindrici di frequenza propria pari a 150 kHz (Figura 32 e 33). Come si desume dall'analisi dei dati US la velocità appare nettamente ridotta rispetto ad un marmo di Carrara non degradato che presenta velocità di propagazione variabili nel range di 5500-6200 m/s (Tabella 14).

## 7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

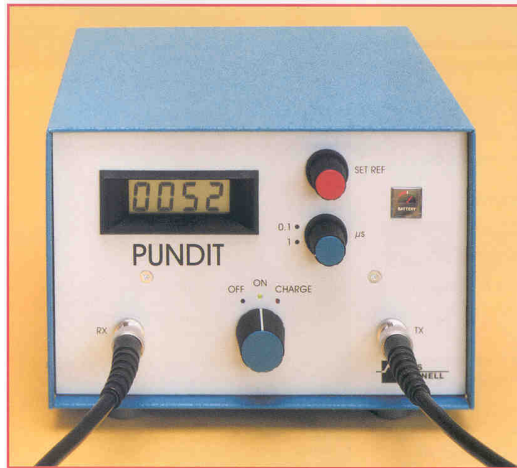


Fig. 32;33 – Strumento utilizzato per determinare la velocità sonica

Serie	Velocità US media [m/s]
BON1-MI	2330,4 ± 187,6

Tab.14 - Dati delle velocità US

### 7.2.2.3 Valutazione della porosità

Lo studio della porosità, unitamente alla conoscenza di altre importanti caratteristiche intrinseche dei materiali lapidei costituisce uno degli aspetti più importanti sia in termini di identificazione del network dei vuoti accessibili che, di stimare il livello di degrado eventualmente raggiunto dagli stessi. La presenza di pori di differenti dimensione unitamente alla loro percentuale nell'unità di volume è determinante, infatti, nei processi di veicolazione ed eventuale circolazione di soluzioni aggressive che sono causa di innesco di molteplici processi di alterazione.

Lo studio della porosità fornisce quindi informazioni sullo stato di conservazione e soprattutto in vista di eventuali trattamenti conservativi, consente di valutare le modifiche della microstruttura porosa apportate dai trattamenti in funzione delle modalità di esecuzione e degli assorbimenti specifici dei prodotti.

#### 7.2.2.4 Assorbimento d'acqua per capillarità

Il metodo di prova consente di definire la cinetica del processo di suzione capillare spontanea da parte un campione di materiale lapideo posto con una superficie regolare e nota a contatto con un supporto imbibito di acqua deionizzata.

Dall'elaborazione dei dati di prova si sono ricavate, per ciascun campione, le curve di assorbimento in funzione del tempo, calcolato il valore asintotico ( $M^*$  in  $\text{g/cm}^2$ ) (Figura 34) calcolato il coefficiente di assorbimento capillare ( $C.A$  in  $\text{g/cm}^2 * \text{s}^{-1/2}$ ) (Figura 35) che rappresenta la pendenza del primo tratto pseudo-rettilineo della curva di assorbimento capillare. Il valore asintotico e il coefficiente d'assorbimento capillare, essendo direttamente legati alla distribuzione porosimetrica, sono un importante indice della suscettività all'acqua del materiale; essi possono altresì fornire indicazioni sul degrado e sulla specifiche attitudini di un materiale di assorbire prima e dopo un eventuale trattamento conservativo. Alcune significative curve di assorbimento sono riportate in Figura 36 e i dati di prova in Tabella 15. Come si può osservare, nonostante le limitazioni imposte dalla geometria della lastra spessa circa 2,5 cm, i campioni mostrano una cinetica estremamente rapida portandosi nella condizione asintotica in pochi minuti.

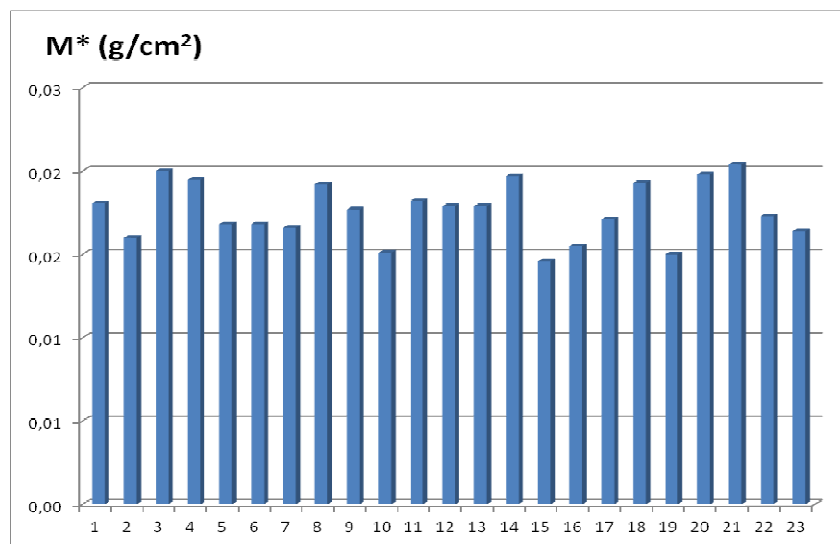


Fig. 34 - Valori asintotici ( $M^*$ ) per i campioni della serie BON-1 MI

7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

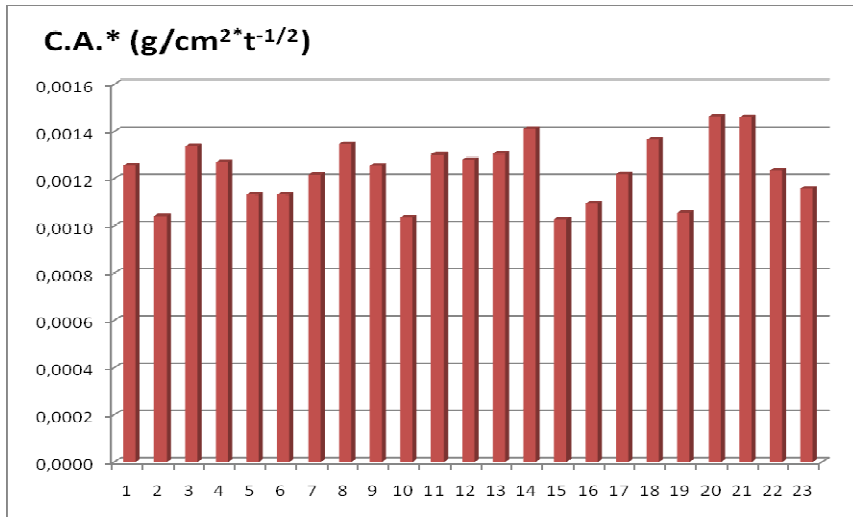


Fig. 35 - Valori del coefficiente d'assorbimento capillare (C.A) per i campioni della serie

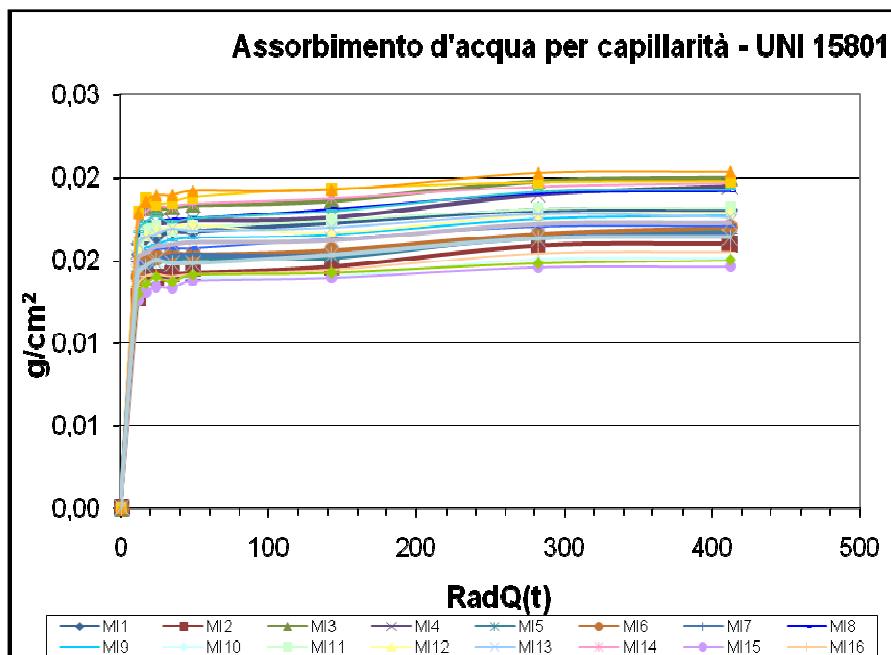


Fig. 36 – Alcune significative curve di assorbimento d'acqua per capillarità

### 7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

<b>BON-1 MI</b>	<b>M* [g/cm<sup>2</sup>]</b> <b>(Valori medi)</b>
	0,018± 0,0017
<b>BON-1 MI</b>	<b>C.A. [g/cm<sup>2</sup>* s<sup>-1/2</sup>]</b> <b>(Valori medi)</b>
	0,001± 0,00013

Tab. 15 - Valori medi di M\* e del C.A. del campione Bon 1

#### 7.2.2.5 Assorbimento d'acqua per immersione totale

Questa prova consente di determinare il grado di saturazione che un campione lapideo può raggiungere dopo immersione completa in acqua distillata in condizioni naturali, a temperatura e pressione atmosferica. Prima della prova i campioni sono stati opportunamente essiccati in stufa a una temperatura di  $50 \pm 5^\circ\text{C}$  e raffreddati in essiccatore, fino al raggiungimento della massa costante. A partire dal momento dell'immersione i campioni sono stati estratti dal bagno ad intervalli di tempo stabiliti, fino a verificare il raggiungimento della stabilità del peso. A prova conclusa è stato possibile determinare per ciascun campione il quantitativo d'acqua assorbito e quindi il coefficiente d'imbibizione  $C_i$  (%) i cui dati sono riportati in Tabella 16.

<b>Serie</b>	<b>C.i. [%]</b> <b>valore medio</b>
<b>BON-1 MI</b>	0,571 ± 0,304

Tab.16 – Risultati Coefficiente di imbibizione

#### 7.2.2.6 Indagini porosimetriche MIP per intrusione forzata di Hg

La porosimetria ad intrusione forzata di mercurio, è una tecnica analitica che permette di determinare il volume totale di pori aperti presenti nella microstruttura (porosità totale espressa in %), la distribuzione in differenti classi dimensionali (in funzione del raggio o diametro) e il volume cumulativo totale (espresso in  $\text{mm}^3/\text{g}$ ). L'acquisizione di questa grandezza e delle sue caratteristiche è imprescindibile nella prospettiva di un intervento di tipo conservativo, in quanto i formulati impiegati negli interventi conservativi si posizioneranno e si struttureranno all'interno del network



## 7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

di vuoti. La relazione che viene utilizzata in ambito porosimetrico è espressa dall'equazione di Laplace-Washburn:

$P = 2 \gamma \cos \theta / rc$ ; dove:

$\gamma$  = tensione superficiale del Hg;

$\theta$  = angolo di contatto del Hg;

$rc$  = raggio del capillare cilindrico.

Considerando per  $\gamma$  e  $\theta$  i valori medi, rispettivamente uguali a 480 dyne/cm ( $4,80 \times 10^{-2}$  N/m) e  $141,3^\circ$  e pressione di intrusione massima pari a 2200 bar la tecnica MIP consente di valutare volume e dimensione dei pori il cui raggio sia dell'ordine di  $0,002 \mu\text{m}$ . Nell'interpretazione dei dati ci si affida generalmente ad una rappresentazione semplificata della geometria dei vuoti (Figura 37).

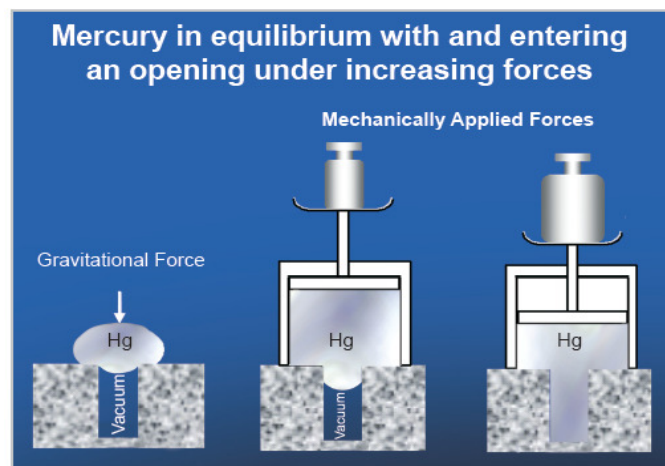


Fig.37 - Comportamento del Hg quale liquido non bagnante

Il porosimetro impiegato nella seguente sperimentazione è l'AutoPore IV 9500 Series della Micromeritics.

La prova è stata condotta su piccoli frammenti lapidei che, dopo trattamento in stufa alla temperatura di  $50 \pm 5^\circ \text{C}$  sono stati mantenuti in essiccatore e pesati all'inizio della prova. Dopo queste operazioni preliminari ogni campione è stato introdotto nel penetrometro Figura 38, quindi sigillato e introdotto nella cella di bassa pressione (low pressure analysis).

Nella seconda fase di analisi il penetrometro viene introdotto nella cella di alta pressione (high pressure analysis) che consente di incrementare i valori della pressione fino al massimo di 2200 bar al fine di rilevare anche pori di più piccolo diametro. Durante le fasi di incremento barico un sistema capacitivo consente di registrare la variazione livello del Hg nello stelo del dilatometro.

### 7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

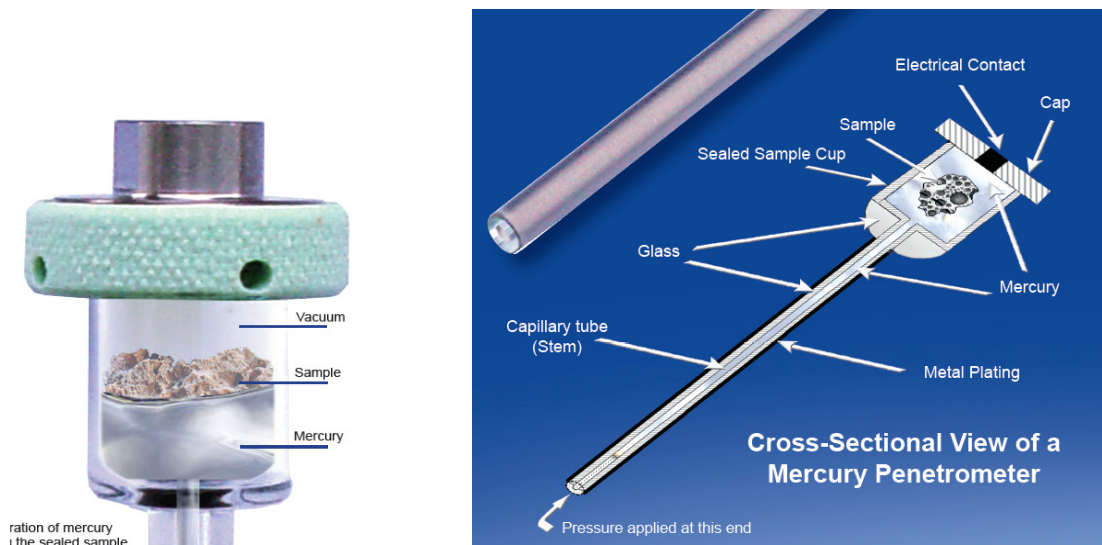


Fig.38 - Rappresentazione schematica del campione all'interno del penetrometro.

I dati acquisiti, opportunamente elaborati, consentono di costruire, ad esempio, il grafico in cui viene riportato il volume cumulativo dei pori intrusi dal Hg in funzione della pressione oppure l'intrusione differenziale in funzione del raggio o l'istogramma della distribuzione percentuale dei pori in funzione al raggio rispetto all'intrusione differenziale; la tecnica consente di stimare altre grandezze quali la superficie specifica e il grado di frattalità della struttura con appositi software (Figura 39). Nella stessa figura si riportano a titolo esemplificativo i dati porosimetrici ricavati per i campioni della serie BON 1. Si può osservare come il valore di porosità totale (%) superi mediamente le sette unità percentuali. La classe modale è centrata sul valore di 6 micrometri e il range della distribuzione è compreso tra 80 e 0,003  $\mu\text{m}$ .

## 7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

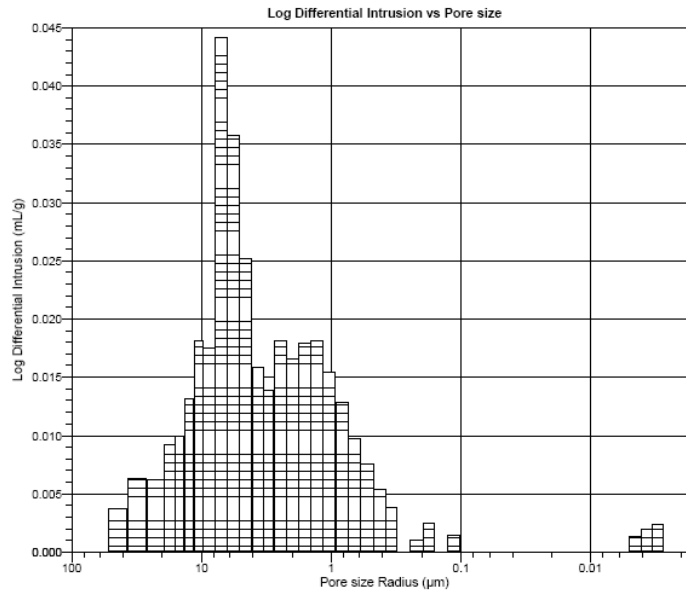


Fig. 39 - Intrusione differenziale del Hg (Log) in funzione del raggio dei pori

Le analisi porosimetriche MIP (tecnica per intrusione forzata di Hg) hanno consentito la determinazione della porosità totale e della distribuzione dimensionale dei vuoti del campione BON-1. Dal confronto tra i valori MIP ottenuti con quelli di un campione di riferimento (definito marmo sano) risulta evidente come il degrado abbia nettamente alterato la microstruttura porosa nei valori della porosità totale che da 0.37% (marmo sano) è arrivata ad un valore massimo pari a circa 8%. Nel marmo degradato la distribuzione dei vuoti risulta interamente traslata verso classi dimensionali superiori al micrometro, con classe modale centrata sul valore pari a circa 6 micrometri.

Dall'analisi di questi risultati è evidente come il degrado, dovuto perlomeno inizialmente allo stress termico e in seguito anche alla corrosione chimica, abbia drasticamente modificato le caratteristiche superficiali, producendo un sensibile incremento della superficie specifica e quindi della reattività del materiale nei fenomeni di cattura di particolato atmosferico e degli inquinanti.

### 7.3 Misure microprofilometriche

Il confronto dei profili di rugosità effettuati sulle superfici del campione BON-1 e dei marmi di riferimento, confermano quanto precedentemente asserito. Tali profili sono stati realizzati con rugosimetri a differente capacità di escursione dello stilo in senso verticale: Il primo ( $Z_{max}=160 \mu m$ ) è stato utilizzato su alcuni campioni di marmi sani di riferimento (Figura 41), che presentavano differenti lavorazioni: superficie lisce ma non specchiate, specchiate e opache e diversa grana cristallina, Tabella 17.

### 7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

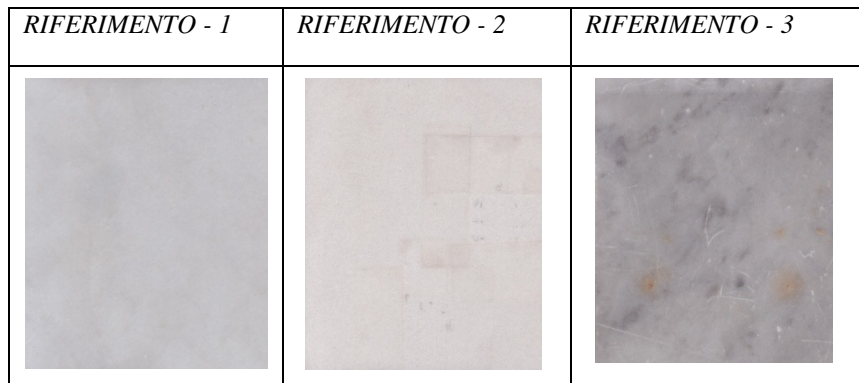


Fig.41 - Immagini dei campioni di riferimento utilizzati per la valutazione della rugosità

Campioni di riferimento	Aspetto della superficie	Dimensione media dei cristalli ( $\mu\text{m}$ )	Parametri medi di rugosità ( $\mu\text{m}$ )		
			Pa	Pz	Pq
<b>RIF.1 SL</b>	Lucida	150 $\div$ $\pm$ 30	Pa = 0.21 $\pm$ 0.02	Pz = 4.03 $\pm$ 0.79	Pq = 0.37 $\pm$ 0.06
<b>RIF.1 SO</b>	Opaca		Pa = 2.89 $\pm$ 0.35	Pz = 20.46 $\pm$ 1.72	Pq = 3.66 $\pm$ 0.44
RIF.2 SL	Lucida	200 $\div$ $\pm$ 30	Pa = 0.5 $\pm$ 0.13	Pz = 8.30 $\pm$ 1.15	Pq = 0.96 $\pm$ 0.23
RIF.2 SO	Opaca		Pa = 5.87 $\pm$ 0.28	Pz = 42.15 $\pm$ 5.15	Pq = 7.57 $\pm$ 0.63
<b>RIF.3 SO</b>	Opaca	100 $\div$ $\pm$ 20	Pa = 0.66 $\pm$ 0.10	Pz = 6.22 $\pm$ 2.10	Pq = 0.85 $\pm$ 0.13

Tabella 17: Parametri di rugosità dei campioni di riferimento

Tra i campioni di riferimento disponibili è stato scelto quello siglato RIF2-SO, caratterizzato da cristalli di dimensione media dei molto vicina a quella del campione BON-1 oggetto di studio. Al fine di esaminare la superficie del campione degradato si è ricorso all'utilizzo di un rugosimetro con capacità di escursione dello stilo in senso verticale ( $Z_{\text{max}} = 360 \mu\text{m}$ ). Tuttavia è stato possibile eseguire misure solo in alcune parti del campione da considerarsi "meno ruvide" in quanto la rugosità del campione sulla maggior parte della superficie supera la massima escursione verticale dello strumento utilizzato.

L'analisi dei dati desunti dai profili filtrati di rugosità possono fornire utili indicazioni sulla grandezza dei grani cristallini, sugli effetti di corrosione superficiale, su eventuali dislocazioni dei

### 7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

grani dopo stress termici simulati, di variazioni morfologiche conseguenti ad operazioni di pulitura, consolidamento e protezione (Tabella 18).

N° campione	Aspetto della superficie	Dimensione media dei cristalli (µm)	Parametri medi di rugosità (µm)		
			Pa=	Pz=	Pq=
1	Opaca e rugosa	200±30	36.21 ± 1.92	218.4 ± 23.4	45.39 ± 2.51

Tabella 18 – Risultati ottenuti sui campioni

In Figura. 42 sono rappresentati due profili primari relativi al campione BON-1 dopo pulitura con AmC e la soluzione di EDTA bi e tetrasodico e un tipico profilo relativo al campione di riferimento (marmo non alterato). Si possono apprezzare nettissime variazioni soprattutto nella variazione del parametro Pz).

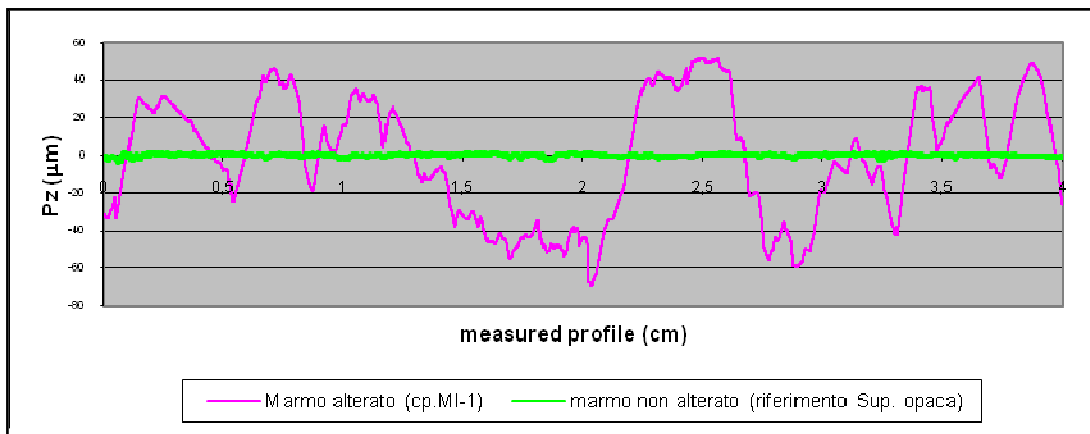


Fig. 42: Profili rugosimetrici reali del campione BON-1 AR-1 dopo pulitura e del campione di riferimento (marmo non alterato).

#### 7.4 Matrici biocalcarenite-biolutitiche – Caratterizzazione del materiale tal quale

Per il settore dei lapidei non lucidabili sono state selezionati litotipi calcarenitici (l.s. *Mudstone*, *Packstone*) poiché soggetti anch'essi a forte deperimento materico e massicciamente diffusi nel bacino del Mediterraneo (es. Pietra di Lecce, Pietra di Noto, Pietra di Matera; calcari terziari di Malta, di Cipro, della Tunisia, della Francia meridionale, della Spagna e Portogallo, etc.).

##### 7.4.1 Caratterizzazione del supporto lapideo prescelto

Al fine di valutare l'efficacia e le modificazioni indotte dai trattamenti consolidanti è stato utilizzato quale materiale di riferimento anche una biocalcarenite miocenica di scadenti proprietà fisico-meccaniche, soggetta a rapido degrado e molto utilizzata nell'ambito dell'edilizia storica e monumentale della Sardegna (Figura 43). Le proprietà meccaniche relative a tale litologia possono tuttavia manifestare una certa dispersione nei valori in relazione al grado di cementazione, alla presenza di fillosilicati e al contenuto d'acqua assorbita per igroscopicità e per imbibizione. I fenomeni di degrado a carico di tale litologia sono di notevole intensità. Le più comuni ed evidenti, forme di weathering (Figura 44) sono: polverizzazione, alveolizzazione distacchi di piccoli frammenti, erosione alveolare, croste nere ed efflorescenze saline. Si riportano nel seguito le indagini effettuate per la sua caratterizzazione di questo materiale .

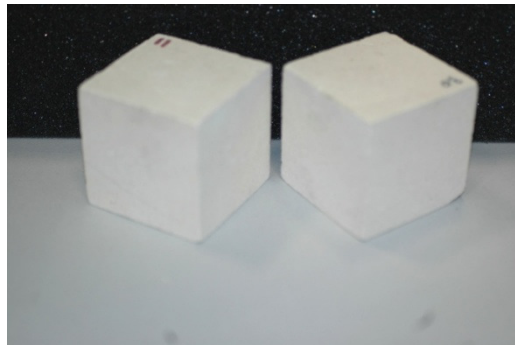


Fig.43 - I campioni di biocalcarenite

## 7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine



Fig. 44 – Immagini delle forme più comuni di degrado riscontrate sulla facciata della Chiesa di S. Michele in Cagliari.

### 7.4.2 Valutazione delle proprietà chimico-mineralogico-petrografiche

Le indagini utilizzate sono state:

- Diffrazione dei raggi X (XRD) (Racc. Normal 8/81);
- Descrizione petrografica (UNI EN 12407:2003);
- Microscopia ottica su sezioni sottili (MO) con allestimento dei campioni per preparazione delle Sezioni Sottili e Lucide (UNI 10922-06).
- Indagine morfostrutturale con Analisi mediante Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

In alcuni casi sono state eseguite indagini di caratterizzazione aggiuntive come:

- Analisi termo-gravimetrica per la determinazione quantitativa delle specie costituenti i materiali lapidei (DTA TG);
- Analisi chimica con XRF;
- Spettrofotometria infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR).

### 7.4.3. Valutazione delle proprietà fisico-meccaniche

Al fine di valutare le proprietà fisico-meccaniche sono state eseguite le seguenti indagini:

- Determinazione della resistenza a compressione semplice (UNI EN 1926:2007)

## 7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

- Misurazione della velocità di propagazione del suono con onde ultrasoniche (UNI EN 14579:2005)
- Massa volumica apparente (UNI 9724/2:1990)
- Massa volumica reale (UNI 9724/7:1990)
- Porosità accessibile (UNI 9724/VII:1990)
- Porosimetria ad intrusione forzata di mercurio (MIP) (UNI 1936:2007)
- Distribuzione del volume dei pori in funzione del loro diametro (NORMAL-4/80)
- Assorbimento d'acqua per capillarità (UNI 15801:2010)
- Assorbimento d'acqua per immersione totale (NORMAL 7/81)

### 7.5 Caratterizzazione minero-petrografica del supporto non trattato (NT)

Il materiale lapideo di riferimento è stato indagato mediante differenti tecniche strumentali al fine di definire la composizione minero-petrografica e i caratteri microstrutturali. In Figura 45 è mostrato lo spettro di diffrazione-X (XRD) del materiale precedentemente micronizzato in mortaio d'agata. Lo spettro evidenzia la presenza delle seguenti fasi cristalline; calcite, dolomite, quarzo e illite.

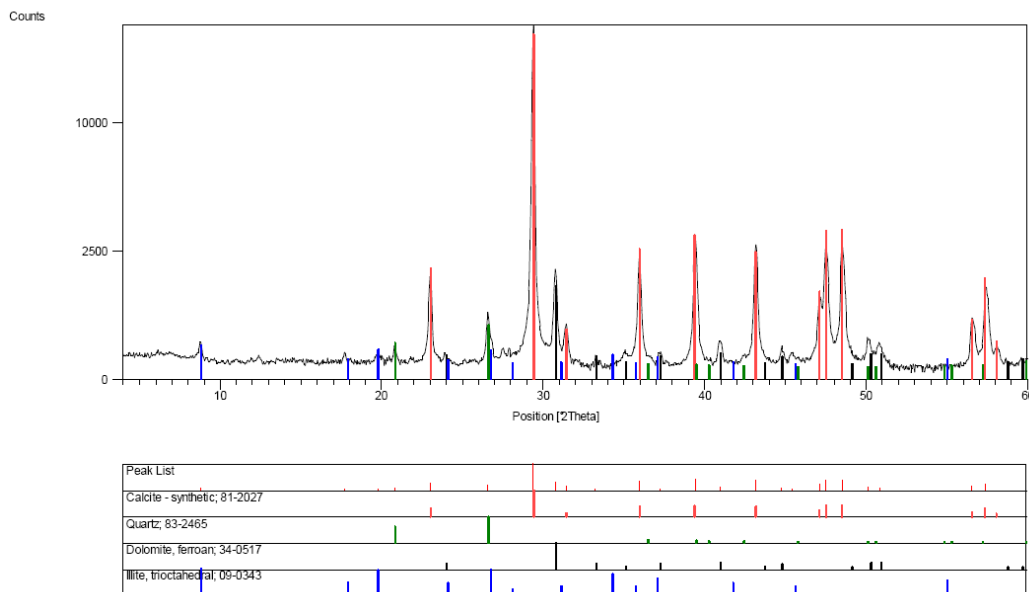


Fig. 45 – Pattern di diffrazione per la calcarenite SC-CF



### 7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

L'analisi tessiturale del litotipo, effettuata mediante tecniche di microscopia ottica in luce polarizzata allestendo il campione secondo le indicazioni della norma UNI 10922-06, ha evidenziato una microstruttura variabile tra un *Wackestone* a grana molto fine e un *Mudstone* (classificazione di Dunham) (Figura 46).

La componente microfossilifera (organismi caratteristici di paleoambienti bentonici della fauna marina) risulta molto abbondante e la componente detritica non carbonatica è rappresentata prevalentemente da cristalli di quarzo ed occasionali plagioclasti.

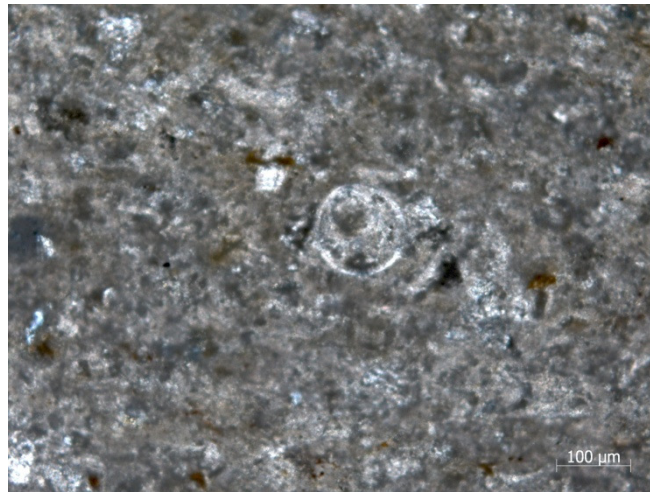


Fig. 46 - Analisi OM del campione biocalcareo

L'analisi morfologica in microscopia elettronica a scansione (SEM) ha evidenziato la natura finemente micritica del materiale (Figura 47), caratterizzato da grani di dimensione variabile da due a quattro micrometri, con scarsissimo grado di cementazione ed elevata porosità. L'analisi ha evidenziato anche la presenza di fillosilicati dispersi nella matrice carbonatica.

### 7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

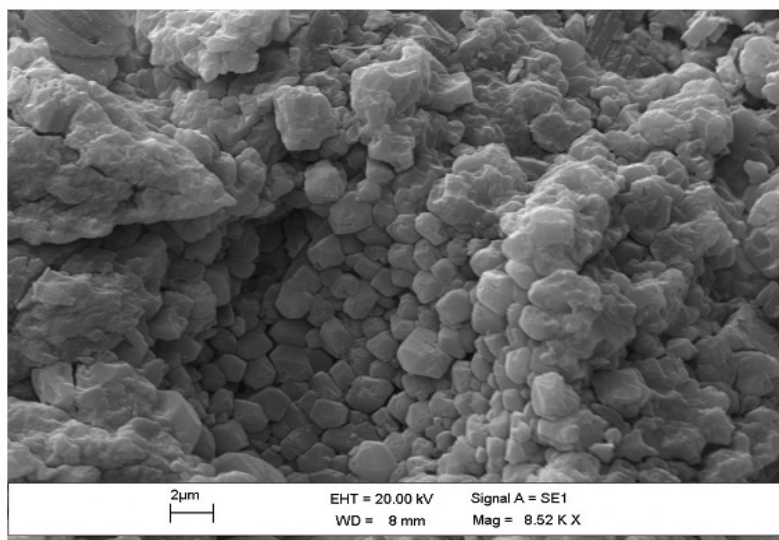


Fig. 47: Indagine morfologica al SEM del litotipo carbonatico

Dati composizionali ottenuti mediante tecnica XRF relativi agli elementi maggiori espressi in percentuale in peso dei relativi ossidi sono riportati in Tabella 19. Si può constatare, anche dal contestuale confronto con il termogramma TG-DTA (Figura 48) l'elevato tenore in carbonato del campione oggetto di studio.

Elementi	% peso	3 $\sigma$
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>4.37</b>	$\pm 0.05$
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>0.05</b>	$\pm 0.01$
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>1.17</b>	$\pm 0.02$
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0.41</b>	-
<b>FeO</b>	<b>0.00</b>	-
<b>Fe tot</b>	<b>0.41</b>	$\pm 0.01$
<b>MnO</b>	<b>0.01</b>	$\pm 0.00$
<b>MgO</b>	<b>2.17</b>	$\pm 0.12$
<b>CaO</b>	<b>49.59</b>	$\pm 0.22$
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>0.43</b>	$\pm 0.11$
<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>0.26</b>	$\pm 0.00$
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>0.09</b>	$\pm 0.01$
<b>LOI</b>	<b>41.46</b>	

Tab.19 - Analisi XRF del litotipo (% peso degli ossidi degli elementi maggiori)

## 7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

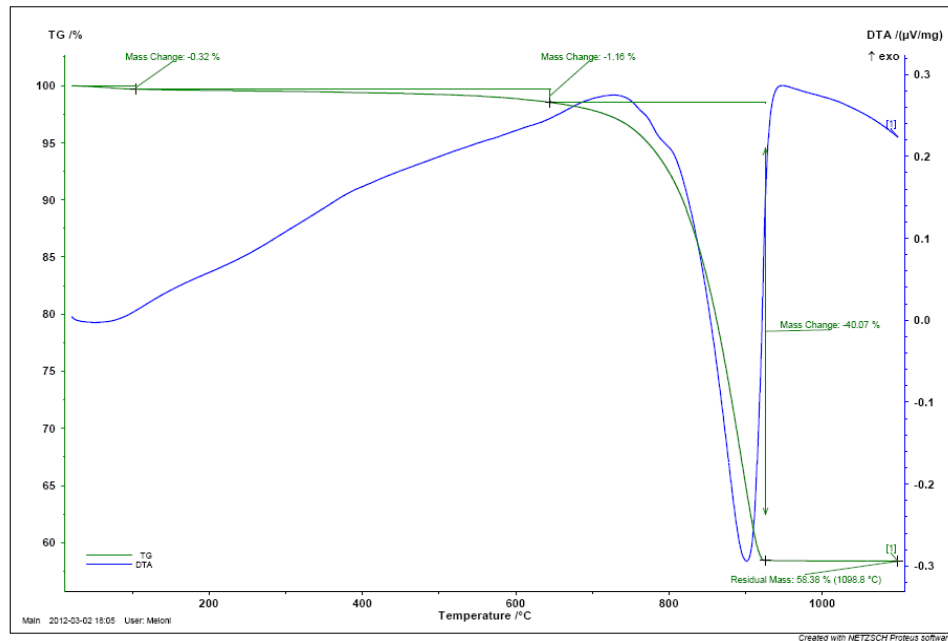


Fig. 48 - TG-DTA per la litologia SC-CF

### 7.5.1 Valutazione delle proprietà fisico-meccaniche

#### Determinazione della velocità di propagazione del suono e Resistenza a compressione semplice

La Tabella 20, riporta il valore medio di resistenza ottenuto nelle differenti prove eseguite su un lotto di sei provini cubici secchi e saturi di spigolo pari a 5 cm. Come si può osservare la presenza d'acqua produce un netto decremento delle prestazioni a causa dell'allentamento delle già deboli forze coesive che agiscono tra i grani del materiale.

<b>Rca [MPa] a secco</b>	<b>Rca [MPa] sat</b>	<b>V<sub>us</sub> [m/s] A secco</b>	<b>V<sub>us</sub> [m/s] sat</b>
15,05 ± 2,41	8,40 ± 1,87	3000,7±217,2	2817,9±178,2

Tab 20 – Valori medi di resistenza meccanica a compressione semplice e secco e a umido e velocità US

Sono state infine effettuate misure relative alla velocità di propagazione degli ultrasuoni mediante apparato portatile P.U.N.D.I.T. equipaggiato con trasduttori di frequenza propria di 150 kHz. La

## 7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

misura è stata effettuata per trasparenza su prismi di altezza pari a 16 cm e base quadrata (3x3 cm). I bassi valori della velocità di transito degli US sono da imputarsi alla scarsa coesione del lapideo, all'elevata porosità e al basso grado di cementazione.

### 7.6 Indagini porosimetriche e suscettibilità all'acqua della matrice calcarenitica

Alcuni frammenti del litotipo, previa stabilizzazione ponderale tramite essiccazione, sono stati sottoposti ad indagine porosimetrica MIP (Tabella 21). Una tipica distribuzione porosimetrica è riportata invece in Figura 49; si osserva come siano prevalenti i pori di dimensione micrometrica (da 1 a 0.1 micrometri); poco rappresentati sono quelli inferiori a 0.1  $\mu\text{m}$  e quelli di dimensioni superiori ai 2  $\mu\text{m}$ . Questa distribuzione appare consistente con la microstruttura del materiale ovvero dimensione, forma e disposizione dei grani, scarsità di matrice e cemento. Il valore medio di porosità totale (MIP) si attesta sul 33% ( $\pm 2$ ) In Tabella 22. sono riportati anche i valori di porosità accessibile ( $\epsilon = V_v/V_t$ ) ottenuti attraverso la misura ponderale dell'acqua assorbita a saturazione totale a bassa pressione (UNI 9724/7). I dati ottenuti si correlano bene con i valori di porosità totale ottenuti mediante tecnica MIP (Figura 50).

Equilibration Time:	<b>High Pressure:</b>	10 secs
	Blank Correction by Formula	
	(From Pressure 0.0000 to 227.5270 MPa)	
<b>Intrusion Data Summary</b>		
Total Intrusion Volume =	0.2019	mL/g
Total Pore Area =	1.729	m <sup>2</sup> /g
Median Pore Radius (Volume) =	0.7124	$\mu\text{m}$
Median Pore Radius (Area) =	0.0692	$\mu\text{m}$
Average Pore Radius (2V/A) =	0.2336	$\mu\text{m}$
Bulk Density at 0.0036 MPa =	1.6302	g/mL
Apparent (skeletal) Density =	2.4301	g/mL
Porosity =	32.9164	%
Stem Volume Used =	49	%
<b>Pore Structure Summary</b>		
Threshold Pressure:	0.5178	MPa (Calculated)
Characteristic length =	1.2041	$\mu\text{m}$
Conductivity formation factor =	0.059	
Permeability constant =	0.00442	
Permeability =	1.5037	mdarcy
BET Surface Area =	230.0000	m <sup>2</sup> /g
Pore shape exponent =	1.00	
Tortuosity factor =	2.080	
Tortuosity =	26.1823	
Percolation Fractal dimension =	2.879	
Backbone Fractal dimension =	N/A	

Tab.21 – Report della prova porosi metrica MIP

### 7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

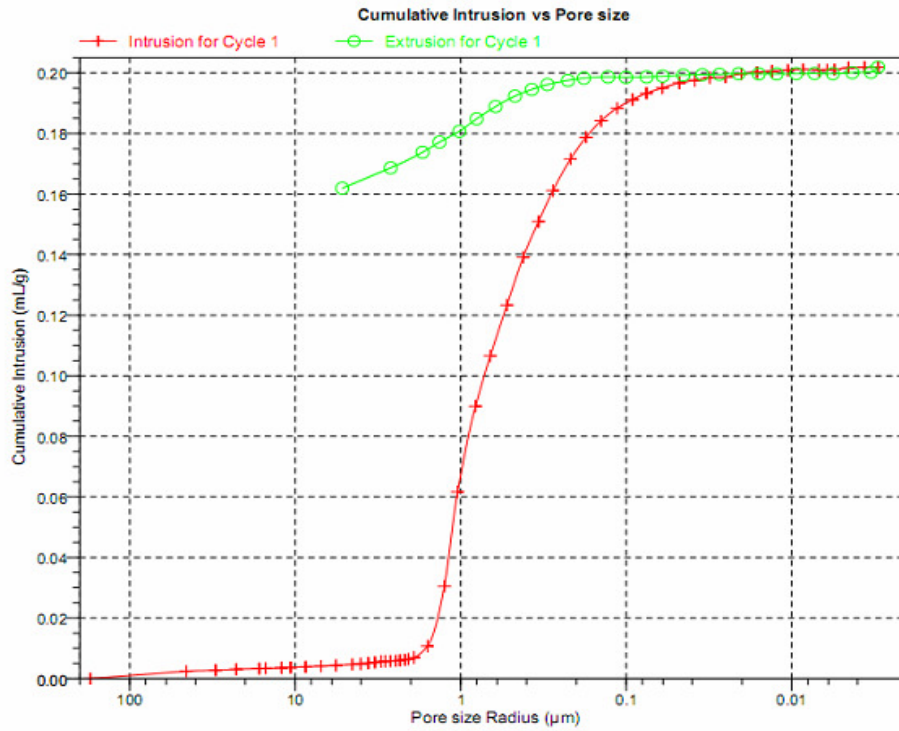


Fig.49 – Distribuzione dimensionale dei vuoti in funzione del raggio (Pt=33%)

Valore medio (%)	Valore max (%)	Valore min (%)
32,95 (± 2.17)	35,40	31,20

Tab.22 – Valori di porosità accessibile

## 7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

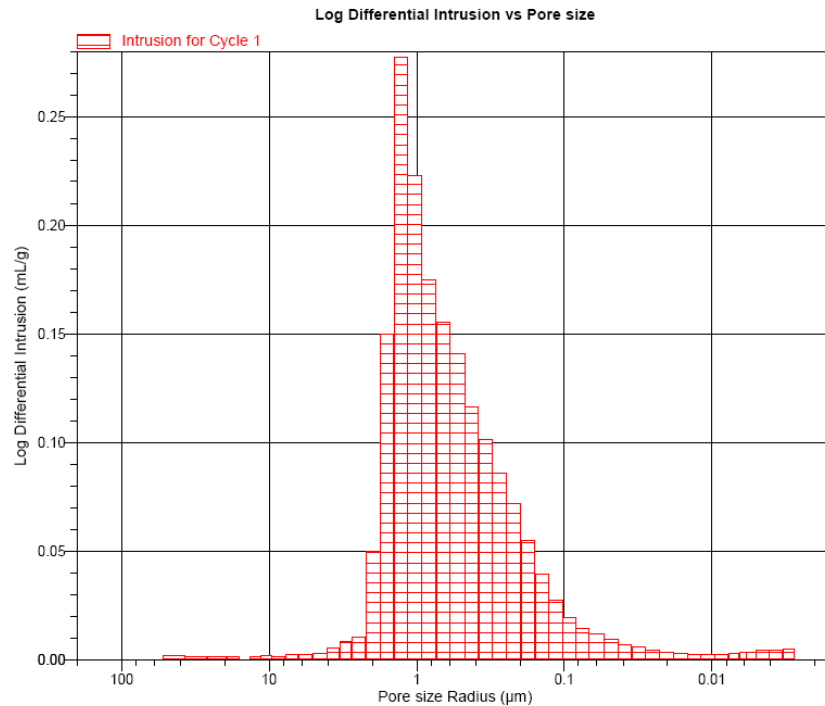


Fig.50 - Intrusione differenziale del Hg (Log) in funzione del raggio dei pori

### 7.6.1 Assorbimento d'acqua per capillarità

Lo studio della cinetica di assorbimento dell'acqua per capillarità e il calcolo dei relativi parametri (C.A. ed  $M^*$ ) è stato effettuato nel rispetto della UNI-NORMAL 15801 su provini cubici di lato pari a 3 e a 5 cm. In Figura 51 è riportato l'andamento del processo di assorbimento che, come si può constatare, risulta piuttosto veloce: il 90% della massa d'acqua viene assorbita in soli 50 minuti. Il coefficiente medio di assorbimento per capillarità C.A. è risultato, per i cubi di piccola dimensione, pari a 0,017 ( $\pm 0.002$ ); il coefficiente asintotico medio  $M^*$  ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ) è risultato pari a  $0,93 \pm 0.04$ . Per i cubi standard di spigolo pari a 5 cm (Figura 52), i dati desunti dalla prova sono riportati in Tabella 23 e in Tabella 24.

7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

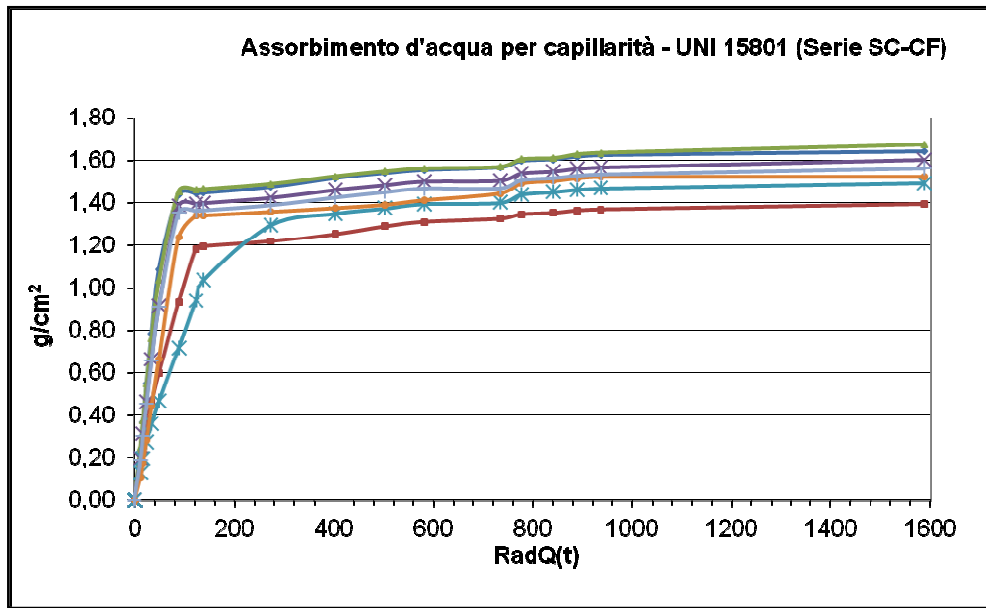


Fig 51 - Curve di assorbimento in funzione del tempo per alcuni significativi campioni della serie SC-SF (5x5x5 cm)



Fig.52 – Cubi standard (5 cm)

Serie	h (cm)	h (cm)	h (cm)	h (cm)	h (cm)	h (cm)
	5 min	10 min	15 min	60 min	120 min	180
SC-CF	0,4-1,1	0,8-1,4	1,3-2,0	3,0-3,7	4,6-5,0	5,0

Tab.23 Valori ottenuti sui provini pari a 5 cm)

## 7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

<b>Serie</b> <b>SC-CF</b>	<b>M*</b> <b>(g/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>C.A.</b> <b>(g/cm<sup>2</sup> x s<sup>-1/2</sup>)</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b> <b>(g)</b>
<b>Media</b>	1,506	0,0156	36,710
<b>Max</b>	2,051	0,0232	40,870
<b>Min</b>	1,134	0,0090	28,340
<b>Dev. St.</b>	0,179	0,0039	3,511

Tab. 24 - Valori medi dell'altezza di risalita capillare (cm) in funzione del tempo. (Altezza dei provini pari a 5 cm)

### 7.6.2 Assorbimento d'acqua per immersione totale

Questa prova (NORMAL 7/81) consente di determinare il coeff. di imbibizione C.i. (%) dopo immersione completa in acqua distillata in condizioni normali di temperatura e pressione atmosferica. I campioni utilizzati sono cubi di lato pari a  $50 \pm 1$  mm, in numero pari a quelli usati per la prova di assorbimento capillare. Il litotipo mostra valori elevati del coefficiente d'imbibizione e di porosità accessibile all'acqua in relazione alla microstruttura del network poroso (Tabella 25).

<b>Serie</b> <b>SC-CF</b>	<b>C<sub>i</sub></b> <b>(%)</b>
<b>Media</b>	16,686
<b>Max</b>	19,442
<b>Min</b>	12,372
<b>Dev. St.</b>	6,43

Tab. 25 - Coefficiente d'imbibizione (C<sub>i</sub>)

### 7.6.3 Misura della porosità accessibile

L'assorbimento d'acqua da parte di una mezzo poroso sottoposto a immersione totale fornisce il valore del massimo grado di saturazione (UNI 9724/7) e questa misura consente di stimare la percentuale dei vuoti accessibili all'acqua in condizioni di bassa pressione. Per tale prova sono stati utilizzati campioni di forma cubica, di spigolo pari a  $50 \pm 5$  mm, in numero pari a quelli utilizzati per la cinetica di assorbimento per capillarità. Lo studio della porosità risulta di fondamentale importanza nella caratterizzazione dei materiali lapidei naturali e artificiali, in quanto essa governa i processi d'ingresso e di veicolazione dell'acqua e delle sostanze da essa trasportate al loro interno e



### 7. Caratterizzazione delle matrici carbonati che oggetto di studio

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

quindi da essa dipendono, in definitiva, gli effetti di molti processi di degrado. In Tabella 26 sono riportati i valori della porosità per assorbimento d'acqua.

<b>Serie SC-CF</b>	<b>Por (%)</b>
<b>Media</b>	30,00
<b>Max</b>	33,45
<b>Min</b>	23,16
<b>Dev. St.</b>	2,63

Tab. 26 – Valori di porosità accessibile per la litologia di riferimento

## CARATTERIZZAZIONE DEI CONSOLIDANTI

### 8 Introduzione

La presente ricerca si è occupata, in particolare, di valutare l'efficacia del consolidante inorganico a base di ossalato d'ammonio e in misura ridotta, nel periodo finale di tesi, degli effetti indotti dal diammonio fosfato acido in soluzione acquosa. La scelta è ricaduta, come già chiarito nello stato dell'arte, su questo tipo di consolidanti perché maggiormente compatibili in termini chimico-fisici con le matrici carbonatiche oggetto di studio.

Le soluzioni acquose dei consolidanti inorganici sono state preparate partendo dalle sostanze allo stato solido, ad elevato grado di purezza, commercializzate e prodotte dall'industria chimica in forma colloidale.

Con diluizioni successive si è arrivati a preparare soluzioni vicine alla saturazione per poter veicolare quantità sufficienti di reagente nella matrice degradata.

Al fine di poter valutare la reale efficacia dei trattamenti consolidanti inorganici oggetto della presente tesi è stata effettuata la caratterizzazione di prodotti conservativi che, per comodità di trattazione e criteri di selezione, possono essere suddivisi in tre categorie:

- 1) prodotti utilizzati in passato, di cui possono permanere ancora tracce e residui nei manufatti (Paraloid B72);
- 2) prodotti noti e citati nella letteratura internazionale attualmente utilizzati (Wacher BS OH 100, Ludox HS 40, Kimia VP 5035, Etilsilicato Phase, Phase Plus, Tegokan V 100, RC 70 Rhodia, Estel 1000, Nanorestore, Nano Silo CL);
- 3) nuovi consolidanti prodotti in Sardegna (Indur C.I., Indur F.B., Edicons, Edicons I).

Nelle Tabelle 27, 28, 29 e 30, sono riportati i dati identificativi di quei formulati che hanno dato risultati significativi, alcune caratteristiche funzionali e la verifica della composizione dei preparati più importanti effettuata attraverso analisi spettroscopica all'infrarosso (FTIR) e risonanza magnetica nucleare protonica ( $^1\text{H}$  NMR). *Le analisi sono state effettuate presso l'Università di Cagliari utilizzando un FTIR Bruker e uno spettrometro NMR Varian VXR 300 MHz.* I risultati hanno messo in evidenza per la maggior parte dei formulati un buon accordo con le composizioni nominali, mentre in alcuni formulati si osserva che una frazione significativa di TEOS ha subito la reazione di policondensazione. Questa reazione può verificarsi all'interno dei contenitori-fusti che contengono i formulati ed è causata da processi di invecchiamento degli stessi o da accidentali fuoriuscite di solventi. I prodotti devono perciò essere conservati sempre con estrema cura durante l'utilizzo e lo stoccaggio.

### 8. Caratterizzazione dei consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Alcuni spettri FTIR e NMR con le assegnazioni ai gruppi funzionali che identificano le sostanze presenti nei formulati analizzati, sono riportati in Appendice.

Nome Commerciale	Composizione	Funzione	Verifica Composizione
Paraloid (o Acryloid) B72 (Rohm & Haas)	Copolimero - MA/EMA = 30 / 70 Solubile in solventi come acetone, MEK, butil-acetato, toluene, etc.	Consolidante superficiale e idrofobizzante Tg = 40°C	FTIR e NMR

Tab.27- Scheda di sintesi dei prodotti utilizzati in passato

Nome Commerciale	Composizione	Funzione	Verifica Composizione
Wacker BS OH 100 (Wacker Chemie)	TEOS monomero (75%); Solvente: chetonico; Catalizzatore: Dibutil-stannodilaurato	Consolidante	TEOS > 80%; Alcool etilico < 10%; Dibutil-stannodilaurato FTIR e NMR
Nanorestore	Dispersione di nanocalce in alcool isopropilico denaturato	Consolidante	Prodotto chimico di sintesi certificato
Nano Silo CL	Dispersione acquosa colloidale di biossido di silicio di dimensioni nanometriche (10-20 nm)	Consolidante	Prodotto chimico di sintesi certificato

Tab.28- Scheda di sintesi dei consolidanti utilizzati attualmente

Nome Commerciale	Composizione	Funzione	Verifica Composizione
INDUR C.I. (Freius- Gruppo Bucellato Sardegna)	Estere etilico dell'acido silicico (silicato di etile) e alchil alcossi silossano (silossano) in diluizione alcolica e terpene d'arancio	Consolidante	TEOS parzialmente policondensato Terpeni (limonene); Silossani con gruppi alchilici e aromatici. FTIR e NMR

Tab.29- Scheda di sintesi dei nuovi consolidanti prodotti in Sardegna

## 8. Caratterizzazione dei consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Nome Commerciale	Composizione	Funzione	Verifica Composizione
Ammonio Ossalato in soluzione acquosa	Ammonio ossalato monoidrato colloidale prodotto dalla Acros Organics in soluzione acquosa con concentrazioni variabili fino al 4% in peso	Consolidante	Soluzione acquose ottenute in laboratorio durante la ricerca
Diammonio fosfato in soluzione acquosa	Diammonio fosfato acido colloidale prodotto dalla Carlo Erba in soluzione acquosa con concentrazioni variabili fino a 2 M	Consolidante	Soluzione acquose ottenute in laboratorio durante la ricerca

Tab.30- Scheda di sintesi dei consolidanti sperimentati nella ricerca

### 8.1 Appendice spettri

Alcuni spettri FTIR e <sup>1</sup>H NMR dei consolidanti presenti in commercio

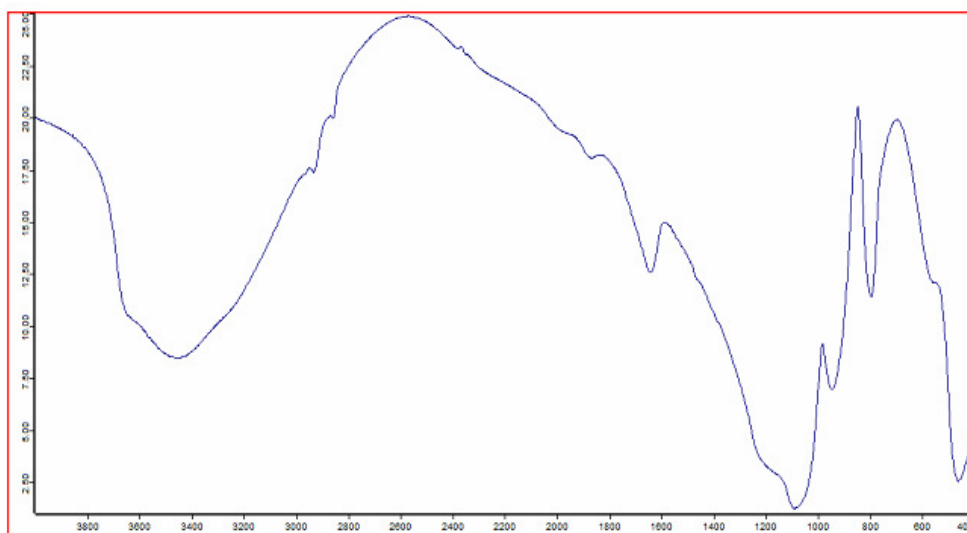


Fig.53 – Spettro FTIR del prodotto Wachter BS OH 100

## 8. Caratterizzazione dei consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

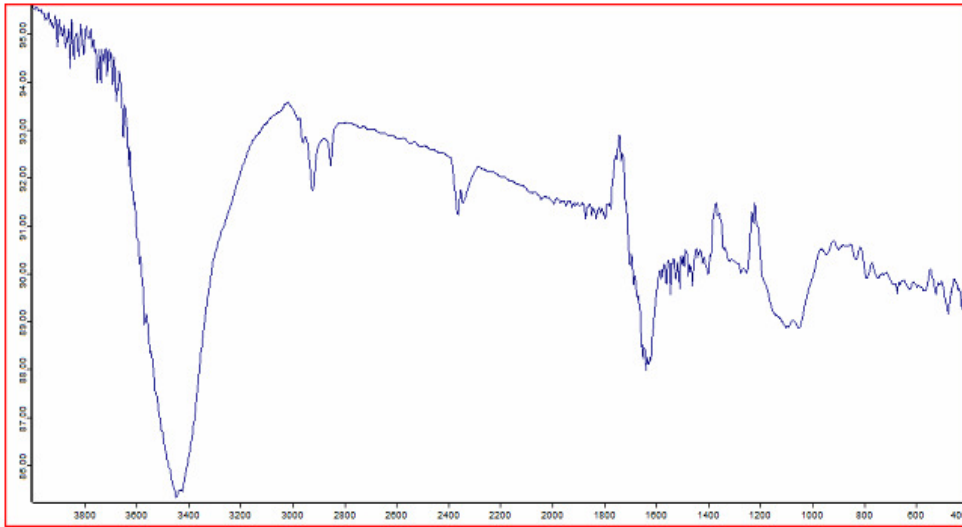


Fig.54 – Spettro FTIR del prodotto Paraloid B72

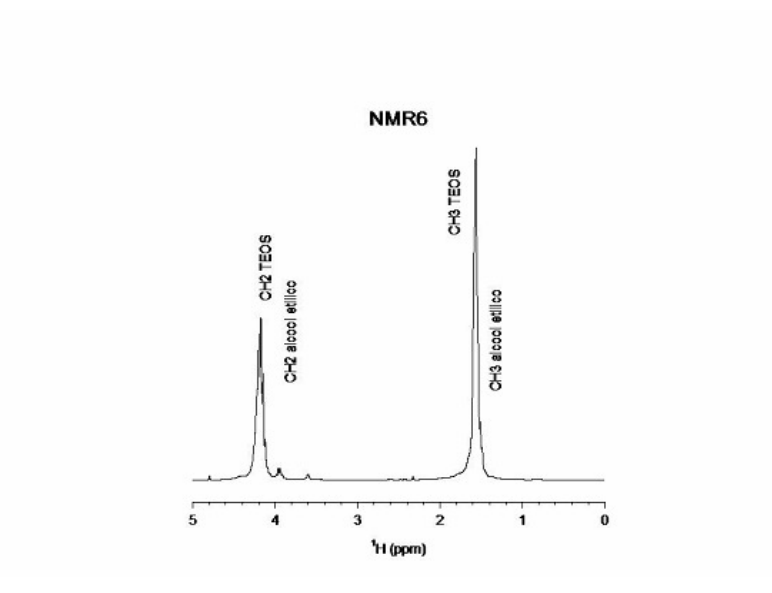


Fig.55 – Spettro FTIR Wachter BS OH 100

### 8. Caratterizzazione dei consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

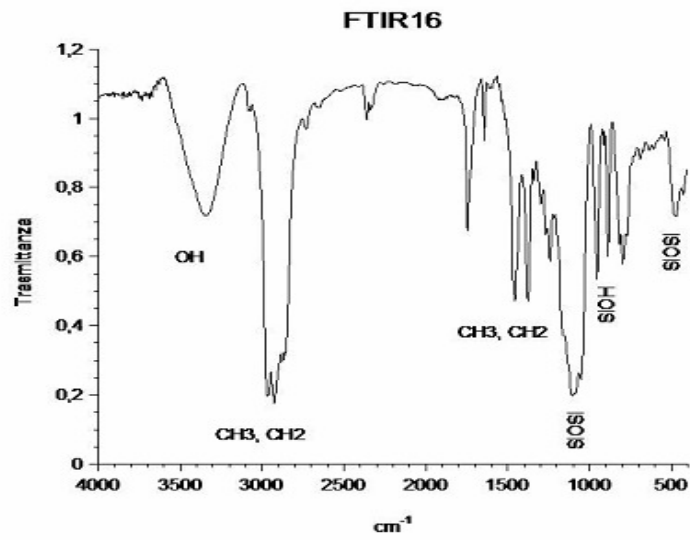


Fig.56 – Spettro FTIR INDURC C.I (Freius – Gruppo Buccellato)

## 9 RINFORZO CORTICALE DI CARBONATI DEGRADATI MEDIANTE OSSALATO AMMONICO

Il rinforzo corticale dei litotipi a matrice carbonatica costituisce probabilmente il principale problema su cui è attiva la ricerca internazionale finalizzata alla conservazione dei monumenti. La durezza dei litotipi carbonatici con cui sono realizzate le opere d'arte, come ad esempio la statuaria e gli apparati decorativi, appare infatti criticamente legata alle caratteristiche dell'interfaccia. In tal caso è sufficiente migliorare le caratteristiche di un piccolo spessore corticale, che pur esiguo può preservare il manufatto nel tempo.

I requisiti indispensabili affinché un qualunque intervento di consolidamento corticale possa essere definito "compatibile" sono che esso: non modifichi il cromatismo, né le altre caratteristiche ottiche della superficie trattata; sia uniformemente assorbito per una profondità sufficiente a raggiungere le parti interne del materiale; non origini soluzioni di continuità tra le parti deteriorate e quelle ancora ben conservate, evitando quindi la formazione di croste superficiali che tendono facilmente al distacco trascinandolo parte del substrato; aumenti il meno possibile il coefficiente di espansione termica lineare delle parti raggiunte dal consolidante rispetto a quelle più interne, in modo da evitare l'insorgenza di tensioni in conseguenza di inevitabili cicli termici e termoigrometrici.

Il rispetto dei requisiti precedentemente menzionati ha sempre più orientato i conservatori verso l'impiego di prodotti chimici inorganici. Si è quindi assistito negli ultimi anni ad un rinnovato interesse verso i trattamenti a base di idrossido nanostrutturato di Ca o Mg, di ossalato ammonico  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (AmOx), e di diammonio fosfato acido  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (DAHP). In grado, questi ultimi due sali, di formare per reazione con il carbonato delle matrici, delle fasi di neoformazione particolarmente resistenti all'azione degli agenti aggressivi ambientali <sup>(22);(23);(24),(25)</sup>.

Nel corso del lavoro di tesi si è da prima indagata la cinetica della reazione tra il carbonato di calcio, presente nelle matrici selezionate (carbonati di differente genesi, porosità, superficie specifica e microstruttura) e l'ammonio ossalato in soluzione acquosa AmOx.

In particolare, si è operato su matrici (marmi e calcareniti micritiche) ridotte in polveri di differente finezza valutando gli idrati eventualmente formati per differenti tempi di contatto.

### 9.1 Preparazione dei campioni propedeutica ai trattamenti

I campioni di marmo degradato oggetto di sperimentazione, sono stati inizialmente trattati ricorrendo a sistemi di pulitura poco invasivi finalizzati a non aggravare il già precario stato di conservazione della matrice. Un campione dello stesso marmo è stato tenuto come testimone non trattato per un riscontro sull'efficacia dei trattamenti. Per attenuare la colorazione ocraceo-rosata dei

### 9. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante Ossalato Ammonico

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

campioni derivante da alterazione cromatica penetrativa, questi sono stati inizialmente sottoposti a una pulitura preventiva della superficie attraverso spazzolatura a pennello in setola morbida per eliminare le polveri incoerenti. Dopo un primo leggero lavaggio con acqua distillata nebulizzata ed una ulteriore spazzolatura, sono stati realizzati degli impacchi con Benzalconio Cloruro in soluzione al 5%. Successivamente si è provveduto a realizzare impacchi con Ammonio Carbonato (AmC) al 5% e all'8%. Questo trattamento ha inciso in maniera differente sulle caratteristiche cromatiche in relazione alla morfologia della superficie dei campioni (rugosità, porosità, superficie specifica, dimensione dei grani cristallini, microfratture). In Figura 57 è mostrata, per il campione BON-1, la variazione cromatica rilevata al termine del I° trattamento con AmC. Come si può facilmente constatare, la colorazione si è sensibilmente attenuata ma, i risultati non appaiono del tutto soddisfacenti. Questo certamente non dipende dalla tecnica, che risulta invece efficace su marmi in discreto stato di conservazione. Lo schiarimento è forse in parte imputabile anche all'inevitabile distacco di particelle pulverulente e di grani di marmo durante le operazioni di risciacquo.

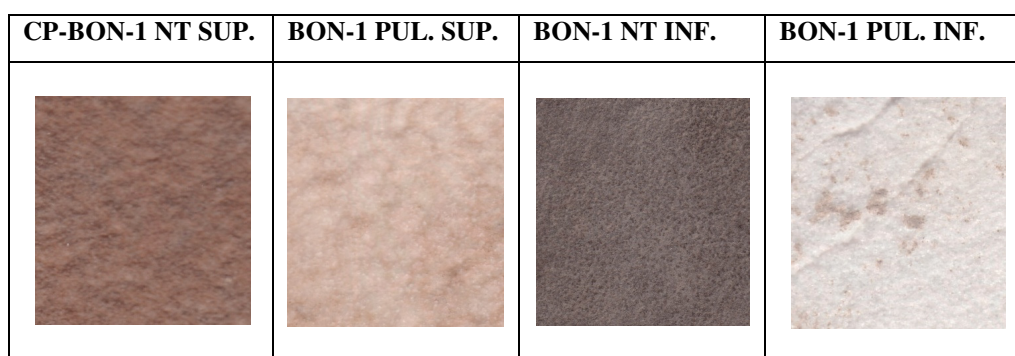


Fig.57 - Variazione cromatica del campione BON-1 rilevate prima e dopo la pulitura con AmC all'8% rispetto al campione non trattato (BON-1 NT-RIF)

La permanenza della colorazione rosata e la contestuale necessità di ridurre al minimo il numero dei trattamenti, hanno indotto a variare la strategia utilizzando sostanze chelanti utili sia per la complessazione del ferro (responsabile della colorazione rosata) che per l'eliminazione della solfatazione (croste nere) che caratterizzava la faccia opposta della lastra.

Per questo trattamento è stato creato una miscela di EDTA-Na<sub>2</sub> e di EDTA-Na<sub>4</sub> al fine di ottenere una soluzione a pH 6 che riuscisse a chelare il ferro presente sulla superficie lapidea senza aggredire in maniera eccessiva la matrice carbonatica (Figura 58)

Successivamente è stato effettuato il lavaggio dei frammenti con acqua distillata. L'eliminazione delle croste nere è stata poi completata mediante l'azione di mezzi meccanici blandi quali spazzolini, bisturi e specilli.



### 9. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante Ossalato Ammonico

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Dopo asciugatura in stufa a 40 °C per 24 ore, si è reso evidente lo schiarimento della superficie a cui pur tuttavia concorre anche la perdita di materiale (disgregazione granulare).

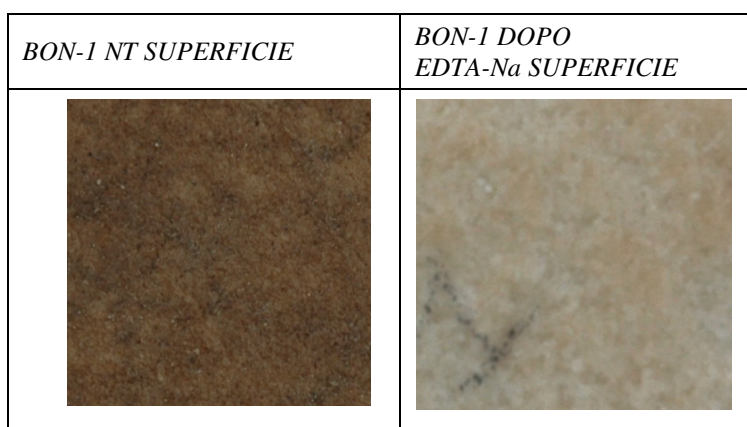


Fig.58 - Confronto tra la superficie del campione BON-1 non trattata e dopo pulitura con EDTA

I campioni di marmo non degradato (MN) e quelli di calcarenite micritica (SC) sono stati, al contrario, immersi per cinque minuti all'interno di un bagno d'acqua distillata in lavatrice ad ultrasuoni, quindi asciugati in stufa alla temperatura di 40° per 24 ore.

### 9.2 Sperimentazione della cinetica di reazione nel sistema Carbonato di Calcio-Ammonio Ossalato

L'AmOx viene utilizzato normalmente a scopo passivante sui carbonati, per la sua capacità a formare ossalato di calcio ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ), mono e/o biidrato, di neoformazione particolarmente stabile in contesti aggressivi. La tecnica degli ossalati artificiali è stata messa a punto dall'Opificio delle Pietre Dure in Firenze e prevede l'utilizzo di un mezzo supportante imbibito di soluzione di AmOX al 4% tenuto a contatto con il manufatto per un tempo massimo pari a 36 ore. La reazione porta alla formazione di un coating di ossalato di esile spessore (Figura 59)

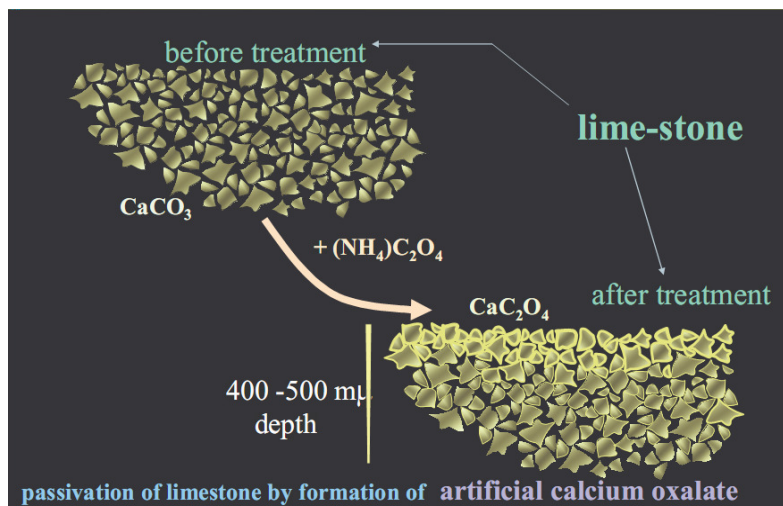


Fig.59 – Schematizzazione della formazione del coating passivante di ossalato di calcio

Prima di procedere al trattamento in bulk di campioni carbonatici è stata indagata la cinetica di reazione in fluido stagnante batch tra l'AmOx e le stesse matrici opportunamente polverizzate.

Le cinetiche sono state analizzate sia operando in condizioni stechiometriche tra le matrici materiche e l'AmOx in soluzione acquosa che in eccesso di quest'ultimo. Sono stati poi valutati semiquantitativamente gli effetti su campioni di marmo e calcarenite mediante analisi morfostrutturale al SEM .

In particolare i campioni a matrice carbonatica studiati sono stati:

- Il carbonato di calcio colloidale puro da laboratorio identificato con la sigla "CC";
- Il carbonato di calcio ottenuto per macinazione e micronizzazione di un marmo di elevata purezza ( $\text{CaO} \approx 56\%$  ;  $\text{LOI} \approx 44\%$ ), identificato con la sigla siglato con "MN";
- Il carbonato di calcio ottenuto per macinazione e micronizzazione di un marmo di pari titolo in  $\text{CaCO}_3$  invecchiato per oltre 100 anni di esposizione all'aperto (campione BON 1) identificato con la sigla "MI";
- Il carbonato di calcio ottenuto per macinazione e micronizzazione di una biolutite-biomicrite ( $\text{CaO} = 49.6\%$ ;  $\text{LOI} = 41.5\%$ ) proveniente dalla Cava Flore di Santa Teresa di Pittinurri (Sardegna Occidentale) identificato con la sigla "C";
- Il carbonato di calcio ottenuto per macinazione e micronizzazione di un calcare biocostruito (Bondstone) compatto e ad elevata purezza ( $\text{CaO} \approx 54\%$ ;  $\text{LOI} \approx 42\%$ ), proveniente dal colle di Calamosca in Cagliari, identificato con la sigla siglato con "PF";

### 9. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante Ossalato Ammonico

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Le polveri ottenute per macinazione sono state suddivise in due classi dimensionali: < 63  $\mu\text{m}$  e tra 125÷250 micrometri. La soluzione acquosa di AmOx è stata preparata al 4% in peso ( $K_{ps} = 2.0 \times 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  a 25°C). I carbonati sono stati mantenuti in contatto e in agitazione con la soluzione di AmOx fino ad un massimo di 144 ore. L'evoluzione della reazione è stata seguita sui differenti sistemi attraverso misure ponderali tramite analisi TG-DTA.

La natura delle fasi cristalline presenti dopo la reazione è stata individuata anche mediante analisi XRD. L'analisi degli spettri di diffrazione-X (Figura 60), ha mostrato come l'unico ossalato di calcio formato sia la whewellite, ovvero il monoidrato ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Per il  $\text{CaCO}_3$  puro in polvere (sistema CC) fatto reagire in soluzione di AmOx per 24h a T ambiente con successivo filtraggio e lavaggio con acqua distillata, si evince come la fase quasi esclusiva sia la whewellite e il 2% di calcite (Diffraattometria quantitativa – Metodo di Rietveld). Anche per le polveri di marmo (MI) sotto i 63 micrometri, dopo un tempo di contatto con la soluzione di AmOX pari a 144 ore, si possono fare le medesime considerazioni (Figura 61).

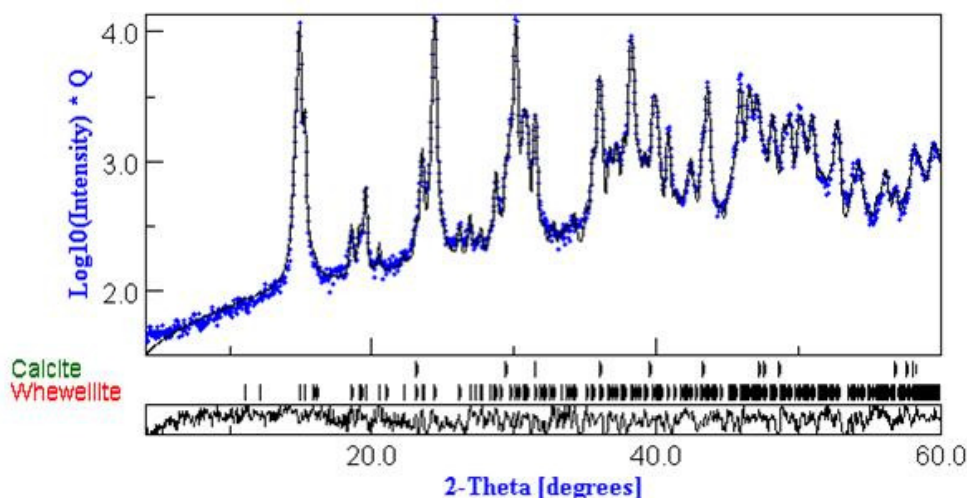


Fig.60 - Spettro XRD quantitativo relativo al  $\text{CaCO}_3$  colloidale (CC) trattato con AmOx per 24 ore.

### 9. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante Ossalato Ammonico

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

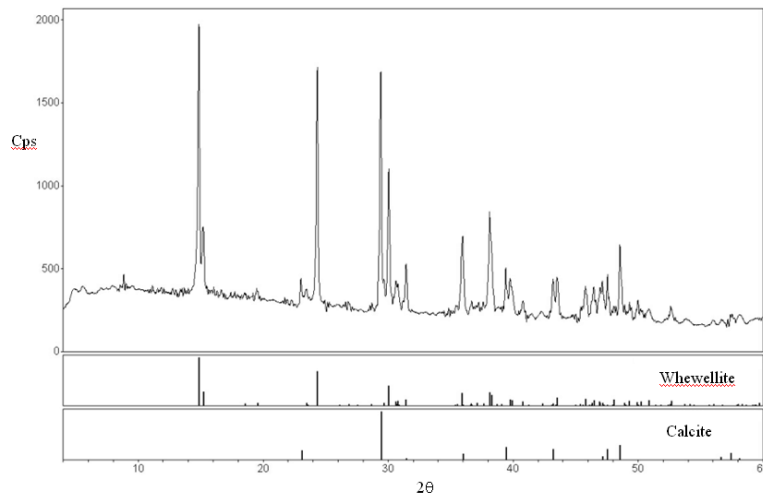


Fig.61 - Spettro XRD qualitativo relativo al marmo degradato (MI <63 μm) trattato con AmOx per 144 ore.

Per quanto riguarda la valutazione della quantità di ossalato di calcio monoidrato di neoformazione sono state considerate la prime due fasi delle reazioni relative alle seguenti trasformazioni dello stesso a seguito di trattamento termico fino a 1100°C.

1° fase)  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  [range termico 120°C and 280°C]

2° fase)  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}\uparrow$  [range termico 280°C and 550 °C]

3° fase)  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$  [range termico 550°C and 1000 °C]

In Figura 62 è riportato un tipico termogramma per il marmo polverizzato e fatto reagire per 144 ore in soluzione di AmOX al 4%. In Tabella 31 sono riportati i risultati delle misure ponderali e TG-DTA effettuate dopo due tempi di contatto fra i differenti carbonati e soluzione di AmOx.

### 9. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante Ossalato Ammonico

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

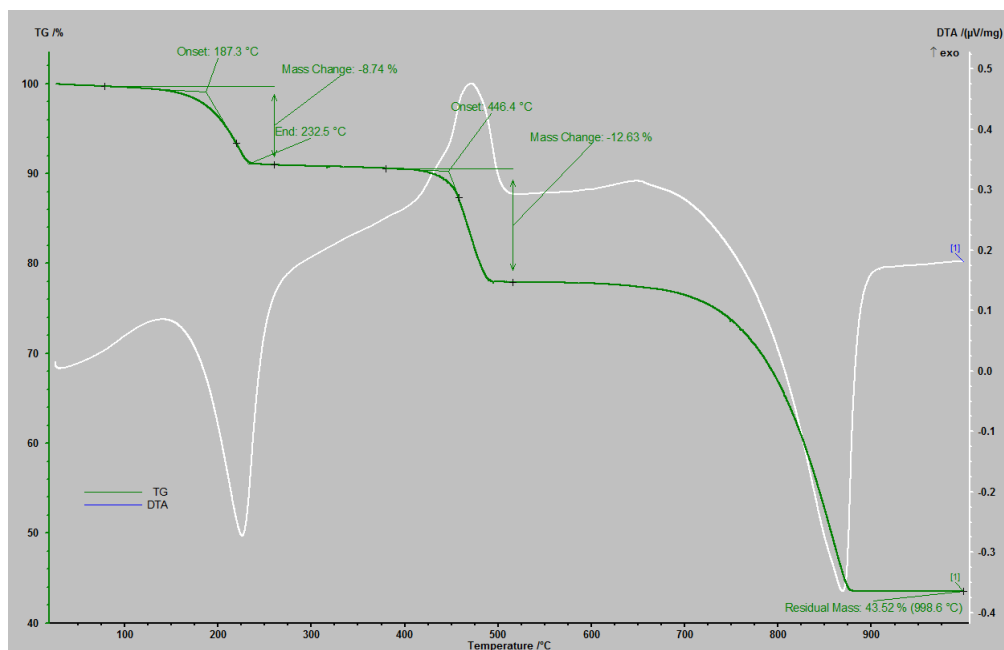


Fig.62 - Termogramma per il sistema MI (<63 μm) trattato con AmOx per 144 ore.

Campione	Granulometria (μm)	Whewellite [moli %]	
		24 ore	144 ore
CaCO <sub>3</sub> puro (CC)	< 63	85	89
Marmo (MN)	< 63	52	75
	125/250	2	4
Marmo Invecchiato (MI)	< 63	32	76
	125/250	1	4
Biomicrite (C)	< 63	55	65
	125/250	30	35
Boundstone (PF)	< 63	50	67
	125/250	2	4

Tab. 31 - Formazione di Whewellite per reazione dei carbonati micronizzati con AmOx

Il bilancio molare è stato effettuato mediante l'analisi delle TG nell'intervallo termico compreso tra 120 e 250°C corrispondente alla perdita della molecola d'acqua di cristallizzazione. Tale intervallo è stato scelto al fine di eliminare l'effetto di seppur piccole quantità d'acqua di umidità spesso presenti nei campioni indagati. Come si può osservare il campione con la maggiore reattività è il carbonato di dimensione colloidale (sistema CC) che già dopo 24 ore mostra un grado di avanzamento della reazione superiore all'85%. Nettamente inferiori sono stati i quantitativi di whewellite riscontrati negli altri campioni in polvere sotto i 63 µm. Solo con il campione di marmo invecchiato si è superato il 75%, mentre negli altri casi i valori si collocano intorno al 50% dopo 24 ore di contatto e intorno al 60% dopo 144 ore di contatto. La dimensione delle particelle appare il fattore che unitamente alla porosità, influenza maggiormente l'evoluzione della reazione ovvero il grado di conversione della calcite in ossalato di calcio. Con le polveri di marmo, una roccia metamorfica granoblastica, e con il calcare biocostruito compatto "pietra forte", tale influenza risulta addirittura drammatica. Le misure effettuate sulle polveri di dimensioni comprese fra 125 e 250 µm mostrano infatti come dopo 6 giorni il grado di reazione si sia ridotto addirittura sotto il 5%, dimostrando come la reazione  $\text{CaCO}_3\text{-AmOx}$  sia di tipo essenzialmente topochimico.

Questa considerazione trova conferma nei risultati ottenuti con le biomicrocriti. La dimensione delle cristalliti è in questo caso molto piccola nell'ordine di 2-4 µm, contro i 150-200 µm del marmo, ed inoltre la porosità del bulk è superiore al 30%. Ciò produce un notevole grado di avanzamento della reazione che nelle polveri più grossolane raggiunge una frazione molare di whewellite intorno al 35% mentre quella prodotta con le polveri più fini è intorno al 65% dopo 144 h, lievemente inferiore quindi ai dati ottenuti col marmo. Questo risultato è quasi certamente da attribuire alle impurezze argillose presenti in questo carbonato che, rese più libere dalla macinazione, possono con la loro presenza sulla superficie dei grani ostacolare la reazione con l'ossalato ammonico.

### 9.3 Consolidamento dei campioni marmorei in bulk

Questa tecnica prevede l'immersione dei frammenti e provini delle litologie di interesse (marmo degradato "MI" e marmo non degradato "MN") in soluzione di AmOx al 4% in peso alla temperatura ambiente per differenti tempi di contatto. I campioni MI della serie BON 1 dopo il trattamento sono stati oggetto di accurato risciacquo al fine di eliminare eventuali residui della soluzione di AmOx. La superficie del marmo è apparsa immediatamente più coesa. I campioni hanno esibito una lieve variazione ponderale positiva per effetto della neomineralizzazione indotta. Le indagini XRD quantitative hanno infatti evidenziato un contenuto pari a oltre il 3% di Whewellite per un tempo di contatto di 24 ore (Figura 63). Il quantitativo di questa fase subisce solo un sensibile incremento per tempi di contatto più lunghi in quanto la reazione si sviluppa in tempi

### 9. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante Ossalato Ammonico

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

molto rapidi (già a 5 ore si osserva quasi il 3% di Whewellite). Questi dati sono stati confermati dalle indagini termoponderali e termodifferenziali (Figura 64), che evidenziano due picchi attribuibili alla della Whewellite.

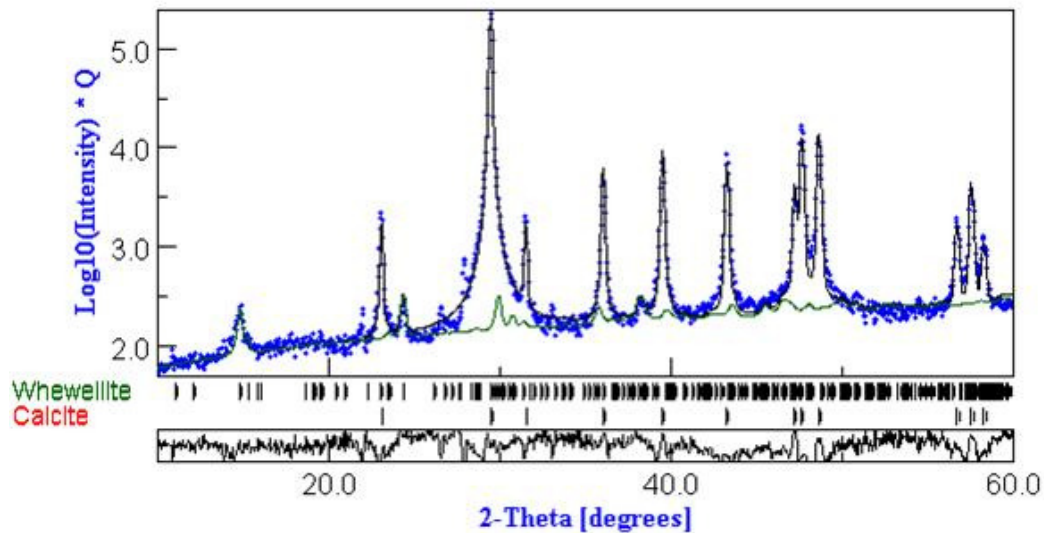


Fig. 63 - Spettro XRD quantitativo per il sistema MI (<63 μm) trattato con AmOx per 24 ore

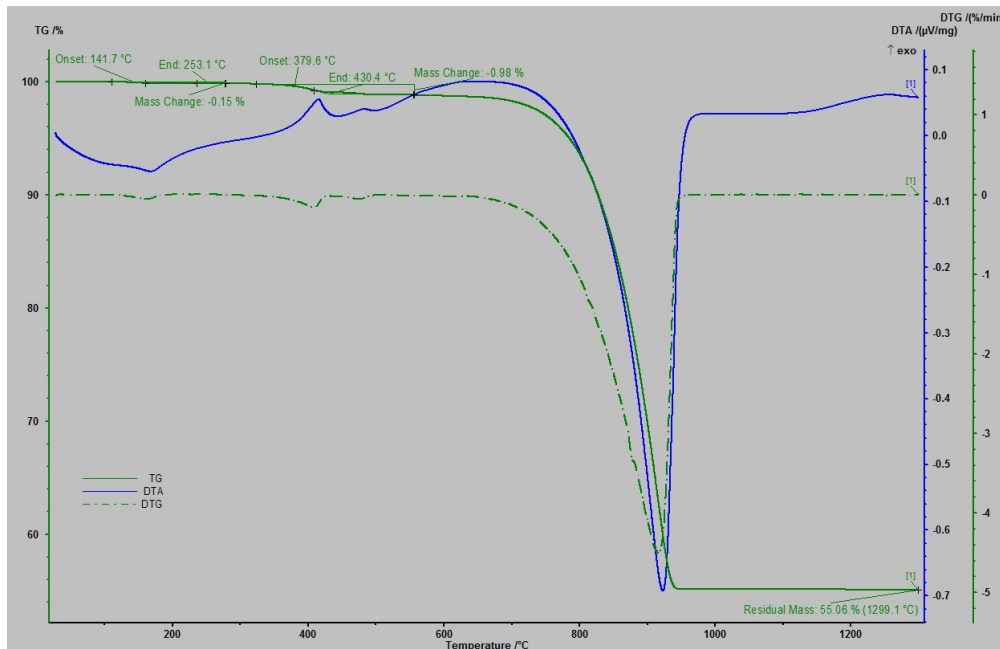


Fig.64 - Termogramma per il sistema MI bulk trattato con AmOx per 144 ore.

I risultati porosimetrici MIP dimostrano una sensibile variazione della porosità rispetto al campione di riferimento (BON 1- MI) non trattato (Figura 65 e Tabella 32)

### 9. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante Ossalato Ammonico

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

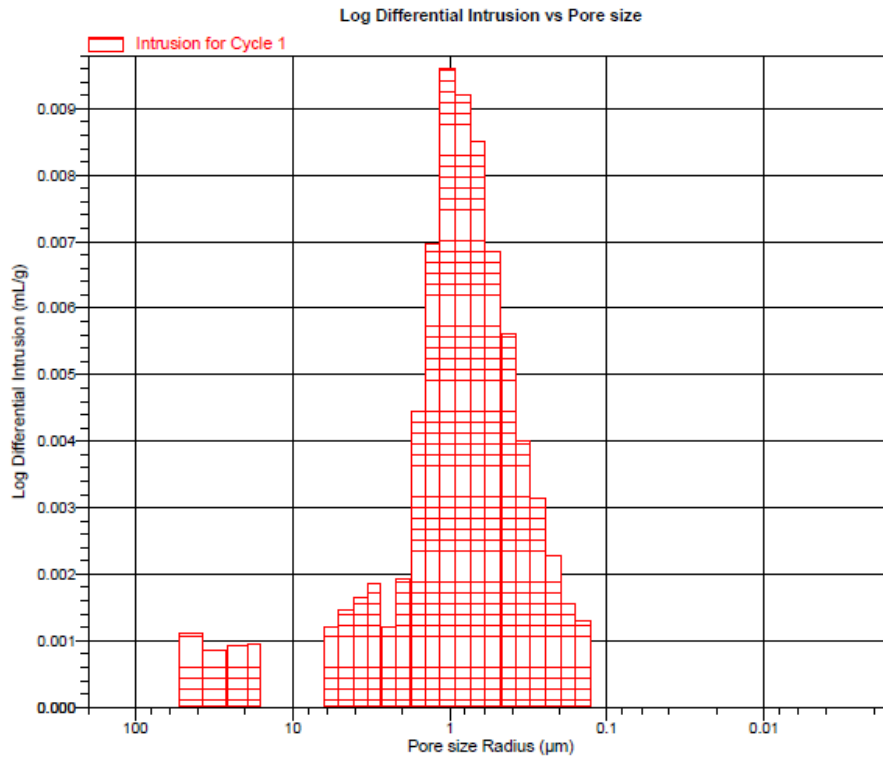


Fig.65 - Distribuzione dimensionale dei pori rispetto al loro raggio del campione BON-1 trattato con AmOx per 48 ore

Intrusion Data Summary	
Total Intrusion Volume =	0.0081 mL/g
Total Pore Area =	0.028 m <sup>2</sup> /g
Median Pore Radius (Volume) =	0.9516 µm
Median Pore Radius (Area) =	0.3570 µm
Average Pore Radius (2V/A) =	0.5868 µm
Bulk Density at 0.0104 MPa =	2.6609 g/mL
Apparent (skeletal) Density =	2.7194 g/mL
Porosity =	2.1533 %
Stem Volume Used =	10 % ****

Tab.32 - Sommario dei dati di intrusione del Hg (matrice trattata con AmOx aq al 4% per 48h)



### 9. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante Ossalato Ammonico

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Da un valore di porosità aperta media del 4.2 % , dopo il trattamento si è passati ad un valore di 2.68%. Circa il 70% dei pori sono confinati in due classi contigue che hanno come intervalli 1 e 4 micrometri. La classe modale (42 % dei vuoti) è compresa nell'intervallo 1÷2 µm. Questo sostanzialmente significa che l'AmOx ha contribuito alla trasformazione dei granuli carbonatici con formazione di concrescite di cristalli epitassiali che hanno significativamente ridotto gli spazi intergranulari di maggiori dimensioni. Le osservazioni al SEM-EDS confermano queste modifiche indotte a livello micro strutturale (Figura 66, 67 e 68), dal trattamento con formazione di un *coating* superficiale formato a cristalli delle dimensioni di 2 µm e profondità di penetrazione prossima ai 600 micrometri.

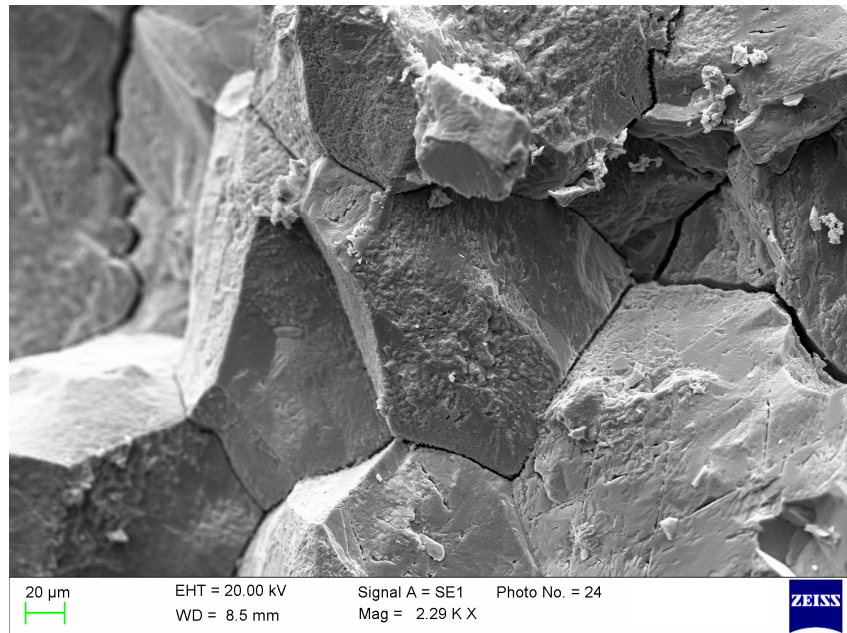


Fig. 66 – Immagini SEM di un campione di marmo degradato (MI) trattato con AmOx per 144 ore

9. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante Ossalato Ammonico

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

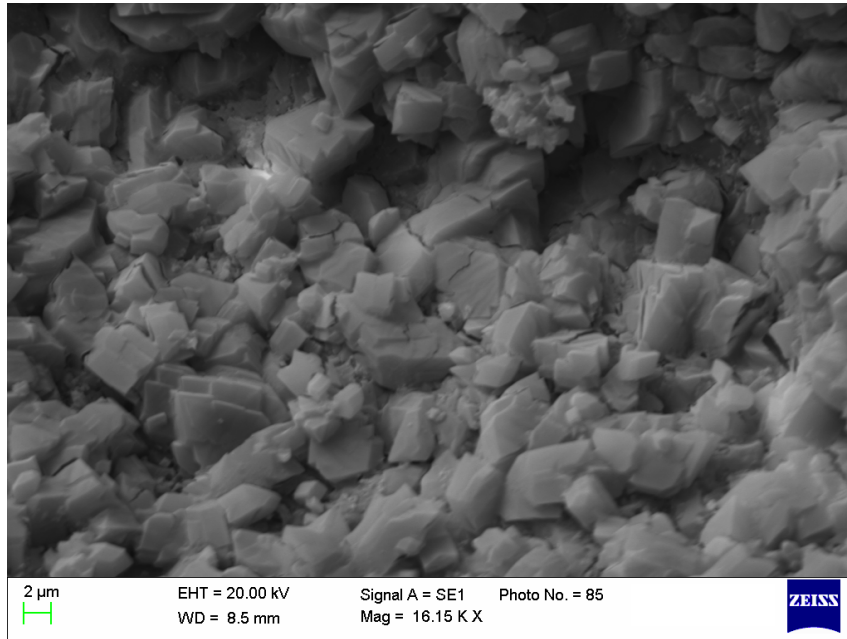


Fig. 67 – Immagini SEM di un campione di marmo degradato (MI) trattato con AmOx per 144 ore

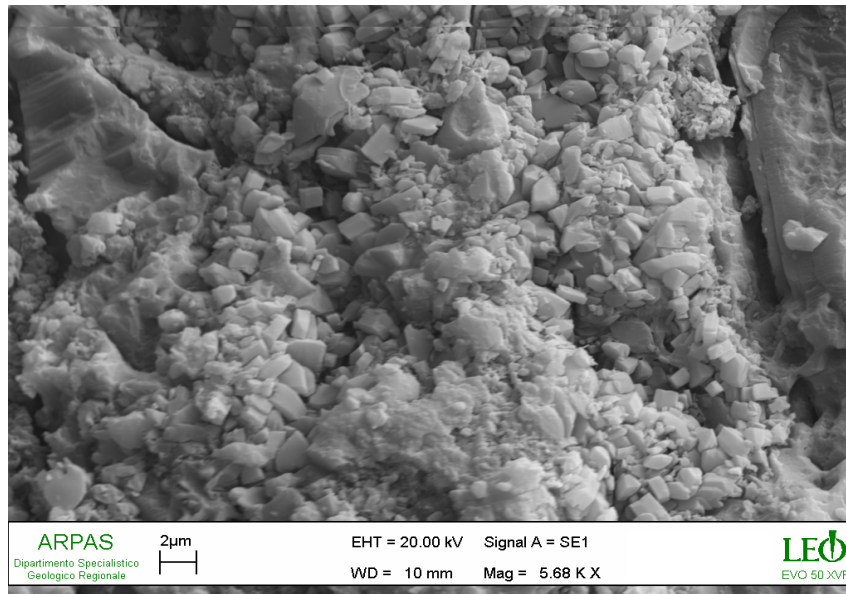


Fig. 68 – Immagini SEM di un campione di marmo degradato (MI) trattato con AmOx per 144 ore

### 9. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante Ossalato Ammonico

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

La cinetica di assorbimento d'acqua rispetto al campione trattato non ha mostrato significative modificazioni rispetto al non trattato. In particolare si è evidenziato come in soli 5 minuti venga assorbito oltre il 90% dell'acqua totale. I quantitativi percentuali in peso di acqua assorbita a saturazione risultano anch'essi piuttosto simili.

Il trattamento con AmOx ha quindi solo lievemente alterato il valore della porosità totale, incidendo maggiormente sulla riduzione della percentuale dei pori di maggiori dimensioni (> 8 micrometri), ma non ha apportato un significativo decremento delle classi dimensionali più attive nel processo di assorbimento per capillarità.

Al fine di valutare l'efficacia di più cicli di trattamento con AmOx in soluzione acquosa al 4% si è provveduto a ripetere lo stesso fino al IV° ciclo.

In Tabella 33, sono riportati i relativi valori percentuali delle variazioni ponderali al termine di ogni ciclo della durata di 24 ore.

Come si può osservare, i vari trattamenti hanno portato ad un sensibile aumento ponderale ma non hanno tuttavia prodotto un rallentamento nella capacità di assorbimento d'acqua. In tutti i casi la gran parte dell'assorbimento è concentrato entro i primi cinque minuti di prova.

Matrice	Peso secco iniziale (g)	Aumento di peso dopo il 1°trattamento con soluzione di AmOx(%),	Aumento di peso dopo il 2°trattamento con soluzione di AmOx(%)	Aumento di peso dopo il 3°trattamento con soluzione di AmOx(%)	Aumento di peso dopo il 4°trattamento con soluzione di AmOx(%)
<b>1E</b>	<b>33.698</b>	+0,29	+0,32	+0,35	+0,37
<b>1F</b>	<b>33.742</b>	+0,18	+0,19	+0,21	+0,23
Matrice	Peso secco iniziale (g)	Aumento di peso a causa dell'acqua assorbita per capillarità in due ore 1°trattamento(%)	Aumento di peso a causa dell'acqua assorbita per capillarità in due ore 2°trattamento(%)	Aumento di peso a causa dell'acqua assorbita per capillarità in due ore 3°trattamento(%)	Aumento di peso a causa dell'acqua assorbita per capillarità in due ore 4°trattamento(%)
<b>1E</b>	<b>33.698</b>	+2,67	+2,61	+2,66	+2,62
<b>1F</b>	<b>33.742</b>	+1,62	+1,58	+1,62	+1,62

Tab. 33 - Variazione ponderale (%) al termine di ogni ciclo di trattamento con AmOx e variazioni ponderali (%) della capacità di assorbimento d'acqua per capillarità

Sono state inoltre effettuate, per verificare le variazioni a carico del network poroso, misure MIP al termine del 4 ciclo di trattamento.

### 9. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante Ossalato Ammonico

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

L'analisi degli istogrammi mostra solo piccolissime variazioni nella distribuzione dimensionale dei vuoti, indicando come i trattamenti successivi al primo non modificano sostanzialmente il valore della porosità aperta (Figura 69).

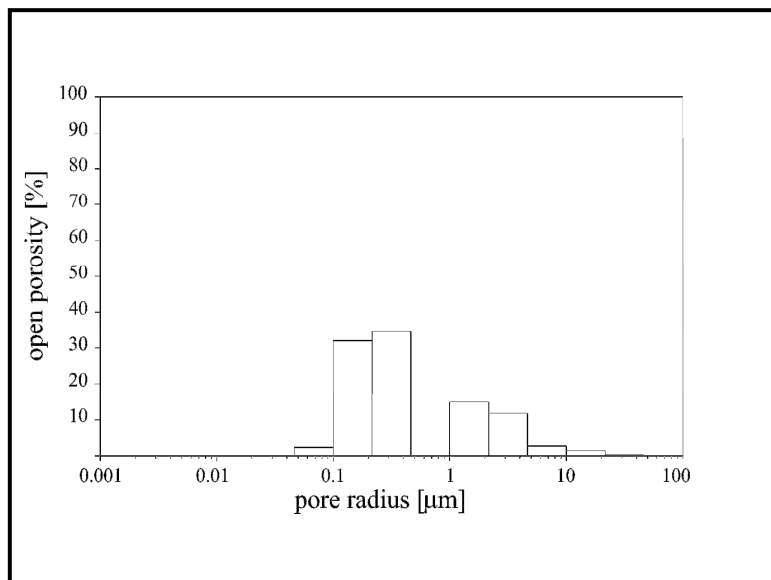


Fig.69 - Distribuzione dei vuoti in funzione del loro raggio per il campione BON-1 dopo il IV ciclo di trattamento con soluzione satura di AmOx

L'esito dei trattamenti di AmOx (soluzione acquosa al 4% in peso) a differente durata temporale (24, 36, 72, 144 ore) è stato verificato anche su provini prismatici. Anche in questo caso sono state modestissime le quantità di whewellite; tuttavia le frazioni molari per unità di superficie esposta sono, nel caso del marmo invecchiato, quasi doppie rispetto a quello non degradato (MN). Il prodotto di neoformazione infatti, si deposita in questo caso non solo sulla superficie, ma anche entro le microfratture presenti in questo materiale deteriorato dalla lunga esposizione ambientale.

Sui provini prismatici oggetto di trattamento sono state effettuate indagini volte a valutare le modifiche del tempo di transito degli impulsi US indotte da eventuale miglioramento della coesione. Si può osservare per il sistema MI un vistoso aumento della velocità ultrasonica a seguito del trattamento (Tabella 34). Questa può essere tuttavia influenzata da effetti di *channelling* del segnale US che tenderà a percorrere più velocemente lo strato corticale effettivamente modificato dal trattamento. In altri termini, la misura US conferma il carattere estremamente superficiale di quest'ultimo.

### 9. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante Ossalato Ammonico

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Campioni	Vp [m/s](NT)	Vp [m/s]trattati (TR)	
		24 ore	144 ore
Marmo degradato (MI-BON1)	2330 ± 238	3175± 275	3478± 120

Tab.34- dati di propagazione delle velocità ultrasoniche per il sistema MI

#### 9.4 Consolidamento con AmOx dei campioni calcarenitici in *bulk*

In questa sezione sono presentati i risultati dei test volti a valutare l'efficacia relativa all'utilizzo delle soluzioni acquose di ammonio ossalato come consolidante corticale di una matrice altamente vulnerabile quale quella calcarenitica organogena oggetto di studio e già caratterizzata.

Al fine di ricreare le reali condizioni di operatività, sono stati selezionati campioni in numero statisticamente significativo da poter effettuare le differenti prove tecnologiche e differenti indagini strumentali. La scelta dei campioni è stata effettuata tenendo conto dell'omogeneità ponderale e tessiturale, ovvero assenza di inclusioni, difetti o discontinuità che avrebbero potuto influenzare l'andamento dei risultati sperimentali.

Tra i diversi metodi di applicazione dei prodotti consolidanti sperimentati nella ricerca, il metodo scelto è stato quello cosiddetto per capillarità: il principio sfrutta la risalita capillare spontanea della soluzione consolidante, fino ad un'adeguata profondità di penetrazione del prodotto all'interno della matrice lapidea.

I campioni di forma cubica (50x50x50 mm), dopo essere stati stabilizzati in stufa ( $T=50 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e, successivamente, pesati, sono stati appoggiati a contatto con il mezzo supportante imbibito dalla soluzione di AmOx per una durata pari a 24 ore. Durante la prova sono state misurate le cinetiche di risalita capillare e in particolare anche l'altezza della frangia capillare rispetto al tempo. A seguito della stabilizzazione ponderale sono state eseguite le prove di caratterizzazione fisico-meccanica e tecnologica, le stesse precedentemente effettuate sui provini tal quali, in modo tale da poter verificare le modifiche indotte dal trattamento. In Tabella 35 è riportata per la faccia posta a contatto con il mezzo supportante l'altezza di risalita della soluzione in funzione del tempo. Come si può osservare e come lecito attendersi i dati sono assai simili a quelli ottenuti per la semplice risalita d'acqua per capillarità

Tr AmOx (Aq)	h (cm) in 5 min	h (cm) 10 min	h (cm) 15 min	h (cm) 60 min	h (cm) 120 min	h (cm) 180
Risalita	0,3-1,0	0,7-1,2	1,2-1,8	2,7-3,5	4,2-5,0	5,0

Tab.35 - Valori medi dell'altezza di risalita capillare (cm) in funzione del tempo (Trattamento con AmOx aq al 4%)

Nella seguente sezione vengono riportati i dati più significativi relativi alla caratterizzazione dei materiali calcarenitici trattati con l'AmOx. Per le generalità circa l'esecuzione delle prove si rimanda al capitolo riguardante la caratterizzazione delle matrici tal quali.

### 9.5 Determinazione della resistenza a compressione semplice

Un importante elemento per la valutazione dell'efficacia dei trattamenti consolidanti è la variazione della misura della resistenza meccanica a compressione semplice. In Tabella 36 sono riportati i risultati sperimentali (lotti di tre provini) unitamente alle variazioni percentuali rispetto ai campioni di riferimento non trattati (NT). Il trattamento produce solo un lievissimo incremento della resistenza, come si desume dai relativi incrementi prestazionali.

Trattamento	Rc [Mpa] NT	Incremento Rc rispetto al NT [%]
Ammonio Ossalato	15,05 ± 2,41	+0,8

Tab.36 - Valori della resistenza alla compressione uni-assiale dei campioni ed Incremento % per campioni appartenenti alla serie SC-CF rispetto a campioni omologhi NT

### 9.6 Determinazione della velocità di propagazione degli impulsi ultrasonici

In Tabella 37 sono riportati gli incrementi percentuali dei valori della velocità di propagazione ultrasonica per i sistemi trattati rispetto agli stessi campioni prima del trattamento (NT). Le variazioni delle velocità sono sostanzialmente da ascrivere al miglioramento della coesione superficiale, così come visto per i campioni di marmo invecchiato.

Trattamenti	Vel. US media [m/s]	Incremento [%]
AmOx (aq)	3225,8 ± 150,6	7,5 ± 0,3

Tab. 37 - Valori di Velocità di transito degli US, Incremento % della Velocità in campioni con volume pari a 125 cm<sup>3</sup> oggetto di trattamento

### 9.7 Suscettibilità all'acqua e porosità dei materiali trattati: assorbimento d'acqua per capillarità, per immersione e porosità accessibile

Le prove nelle quali viene valutata la suscettività all'acqua dei campioni forniscono informazioni preziose sulla misura in cui un trattamento influenzerà le risposte del substrato materico alla suzione capillare, al desorbimento dell'acqua, ai fenomeni di condensa capillare e cristallizzazione dei sali per diretto coinvolgimento della microstruttura porosa. I fenomeni che guidano la cinetica di risalita

d'acqua per capillarità sono strettamente dipendenti dalle caratteristiche del network poroso e dalle caratteristiche di bagnabilità delle superfici oggetto di trattamento. Le prove forniscono pertanto informazioni sulle modifiche apportate dai trattamenti alla suzione spontanea d'acqua per capillarità. La diffusione di un prodotto veicolato all'interno di una matrice solida porosa crea solitamente un gradiente di concentrazione che si attenua dalla periferia verso il nucleo. In Figura.70 è riportata a titolo di esempio una significativa curva di assorbimento relativa ad un campione calcarenitico trattato con l'ammonio ossalato per 24h. Come si può il trattamento non influenza in profondità le caratteristiche di suzione capillare, come si può desumere dai valori di  $M^*$  e del C.A (Tabella 38).

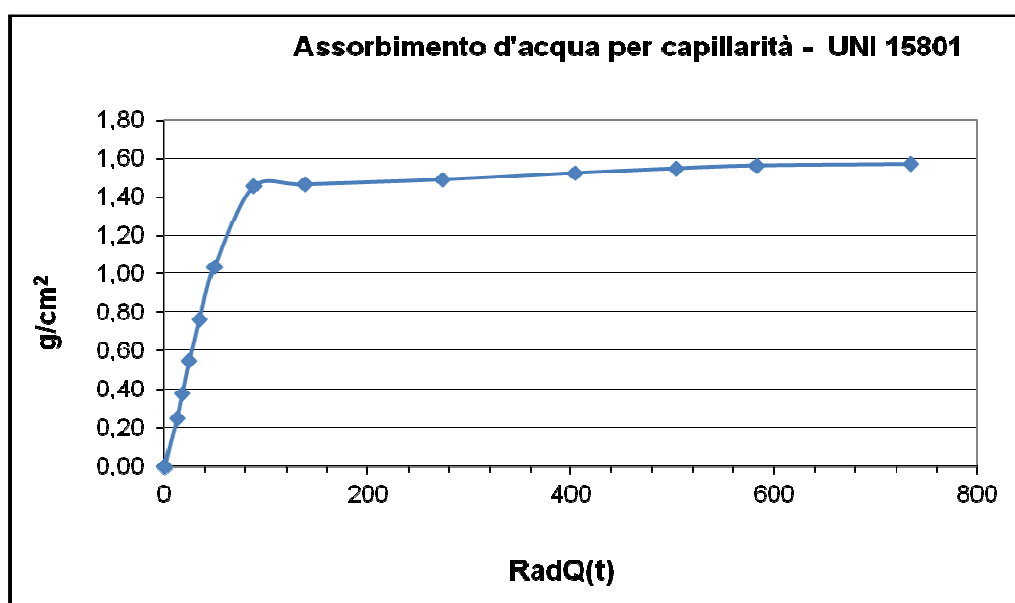


Fig. 70 – Cinetica di assorbimento capillare della matrice di riferimento trattata per 24h con AmOx al 4% per 24h

Serie SC-CF TR	$M^*$ (g/cm <sup>2</sup> )	C.A. (g/cm <sup>2</sup> x s <sup>-1/2</sup> )	H <sub>2</sub> O (g)
Media (Tr AmOx 24h)	1,490	0,0150	35,550
Dev. St.	0,180	0,0036	3,628

Tab. 38 – Dati di assorbimento capillare per i provini appartenenti alla serie SC-CF trattati con AmOx al 4% per 24h

### 9. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante Ossalato Ammonico

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

I campioni oggetto di trattamento sono stati essiccati in stufa alla temperatura di  $50 \pm 5^\circ\text{C}$  quindi raffreddati in essiccatore fino al raggiungimento della costanza ponderale prima di essere immersi totalmente in acqua deionizzata. In Tabella 39 sono riportati rispettivamente i valori relativi al Coefficiente di Imbibizione  $C_i$  (%) e alla porosità accessibile (%) per le matrici trattate e non trattate della serie CF. L'esame dei dati evidenzia come il trattamento non abbia prodotto significative modifiche nel processo di imbibizione e della porosità accessibile all'acqua.

<b>Serie SC TR AmOx 24h</b>	<b><math>C_i</math> (%)</b>	<b>Por (%)</b>
<b>Media</b>	16,235	29,85
<b>Max</b>	18,421	32,25
<b>Min</b>	11,238	22,55
<b>Dev. St.</b>	6,23	2,50

Tab. 39 - Coefficiente d'imbibizione ( $C_i$ ) per i provini appartenenti alla serie SC-CF trattati con AmOx al 4% per 24h

#### 9.7.1 Indagini microstrutturali effettuate con:

##### a) Osservazioni morfologiche in microscopia elettronica a scansione SEM

##### b) Misura della porosità e della distribuzione totale dei vuoti tramite porosimetria per intrusione forzata di Hg (MIP)

Alcuni frammenti delle due litofacies calcarenitiche oggetto di trattamento conservativo sono state sottoposte ad indagini porosimetriche mediante tecnica MIP. La massima pressione di intrusione raggiunta nel corso delle prove è risultata pari a 2200 bar. Alcune specifiche sulla prova sono state riportate nelle parti iniziali della tesi dove si affronta la caratterizzazione delle calcareniti. In Tabella 40 sono riportati, tra l'altro, i valori medi di porosità MIP (31.41%) per la litologia SC trattate con AmOx. Come si potrà osservare tali valori appaiono più elevati di quelli ottenuti per semplice saturazione d'acqua. Le indagini MIP condotte sul materiale tal quale avevano infatti rilevato una grande presenza di vuoti di dimensione sub-micrometrica presumibilmente non accessibili all'acqua per la sua elevata tensione superficiale. I trattamenti tendono a modificare la microstruttura del campione non solo in relazione alla quantità di prodotto efficacemente veicolato nella matrice, ma anche in funzione della strutturazione che esso assume al suo interno. Nelle Figure 70 e 71 sono mostrate a titolo di esempio due microfotografie al SEM della matrice SC-SC trattata con AmOx (aq). Si osserva la presenza di un coating molto superficiale formato da minuti cristalli di ossalato di calcio. Il trattamento, come indicato dall'indagine morfologica al SEM, non



### 9. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante Ossalato Ammonico

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

apporta sostanziali modifiche alla struttura del network poroso come risulta dalle indagini porosimetriche MIP (Tabella 40; Figura 72). Si osserva tuttavia un leggero incremento del numero delle classi di pori submicrometrici presemibilmente dovuti alla contestuale riduzione di quelle di maggiore dimensione da parte dei minuti cristalli di ossalato.

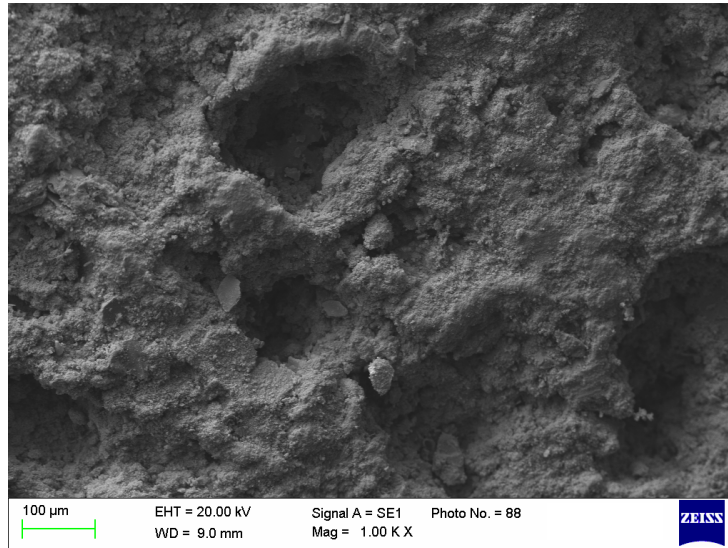


Fig. 70 - Microfotografia al SEM della matrice SC-SC trattata con con AmOx al 4% per 24h (panoramica della superficie)

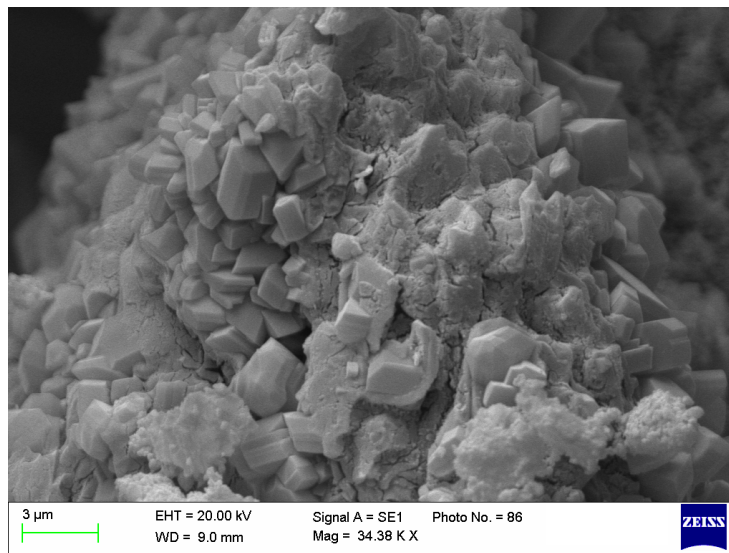


Fig. 71 - Microfotografia al SEM della matrice SC-SC trattata con con AmOx al 4% per 24h (particolare)

### 9. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante Ossalato Ammonico

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

#### Intrusion Data Summary

Total Intrusion Volume =	0.1824 mL/g
Total Pore Area =	2.091 m <sup>2</sup> /g
Median Pore Radius (Volume) =	0.7238 μm
Median Pore Radius (Area) =	0.0340 μm
Average Pore Radius (2V/A) =	0.1744 μm
Bulk Density at 0.0036 MPa =	1.7218 g/mL
Apparent (skeletal) Density =	2.5103 g/mL
Porosity =	31.4088 %
Stem Volume Used =	67 %

Tab. 40 - Sommario dei dati di intrusione del Hg (matrice trattata con AmOx aq al 4% per 24h)

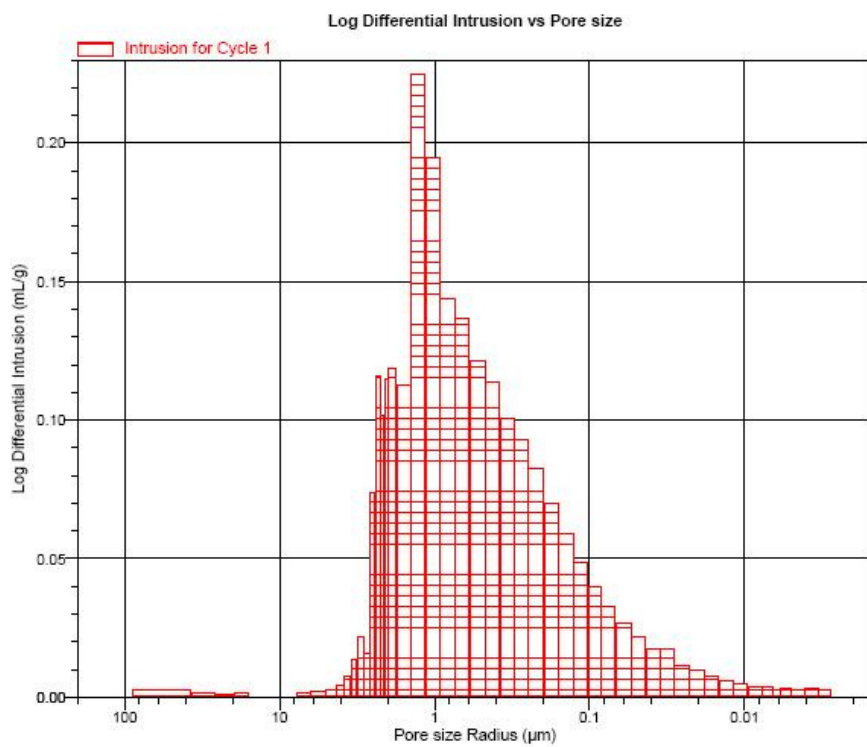


Fig. 72 – Porogramma MIP della matrice calcarenitica trattata con AmOx (24h)

## 10 VALUTAZIONE DELL'EFFICACIA DEL CONSOLIDANTE AMMONIO OSSALATO E RAFFRONTO CON GLI ALTRI CONSOLIDANTI

Al fine di comparare gli effetti indotti dal trattamento effettuato con la soluzione acquosa di Ammonio Ossalato rispetto ad altri formulati commerciali sono state condotte indagini e prove volte a valutare la reale efficacia dei sistemi sulla matrice biomicritica (SC)

In particolare, della totalità dei formulati analizzati mediante tecniche spettrofotometriche (FTIR), Microraman e Risonanza Magnetica Nucleare ( $^{29}\text{Si}$ -MAS) è stata fatta un'ulteriore selezione (cfr cap.8) al fine di poter confrontare più agevolmente le modifiche apportate dai trattamenti a livello cromatico, microstrutturale e meccanico su provini di materiale lapideo. In Tabella 41 sono riportati i formulati utilizzati in questa fase della sperimentazione.

Nome Commerciale	Composizione	Funzione
Paraloid B72 (Rohm & Haas)	Copolimero - MA/EMA = 30 / 70. Solubile in solventi come acetone, MEK, butil-acetato, toluene, etc.	Idrofobizzante e Consolidante superficiale. Tg = 40°C
Wacker BS OH 100 (Wacker Chemie)	TEOS monomero (75%); Solvente: chetonico Catalizzatore: Dibutil-stannodilaurato	Consolidante
Nanosilo CL (CTS)	Dispersione acquosa colloidale di biossido di silicio di dimensioni nanometriche (10-20 nm)	Consolidante
Nanorestore (CTS)	Dispersione di nanocalce in alcool isopropilico denaturato	Consolidante

Tab.41 – Formulati utilizzati per il consolidamento della biomicrite

### 10.1 Caratterizzazione dei materiali sottoposti a trattamenti conservativi

Il lapideo carbonatico oggetto di caratterizzazione è stato sottoposto a trattamenti conservativi differenti per funzionalità, al fine di valutarne la relativa efficacia ed analizzare le modifiche fisiche, meccaniche microstrutturali indotte nel materiale. La tecnica di applicazione utilizzata è quella per capillarità attraverso l'uso di mezzi supportanti (dischi di carta assorbente), adagiati su capsule di Petri e imbibiti dei formulati. Su tali supporti sono stati posti a contatto i provini cubici di materiale carbonatico precedentemente essiccati fino a peso costante; ogni faccia del provino è stata trattata per 15' durante i quali sono state effettuate aggiunte dei formulati al fine di mantenere il mezzo supportante costantemente imbibito.

A fine trattamento sono stati eliminati mediante solventi di differente natura, eventuali eccessi dei prodotti dalle superfici al fine di evitare la formazione di patine che avrebbero potuto originare variazioni cromatiche nonché occludere le superfici.

Al termine dei processi di *curing* (polimerizzazione, reticolazione, processi sol/gel, carbonatazione, etc.) i materiali trattati sono stati sottoposti a differenti indagini strumentali illustrate nel seguito:

- Assorbimento d'acqua per capillarità (UNI 15801);
- Porosità accessibile (UNI 9724/7);
- Distribuzione del volume dei pori in funzione del loro diametro (NORMAL-4/80);
- Determinazione della resistenza a compressione semplice (UNI EN 1926);
- Misura della velocità di propagazione del suono (UNI EN 14579:2005);
- Misura delle variazioni cromatiche in seguito ad irraggiamento con UV in camera climatica sui materiali tal quali (riferimento NT e su quelli sottoposti a trattamento);
- Determinazione della resistenza alla cristallizzazione dei sali (UNI EN 12370);
- Valutazione della resistenza all'abrasione (tramite getto abrasivo controllato).

### 10.1.1 Assorbimento d'acqua per capillarità e valutazione della porosità accessibile

L'analisi della cinetica di assorbimento per capillarità consente di evidenziare le modifiche apportate alla microstruttura porosa e alle caratteristiche di bagnabilità delle superfici dalla applicazione di prodotti consolidanti. Le misure consentono di calcolare il coefficiente di assorbimento d'acqua per capillarità C.A. ( $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{t}^{-1/2}$ )\*100 e il valore asintotico M\* ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ). In Tabella 42 sono riportati i valori di questi coefficienti per il materiale tal quale (Rif-NT) e per quelli oggetto dei trattamenti. Tali prove forniscono indicazioni sul comportamento relativo alle tensioni capillari che si manifestano nei campioni prima e dopo il trattamento. In tale processo sono implicati sia i parametri microstrutturali (raggio, tortuosità, interconnessione dei pori, percentuale dei pori di raggio capillare) che la superficie specifica e la bagnabilità che possono subire notevoli variazioni in seguito al trattamento.

Nome Commerciale	C.A.	M*	H <sub>2</sub> O (g)
Wacker BS OH 100 - (Wacker Chemie) *C.A. (I° coeff)	0.027*± 0,001	1.105 ± 0,05	12.945 ± 2,3
Paraloid B 72 - Rohm & Haas	0.006 ± 0,002	0.883 ± 0,04	10.500 ± 2.7
Nanosilo CL - CTS	0.027 ± 0.001	1.431 ± 0.104	36.670 ± 1,5
Nanorestore - CTS	0.037 ± 0,004	1.500 ± 0,124	36.700 ± 1,7
Sol.di AmOx al 4% (24h)	0.040 ± 0,001	1.5160 ± 0.06	36.230 ± 1,6
Sol.di AmOx al 4% (72h)	0.036 ± 0.004	1.539 ± 0.05	36.120 ± 1,6

Tab.42 – Valori medi del valore asintotico (M\*), del Coeff. di assorbimento (C.A.) e della quantità d'acqua assorbita a fine prova (g)

### 10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

La curva della cinetica di assorbimento per i campioni trattati con il formulato Wacker BS OH100 mostra tratti a differente pendenza. Un primo tratto (\*) va dall'origine degli assi fino ad un valore di assorbimento pari a  $0.19 \text{ g/cm}^2$  (22h), l'altro a maggiore pendenza, arriva fino ad un valore di  $0,87 \text{ g/cm}^2$  (90h). Si osserva infine il raggiungimento del valore asintotico, in un lasso temporale pari di 8gg h entro il quale si raggiunge un assorbimento pari a circa  $1.05 \text{ g/cm}^2$ .

Il campione trattato con la soluzione di EMA-MA (Paraloid B-72 al 5% in peso in solvente chetonico) mostra anch'essa andamenti piuttosto simili: anche in questo caso si individua un tratto iniziale a relativamente bassa pendenza, segue un tratto a maggiore pendenza e successivamente il campione raggiunge l'equilibrio. Queste cinetiche più articolate sono il risultato di una maggiore concentrazione dei formulati nelle porzioni corticali dei provini rispetto al loro nucleo che appare comunque interessato dalla presenza del prodotto. Anche i supporti trattati con una soluzione acquosa di AmOx al 4% in peso esibiscono cinetiche di assorbimento che non si discostano significativamente da quella del riferimento NT come evidenziato dai valori riportati in Tabella 42 e dall'andamento degli istogrammi (Figure 73;74;75;76;77;78;79;80;81e 82). Gli istogrammi dei formulati Nanosilo CL e Nanorestore appaiono del tutto simili del tutto a quelle dell'ammonio ossalato (non riportate in questa sezione) evidenziano come i trattamenti non incidano significativamente sulle caratteristiche della cinetica di assorbimento. Le ragioni possono essere legate, nel caso del Nanorestore, alla scarsissima quantità di prodotto attivo veicolato nel campione, mentre nel caso del Nanosilo, a come il residuo solido attivo, presente in quantità non trascurabile, si dispone all'interno della microstruttura del solido poroso.

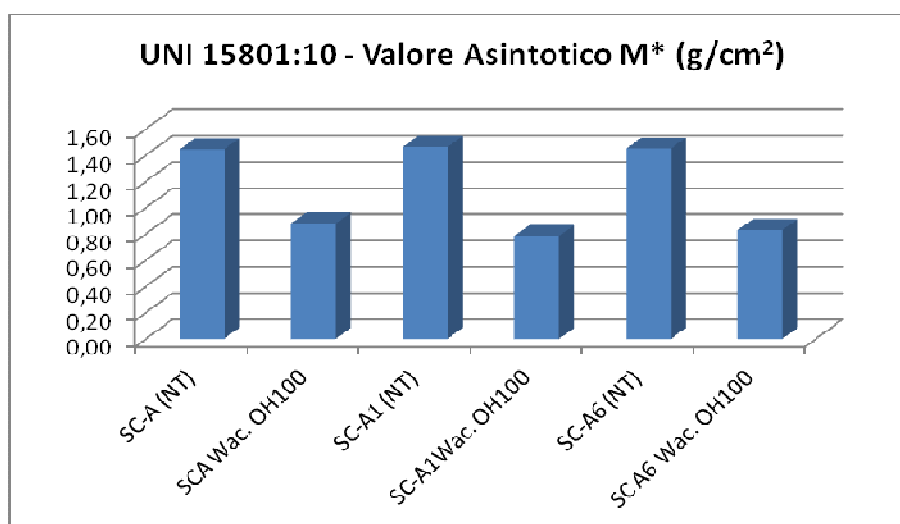


Fig.73 - Cinetica di assorbimento d'acqua per capillarità (Wacker BS OH 100)

10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

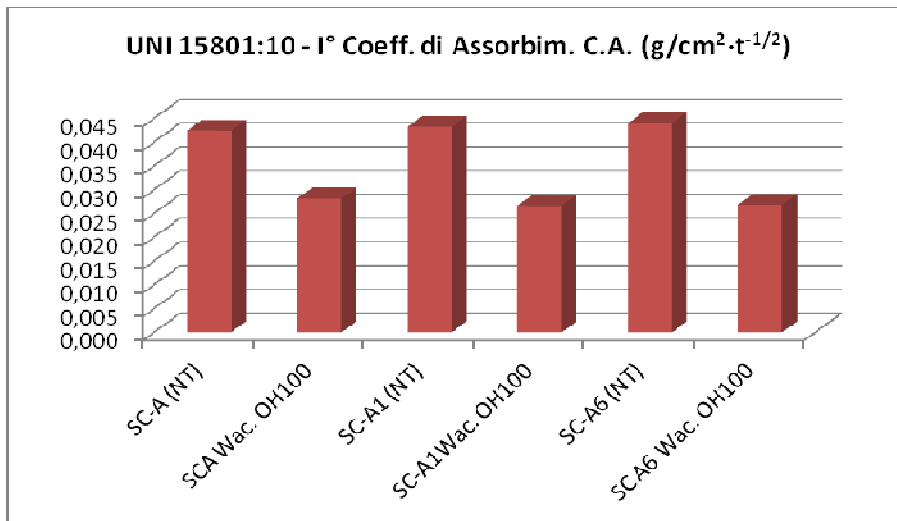


Fig.74 - Cinetica di assorbimento d'acqua per capillarità (Wacker BS OH 100)

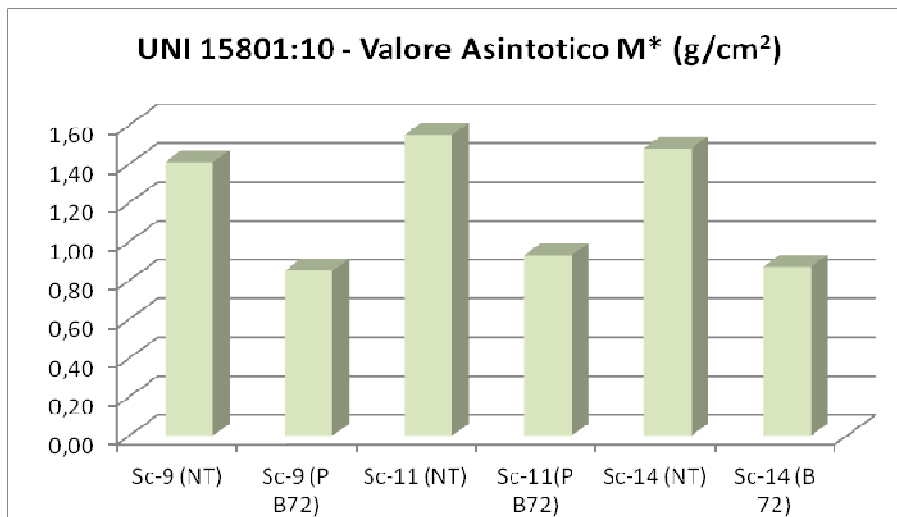


Fig.75 - Cinetica di assorbimento d'acqua per capillarità (Paraloid B72)

10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

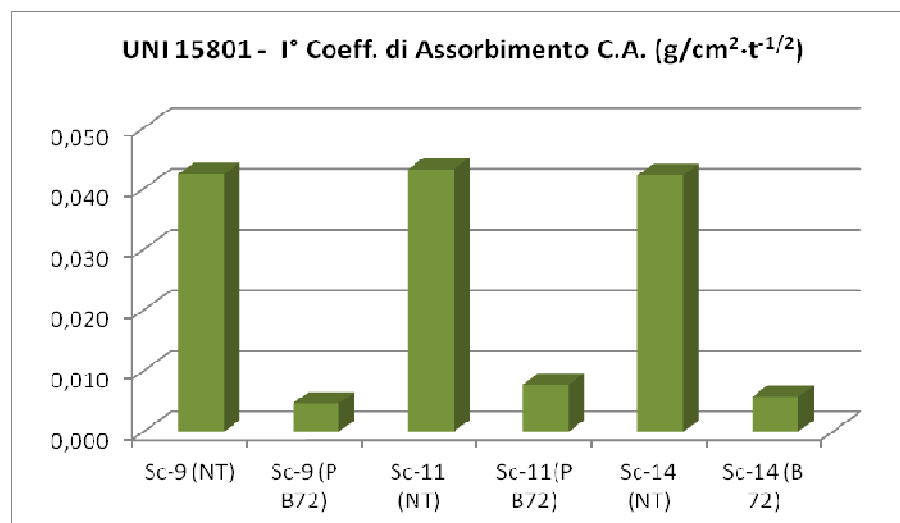


Fig.76 - Cinetica di assorbimento d'acqua per capillarità (Paraloid B72)

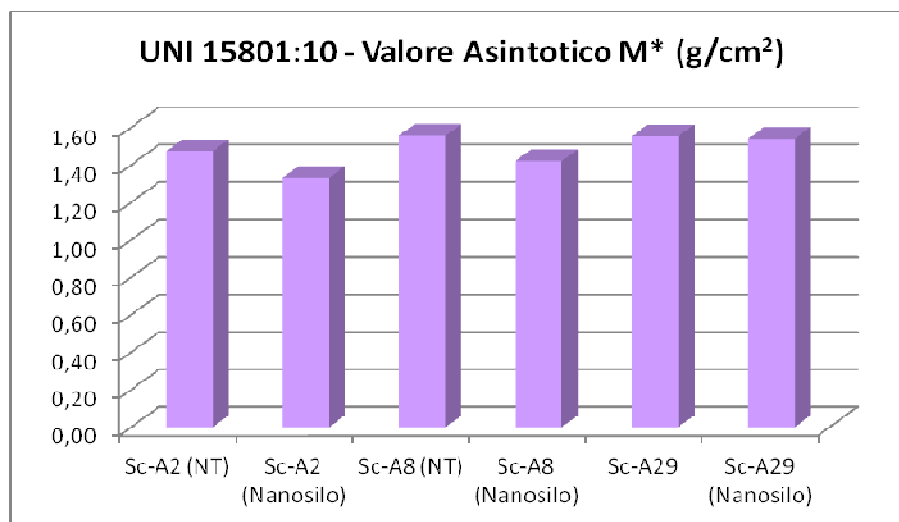


Fig.77 - Cinetica di assorbimento d'acqua per capillarità (Nanosilo CL)

10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

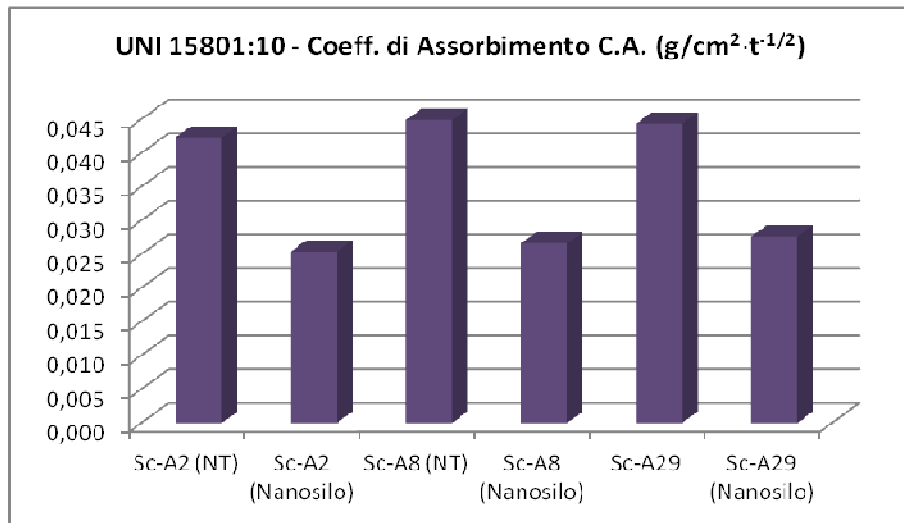


Fig.78 - Cinetica di assorbimento d'acqua per capillarità (Nanosilo CL)

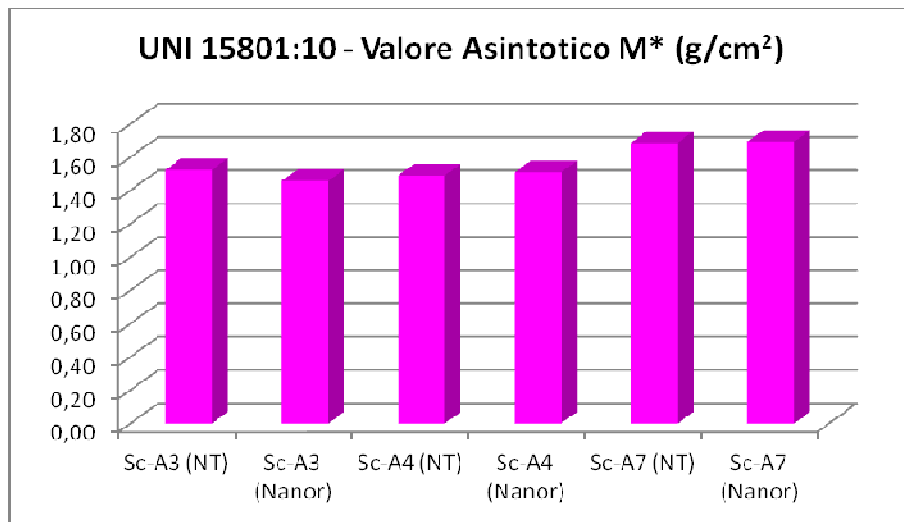


Fig.79 - Cinetica di assorbimento d'acqua per capillarità (Nanorestore)



### 10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

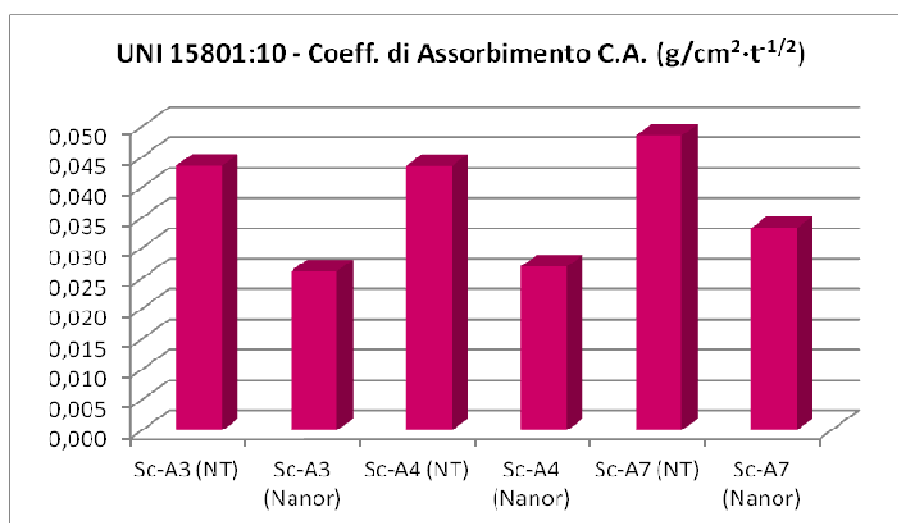


Fig.80 - Cinetica di assorbimento d'acqua per capillarità (Nanorestore)

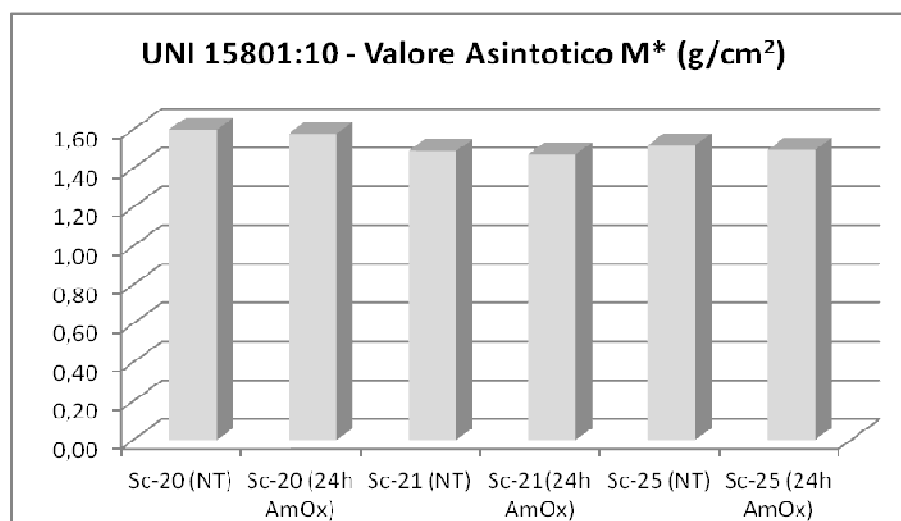


Fig.81 - Cinetica di assorbimento d'acqua per capillarità (AmOx 24h)

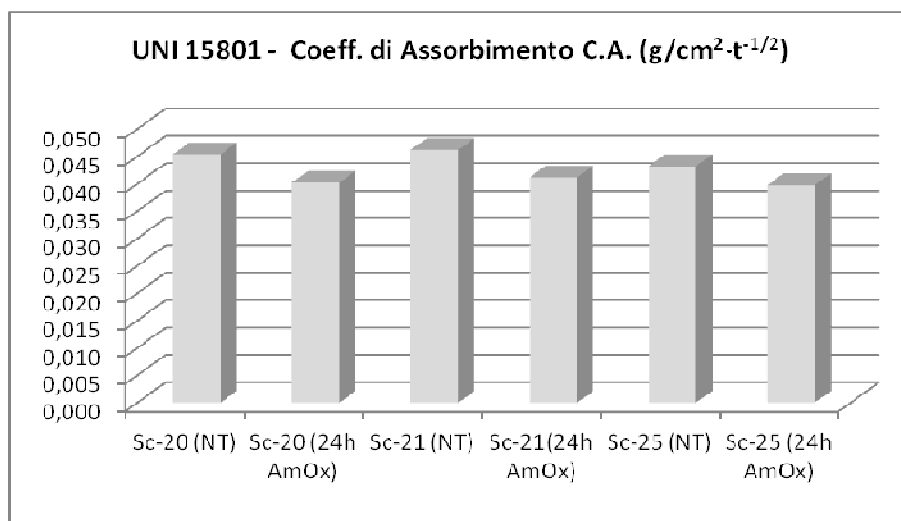


Fig.82 - Cinetica di assorbimento d'acqua per capillarità (AmOx 24 h)

### 10.1.2 Indagini porosimetriche mediante tecnica di intrusione forzata di Hg (MIP) e porosità accessibile all'acqua

Le indagini porosimetriche per intrusione forzata di mercurio consentono di verificare le modifiche indotte dai trattamenti conservativi alla microstruttura del network poroso. In Tabella 43 sono riportati i valori di porosità totale ricavati mediante tecnica MIP, le variazioni percentuali rispetto al campione di riferimento NT e la porosità accessibile all'acqua in condizioni di saturazione totale a bassa pressione (provino cubico 5\*5\*5 cm integro sottoposto a trattamento). Dai supporti trattati sono stati estratti piccoli campioni pseudo prismatici (h≈1.5 cm),(Figura 83).

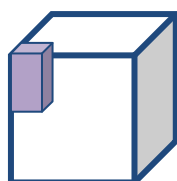


Fig. 83 – Evidenziazione della porzione del campione sottoposto ad indagine MIP (ricavata da un campione cubico trattato).

Nome Commerciale	Pt media MIP (%)
Wacker BS OH 100 - (Wacker Chemie)	28,5 ±2,4
PARALOID B 72 - Rohm & Haas	31,9 ±1,7
Nano silo CL - CTS	30,7 ±1,7
Nanorestore - CTS	33,8 ±1,3
Sol.di AmOx al 4% (24h)	32,4 ± 1,6
Sol.di AmOx al 4% (72h)	31,2 ± 1,6

Tab.43 – Porosità totale MIP (%) della matrice non trattata e dei campioni trattati

Come già esposto in precedenza, il valore medio di porosità aperta per il campione di riferimento (Rif.-NT) è mediamente del 30%; la distribuzione si estende in un intervallo il cui range va da 10 a 0.06  $\mu\text{m}$  ma la gran parte dei pori è racchiusa in un intervallo più ristretto con valore baricentrico attorno a 0.4  $\mu\text{m}$ . Il volume cumulativo relativo al Hg intruso è rispettivamente pari a 0.19 mg/L. Le distribuzioni porosimetriche (Figure 84; 85;86;87 e 88) raffrontate con la Figura 50 (Rif. Cap.7 Rif.-NT), consentono di determinare le variazioni dimensionali delle classi di pori e il loro eventuale spostamento (*shift*) legato alla presenza di nuove classi di pori. Le indagini porosimetriche MIP sono un valido ausilio per analizzare, unitamente all'impiego di altre tecniche, la disposizione dei materiali utilizzati a scopo conservativo nel network poroso delle matrici sottoposte a trattamento.

La distribuzione porosimetrica del campione consolidato con Wacker OH100 (Figura 84; Tabella 44), presenta una distribuzione delle classi dei pori racchiusa in un intervallo più ristretto rispetto a quello del riferimento NT, il cui range si estende nell'intervallo compreso tra 0,02 e 1.85  $\mu\text{m}$ . Il volume cumulativo relativo al Hg intruso è pari a circa 0.30 mL/g. La differenza tra i valori della porosità MIP e quella accessibile all'acqua non supera le quattro unità. Il valore più elevato di quella ricavata con tecnica MIP è da attribuirsi alla capacità che ha il Hg sotto elevate pressioni di intrudere pori molto piccoli altrimenti non accessibili all'acqua.

La Figura 85 e la Tabella 45 rappresentano la distribuzione porosimetrica del campione trattato con la resina acrilica EMA/MA Paraloid B72; anche in questo caso è evidente la sensibile riduzione delle classi dei pori che si estendono in un range compreso tra 0,06 e 2.5  $\mu\text{m}$ . Il volume cumulativo relativo al Hg intruso è di 0.1795 mg/L. I valori piuttosto simili di porosità totale indicano una scarsa profondità di penetrazione del prodotto e una modifica significativa delle caratteristiche di bagnabilità, come evidente dai valori di C.A. ed M\* della cinetica di assorbimento d'acqua per capillarità.

## 10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Il trattamento effettuato con Nanorestore (Figura 87 Tabella 47) non modifica sensibilmente il network poroso in quanto la quantità esigua di prodotto depositatosi in superficie non incide sensibilmente sulla cinetica di assorbimento e sulla porosità del materiale trattato. Anche il silicato nanostrutturato (Nanosilo) (Figura 86 Tabella 46) non apporta drastiche modifiche nella distribuzione dei vuoti limitandosi a rallentare l'ingresso dell'acqua per capillarità.

Il trattamento con la soluzione di ammonio ossalato al 4% in peso non modifica anch'esso sensibilmente il network poroso del supporto (Figura 88 Tabella 48); l'esiguità della quantità di prodotto di neoformazione non incide sensibilmente sulla cinetica di assorbimento e sulla porosità del materiale trattato.

Ad ogni porogramma relativo ai diversi trattamenti, sono associate di seguito le immagini al SEM delle superfici dei campioni consolidati (Figure 84a; 84b; 85 a; 85b;86 a;86b;87 a;87b;88 a;88b).

Intrusion Data Summary	
Total Intrusion Volume =	0.1639 mL/g
Total Pore Area =	2.621 m <sup>2</sup> /g
Median Pore Radius (Volume) =	0.9584 μm
Median Pore Radius (Area) =	0.0053 μm
Average Pore Radius (2V/A) =	0.1251 μm
Bulk Density at 0.0104 MPa =	1.8019 g/mL
Apparent (skeletal) Density =	2.5573 g/mL
Porosity =	29.5397 %
Stem Volume Used =	45 %

Tab. 44 – Dati di intrusione - campione trattato con Wacker OH100

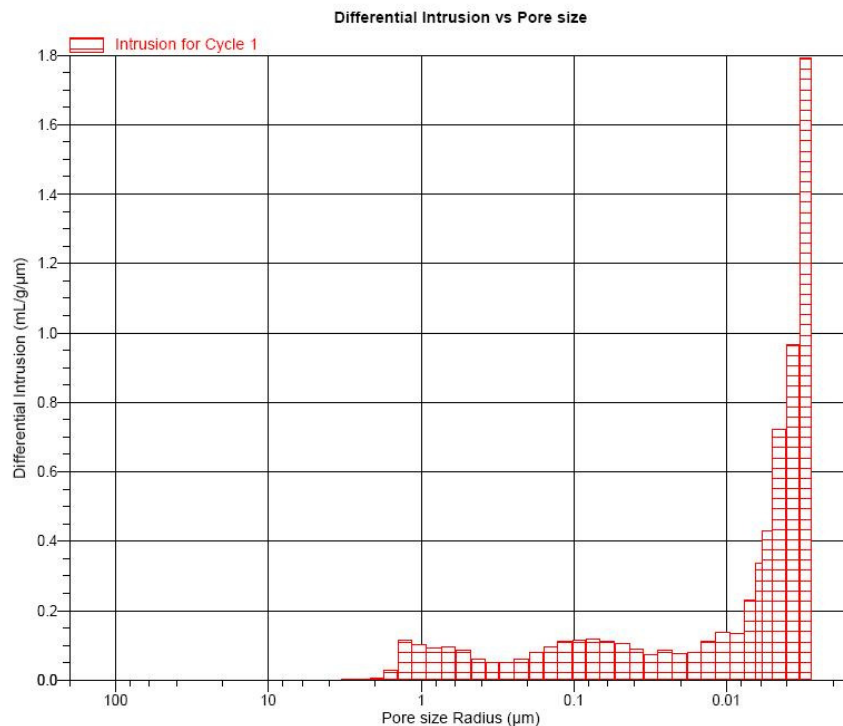


Fig. 84 – Distribuzione porosimetrica del campione trattato con Wacker OH100

*10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti*

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

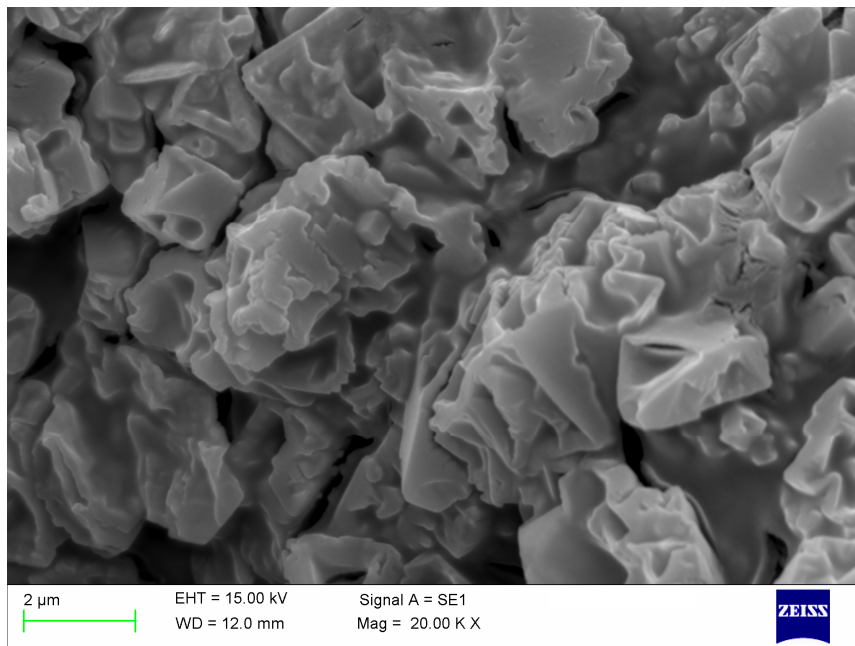


Fig. 84a – Immagine SEM della superficie del campione trattato Wacker BS OH 100

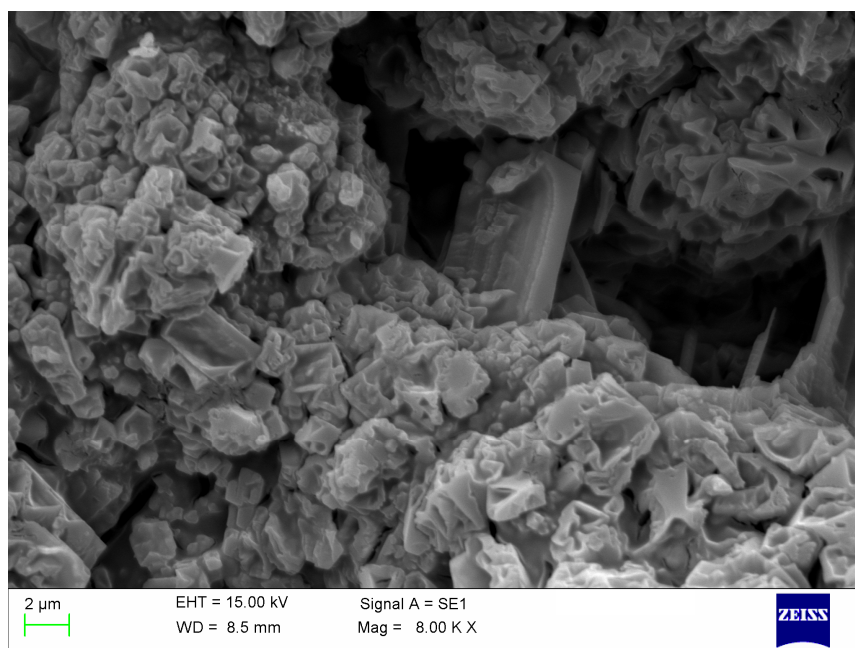


Fig. 84b – Immagine SEM del campione trattato Wacker BS OH 100

10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Intrusion Data Summary	
Total Intrusion Volume =	0.1795 mL/g
Total Pore Area =	1.503 m <sup>2</sup> /g
Median Pore Radius (Volume) =	0.8428 μm
Median Pore Radius (Area) =	0.0382 μm
Average Pore Radius (2V/A) =	0.2389 μm
Bulk Density at 0.0036 MPa =	1.7106 g/mL
Apparent (skeletal) Density =	2.4685 g/mL
Porosity =	30.7031 %
Stem Volume Used =	53 %

Tab. 45 – Dati di intrusione - campione trattato con Paraloid B-72

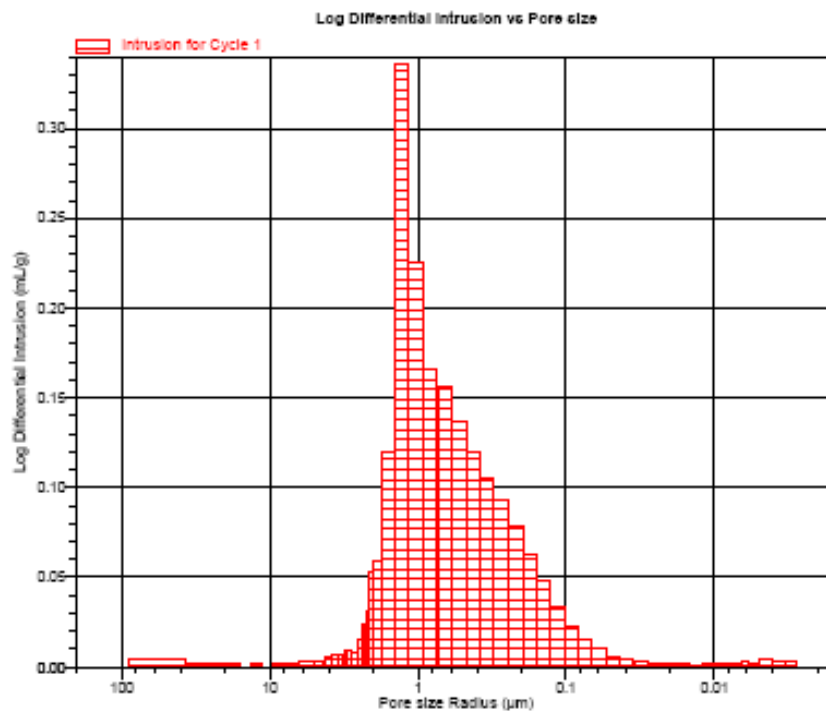


Fig. 85 – Distribuzione porosimetrica del campione trattato con Paraloid B72

*10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti*

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

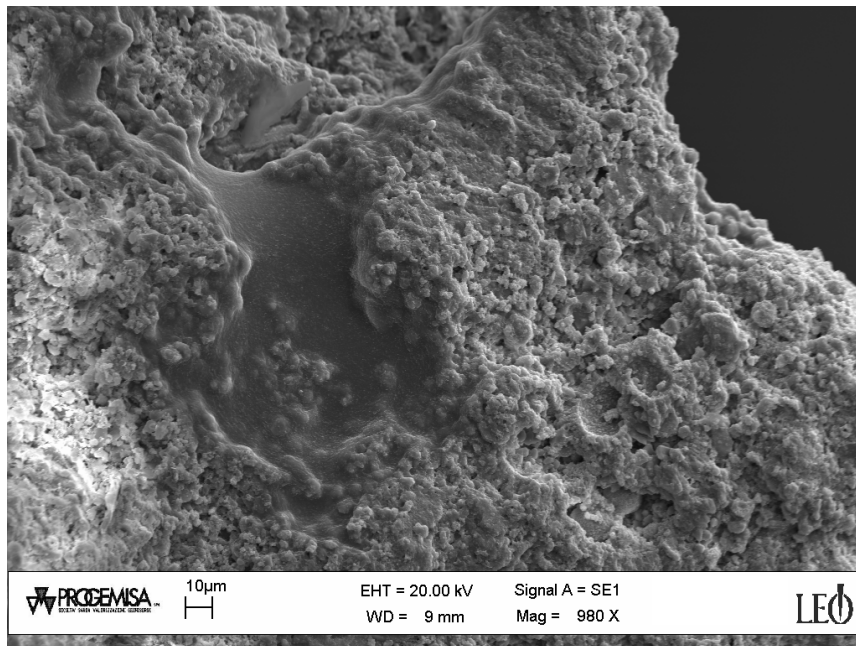


Fig. 86a – Immagine SEM della superficie del campione trattato con Paraloid B72

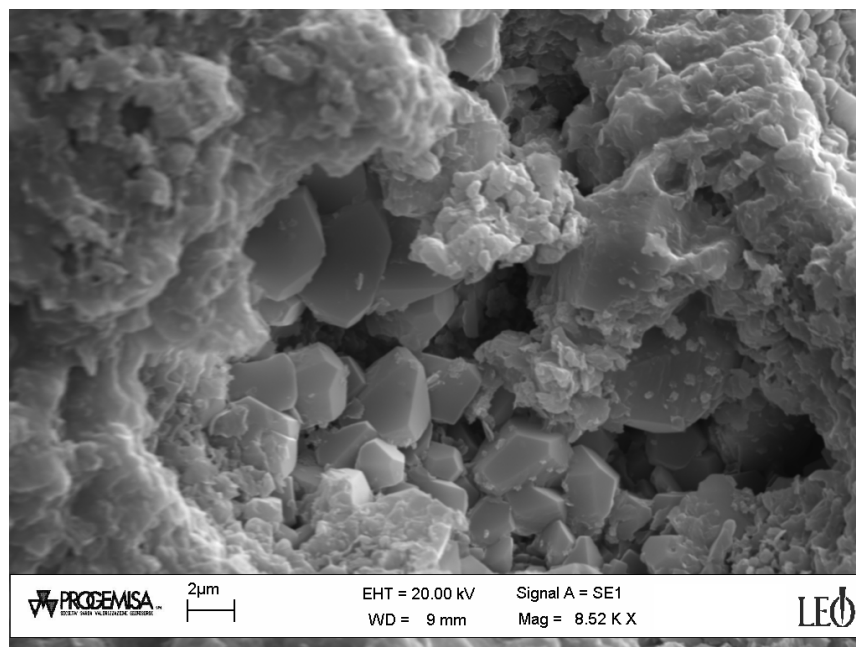


Fig. 85b – Immagine SEM dell'interno del campione trattato con Paraloid B72

10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Intrusion Data Summary	
Total Intrusion Volume =	0.1824 mL/g
Total Pore Area =	3.334 m <sup>2</sup> /g
Median Pore Radius (Volume) =	0.9419 μm
Median Pore Radius (Area) =	0.0060 μm
Average Pore Radius (2V/A) =	0.1094 μm
Bulk Density at 0.0104 MPa =	1.6831 g/mL
Apparent (skeletal) Density =	2.4289 g/mL
Porosity =	30.7037 %
Stem Volume Used =	49 %

Fig. 46 – Dati di intrusione - campione trattato con NanoSilo CL

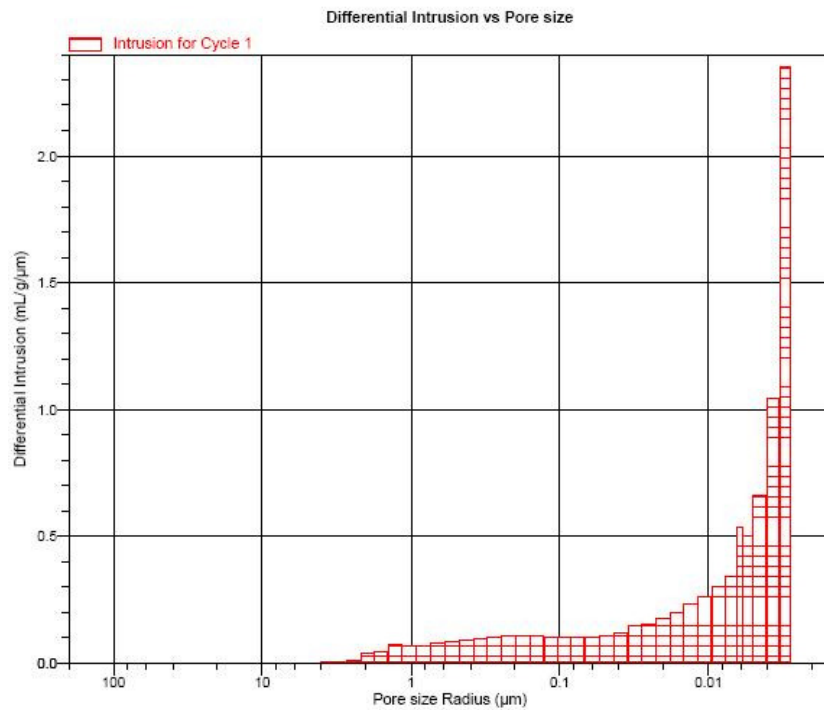


Fig. 86 – Distribuzione porosimetrica del campione trattato con NanoSilo CL



*10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti*

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

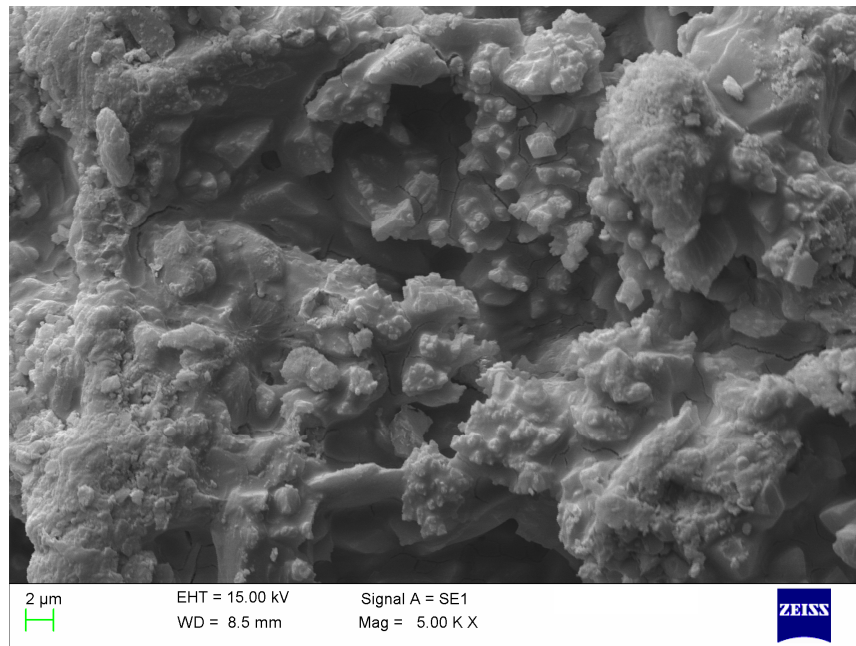


Fig. 86a – Immagine SEM della superficie del campione trattato NanoSilo CL

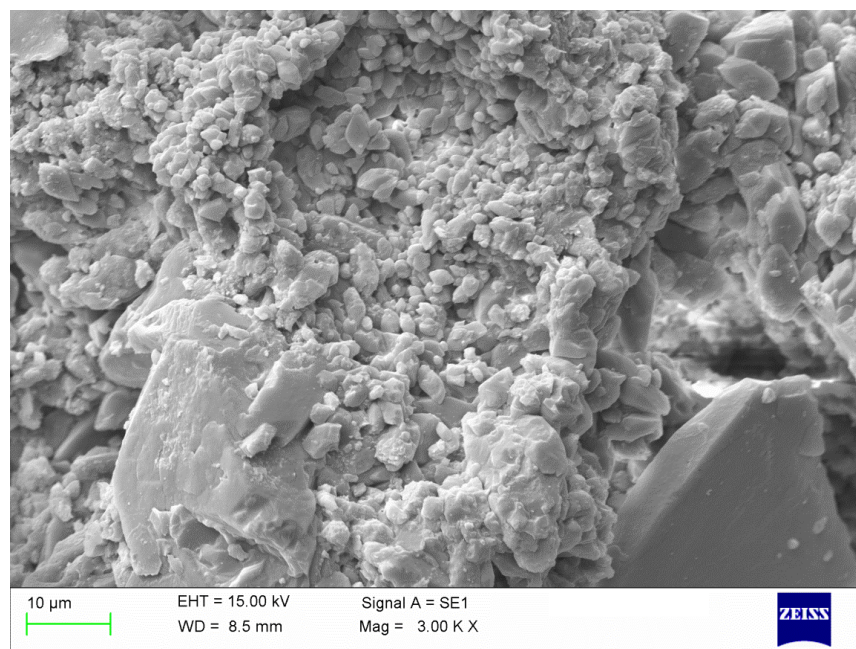


Fig. 86b – Immagine SEM dell'interno della matrice del campione trattato NanoSilo CL

10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Intrusion Data Summary	
Total Intrusion Volume =	0.2029 mL/g
Total Pore Area =	1.913 m <sup>2</sup> /g
Median Pore Radius (Volume) =	0.7416 μm
Median Pore Radius (Area) =	0.0399 μm
Average Pore Radius (2V/A) =	0.2121 μm
Bulk Density at 0.0104 MPa =	1.6663 g/mL
Apparent (skeletal) Density =	2.5177 g/mL
Porosity =	33.8141 %
Stem Volume Used =	66 %

Fig. 47 – Dati di intrusione - campione trattato con Nanorestore

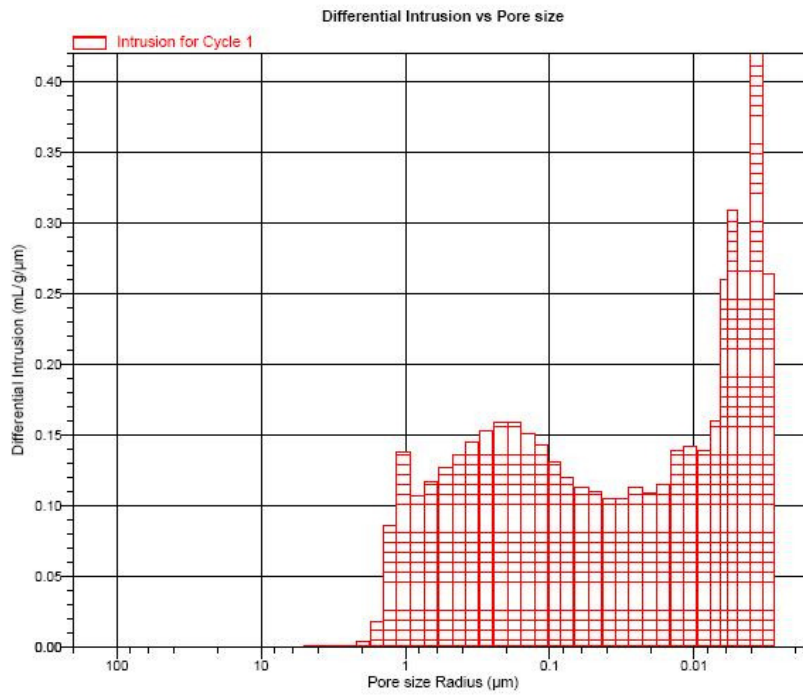


Fig. 87 – Distribuzione porosimetrica del campione trattato con Nanorestore

*10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti*

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

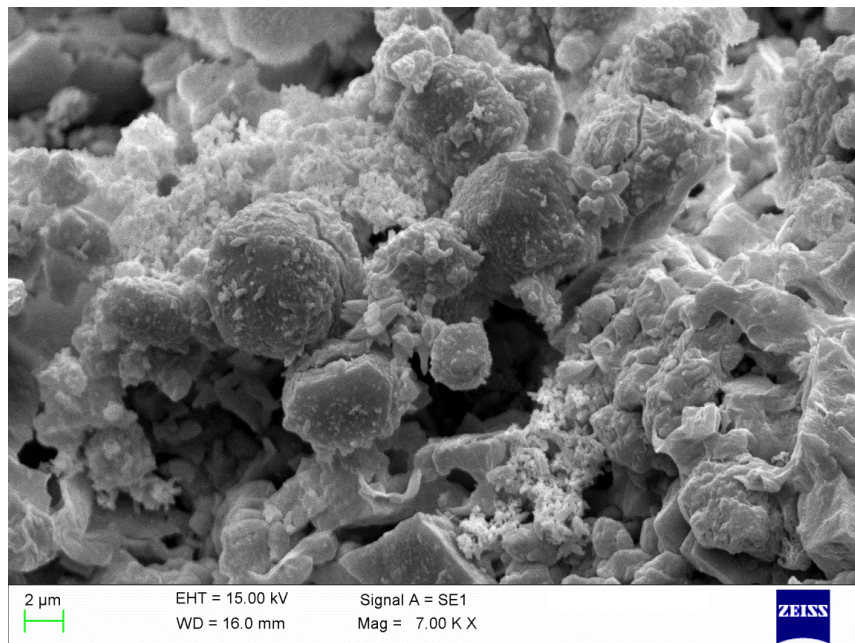


Fig. 87a – Immagine SEM della superficie del campione trattato Nanorestore

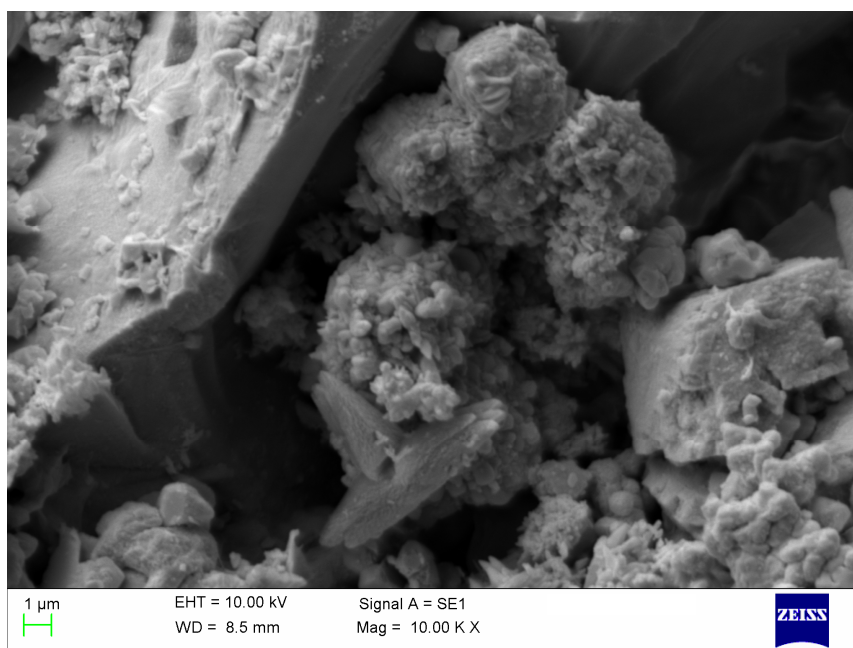


Fig. 87b – Immagine SEM del campione trattato Nanorestore (dettaglio)

10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

**Intrusion Data Summary**

Total Intrusion Volume =	0.1824 mL/g
Total Pore Area =	2.091 m <sup>2</sup> /g
Median Pore Radius (Volume) =	0.7238 μm
Median Pore Radius (Area) =	0.0340 μm
Average Pore Radius (2V/A) =	0.1744 μm
Bulk Density at 0.0036 MPa =	1.7218 g/mL
Apparent (skeletal) Density =	2.5103 g/mL
Porosity =	31.4088 %
Stem Volume Used =	67 %

Fig. 48 – Dati di intrusione - campione trattato con AmOx 24h

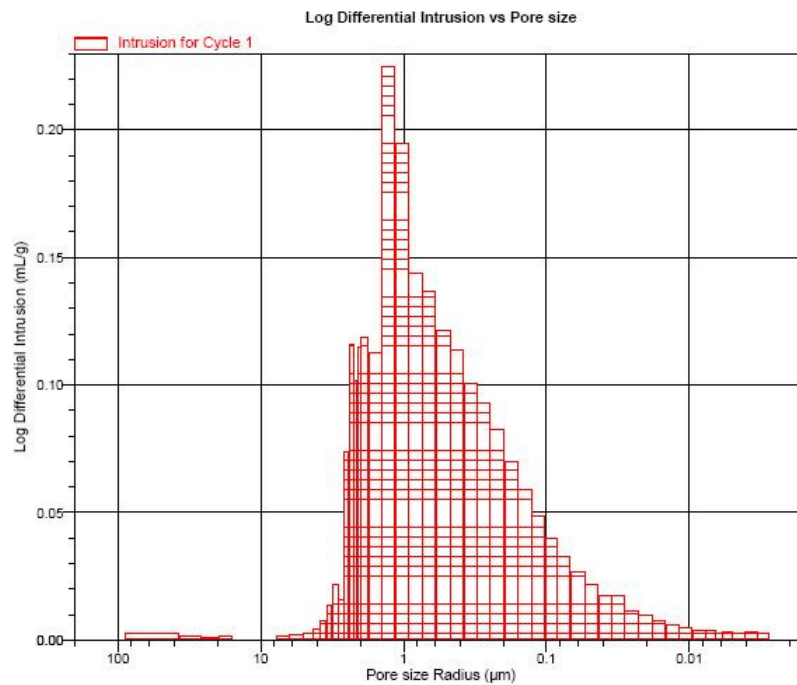


Fig. 88 – Distribuzione porosimetrica del campione trattato con AmOx 24h



**10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti**

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

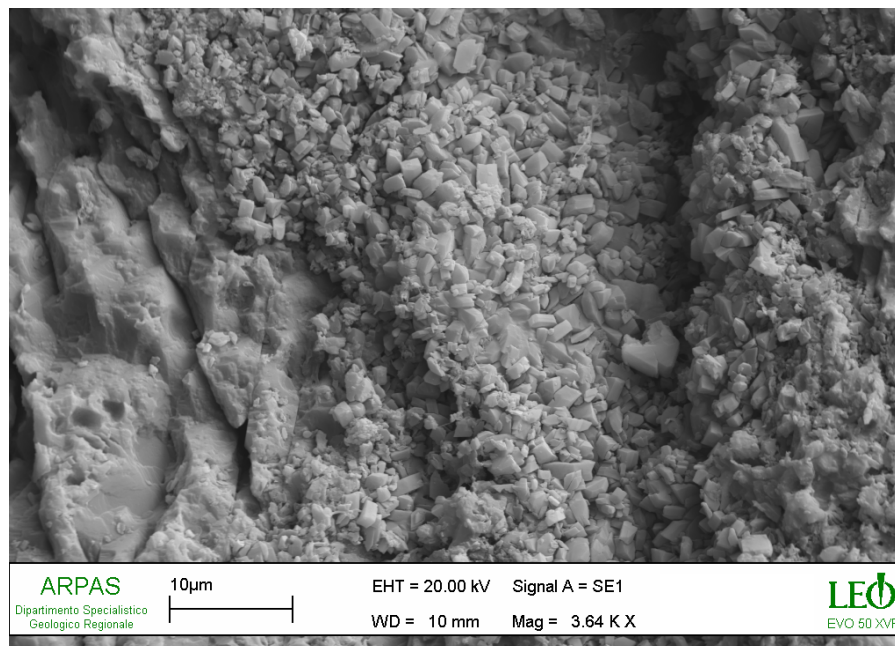


Fig. 88a – Immagine SEM della superficie del campione trattato con AmOx

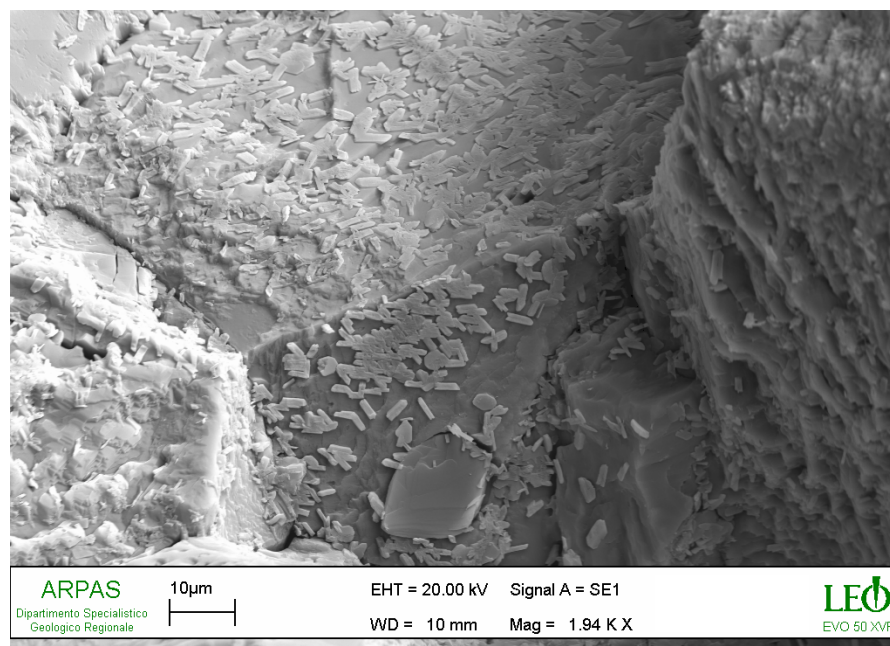


Fig. 88b – Immagine SEM dell'interno del campione (profondità di circa 250 µm) trattato con AmOx

### 10.1.3 Misura della resistenza meccanica a compressione semplice a secco (UNI-EN 1926) e delle velocità US (UNI EN 14579:2005) per i campioni oggetto di trattamento conservativo

Un importante elemento per la valutazione dell'efficacia dei trattamenti consolidanti è la variazione della misura della resistenza meccanica a compressione semplice. Come già esposto in precedenza al termine dei processi di *curing* si dovrebbe registrare un incremento della resistenza meccanica per effetto del miglioramento dell'adesione particellare assicurata dalla presenza di ponti di aggancio creati dal consolidante. In Tabella 49 sono riportati i risultati sperimentali unitamente alle variazioni percentuali rispetto al riferimento NT. Il consolidante a base di TEOS produce, almeno nel breve termine, un notevole miglioramento delle caratteristiche meccaniche del materiale portando il valore della resistenza da 12.2 a 16.6 MPa. Risultati non soddisfacenti sono stati esibiti dai campioni trattati con la silice colloidale Nano Sil CL probabilmente per la scarsa quantità di prodotto veicolato all'interno del supporto e/o per le modalità di adesione. La resina EMA/MA rimanendo a livello estremamente corticale del campione non contribuisce significativamente al miglioramento delle prestazioni meccaniche. La silice nanostrutturata (Nanosilo CL diluito in rapporto 1:1 in acqua distillata) considerata la quantità di principio attivo (>30% in peso in vitro) dovrebbe fornire migliore resistenza meccanica, ma osserviamo come il miglioramento percentuale dei tale resistenza non sia neanche la metà di quella fornita dal Wacker BS OH100. Pertanto problemi legati alla veicolazione del prodotto nanofasico e alle modalità di adesione al supporto calcarenitico ne indeboliscono l'efficacia nonostante questo risultati, dopo il TEOS, il prodotto teoricamente più adatto a migliorare le prestazioni del materiale. Risultati non soddisfacenti sono stati ottenuti dai campioni trattati con l'idrossido di calcio nano-strutturato (Nanorestore) come peraltro prevedibile dalla scarsissima quantità di principio attivo che permane nella matrice lapidea a seguito dell'evaporazione del solvente. Il campione non mostra infatti apprezzabili variazioni della resistenza meccanica conseguente al trattamento. Sempre in Tabella 49 sono riportati gli incrementi % dei valori della velocità di propagazione ultrasonora US dei sistemi trattati rispetto al sistema di riferimento NT; le variazioni delle velocità sono sostanzialmente da ascrivere al miglioramento della coesione intergranulare e alla riduzione della porosità. La gerarchia segue quella dei valori delle resistenze meccaniche con evidente l'incremento della velocità per il sistema a base di TEOS.

Si segnala per il trattamento con AmOX al 4% in peso (72h) “un anomalo incremento” della velocità US: in questo caso il trattamento produce una trasformazione dei primi 500 micrometri di spessore della superficie del campione con formazione di minuti cristalli di ossalato di calcio; la presenza di questo strato corticale microstrutturalmente modificato e densificato interferisce sulle modalità di propagazione dell'impulso elastico e quindi sul valore del tempo di transito.

## 10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Nome Commerciale	$\sigma_c$ MPa	$\Delta_{NT}$ (%)	$\Delta V_{US}$ (%)
Riferimento Non trattato	15,05	-	-
PARALOID B 72 - Rohm & Haas	15,52	+4.0	+3,3
Wacker BS OH 100 - (Wacker Chemie)	19,90	+24,0	+16,5
Nanosilo CL - CTS	17,60	+14.5	+11.72
Nanorestore - CTS	15,60	+3.6	+2.38
Sol.di AmOx al 4% (72h)	15,50	+3,0	+7.5

Tab.49 – Valori della resistenza a compressione semplice a secco (UNI-EN 1926) e incremento % della resistenza e della velocità di propagazione ultrasonica US dei supporti oggetto di trattamento

### 10.1.4 Valutazioni della durezza dei materiali oggetto di trattamento

L'applicazione di tecnologie fisiche avanzate atte alla preservazione del patrimonio culturale è un campo di ricerca e sviluppo in continua espansione e predilige tutti quegli strumenti che permettono indagini non distruttive e non invasive per l'opera d'arte che, in quanto tale, è unica ed inimitabile. Lo studio della durabilità e dell'efficacia dei prodotti di restauro applicati come consolidanti o protettivi su manufatti artistici è di rilevante importanza in quanto tali prodotti subiscono, come lo stesso substrato su cui sono applicati, cambiamenti e variazioni dovuti all'invecchiamento naturale e all'esposizione in ambiente esterno che possono inficiarne la relativa efficacia.

#### 10.1.4.1 Indagini colorimetriche eseguite in seguito alla applicazione dei prodotti conservativi e dopo aging artificiale in camera climatica

Tali indagini sono state eseguite sul campione di riferimento non trattato (NT) e su materiali compositi formati da aggregati di differente natura legati con resine epossidiche. I campioni di calcarenite (riferimento -NT) sono stati in seguito trattati alcuni con consolidanti di largo impiego in ambito conservativo, altri con prodotti in via di sperimentazione e altri ancora con prodotti formulati a livello locale. I campioni sono stati sottoposti ad un processo di invecchiamento accelerato al fine di cercare di prevedere e valutare gli eventuali cambiamenti cromatici. A tal proposito va rimarcato che la norma di riferimento (UNI 109500:2002 - Materiali lapidei naturali e artificiali - Metodologia per l'irraggiamento con luce solare artificiale) prevede l'uso di lampade ad arco allo Xenon (300÷800 nm); l'analisi della letteratura scientifica tuttavia pone l'accento sulla difficoltà di riprodurre tali processi al variare delle condizioni (natura delle radiazioni, lunghezza d'onda, intensità, etc.) e del tempo di irraggiamento unitamente all'interferenza di altri parametri.

In questa sperimentazione l'invecchiamento accelerato è stato simulato all'interno di una camera climatica Angelantoni modello UY150. Questa camera climatica ha consentito di irraggiare uniformemente i campioni tramite lampade UV in condizioni di temperatura e umidità relativa costanti (T=20°C, UR=50%).

L'analisi colorimetrica è una tecnica spettrofotometrica nel visibile che consente di attribuire valori numerici riferiti (coordinate cromatiche) alla radiazione riflessa dal campione; tramite questa tecnica è possibile definire il colore in modo sistematico e univoco.

In questo caso la tecnica è stata impiegata per valutare le eventuali variazioni cromatiche sulla superficie dei campioni a seguito dei trattamenti con i vari prodotti consolidanti e dopo i processi di invecchiamento accelerato che provocano, solitamente, un ingiallimento delle superfici trattate. Una serie di lotti di campioni calcarenitici di forma cubica di dimensione 3\*3\*3 cm e di dimensione 5\*5\*5 cm, sono stati trattati con i formulati indicati in Tabella 50, e successivamente sottoposti ad un processo di invecchiamento in camera climatica + UV per 800 ore.

<b>Dimensioni (cm)</b>	<b>Formulato utilizzato</b>
3x3x3	WACKER OH 100
3x3x3	PARALOID B72
3x3x3	RIFERIMENTO (NT)
3x3x3	OSSALATO DI AMMONIO 24h
3x3x3	OSSALATO DI AMMONIO 72h
5x5x5	WACKER OH100
5x5x5	PARALOID B72
5x5x5	RIFERIMENTO (NT)

Tab. 50 – Lotti dei materiali calcarenitici e formulati utilizzati nella sperimentazione

### **Indagini colorimetriche**

La colorimetria è la scienza che misura il colore e lo identifica in modo sistematico attribuendo grandezze numeriche oggettive che prescindono dalla risposta fisiopatologica dell'osservatore. La visione dei colori dipende, infatti, da una varietà di processi fisici, chimici, fisiologici e psicologici. Il colore con cui appare un oggetto è il risultato dell'assorbimento di una zona più o meno ampia dello spettro della luce bianca che incide su di esso. Un oggetto ci appare del colore che non viene da esso assorbito. Le misure colorimetriche sono state eseguite su ogni campione prima e dopo l'applicazione dei trattamenti e, in seguito, dopo il ciclo di invecchiamento al fine di valutare i cambiamenti eventualmente accorsi nel colore della superficie, indice di una modificazione chimico-strutturale del polimero e/o di un altro prodotto applicato. Lo strumento utilizzato è uno spettrocolorimetro portatile Techkon SP 820  $\lambda$ , (Figura 89). Le caratteristiche tecniche sono di seguito riportate (Tabella 51).



10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine



Fig. 89 - Spettrocolorimetro portatile Techkon SP 820  $\lambda$

Measurement	spectral remission measurement according to DIN 5033 and DIN 6174	Internal memory	500 samples	
Measuring functions	XYZ	xyY	Repeatability	$\Delta E^*ab < 0.03$ (on a white ceramic)
	L*a*b*	L*C*h*ab	Light source	gas-filled tungsten
	L*u*v*	L*C*h*uv	Measuring module	monolithic Zeiss grating-diode-array
	$\Delta E^*ab$	$\Delta E^*uv$	Measuring geometry	0° illumination
	$\Delta E^*94$	$\Delta E^*cmc$		45° detection
	Remission		Measuring area	$\phi$ 3.2 mm
	Metamerism		Display	graphic LCD-Display
	Whiteness Index CIE and Berger		Data interface	serial RS 232
	Yellowness Index G 1925			bi-directional
	SP 830 $\lambda$ with insertable polarisation filter and densitometer functions		Power supply	rechargeable NIMH-batteries
AC charger		AC charger	230V/50Hz or 110V/60Hz	
Illumination types	D65 / D50 / C / A		controlled charging with capacity display	
Observer	2° / 10°	Measurements	approx. 10.000 per charge	
Spectral range	380 to 780 nm in 10 nm steps	Dimensions	HWL: 56 x 64 x 186 mm	
Measuring time	less than 1.5 sec.	Weight	640 g	

Tab. 51 - Caratteristiche tecniche dello strumento

## 10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

I parametri di misura utilizzati sono:

- dimensione dello spot: 3 mm;
- illuminante: D65;
- angolo di osservazione: 10°;
- media automatica: 5 misure su ogni punto;
- numero di punti di misura selezionati: 3 per ogni campione;
- spazio di colore: CIE  $L^*a^*b^*$ .

Come indicato dalla raccomandazione Normal 43/93, prima dell'esecuzione delle misure lo strumento deve essere calibrato su un bianco standard di riferimento; inoltre la finestra di misura deve essere perfettamente aderente alla superficie in maniera che la luce incidente non venga dispersa al di fuori della testa di misura. Per ciascun campione sono stati scelti 3 punti di misura la cui posizione è stata documentata sul campione stesso, tramite una griglia in acetato rimovibile, in modo tale da ripetere la misura dopo il processo di invecchiamento sempre nella stessa posizione e permettere così un confronto oggettivo. Nonostante numerosi e diversi modelli di determinazione e rappresentazione del colore, lo standard scelto definitivamente nel 1976 dalla CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) è il CIE  $L^*a^*b^*$ , che ordina i colori in una sfera cromatica (Figura 90).

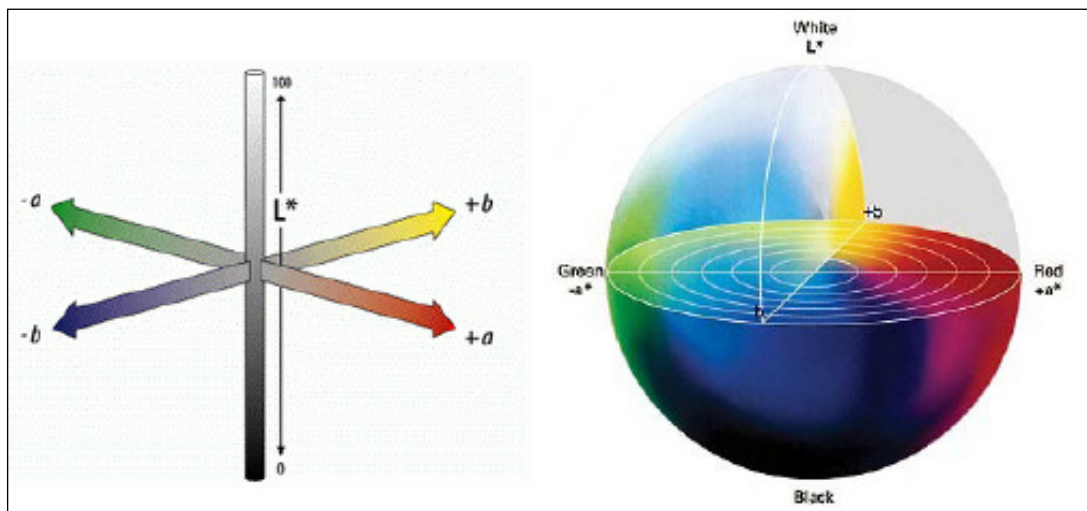


Fig. 90 – Sfera raffigurante lo spazio colore CIE  $L^*a^*b^*$

## 10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Lo spazio cromatico CIE  $L^*a^*b^*$  è in grado di rappresentare tutti i colori percepibili dall'occhio umano. La sua forma è molto semplice: sui due diametri della sfera, che si intersecano perpendicolarmente in corrispondenza dell'asse  $L^*$ , si trovano i valori positivi e negativi di  $a^*$  e  $b^*$ , essendo  $a^*$  la linea rosso-verde e  $b^*$  la linea giallo-blu:  $a^*>0$  rappresenta la componente rossa,  $a^*<0$  quella verde; analogamente,  $b^*>0$  rappresenta la componente gialla e  $b^*<0$  quella blu.  $L^*$  è sempre positivo e rappresenta la luminosità (il bianco corrisponde a  $L^* = 100\%$ , il nero a  $L^* = 0\%$ ), la sua retta bianco-nero attraversa il centro del piano  $a^*b^*$  perpendicolarmente al piano stesso. L'angolo  $h$ , individuato dalle coordinate  $a^*$  e  $b^*$ , è una misura del tono, ovvero  $h=0^\circ$  corrisponde al puro rosso,  $h=90^\circ$  al puro giallo,  $h=180^\circ$  al puro verde, ecc. La distanza di un colore dall'asse  $L^*$  rappresenta la croma che, per una data luminosità, è un parametro che descrive la brillantezza o purezza di un colore (Figura 91).

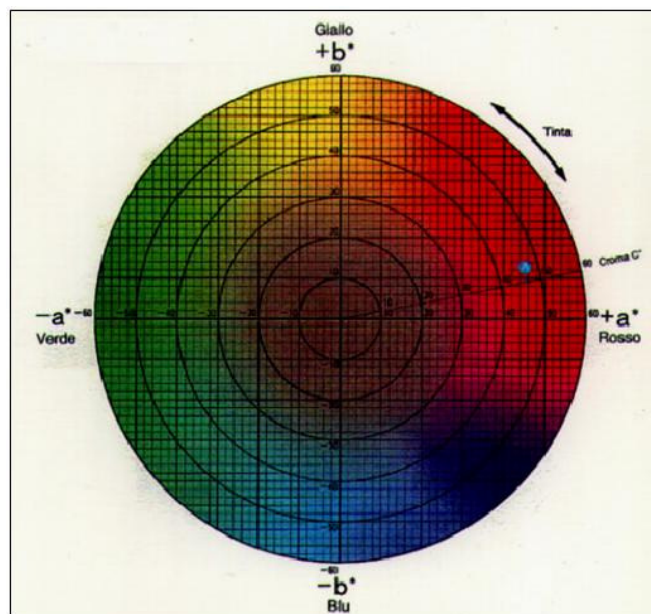


Fig.91 - Diagramma dei colori  $L^*a^*b^*$  (tinta e croma).

La misura della differenza totale di colore fra due campioni  $\Delta E$  si calcola con la relazione:

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

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

### **Invecchiamento artificiale**

Le prove di invecchiamento artificiale si effettuano per stimare la stabilità e la durabilità dei materiali al fine di studiarne i cambiamenti fisici e chimici che sono causa di variazioni nelle caratteristiche proprie degli stessi materiali e dei prodotti utilizzati per mitigarne le cinetiche di degrado. L'irraggiamento artificiale viene utilizzato per promuovere effetti foto-ossidativi a cui sono correlati cambiamenti colorimetrici dei campioni e dei prodotti conservativi che subiscono l'invecchiamento. Come già accennato, nessuna procedura di invecchiamento accelerato è in grado di simulare perfettamente l'invecchiamento naturale a causa della interazione di numerose variabili ambientali difficilmente quantificabili che agiscono nel contesto; inoltre, per i prodotti utilizzati nel restauro esiste uno scarso numero di normative che determinino le procedure da seguire per simulare un invecchiamento il più simile possibile a quello naturale.

I risultati delle misure colorimetriche, sono riportati nella Tabella 52 in cui vengono espressi per ogni lotto di campione i valori di  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , il risultato della media aritmetica ottenuta dalle misure di tre diversi punti sullo stesso campione e i valori di  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  e  $\Delta E^*$ . I valori di  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  e  $\Delta E^*$  indicano le variazioni cromatiche riscontrate tra campione tal quale (Riferimento NT) e campione trattato con i prodotti elencati in precedenza.

**10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti**

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

N° LOTTO	TRATTAMENTO	L*	a*	b*	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$
(3x3x3)	OH 100	79,30	2,23	15,88	-5,75	1,04	5,35	7,92
(3x3x3)	B 72	78,00	2,56	17,60	-7,05	1,37	7,06	10,07
(3x3x3)	NT	85,05	1,19	10,54	Campione di riferimento			
(3x3x3)	Ossalato di ammonio 24h	81,43	1,79	12,97	-3,62	0,60	2,44	4,41
(3x3x3)	Ossalato di ammonio 72h	81,20	1,77	11,01	-3,85	0,58	0,47	3,92
(5x5x5)	OH 100	84,15	0,87	11,39	-2,24	0,12	-0,08	2,24
(5x5x5)	B 72	78,10	2,46	17,07	-8,29	1,71	5,61	10,15
(5x5x5)	NT	86,39	0,75	11,46	Campione di riferimento			

Tab. 52 – Risultati delle misure colorimetriche eseguite dopo l'applicazione e curing dei prodotti

Dall'analisi di questi dati si riscontra per tutti i campioni una variazione cromatica evidente rispetto al campione di riferimento non trattato; tale alterazione è dovuta alla presenza dei formulati applicati sulle matrici carbonatiche. In un solo caso, ovvero quello che presenta il  $\Delta E^*$  pari a 2.24, si può parlare di una differenza nettamente percepibile al confronto diretto; in tutti gli altri casi, specie per quelli in cui il valore di  $\Delta E^*$  è superiore a 5, tale differenza è facilmente percepibile anche in assenza di confronto diretto. Questo significa che ciascun trattamento applicato ha portato ad una sensibile variazione cromatica. Analizzando i valori relativi al parametro  $b^*$ , si può notare come, nella maggior parte dei casi, tale valore aumenti notevolmente; questo corrisponde ad una tendenza all'ingiallimento delle superfici analizzate, che è il maggiore responsabile della variazione cromatica.

Considerando l'andamento del parametro  $a^*$ , si osserva come anche questo valore tenda, nella maggior parte dei casi, ad incrementare. Le differenze tra i valori non sono tuttavia fortemente dissimili e comunque non confrontabili per entità a quella riscontrata dall'analisi dell'andamento dei valori di  $b^*$ . I valori di  $L^*$  viceversa diminuiscono, indicando un decremento della luminosità. Risulta dunque evidente che l'applicazione dei prodotti da restauro precedentemente descritti comporti una diminuzione della luminosità per tutti i campioni ed un aumento del valore di  $b^*$  ovvero saturazione cromatica conseguente all'ingiallimento delle superfici.

## 10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine



Fig. 92 – Misura del punto centrale di un campione (3x3x3 cm)

In Tabella 53 sono riportati i valori di  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  e  $\Delta E^*$  indicativi delle variazioni cromatiche riscontrate effettuate tra i campioni trattati e non (riferimento) (Figura 92) e successivamente sottoposti a processo di invecchiamento in camera climatica e contemporaneo irraggiamento con lampade UV (*Aging*). Analizzando la colonna relativa al parametro  $\Delta E^*$ , è evidente che la maggior parte dei campioni ha subito un'ulteriore variazione cromatica a seguito dell'invecchiamento accelerato, anche se di minore entità rispetto a quella riscontrata dopo il trattamento conservativo. Infatti, alcuni campioni si avvicinano ad un valore di  $\Delta E^* \sim 1$ , valore che esprime una differenza colorimetrica appena percepibile dall'occhio umano solo a seguito di confronto diretto; diversi campioni si mantengono intorno ad un valore di  $\Delta E^*$  leggermente superiore a 2, che rappresenta una differenza nettamente percepibile per confronto diretto.

N° Lotto	TRATTAMENTO	AGING	L*	a*	B*	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$
(3x3x3)	Wacker OH 100	SI	82,30	2,98	17,37	3,00	0,75	1,48	3,43
(3x3x3)	Paraloid B 72	SI	83,05	2,30	14,53	5,05	-0,26	-3,07	5,92
(3x3x3)	<b>Riferimento NT</b>	<b>SI</b>	87,20	1,52	11,77	2,15	0,33	1,24	<b>2,50</b>
(3x3x3)	Ossalato di ammonio 24h	SI	83,72	2,16	15,83	2,30	0,36	2,85	3,68
(3x3x3)	Ossalato di ammonio 72h	SI	83,60	2,19	15,25	2,40	0,42	4,24	4,89
(5x5x5)	Wacker OH 100	SI	82,54	1,14	11,64	-1,61	0,26	0,25	1,65
(5x5x5)	B 72	SI	85,20	0,86	10,76	7,10	-1,60	-6,32	9,64
(5x5x5)	<b>Riferimento NT</b>	<b>SI</b>	86,10	0,95	11,70	-0,28	0,20	0,24	<b>0,42</b>

Tab. 53 – valori indicativi delle variazioni cromatiche tra campioni trattati e non trattati.

Solo nel caso dei campioni trattati con il Paraloid B72 il valore di  $\Delta E^*$  risulta superiore a 5, indice di una differenza percepibile addirittura senza confronto diretto. Tra questi, in particolare, colpisce il caso del lotto n. 12 (dimensioni 5x5x5 cm<sup>3</sup>) trattato col Paraloid B72 che presenta un valore di  $\Delta E^*$  molto superiore rispetto a tutti gli altri campioni. Ciò rappresenta un'ennesima dimostrazione della elevata tendenza alla fotodegradazione della miscela EMA/MA. Dei campioni di dimensioni 5\*5\*5 cm solamente il riferimento non trattato, non ha subito rilevanti variazioni cromatiche a seguito dell'invecchiamento accelerato mediante irraggiamento con UV.

In generale le variazioni osservate, a parte alcune eccezioni, sono legate a modificazioni dei formulati applicati sui campioni. Le variazioni riscontrate per campione di riferimento non trattato (dimensioni 3x3x3cm) sono probabilmente da ascrivere a microalterazioni delle fasi mineralogiche disperse in questa tipologia di campione.

Analizzando i valori di  $b^*$ , anche in questo caso si osserva che per la maggior parte dei casi, la variazione cromatica è dovuta all'ingiallimento della superficie del campione a seguito dell'invecchiamento accelerato, anche se si notano casi in cui il valore di  $b^*$  decresce (tendendo al blu nella scala delle coordinate cromatiche) mentre i valori di  $a^*$  rimangono pressochè invariati. Dopo l'invecchiamento, infine, la luminosità ( $L^*$ ) aumenta per la maggior parte dei campioni tendendo, quindi, a tornare verso i valori iniziali.

L'analisi degli istogrammi consente di mettere in luce un aspetto apparentemente contraddittorio riguardante la variazione colorimetrica che intercorre tra campioni trattati e gli stessi campioni trattati e successivamente sottoposti ad invecchiamento artificiale in camera climatica mediante irraggiamento tramite raggi UV. Infatti, analizzando semplicemente il  $\Delta E^*$ , per la maggior parte dei casi sembra che sia stato il trattamento la principale causa della variazione colorimetrica e che, addirittura, l'invecchiamento tenderebbe a riportare i campioni più vicini alla loro cromia iniziale. Questa considerazione è fuorviante poichè, come è stato evidenziato in precedenza, a seguito dell'invecchiamento i valori di  $L^*$  aumentano (dopo essere diminuiti a seguito del trattamento con i formulati) tendendo a riportarsi sui livelli iniziali; questo incide pesantemente sul risultato finale dell'analisi. Un altro aspetto da considerare è quello relativo all'ingiallimento: è evidente che la maggior parte dei campioni, già ingialliti a causa del trattamento con i prodotti per il restauro descritti, a seguito dell'invecchiamento artificiale hanno subito un ulteriore ingiallimento, come dimostra l'aumento dei valori di  $b^*$ . Le eccezioni più evidenti sono rappresentate dai campioni trattati con il Paraloid B72 che presentano, a seguito del trattamento, un ingiallimento superficiale più elevato rispetto a quello avvenuto a seguito del solo invecchiamento artificiale.



### 10.1.4.2 - Indagini spettrofotometriche eseguite sulle porzioni corticali dei materiali sottoposti ad irraggiamento artificiale con UV

Sono state eseguite indagini mediante spettrometria FTIR sui materiali agglomerati con resina epossidica asportati corticalmente mediante bisturi (Figura 93), dai campioni descritti nelle precedenti sezioni. Sono altresì riportati gli spettri FTIR di alcuni prodotti puri (Tabella 54 e Figure 94 e 95), fatti reticolare e polimerizzare in condizioni termoigrometriche controllate dei materiali calcarenitici trattati con gli stessi prodotti e sottoposti ad *aging*.

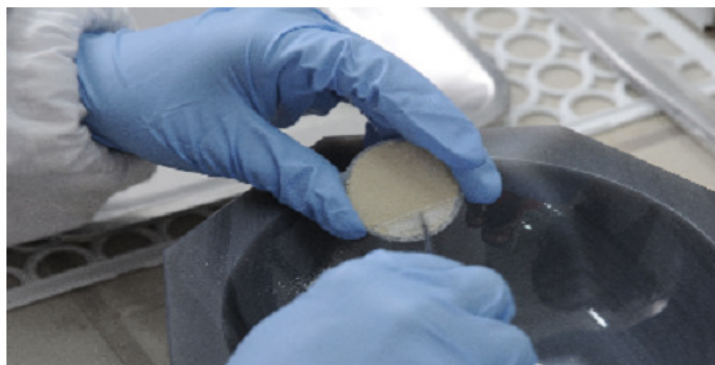


Fig. 93 Preparazione dei campioni

Nome Commerciale	Caratteristiche spettrofotometriche
PARALOID B 72 - Rohm & Haas	Copolimero EMA-MA bande caratteristiche a 3550, 3406, 2982, 2957, 2875, 1733, 1236, 1029 $\text{cm}^{-1}$ ; gruppo C=O
Wacker BS OH 100 - (Wacker Chemie)	Campione contenente TEOS (>70%) Bande caratteristiche della silice a circa 1100 e 470 $\text{cm}^{-1}$ attribuibili alla formazione di silice sol-gel ottenuta per idrolisi e parziale policondensazione del TEOS Banda a 3500 $\text{cm}^{-1}$ relativa alla presenza di gruppi OH

Tab.54 - Caratteristiche spettrofotometriche dei prodotti consolidanti di uso commerciale



## 10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

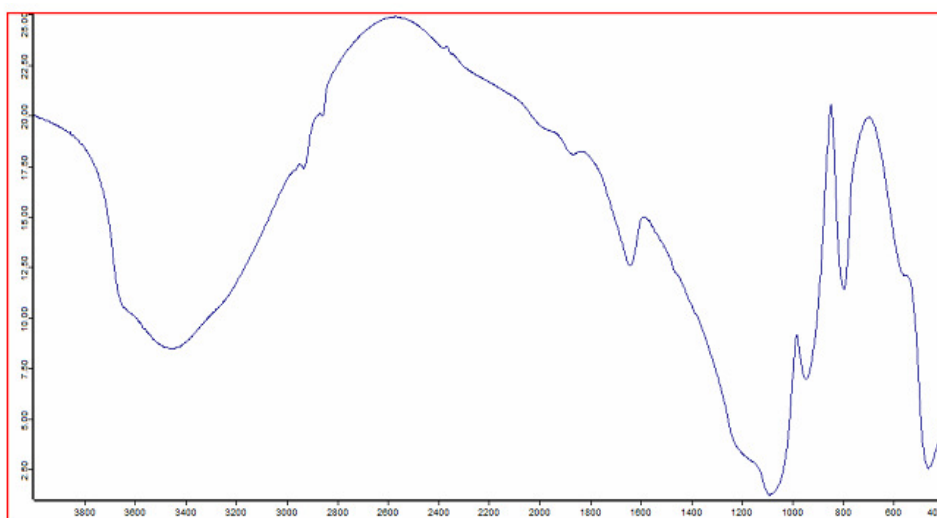


Fig 94 – Spettro FTIR del prodotto Wacher BS OH 100

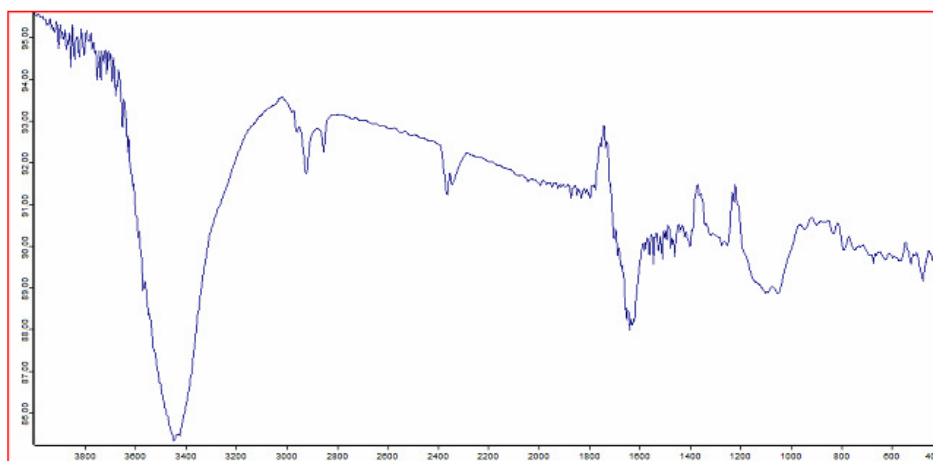


Fig 95 – Spettro FTIR del prodotto Paraloid B72

Di seguito sono riportati una serie di spettri FTIR in cui lo spettro del campione di riferimento non trattato (RIF-19 NT), che mostra i segnali caratteristici del carbonato di calcio (banda a 1400, 1000 e 974  $\text{cm}^{-1}$ ), viene messo a confronto con quello relativo ai prodotti sopra menzionati applicati sui supporti calcarenitici successivamente sottoposti ad *aging*.

## 10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

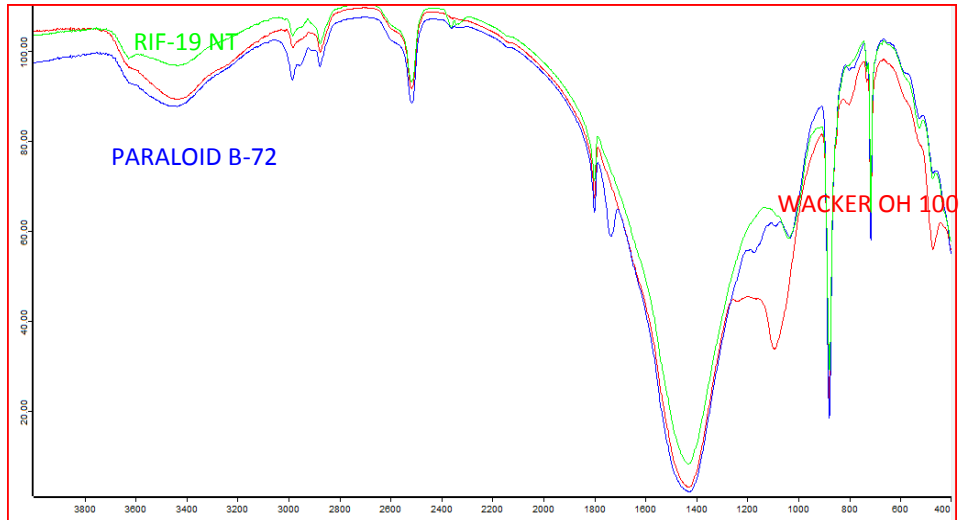


Fig. 96 – Spettri FTIR dei supporti carbonatici non trattati (RIF 19 – NT) e trattati (5-Paraloid B72 e 2-Wacker OH 100) dopo irraggiamento mediante raggi UV

Il campione trattato con Paraloid B72 è irraggiato mediante raggi UV (Figura 96), presenta, oltre le bande caratteristiche del supporto carbonatico, quella a  $1731\text{ cm}^{-1}$  tipica del gruppo C=O.

Lo spettro relativo al Wacker OH 100 (Figura 96), mostra le bande caratteristiche (a circa  $1100$  e  $470\text{ cm}^{-1}$ ) attribuibili alla silice sol-gel ottenuta per idrolisi e policondensazione del TEOS.

### 10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Lo spettro del campione trattato con AmOx, (Figura 97) presenta oltre ai segnali del supporto carbonatico, 5 bande dell'acqua e bande a 1623, 1317 e 784  $\text{cm}^{-1}$  tipiche dell'ossalato di calcio monoidrato.

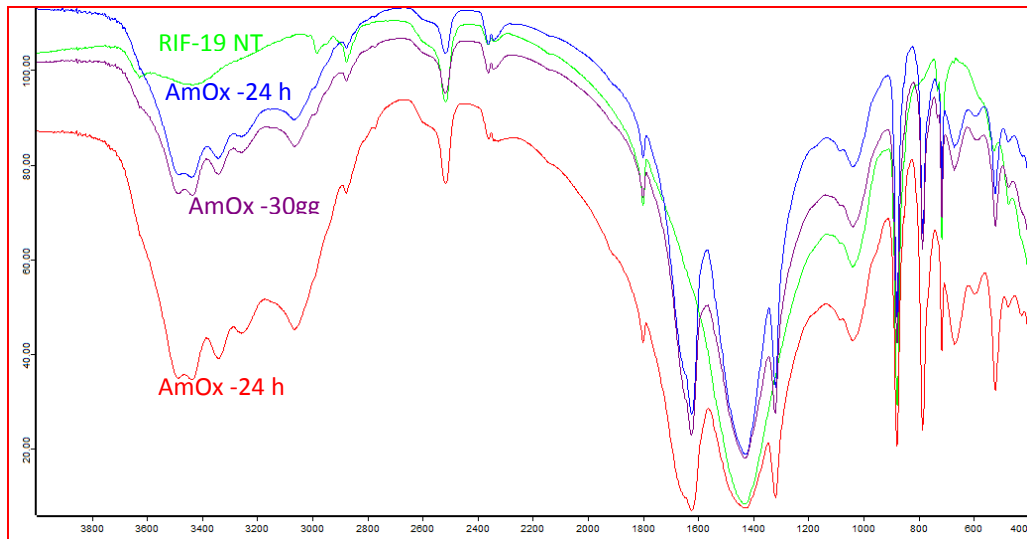


Fig. 97 – Spettri FTIR dei supporti carbonatici non trattati (RIF 19 – NT) e trattati (31-AmOx-24h; 34-AmOx-72h; 35-AmOx-30gg) dopo irraggiamento mediante raggi UV

#### 10.1.4.3 - Determinazione della resistenza alla cristallizzazione dei Sali (UNI EN 12370)

Questa prova consente di valutare la durezza della matrice lapidea alle tensioni indotte dalla cristallizzazione salina entro i pori. Tale fenomeno è quindi strettamente correlato, nella sua evoluzione, alla microstruttura porosa in particolare alla dimensione, forma, interconnessione e tortuosità dei vuoti accessibili. L'importanza assunta dalle caratteristiche dei vuoti, in particolare dal loro diametro, sulla pressione di cristallizzazione è stata evidenziata in numerose relazioni termodinamiche a partire da quella semplificata di Everett, valida per i materiali caratterizzati da distribuzioni monodimensionali dei vuoti. Altre relazioni più complesse considerano non solo l'aspetto della struttura del network poroso (forma e connessioni dei vuoti), ma la capacità di nucleazione e accrescimento del sale in funzione delle modalità di *rifornimento* della soluzione salina nei pori. Fattori particolarmente critici nel fenomeno della cristallizzazione salina sono le condizioni ambientali e in particolare quelle termoigrometriche. Ogni specie salina presenta specifiche condizioni di equilibrio influenzate fondamentalmente dal rapporto igrometrico e dalla temperatura. In funzione di tali parametri il sale può infatti assorbire l'acqua presente nell'atmosfera e passare in soluzione oppure viceversa cristallizzare in forme di equilibrio oppure deviare nettamente da queste ultime. In un solido poroso esposto a differenti valori di umidità relativa (UR), una certa frazione di vapore può condensare entro i pori al decrescere della loro dimensione portando in soluzione le sostanze solubili contenute nel materiale. Fenomeni ciclici legati all'essiccamento-condensa delle soluzioni saline in corrispondenza delle porzioni superficiali dei materiali, portano a condizioni di stress a cui spesso si associa un rapido degrado. Una delle esigenze più sentite da chi opera in ambito conservativo, riguarda la valutazione della resistenza dei supporti matrici alle insidie prodotte da fenomeni di cristallizzazione salina e come operare su materiali contaminati da Sali non asportabili, di solito, con trattamenti superficiali. Questo implica che molto spesso i trattamenti conservativi vengano attuati in condizioni critiche, ovvero senza alcuna possibilità pratica di abbattere il contenuto salino, con risultati talora deludenti se non addirittura negativi nei confronti dello stato di conservazione.

Le prove di degrado accelerato in camera salina, come tutte le prove di simulazione, possono fornire informazioni indiziarie sulla durabilità dei materiali in quanto, anche in questo caso, vengono considerate un numero molto limitato di variabili. Le due norme di riferimento (UNI 12370 e UNIEN 14147) sono riferite alle pietre naturali e non tengono conto di eventuali trattamenti conservativi applicati ai supporti al fine di incrementarne la durabilità.

La norma UNI EN 12370, a cui si è fatto riferimento nella seguente sperimentazione, prevede l'utilizzo di soluzioni di solfato di sodio decaidrato (*mirabilite*) al 14%, sale che presenta un

## 10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

elevatissimo volume molare ( $220 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) rispetto alla specie anidra (thenardite) dello stesso ( $53 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ).

La caratteristica del sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$  è di presentare la transizione da specie anidra a idrata, a temperature inferiori a  $32,5^\circ\text{C}$  e umidità relativa superiore al 60%. Al fine di mantenere attiva la specie idrata è necessario durante la prova operare nel rispetto di tali condizioni attraverso l'utilizzo di una camera climatica ventilata preconditionata ( $T=25^\circ\text{C}$ ; UR pari a 80%).

In Figura 98 sono mostrate le indagini e le misure che vengono condotte durante i 15 cicli necessari per il completamento della prova. Per quanto riguarda l'ispezione visiva, l'analisi delle forme di degrado prodotte nel corso dei cicli di cristallizzazione, consente di stilare una graduatoria di merito, ovvero una gerarchia di durevolezza basata sulla valutazione dei danni macroscopici.

Altre misure quali la determinazione delle variazioni ponderali e delle prestazioni meccaniche, sono indispensabili per completare il quadro informativo sulla cinetica del processo.



Fig.98 - Misura della resistenza alla cristallizzazione dei Sali: indagini e misure

### 10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

In Tabella.55 sono riportate le variazioni ponderali (%) al termine dei cicli di prova ed il punteggio di merito. Come si evidenzia dall'analisi dei dati, i campioni del lapideo non trattati (NT) si sono dimostrati estremamente vulnerabili in quanto, già al quarto ciclo, sono apparsi fortemente compromessi e al VI° ciclo interamente disgregati (Figura 99).

Per i campioni sottoposti a trattamento (Figure 100; 100a-101;101a-102;102a-103;103a), maggiore durezza è stata esibita dai campioni contenenti TEOS. I campioni trattati con il Nanorestore non hanno manifestato sostanziali differenze di durezza rispetto alla matrice calcarenitica non trattata.

Trattamento	Punteggio	N° Cicli	Perdita ponderale (%)	Esito della prova
RIF-NT	5	6	-42.5	Prova non superata
Wacker OH100	4	14	-36.0	Prova non superata
Paraloid B 72	5	7	-18.7	Prova non superata
Nanorestore	5	5	-38.5	Prova non superata
NanoSilo CL	5	7	-40.5	Prova non superata
AmOx 24h	5	9	-40.5	Prova non superata
AmOx 72h	5	9	-37.3	Prova non superata

Tab.55 – Punteggi, variazioni ponderali ed esito della prova



Fig.99 - Documentazione fotografica relativa al III° e VI° ciclo di prova (Riferimento-NT)

**10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti**

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

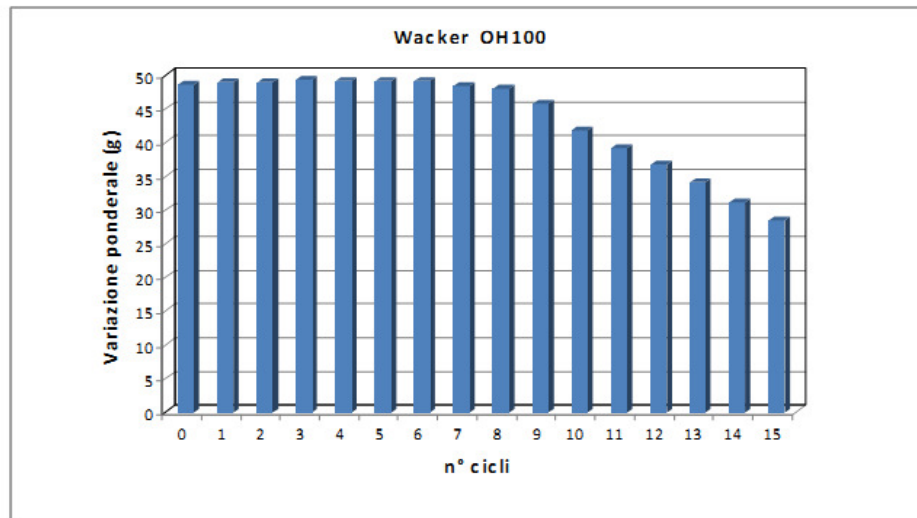


Fig. 100 - Variazione ponderale durante i cicli di prova (TR-Wacker OH100)

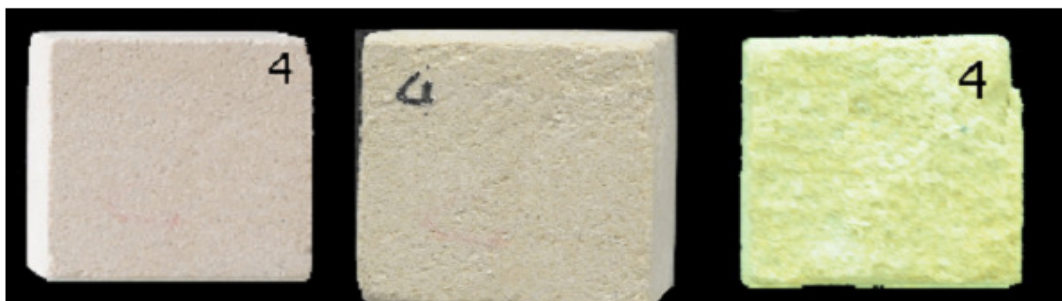


Fig. 100a – Documentazione fotografica relativa al III°, VI° e XIV° ciclo di prova (TR-Wacker OH100)

*10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti*

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

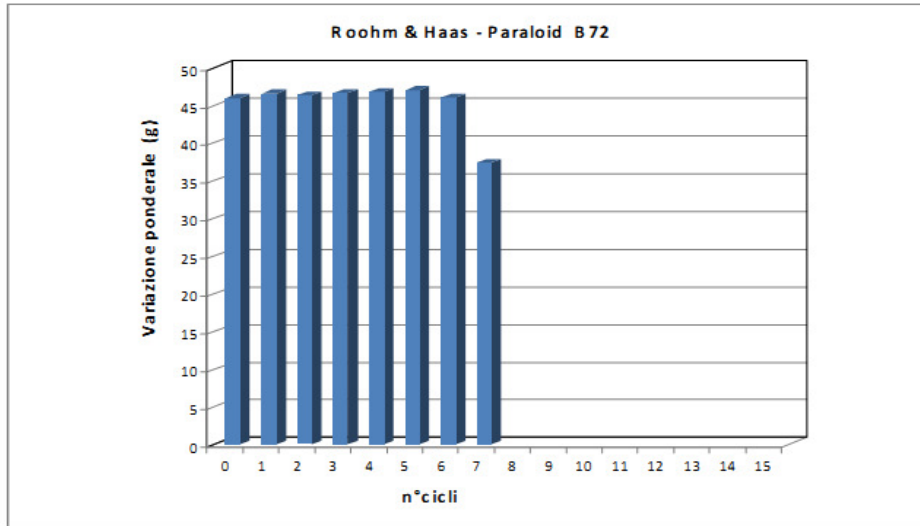


Fig. 101 – Variazione ponderale durante i cicli di prova (TR-Paraloid B72)



Fig. 101a – Documentazione fotografica relativa al II°, IV° e VII° ciclo di prova (TR-Paraloid B72)



10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

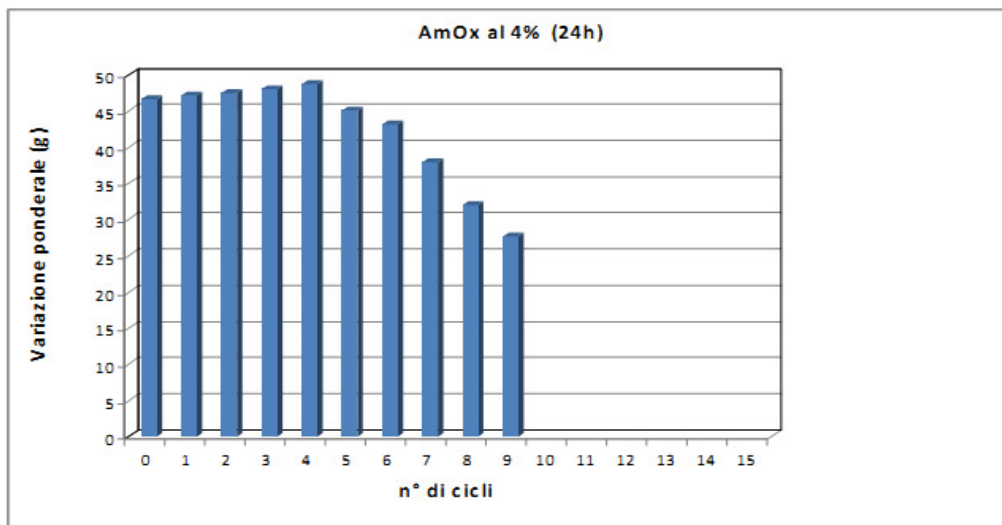


Fig. 102 – Variazione ponderale durante i cicli di prova (TR-AmOx 24h)



Fig. 102a – Documentazione fotografica relativa al III°, VI° e IX° ciclo di prova (TR-AmOx 24h)

*10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti*

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

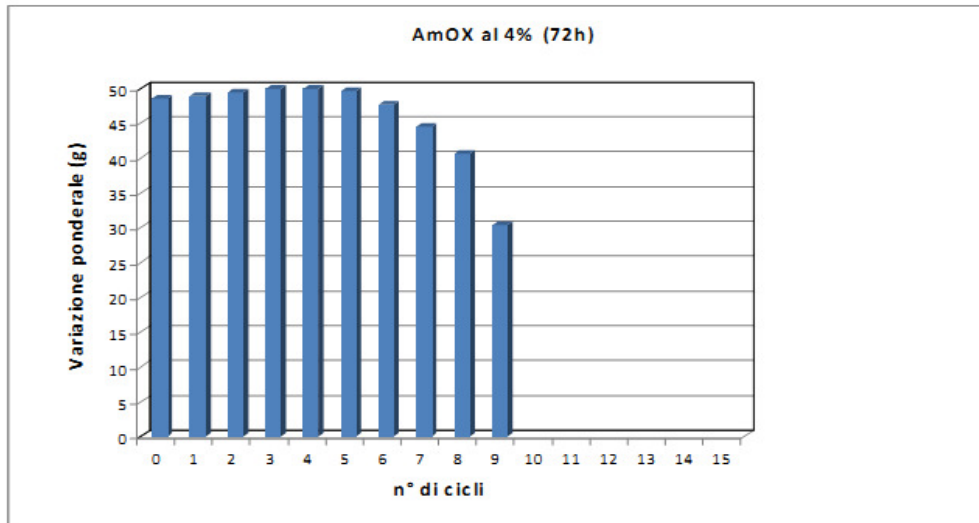


Fig. 103– Documentazione fotografica relativa al III°, VI° e IX° ciclo di prova (TR-AmOx 72h)



Fig. 103a– Documentazione fotografica relativa al III°, VI° e IX° ciclo di prova (TR-AmOx 72h)

**10.1.4.4 - Misura di abrasione controllata mediante sabbiatura a secco (sandblasting)**

La misura della resistenza all'abrasione può fornire indicazioni sulle caratteristiche delle superfici materiche modificate dai trattamenti conservativi. Tuttavia per i materiali di scadenti proprietà meccaniche, quali i litotipi calcarenitici porosi, non può essere effettuata la classica prova tribometrica. Al fine di ottenere informazioni sul miglioramento della coesione intergranulare superficiale a seguito dei trattamenti, sono state condotte alcune prove, non normalizzate, utilizzando un getto abrasivo controllato mediante apparato sperimentale. La distanza tra l'ugello e il provino e la pressione del getto di aria + sabbia, è stata ottimizzata in modo da sottoporre tutti i provini alle medesime condizioni di impatto, minimizzando le differenze di velocità alle varie distanze dall'asse del getto. L'abrasivo utilizzato è allumina in polvere di diametro pari a 0.1 mm. Sono stati effettuati 3 cicli di abrasione su ciascuna delle facce dei provini cubici. La durata prescelta per ogni singolo ciclo di abrasione è stata di 3 secondi, al termine della quale si è provveduto a valutare la variazione di peso del campione (Tabella 56a; 56b; 56c), la profondità e la morfologia dell'impronta. Come si osserva dai valori delle medie e soprattutto delle deviazioni standard le prove si sono dimostrate sufficientemente riproducibili e hanno consentito una buona valutazione qualitativa circa il comportamento dei vari campioni, non trattati e trattati con i diversi prodotti, all'azione abrasiva del getto. L'elevata perdita di peso per il sistema NT evidenzia la forte tendenza del materiale alla decoesione per disgregazione e polverizzazione. I provini trattati con TEOS hanno fornito risultati comparabili in termini di perdite ponderali, come era lecito attendersi. La resina acrilica (copolimero EMA-MA) ha esibito la perdita ponderale più contenuta a conferma della caratteristica di questo formulato a concentrarsi sulla superficie dei materiali modificandole sostanzialmente (profondità di penetrazione di pochi millimetri).

NON TRATTATO		P.I.	45,997							
NON TRATTATO		LATO A	LATO B	LATO C	LATO D	LATO E	LATO F			
	CICLO 1	45,817	45,346	44,878	44,322	43,901	43,579			
	CICLO 2	45,665	45,227	44,678	44,182	43,796	43,492			
	CICLO 3	45,498	45,114	44,498	44,042	43,695	43,378			
	ΔP CICLO 1	0,180	0,152	0,236	0,176	0,141	0,116	0,167	0,041	0,39
	ΔP CICLO 2	0,152	0,119	0,200	0,140	0,105	0,087	0,134	0,040	0,65
ΔP CICLO 3	0,167	0,113	0,180	0,140	0,101	0,114	0,136	0,032	0,95	

Tab.56a –Perdita ponderale per abrasione controllata della matrice di riferimento non trattata

10. Valutazione dell'efficacia del consolidante Ammonio Ossalato e raffronto con gli altri consolidanti

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

TRATTATO con OH100 (1)		P.I.	48,786 g							
		LATO A	LATO B	LATO C	LATO D	LATO E	LATO F			
TRATTATO con OH100	CICLO 1	48,769	48,625	48,455	48,299	48,155	47,996			
	CICLO 2	48,725	48,573	48,399	48,253	48,109	47,947			
	CICLO 3	48,684	48,520	48,349	48,208	48,052	47,898			
								<b>MEDIA</b>	<b>DEV.STD</b>	<b>PERDITA %</b>
	ΔP CICLO 1	0,017	0,059	0,065	0,050	0,053	0,056	0,050	0,017	0,03
	ΔP CICLO 2	0,044	0,052	0,056	0,046	0,046	0,049	0,049	0,004	0,20
	ΔP CICLO 3	0,041	0,053	0,050	0,045	0,057	0,049	0,049	0,006	0,30

Tab.56b –Perdita ponderale per abrasione controllata della matrice trattata con Wacker BSOH100

TRATTATO con B72 (6)		P.I.	45,857							
		LATO A	LATO B	LATO C	LATO D	LATO E	LATO F			
TRATTATO con B72	CICLO 1	46,517	46,517	46,517	46,517	46,517	46,517			
	CICLO 2	46,517	46,517	46,517	46,517	46,517	46,517			
	CICLO 3	46,517	46,517	46,517	46,517	46,517	46,517			
								<b>MEDIA</b>	<b>DEV.STD</b>	<b>PERDITA %</b>
	ΔP CICLO 1	0,016	0,019	0,014	0,019	0,017	0,027	0,019	0,005	0,03
	ΔP CICLO 2	0,022	0,021	0,013	0,015	0,014	0,037	0,020	0,009	0,08
	ΔP CICLO 3	0,025	0,016	0,019	0,021	0,021	0,030	0,022	0,005	0,13

Tab.56c –Perdita ponderale per abrasione controllata della matrice trattata con Paraloid B72

## **11 RINFORZO CORTICALE DI CARBONATI DEGRADATI MEDIANTE DIAMMONIO FOSFATO ACIDO**

Nell'ultimo periodo di tesi si è valutata l'efficacia di un altro consolidante inorganico, sperimentato con buoni risultati da altri gruppi di ricerca: il diammonio fosfato acido (DAHP) in soluzione acquosa. Tale reagente ha tutte le caratteristiche per diventare un buon consolidante in quanto il prodotto principale ottenibile dalla reazione è il solido inorganico idrossiapatite (HAP), con formula chimica  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ . Il composto chimico ha una solubilità in acqua di molto inferiore a quella del carbonato di calcio (circa diciotto volte), ha una maggiore capacità di resistere agli attacchi acidi (circa quattro volte) e ha una struttura cristallina del tutto compatibile con quella della calcite. Di fatto il DAHP reagendo con il carbonato di calcio produrrebbe un composto di neoformazione compatibile chimicamente e fisicamente alla matrice carbonatica da consolidare. Così come verificato dalla bibliografia in un sistema così complesso le condizioni non stechiometriche portano all'ottenimento di specie metastabili con composizione variabile, ma riconducibili alla HAP. La prima fase della ricerca ha interessato lo studio della cinetica di reazione del sistema  $\text{CaCO}_3$ -- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  partendo dal carbonato di calcio colloidale puro per analisi. Verificata la reattività, a temperatura ambiente in soluzione acquosa e la resa quantitativa del sistema, tramite XRD e TG-DTA, si è passati successivamente a verificare il sistema  $\text{DAHP}_{(\text{aq})}$  – Calcite proveniente quest'ultima dal marmo (MI- BON 1) e dalla calcarenite (SC).

Tutti i campioni bulk, piccoli frammenti lapidei, prima di essere sottoposti a trattamento hanno subito un lavaggio in lavatrice ad ultrasuoni e riposti in stufa per 24 ore alla temperatura di 50 °C. Con diluizioni successive in acqua distillata sono state preparate tre distinte soluzioni di concentrazione in DAHP comprese tra 0,1 e 2 M. La reazione è stata indagata e si sono misurate le variazioni ponderali sui prodotti consolidati e composizionali mediante termo-analisi TG-DTA. La natura delle fasi cristalline presenti dopo la reazione è stata seguita mediante analisi XRD.

I prodotti di reazione sulla superficie dei provini cubici sono stati osservati al SEM.

In Figura 104 è riportato a titolo di esempio un termogramma riferito al  $\text{CaCO}_3$  in polvere fatto reagire per 48h in agitazione con la soluzione di DAHP 2M. Si possono individuare alcuni step relativi a reazioni che portano alla formazione di composti fosfatici presumibilmente idrati. La perdita in massa residua indica la presenza di altre fasi oltre a quelle derivanti dalla decomposizione termica del puro carbonato di calcio. Lo spettro XRD dello stesso sistema ha evidenziato unitamente alla calcite la presenza di apatite, di carbonato-idrossiapatite e tracce di bifosfammite (impurezza).

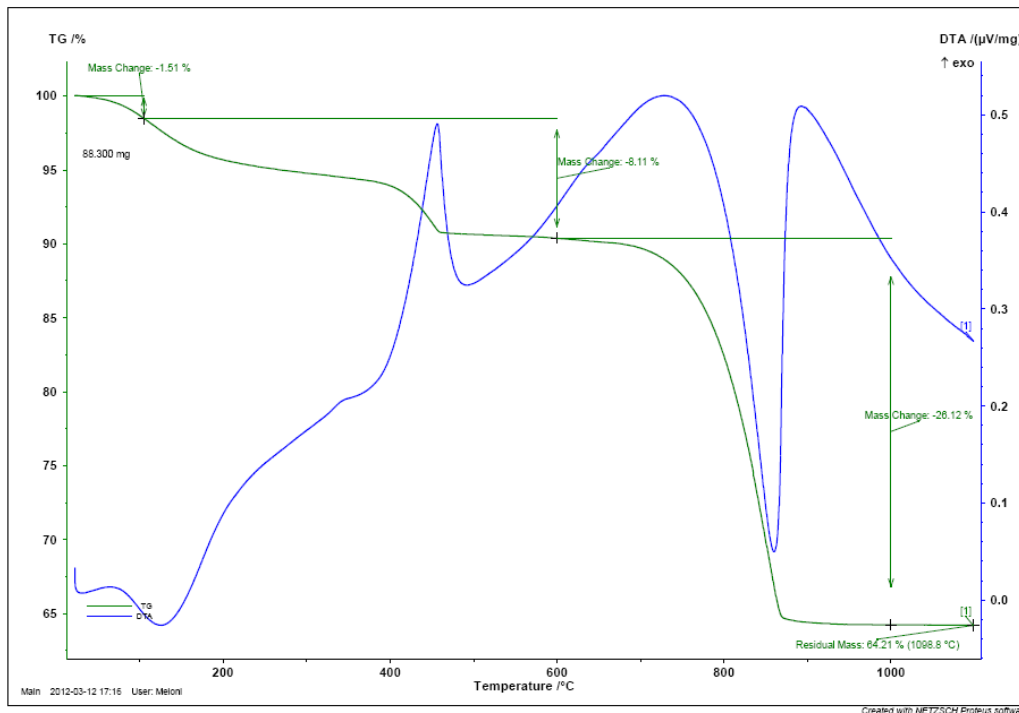


Fig.104 - Termogramma della polvere di CaCO<sub>3</sub> trattato con una soluzione di DHAP 2M per 48h

### 11.1 Trattamento dei campioni marmorei in bulk

Il campione BON 1 è stato trattato con una soluzione acquosa 0,1, 0,3 e 2 M di DAHP. La tecnica eseguita è stata quella per immersione per 24, 48 e 72 ore. Dopo accurato lavaggio del campione e asciugatura la superficie è apparsa più solida e coerente.

I campioni oggetto di trattamento sono stati indagati attraverso tecniche XRD e TG-DTA al fine di verificare l'eventuale presenza di fasi di neoformazione. In Figura 105 è riportato un esempio di spettro XRD. Come si può constatare la fase dominante cristallina è la calcite e non si osservano picchi attribuibili ad altre fasi. Questo non significa che le fasi fosfatiche siano assenti ma che siano caratterizzate da scarsa cristallinità oltre ad essere ponderalmente assai poco rivelanti.

La verifica di quest'ultima affermazione si ottiene dall'analisi comparata dei termogrammi (Figura 106;107;108), che non evidenziano particolari perdite ponderali (nell'intervallo fino a 600°C) attribuibili alla degradazione di eventuali fasi fosfatiche.

L'esame della porosità MIP evidenzia invece una sensibile modifica della microstruttura porosa, (Tabella 57), con variazione della distribuzione dimensionale dei vuoti assimilabile ad una bimodale (Figura 109). Si potrebbe ipotizzare un più energico effetto di riduzione delle fratture e del lume tra i bordi di grano da parte di prodotti neofornati con il conseguente *shift* e modifica della

## 11. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante diammonio fosfato acido

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

distribuzione dei vuoti. Le indagini eseguite in microscopia elettronica SEM e SEM-EDS consentono di avvalorare questa ipotesi. Le immagini riportate nelle Figure 110-111 112 113 114, evidenziano formazioni geminate a *rosa del deserto* sulla superficie del marmo. Tali formazioni si riscontrano anche entro i canalicoli della struttura a profondità superiori a quelle trovate per gli ossalati. La crescita di questi complessi cluster cristallini, nonostante possa essere per certi versi più incisiva rispetto agli effetti indotti dall'AmOx, appare tuttavia condizionata da impedimenti di diversa natura, che influenzano l'accrescimento, in particolare in spazi molto ridotti e in profondità, delle neoformazioni.

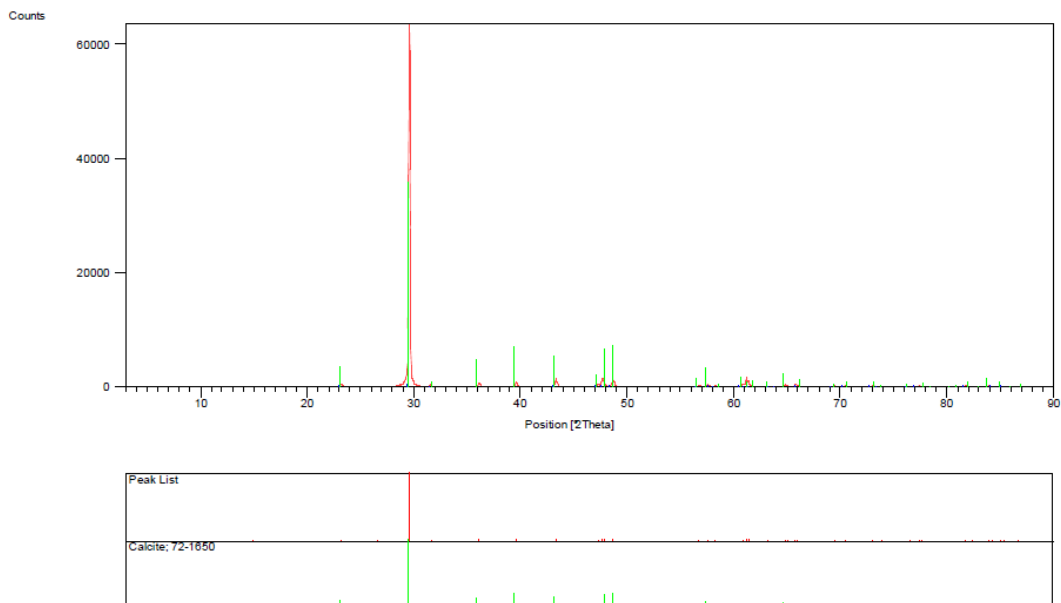


Fig.105 - Spettro XRD del marmo MI trattato con DAHP per 72 ore

## 11. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante diammonio fosfato acido

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

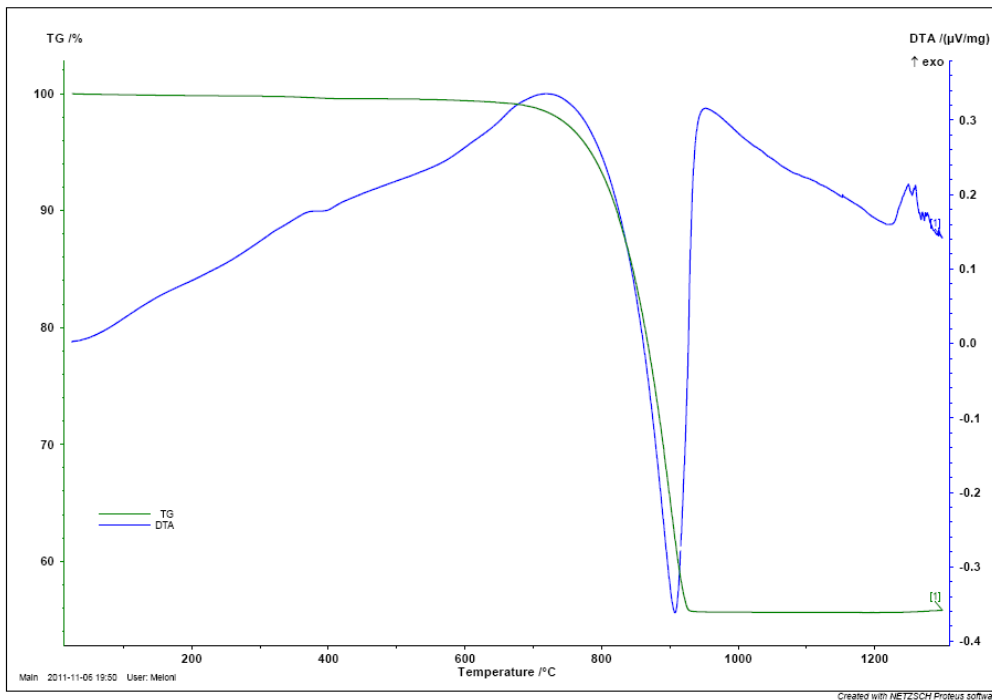


Fig.106 - Termogramma del marmo trattato con una soluzione di DHAP 2M per 24 ore

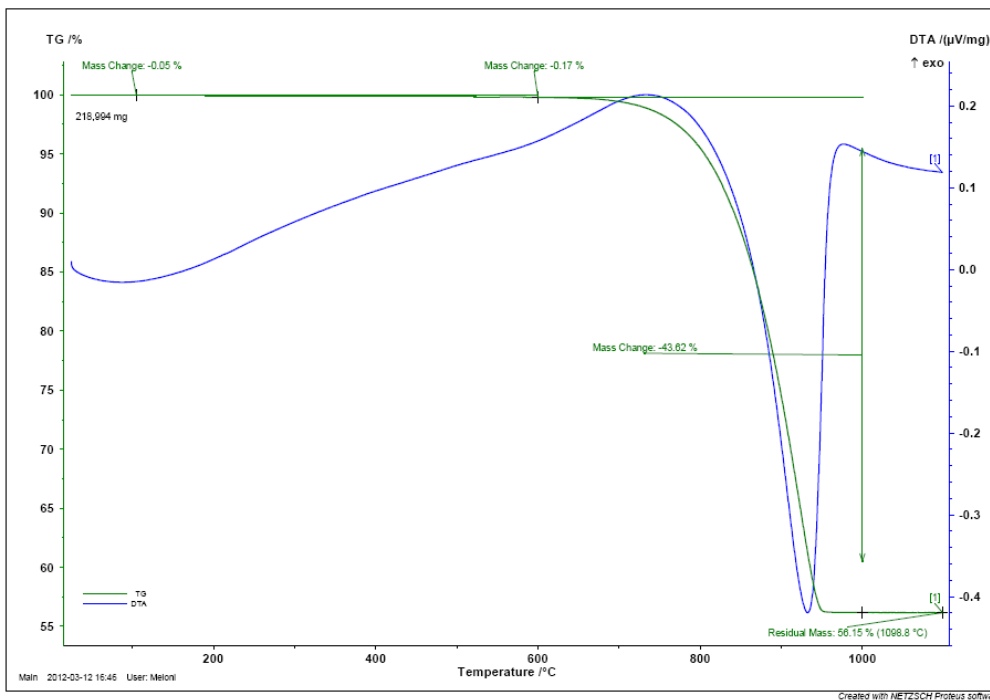


Fig.107 - Termogramma del marmo trattato con una soluzione di DHAP 2M per 48 ore



## 11. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante diammonio fosfato acido

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

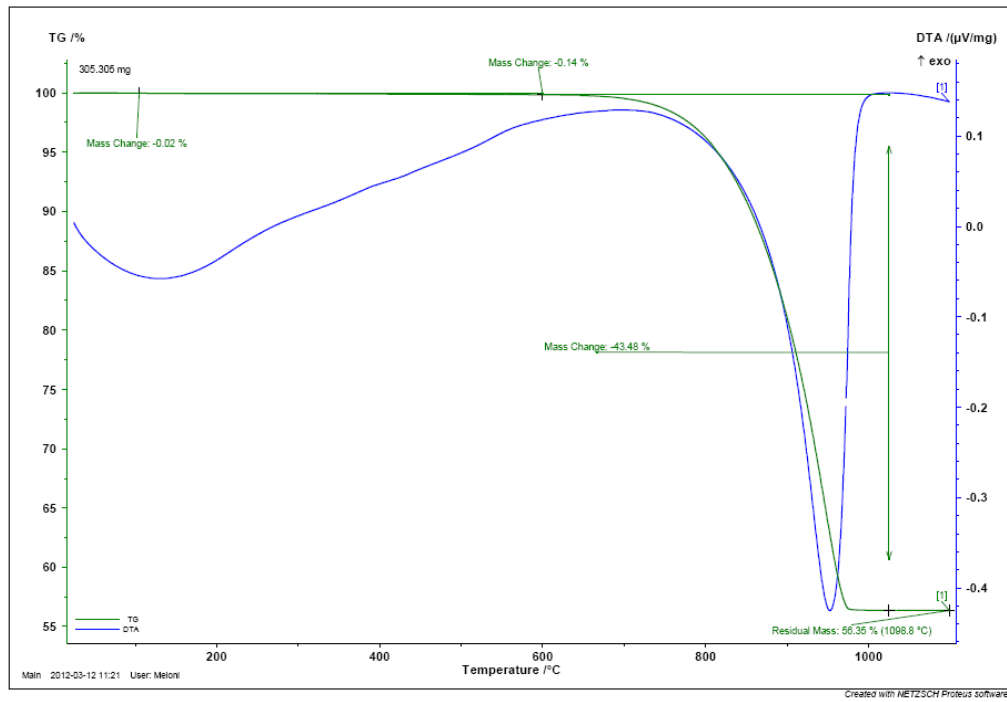


Fig.108 - Termogramma del marmo trattato con una soluzione di DHAP 2M per 72 ore

## 11. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante diammonio fosfato acido

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Intrusion Data Summary	
Total Intrusion Volume =	0.0092 mL/g
Total Pore Area =	0.186 m <sup>2</sup> /g
Median Pore Radius (Volume) =	0.8444 μm
Median Pore Radius (Area) =	0.0286 μm
Average Pore Radius (2V/A) =	0.0989 μm
Bulk Density at 0.0104 MPa =	2.6613 g/mL
Apparent (skeletal) Density =	2.7279 g/mL
Porosity =	2.4411 %
Stem Volume Used =	4 % ****

Tab. 57 - Sommario dei dati di intrusione del Hg (matrice trattata con DAHP 2M 72h)

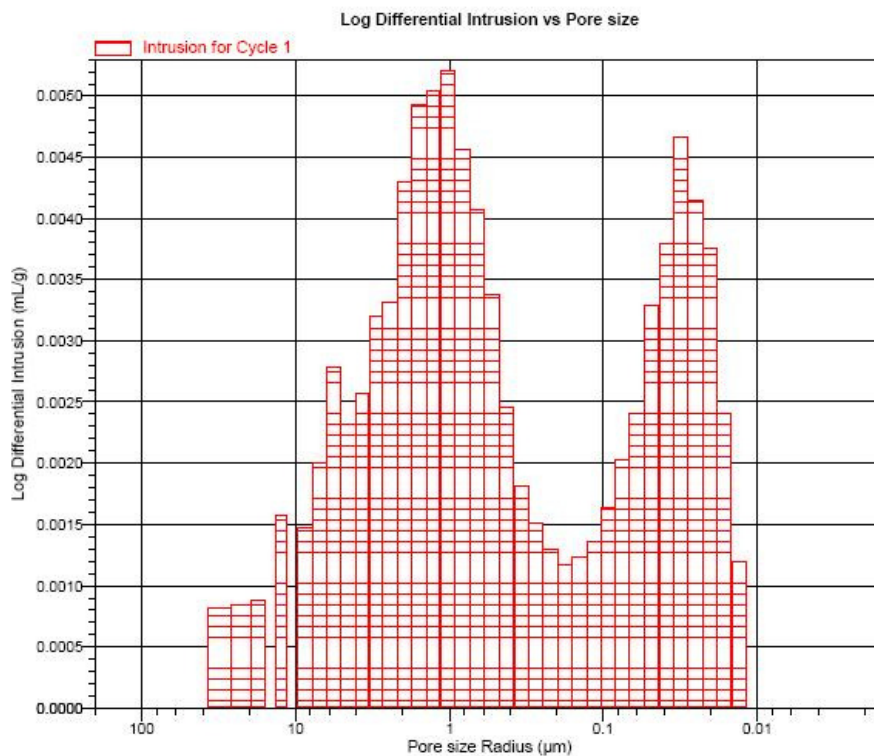


Fig.109 – Superficie del marmo MI tappezzata da cluster minerali di neoformazione dopo trattamento con DAHP 2M per 72h

## 11. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante diammonio fosfato acido

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

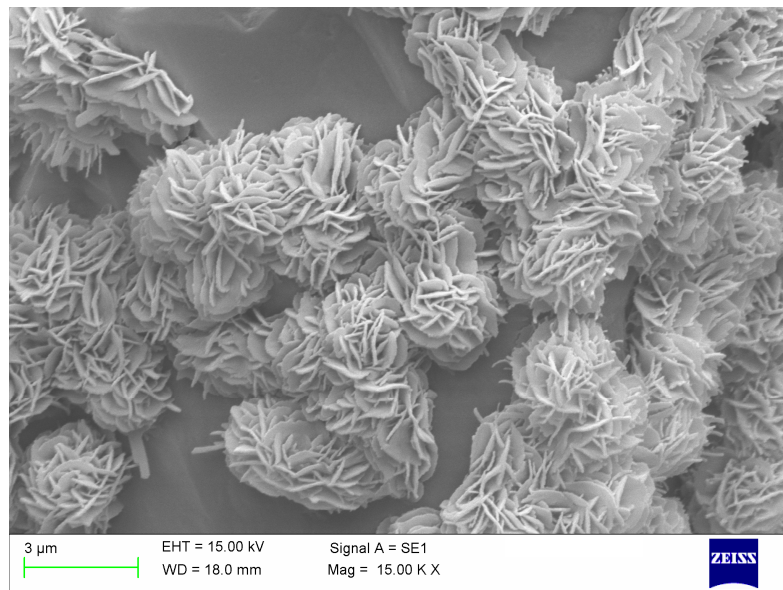


Fig.110 – Superficie del marmo MI tappezzata da cluster minerali di neoformazione dopo trattamento con DAHP 2M per 72h

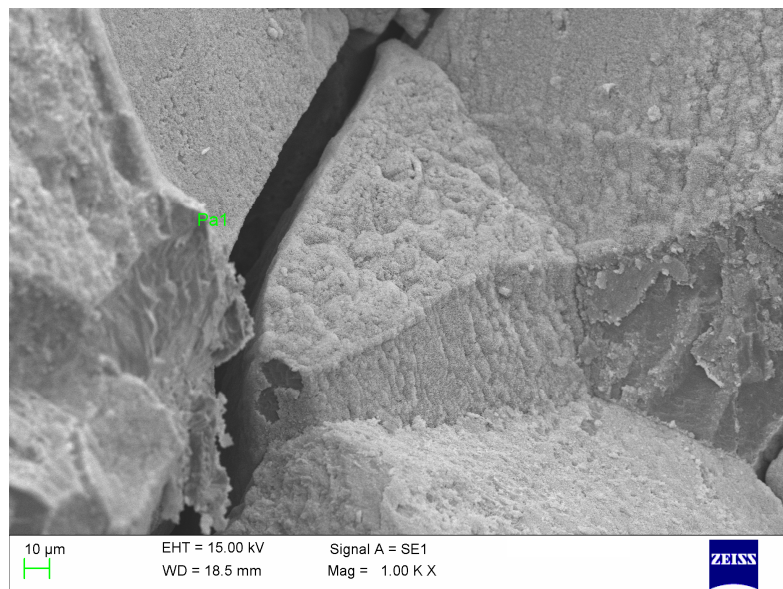


Fig.111 – Superficie sezionata del marmo MI tappezzata da cluster minerali di neoformazione a profondità pari a circa 1,5 mm dopo trattamento con DAHP 2M per 72h

## 11. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante diammonio fosfato acido

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

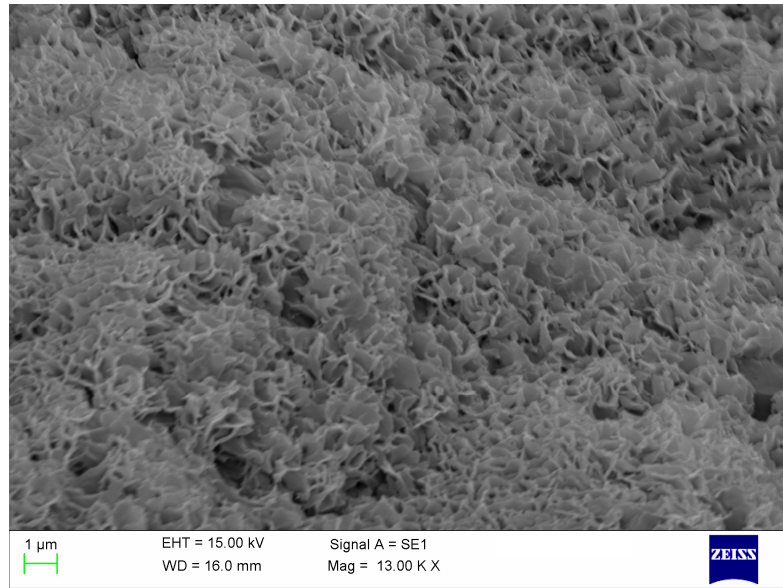


Fig.112 – Superficie sezionata del marmo MI tappezzata da cluster minerali di neoformazione a profondità pari a circa 1,5 mm dopo trattamento con DAHP 2M per 72h (dettaglio dell'immagine precedente)

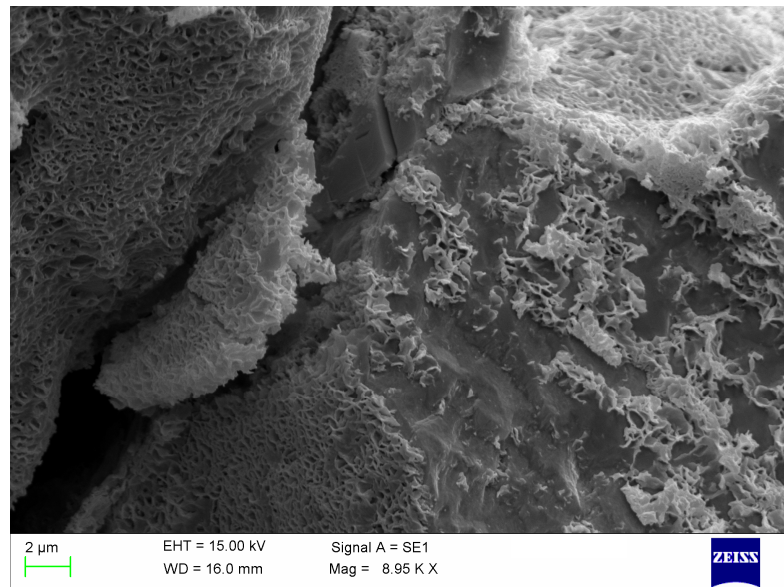


Fig.113 – Superficie sezionata del marmo MI tappezzata da cluster minerali di neoformazione a profondità pari a circa 2,5 mm dopo trattamento con DAHP 2M per 72h

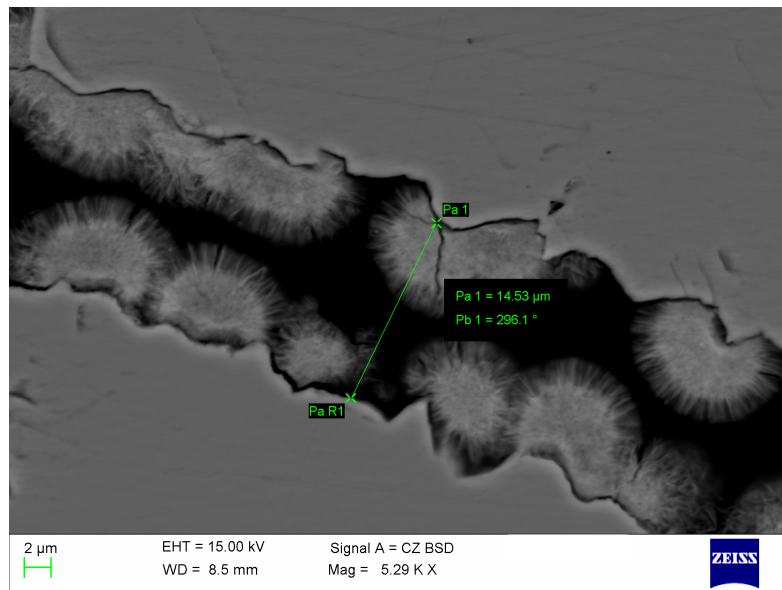


Fig.114 – Immagine SEM di un campione allestito in sezione sottile. Particolare della crescita di minerali di neoformazione entro i bordi di grano del marmo - trattamento con DAHP 2M per 72h

## 11.2 Trattamento dei campioni calcarenitici in *bulk*

Le stesse indagini condotte per il marmo sono state effettuate anche per la verifica degli effetti del DAHP sulle matrici calcarenitiche trattate nelle stesse condizioni di concentrazione e per eguali tempi di contatto. In Figura 115 è riportato uno spettro XRD che, come si può constatare, mostra la calcite quale fase cristallina dominante e subordinata dolomite, illite e biotite; si osservano picchi attribuibili alla idrossiapatite quale fase cristallina di neoformazione. Anche in questo caso le fasi fosfatice possono presentare scarsa cristallinità oltre ad essere ponderalmente assai poco rivelanti. Il termogramma (Figura 116), evidenzia perdite ponderali più marcate nei termogrammi relativi ai tempi di contatto più brevi (es. 24h) mentre queste risultano continue nell'intervallo da 105° fino a 600°C in quelli relativi ai tempi di contatto più lunghi (es. 72h); in questo appare più difficile l'attribuzione a specifiche trasformazioni delle fasi eventualmente presenti (Figura 117).

## 11. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante diammonio fosfato acido

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

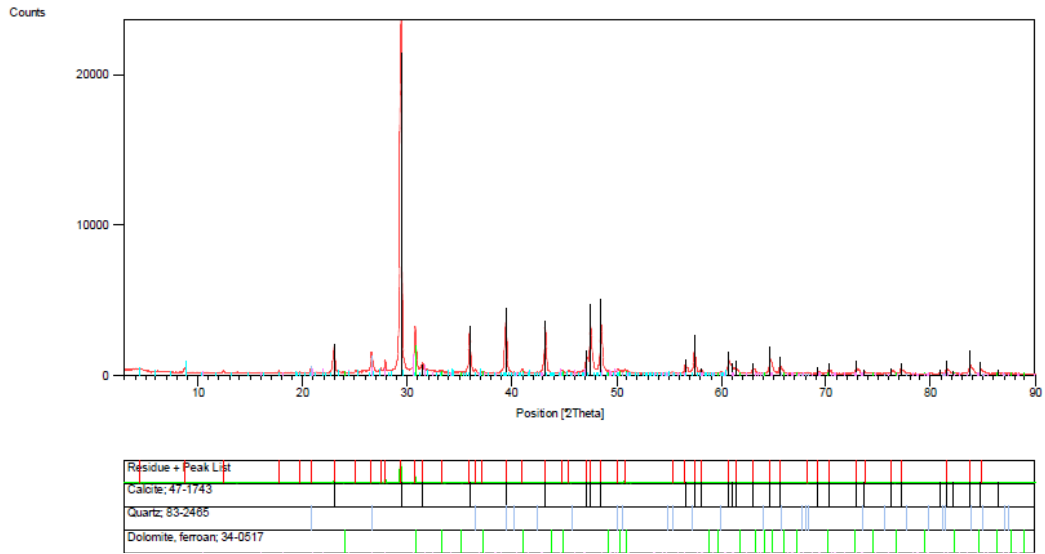


Fig.115 – Spettro XRD della calcarenite trattata 72h con DAHP 2 M

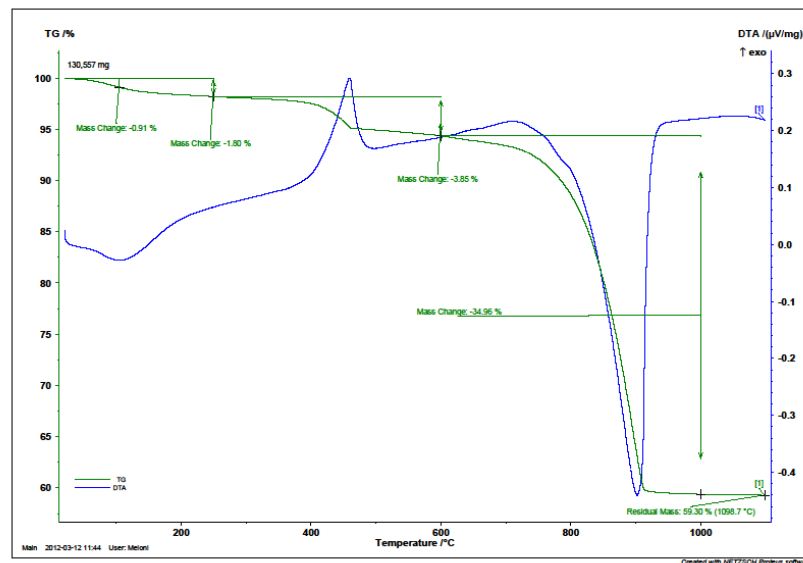


Fig.116 - Termogramma della calcarenite trattata con una soluzione di DHAP 2M per 24 ore



## 11. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante diammonio fosfato acido

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

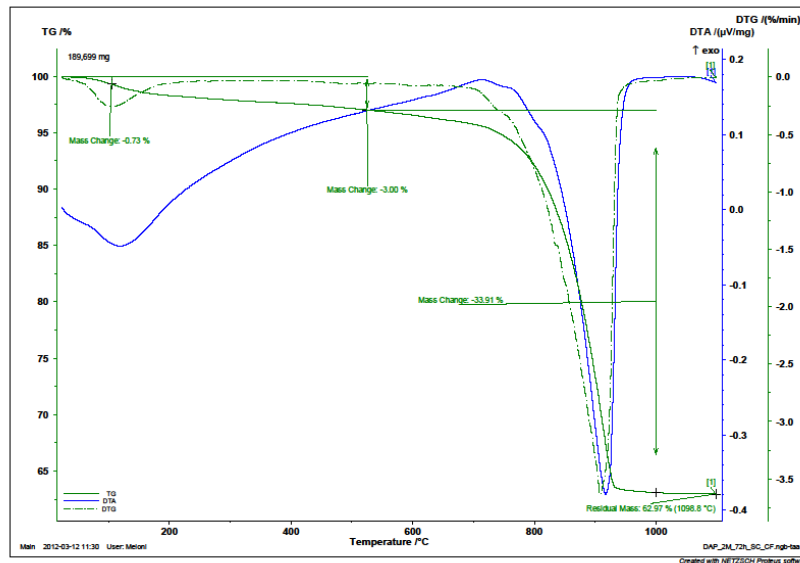


Fig.117 - Termogramma della calcarenite trattata con una soluzione di DHAP 2M per 72 ore

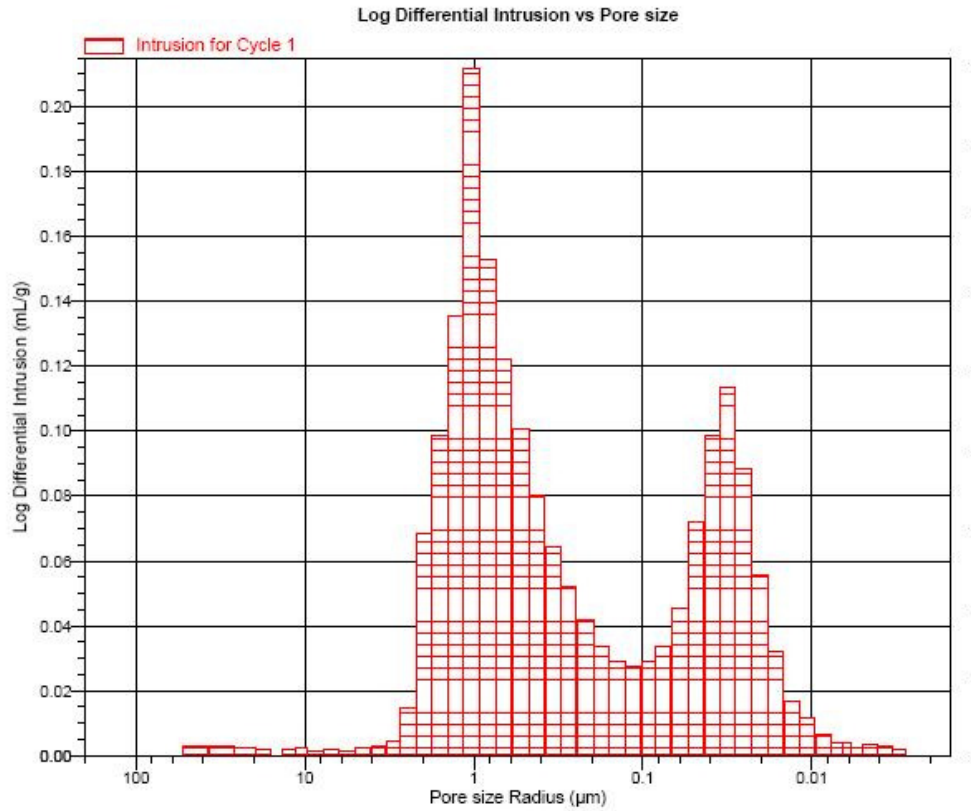
L'esame della porosità MIP evidenzia anche in questo caso una sensibile modifica della microstruttura porosa, (Tabella 58) con variazione della distribuzione dimensionale dei vuoti assimilabile ad una bimodale (Figura 118). Per l'interpretazione di queste evidenze sono proponibili le stesse ipotesi fatte in precedenza per il marmo sebbene la dimensione dei vuoti sia differente.

Intrusion Data Summary	
Total Intrusion Volume =	0.1783 mL/g
Total Pore Area =	4.406 m <sup>2</sup> /g
Median Pore Radius (Volume) =	0.5208 µm
Median Pore Radius (Area) =	0.0285 µm
Average Pore Radius (2V/A) =	0.0809 µm
Bulk Density at 0.0104 MPa =	1.6568 g/mL
Apparent (skeletal) Density =	2.3511 g/mL
Porosity =	29.5327 %
Stem Volume Used =	39 %

Tab. 58 - Sommario dei dati di intrusione del Hg (calcarenite trattata con DAHP 2M 72h)

## 11. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante diammonio fosfato acido

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine



118 – Porogramma MIP della matrice calcarenitica trattata con DAHP 2M 72h

Di seguito sono riportate le indagini eseguite tramite il microscopio SEM (Foto 119; 120; 121;122)

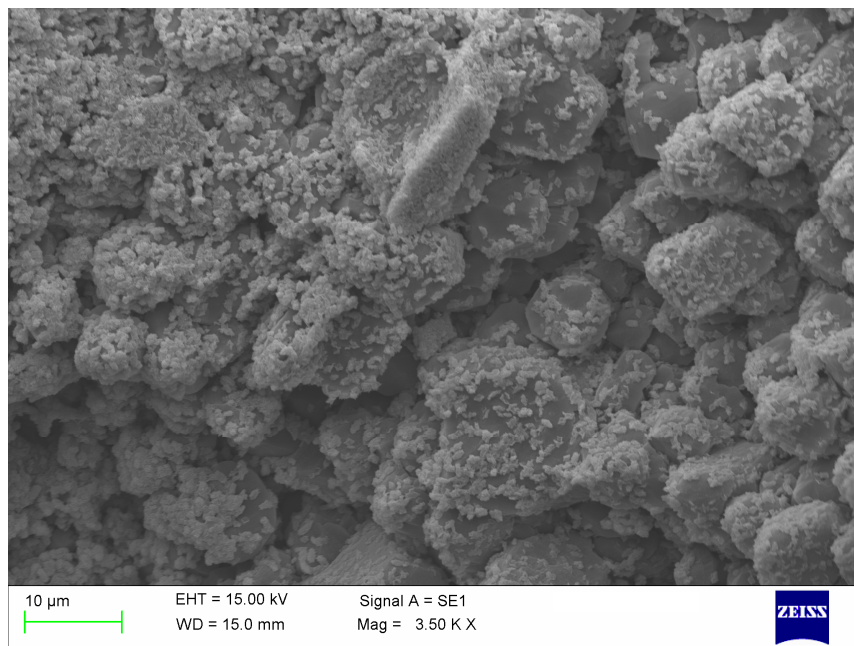


Fig.119 – Immagine SEM campione calcarenite



*11. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante diammonio fosfato acido*

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

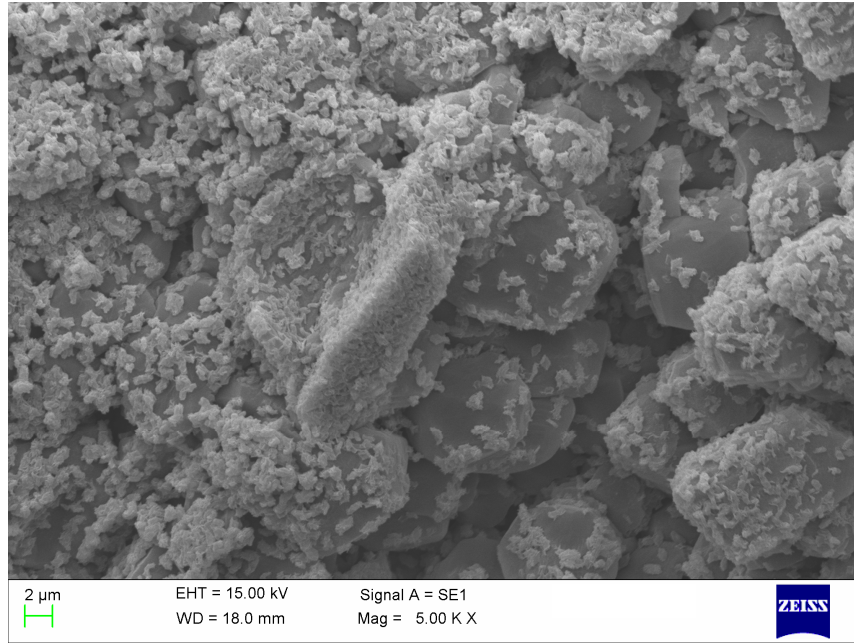


Fig. 120 – Immagine SEM campione calcarenite

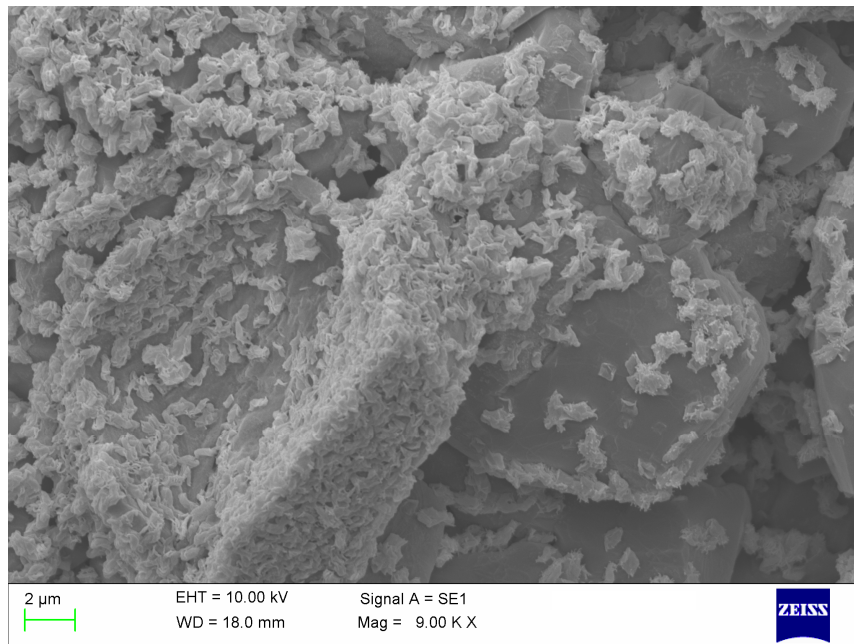


Fig. 121 – Immagine SEM campione calcarenite

*11. Rinforzo corticale di carbonati degradati mediante diammonio fosfato acido*

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

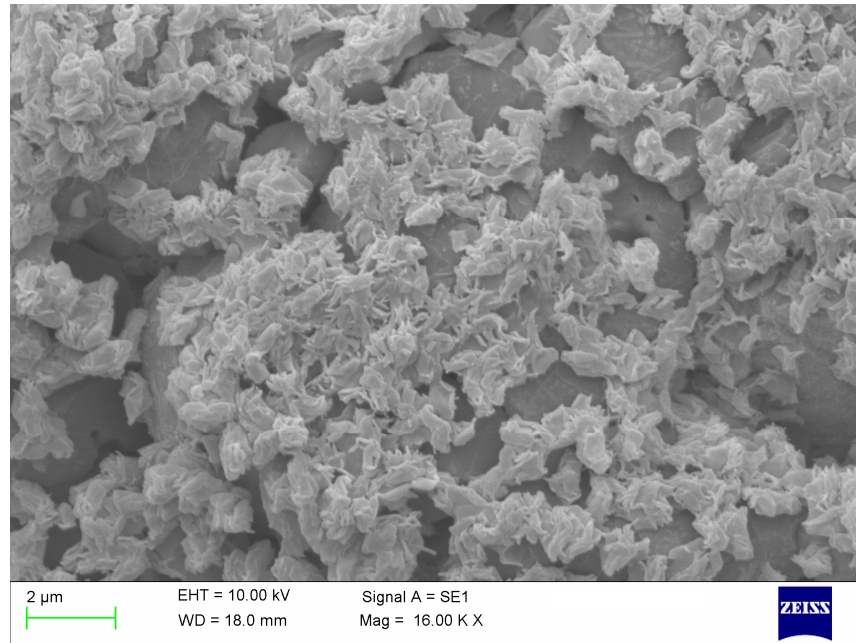


Fig. 122 – Immagine SEM campione calcarenite

## 12 CONCLUSIONI

La presente ricerca ha posto a confronto diverse tecniche di consolidamento corticale applicate ad alcune matrici carbonatiche ampiamente diffuse nell'area del Mediterraneo. In particolare, è stata valutata l'efficacia dei trattamenti sui bianchi marmi degradati e biomicriti utilizzate in ambito artistico-decorativo e nell'edificato storico.

Prima di effettuare qualsiasi operazione di pulitura e trattamento consolidante le matrici sono state caratterizzate dal punto di vista mineralogico e microstrutturale.

Il consolidamento dei marmi degradati presenta problematiche peculiari legate in particolare alla microstruttura granoblastica che risente fortemente degli effetti derivanti dalla spiccata anisotropia termica della calcite; per le biomicriti la criticità maggiore è rappresentata dalla loro scarsa coesione intergranulare e dalla elevata porosità con conseguenti ripercussioni negative sulle proprietà fisico-meccaniche.

In ambito conservativo è noto che i polimeri di sintesi utilizzati ai fini consolidanti, presentino coefficienti di dilatazione termica di uno o due ordini di grandezza superiori a quello di materiali costitutivi dei lapidei e, spessissimo, sono soggetti a processi di foto-termo ossidazione con conseguente tendenza all'ingiallimento. A questo degrado che si manifesta con la variazione dei parametri cromatici, si accompagna anche una variazione delle caratteristiche molecolari rendendo spesso il polimero poco o affatto reversibile. Questo appare come uno dei motivi che hanno portato ad un progressivo abbandono di alcune note formulazioni massicciamente impiegate in particolare negli anni '80.

I trattamenti minerali, teoricamente più affini alle matrici lapidee (maggiore compatibilità), sono spesso difficilmente controllabili nelle fasi di nucleazione e accrescimento delle fasi di neoformazione. Altri problemi sono, per questi ultimi, legati alle reali condizioni di applicazione *in situ*.

Nella presente tesi al fine di consolidare le matrici carbonatiche oggetto di interesse sono stati utilizzati differenti trattamenti a base inorganica quali l'Ossalato d'Ammonio (AmOx) e il Diammonio Fosfato Acido (DAHP) in soluzione acquosa.

Tanto maggiore appare il degrado della matrice e tanto più appropriato ed efficace è risultato il trattamento con l'ossalato di Ammonio (AmOx). In particolare per il marmo degradato i campioni trattati hanno acquisito una migliore coesione intergranulare per circa 500µm di spessore a partire dalla superficie esterna.

Tale valore se pur in apparenza esiguo potrebbe risultare efficace per la conservazione delle opere scultoree e manufatti di pregio in marmo.

## 12. Conclusioni

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Le indagini al SEM hanno evidenziato un notevole cambiamento nella morfologia dei grani (campione BON 1 Figura 123) determinato dalla neoformazione di cristalli di ossalato di calcio. Le superfici analizzate appaiono tappezzate di cristalli di dimensioni micrometriche talora con crescite epitassiali su tutta la superficie.

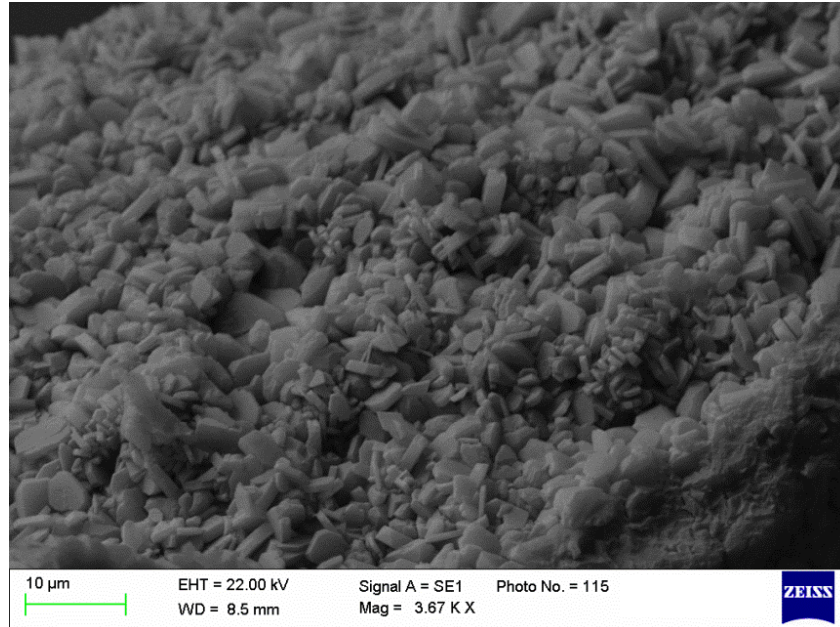


Fig 123 Matrici marmoree (BON 1) consolidate con il DAHP<sub>(Aq)</sub>

I risultati hanno evidenziato che la formazione di ossalato di calcio per reazione del  $\text{CaCO}_3$  è di tipo essenzialmente topochimico. In un materiale compatto si possono ottenere solo modesti spessori superficiali, mentre una matrice porosa, può essere più facilmente permeata con reazione anche entro il *bulk*.

La presenza di difettosità come lesioni, micro-fratture, *micropitting* in marmi deteriorati, aumenta la superficie di contatto fra i prodotti reagenti con riflessi positivi sull'effetto protettivo e di rinforzo. La capacità di modificare alcune proprietà fisico-meccaniche di carbonati da parte di soluzioni di  $\text{AmOx}$ , è stata indagata attraverso prove di carico e di misura della velocità di propagazione degli ultrasuoni (effetto consolidante) e tramite prove di porosità-capillarità (effetto protettivo).

Le modifiche microstrutturali apportate dalla presenza di neoformazioni cristalline nella matrice, ha avuto positivi effetti sulle proprietà del materiale. Le indagini MIP hanno rilevato una sensibile riduzione della porosità totale e una traslazione della distribuzione delle classi dimensionali dei vuoti verso quelle di minori dimensioni. Nel materiale rimangono ancora attivi, sebbene quantitativamente ridotti, i pori capillari come dimostrato dalla cinetica di assorbimento.

## 12. Conclusioni

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

Su alcuni campioni sono state effettuate differenti indagini al fine di valutare il numero ottimale di cicli di trattamento da effettuare per incrementare l'entità della neomineralizzazione. Queste indagini hanno dimostrato che il trattamento, raggiunge la massima efficacia durante il primo o al massimo il secondo ciclo. Le variazioni ponderali successive sono infatti poco rilevanti così come dimostrano anche le variazioni porosimetriche e le cinetiche di assorbimento.

Le analisi morfologiche al SEM effettuate a conclusione del quarto ciclo di trattamento con AmOx, non hanno infatti mostrato una sostanziale variazione rispetto a quanto osservato dopo il primo ciclo di trattamento.

Si evince quindi come sia essenziale, per incrementare l'entità della neo-formazione di calcio ossalato, disporre di una quantità crescente di  $\text{Ca}^{++}$  disponibile per la reazione di doppio scambio. Il primo trattamento trasforma marcatamente la superficie dei grani carbonatici rivestendoli di cristalli micrometrici e submicrometrici di calcio ossalato. I trattamenti successivi, non potendo agire direttamente sul carbonato, portano a depositare una scarsissima quantità di ossalato sui cristalli già formati. Il processo di accrescimento risulta quindi lentissimo e tende ad autoestinguersi rapidamente per passivazione della superficie.

L'ossalato che si forma intorno ad ogni granulo di carbonato forma in ogni caso una barriera protettiva nei confronti delle aggressioni ambientali a pH fortemente acido.

Un altro fattore sicuramente favorevole da menzionare, a proposito di questo trattamento, è quello relativo alla sua economicità e alle condizioni reali di utilizzo; l'ossalato d'ammonio è infatti un composto facilmente reperibile, poco costoso e di facile applicazione tramite l'uso di mezzi supportanti imbibiti della soluzione per adeguati tempi di contatto. I composti della soluzione madre e i sottoprodotti della reazione possono inoltre essere rimossi con relativa facilità dalle matrici senza rischi di indurre degrado.

Quindi tale presidio non solo si dimostra di un certo interesse per il rinforzo e per la protezione delle matrici vulnerabili caratterizzanti i beni culturali ma, dovrebbe essere anche considerato come un trattamento da utilizzare nella pratica manutentiva ordinaria.

Lo studio effettuato ha potuto fornire, altresì, indicazioni sull'efficacia relativa di alcuni formulati commerciali rapportati ai trattamenti effettuati con AmOx in relazione a specifiche prove di durevolezza. In particolare nella ricerca sono stati verificati gli effetti indotti sulle matrici e soprattutto evidenziate le conseguenze correlate alla reale manipolazione dei formulati nel contesto del cantiere operativo di restauro.

Il prodotto che attualmente permette le migliori prestazioni è il TEOS, nonostante questo trattamento non sia affatto scevro da effetti secondari anche per la natura irreversibile.

## 12. Conclusioni

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

La sua efficacia è comunque strettamente condizionata dall'assetto microstrutturale del materiale e dall'entità delle soluzioni di continuità presenti.

Nell'ultimo periodo di tesi è stata valutata l'efficacia consolidante DAHP in soluzione acquosa. Anche in questo caso, così come per l'ammonio ossalato, i risultati appaiono incoraggianti e perlomeno denotano una buona compatibilità con il substrato carbonatico.

Il consolidante interagendo con la matrice carbonatica produce diverse specie di neo-formazione riconducibili alla idrossiapatite; questa forma in *cluster* cristallini si sviluppa a partire dalla superficie attraversando il *bulk* fino ad arrivare a spessori maggiori ai 2,5 mm dopo appena 72ore di trattamento(Figura 124 e 125).

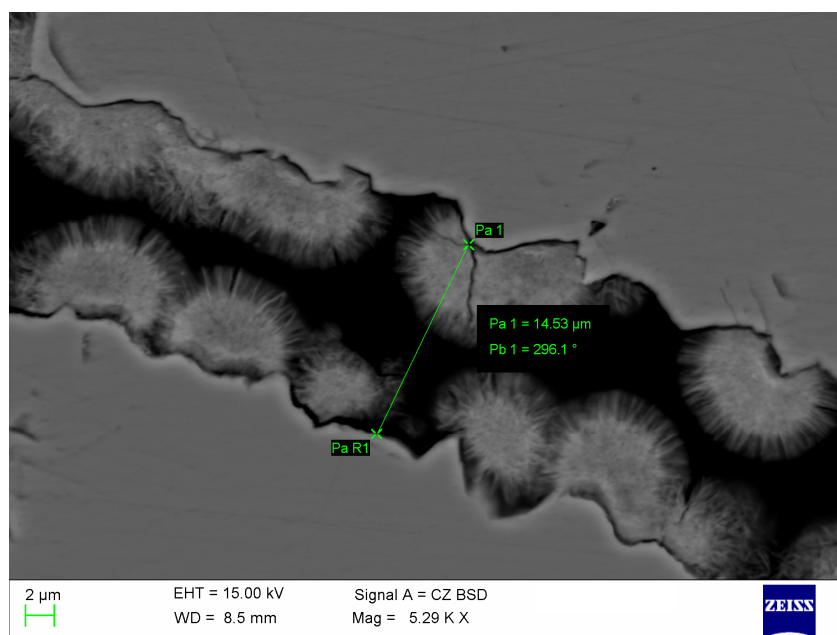


Fig 124 - Matrici calcarenitiche consolidate con il DAHP<sub>(Aq)</sub>



## 12. Conclusioni

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

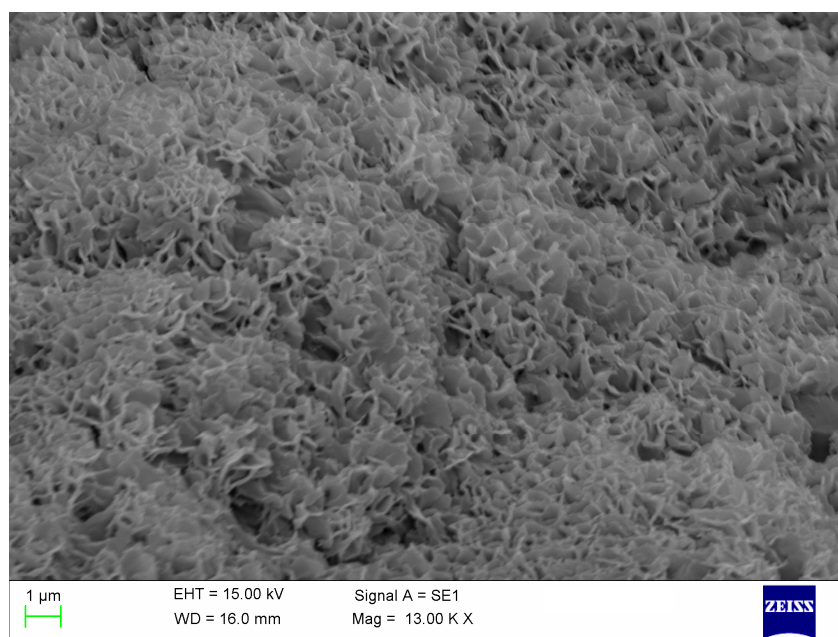


Fig 125 - Matrici calcarenitiche consolidate con il DAHP<sub>(Aq)</sub>

Sembrerebbe quindi che il DAHP sia più facilmente veicolabile in acqua rispetto all'AmOx, ma, allo stesso tempo, più difficilmente eliminabile dal *bulk* una volta terminato il trattamento, così come si evince dalle impurezze (difosfammite) rilevate all'interno dei canalicoli della matrice carbonatica dopo accurato lavaggio in acqua distillata.

Se da un lato la nucleazione appare favorita rispetto alla formazione dell'ossalato di calcio monoidrato, dall'altra la crescita dell'idrossiapatite appare più lenta e influenzata notevolmente dalle variabili, pH, pressione e temperatura e dalle condizioni di confinamento dei germi cristallini in via di accrescimento.

## 13. BIBLIOGRAFIA

1. **T. Weiss, S. Siegesmund**, “Control of marble weathering by thermal expansion and rock fabrics”, 9<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice, 2000
2. **T. Weiss, S. Siegesmund**, “Physical weathering of marbles caused by anisotropic thermal expansion” International Journal Earth Science n. 89, Springer-Verlag, Berlin, 2000
3. **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, Stoccolm, 2004
4. **B. Leiss, T. Weiss**, “Fabric anisotropy and its influence on physical weathering of different types of Carrara Marbles”, Journal of Structural Geology, 22
5. **T. Weiss, S. Siegesmund, E.R. Fuller**, “Thermal degradation of marble: indications from finite-element modeling”, Building and Environment, 38, 2003
6. **T. Weiss, D. Saylor, E.R. Fuller, S. Siegesmund**, “Prediction of the degradation behavior of calcareous rocks via finite-element modelling” 10<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Stoccolm, 2004
7. **J.D. Sage**, “Thermal microfracturing of marble” *Engineering Geology of Ancient Works*, Monuments and Historical Sites, Marinos & Koukis (eds.) Balkema, Rotterdam, 1988
8. **C. Garzonio, F. Fratini, C. Manganelli del Fa**, “Analyses of the Physical parameters correlated to bending phenomena in marble slabs” 9<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice, 2000
9. **E. Marilyn, Lever and Ian N. , M. Wainwright**, “An investigation of the dissolution of a marble petroglyph site by acidic precipitation”, Studies in Conservation 40, 1995
10. **F. Guidobaldi**, “Piogge acide e piogge naturali: analisi dell’interazione diretta con i monumenti in marmo o pietra calcarea”, Bollettino d’Arte Istituto Poligrafico Zecca dello Stato,
11. **C. Garzonio, Fratini F., Manganelli del Fa C.** “Analyses of the Physical parameters correlated to bending phenomena in marble slabs” , Proceedings 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice, 2000
12. **P.L. Nimis, D. Pinna, O. Salvatori**, “Licheni e conservazione dei monumenti”, Editrice Clueb Bologna, 1992
13. **G.G. Amoroso**, “Trattato di scienza della conservazione dei monumenti”, Editrice Alinea Firenze, 2002
14. **S. Murcia Mascaros, I. Garcia, J. Rubio, J.L. Oteo**, “Congresso Internazionale: I silicati nella conservazione”, Torino, 2002
15. **R. Bugini, L. Folli**, “Alterazione macroscopica dei materiali lapidei”, Lezioni di petrografia 2005
16. **F. Cariati, L. Rampozzi, L. Toniolo, A. Pozzi**, “Calcium oxalate films on stone surface experimental assessment of the chemical formation”, Studies in Conservation 45, 2000.
17. **J. Ruedrich, T. Weiss & S. Siegesmund**, “Thermal behaviour of weathering and consolidated marble”, 11th International congress on deterioration and conservation of stone, Stoccolma, 2004
18. **S. Vicini, S. Parodi, G. Moggi, E. Pedemonte**, “Chemistry for conservation depth of cultural heritage: application of in situ polymerisation for the consolidation and protection”, 9<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice, 2002



### 13. Bibliografia

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

19. **M. Matteini**, “Artificial oxalate in conservation of mural paintings and limestone artifacts”,
20. **G. Lanterna, A. Mairani, M. Matteini, M. Rizzi, S. Scuto, F. Vincenti, P. Tannini**, “*Mineral inorganic treatments for the conservation of calcareous artefacts*”, 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice, 2002
- A. Mairani, M. Mattini, M. Rizzi**, “L’eterno padre di Baccio Bandinelli: fondamenti e tecniche del trattamento di protezione ad ossalato di calcio artificiale di una scultura marmorea”, Note di restauro
21. **N.R. Weiss, I. Slavid, G. Wheeler**, “*Development and assessment of a conservation treatment for calcareous stone*” 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice 2002
- A. Giusti, C. Biliotti, C. Samarelli**, “Alcuni casi di utilizzo del laser nella pulitura dei marmi”, Note di restauro.
22. **M. Matteini, M.R. Nipoti**, “Controllo analitico dei metodi di desolfatazione per la rimozione del gesso nelle pitture murali e in altri monumenti litici”,
23. **M. Rizzi, M. Matteini**, “L’azione solvente dell’EDTA bi e tetra sodico verso il gesso e l’ossalato di calcio nella pulitura di manufatti calcarei”, 2000
24. **R. Pini, R. Salimbeni, M. Giamello, A. Scala, F. Fagiani P. Bianchini**, “*Integration of laser with conventional techniques in marble restoration*”, 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice, 2002
25. **V. Guidetti, M. Uminski**, “*Ionexchange resins for historic marble desulfatation and restoration*”, 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice, 2002
- A. Bralia, M. Mattini, A. Melos, G. Sabatini**, “Le patine della “Fonte Gaia” di Siena: studi e confronti tra i prodotti di formazione naturale e gli analoghi di sintesi”, Note di Restauro
- B. Giacobini, A.M. Pietrini, S. Ricci, A. Roccardi** “Bollettino d’Arte: problemi di biodeterioramento”, Istituto Poligrafico Zecca dello Stato
26. **S. Murcia Mascaros, I. Garcia, J. Rubio, J. L. Oteo**, *Congresso Internazionale “I silicati nella conservazione”*, Torino, 2002
27. **P. Cremonesi**, “*L’uso di Tensioattivi e Chelanti nella pulitura di opere policrome*”, Metodologie, tecniche e formazione nel mondo del Restauro, Collana i Talenti 2004
28. **Sioberg E.L.** “*A fundamental equation for calcite dissolution kinetics*” *Geochimica e Cosmochimica Acta*, Vol.40, Pergamon Press 1976
29. **P. Frogner, C.M. Mörth, S. Lindblom, Nilsson Ö**, “*Weathering of calcite cemented sandstone*” *Proceedings 10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Stoccolm, 2004
30. **M. Franzini**, “Stone in Monuments: natural and anthropogenic deterioration of marble artifacts”, *Eur.J. Mineral*
- A. Bertagnini, M. Franzini, C. Gratzu, M. Spampinato**, “*Il marmo cotto in natura in natura e nei monumenti*”, *Rendiconti Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, 1997
31. **F. Droghini, M. Giamello, G. Guasparri, S. Mugnani, M.G. Nardelli, G. Sabatini, A. Scala** “*Il contributo scientifico all’intervento di restauro*”
32. **M. Giamello, G. Guasparri, S. Mugnani, G. Sabatini, A. Scala** “*I colori della facciata del Palazzo Pubblico di Siena nell’età medievale. Un tentativo di ricostruirle tramite le pellicole ad ossalati di calcio*” *Centro Europeo di Ricerca sulla Conservazione e sul Restauro di Siena*, Siena 2001

### 13. Bibliografia

Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine

33. **M. Matteini, A. Moles, M.R. Nipoti, I. Tosini** “*Il pulpito di Donatello del Duomo di Prato: indagini scientifiche sullo stato di conservazione e sui passati trattamenti con fluosilicati*”

34. **C. Innocenti** “*Il pulpito di Donatello del Duomo di Prato: una ricerca storico-archivistica sullo stato di conservazione e sui restauri*”

35. **J Ruedrich, T. Weiss, S. Siegesmund**, “*Thermal behaviour of weathered and consolidated marbles*” 10<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Stoccolm, 2004, pp.255-271

M mmikkijjkkk oo

Oijjkm

Jhnm

Ooopop

Rrtt

AAAADF