



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea in
Scienze Chimiche per la
Conservazione e il Restauro
(ordinamento ex D.M. 270/2004)

Tesi di Laurea

**Valutazione di prodotti
inorganici per il consolidamento
di materiali lapidei carbonatici**

Relatore

Ch. Prof. Eleonora Balliana

Laureando

Marco Cescon

Matricola 831036

Anno Accademico

2016 / 2017

Indice

Scopo del lavoro di tesi	1
Introduzione	4
Materiali lapidei naturali e artificiali	5
Il degrado dei materiali lapidei	6
Il consolidamento dei materiali lapidei	9
Prodotti consolidanti tradizionali	10
Consolidanti inorganici	10
Consolidanti organici	11
Consolidanti in forma nano	12
Consolidanti a base di Diammonio Fosfato (DAP)	13
Parte Sperimentale	15
Campioni selezionati	15
Campioni lapidei artificiali (Malte)	16
Campioni lapidei naturali	17
Prodotti consolidanti selezionati	18
Tecniche d'indagine	19
Microscopia ottica (MO)	19
Spettrofotocolorimetria	19
Assorbimento d'acqua capillare	21
Misura dell'indice di asciugamento (Drying Index)	22

Permeabilità a vapor acqueo	23
<i>Porosimetria a intrusione di mercurio (MIP)</i>	24
<i>Velocità UltraSonica</i>	25
<i>Caratterizzazione delle matrici carbonatiche</i>	29
<i>Immagini e Micrografie dei Campioni</i>	29
<i>Colorimetria</i>	32
<i>Porosimetria</i>	34
Capillarità	37
Indice di asciugatura	38
Permeabilità al Vapor d'acqua	39
Velocità Ultrasonica	40
Caratterizzazione delle matrici lapidee dopo i trattamenti	42
Malta di Grassello	42
Malta Cementizia	46
Pietra del Mare	50
Rosso Secca	56
Valutazione dei prodotti consolidanti	62
Conclusioni	65
Bibliografia	68

Scopo del lavoro di tesi

Tra i beni culturali, i materiali lapidei sono considerati quelli più duraturi: basti pensare alle costruzioni o agli affreschi millenari giunti fino ai nostri tempi; ma l'esposizione all'ambiente atmosferico, con le sue variazioni, porta inesorabilmente a fenomeni di degrado, compromettendo le funzioni statiche di un'opera architettonica o la leggibilità di un'opera figurativa. Tra i vari litotipi utilizzati nell'ambito dei beni culturali, i materiali carbonatici sono sicuramente i più diffusi, ma al contempo particolarmente soggetti ai fenomeni di degrado, specialmente di tipo chimico. I litotipi considerati in questo studio sono tutti di origine carbonatica: i primi due sono di *malta di grassello* e di *malta cementizia*, mentre gli altri due sono di origine naturale, *Pietra del Mare di Nanto* e *Rosso Secca di Belluno*.

La complessa azione dei processi di degrado dei materiali lapidei comporta cambiamenti nella loro struttura e composizione, con la conseguente diminuzione delle proprietà meccaniche, che con il proseguire del tempo porta al disgregamento della pietra. Per sopperire al peggioramento delle proprietà della pietra, vengono utilizzati dei prodotti, denominati consolidanti, che entrando nelle porosità sono in grado di "saldare" i costituenti poco o per nulla adesi del materiale, andando così a ripristinare il materiale similmente allo stato nativo.

Questa ricerca è volta allo studio e alla comparazione di alcuni prodotti di natura inorganica, che a fronte di un'inferiore capacità consolidante rispetto a quelli organici, dimostrano una maggiore compatibilità sul lungo periodo verso i materiali carbonatici. Inoltre, essendo le formulazioni di questi prodotti spesso a base d'acqua, garantiscono un minor impatto ambientale e una maggiore sicurezza verso l'operatore.

I diversi prodotti sono stati scelti in quanto ognuno ha apportato un'innovazione tecnologica nella prassi degli interventi di restauro:

- Idrossido di bario: agisce tramite carbonatazione, similmente a quella che porta alla formazione del carbonato di calcio, costituente principale dei materiali carbonatici; presenta inoltre una solubilità 20 volte maggiore a quella dell'idrossido di calcio

- Nanocalce: il meccanismo di reazione è lo stesso dell'idrossido di calcio, da cui è costituita; le dimensioni nanometriche delle particelle permettono una penetrazione nelle porosità più ridotte; la sua dispersione in soluzione alcolica presenta un'elevata concentrazione rispetto allo stesso idrossido in soluzione acquosa.
- Diammonio fosfato (DAP): dissociato produce ioni fosfato, precursori dell'idrossiapatite; materiale di neoformazione che comporta il miglioramento delle proprietà coesive già dopo 48ore; presenta un'elevata concentrazione in acqua.

L'esito del trattamento, su uno specifico litotipo affetto da uno o più fenomeni di degrado, dipende dal prodotto applicato e dalla modalità esecutiva dell'intervento.

La funzione principale del consolidante è di tipo adesivo, ed esistono diverse metodologie per valutare la coesione di un materiale. Nel campo delle scienze delle costruzioni, è prassi comune misurare le proprietà meccaniche attraverso prove di compressione, flessione e trazione. Per quanto riguarda i beni culturali ciò non è auspicabile, in quanto questo tipo di prove richiedono la distruzione di una grande quantità di provini.

La tecnica delle misurazioni ultrasoniche si è dimostrata in grado di sopperire a questa limitazione andando a misurare la velocità del suono in un mezzo, parametro correlabile al modulo elastico del materiale, rappresentativo dello stato di coesione della pietra.

Per risultare idoneo, il consolidante deve soddisfare diversi requisiti di compatibilità: primo fra tutti non deve stravolgere la porosità, garantendo così la traspirabilità e la ritrattabilità. La struttura porosa determina infatti il trasporto e l'immagazzinamento di acqua nella pietra. Lo studio della porosità, e di come questa determina i movimenti dell'acqua, è di fondamentale importanza per comprendere l'influenza degli agenti degradanti e il comportamento dei prodotti consolidanti

I diversi comportamenti dei materiali lapidei rispetto l'acqua, prima e dopo i trattamenti, sono state valutate attraverso prove non distruttive, con metodologie normate da enti nazionali di standardizzazione: l'assorbimento per capillarità e l'evaporazione, danno un'idea delle velocità e delle modalità con le quali l'acqua fluisce dall'esterno verso l'interno, e viceversa, attraverso la superficie; mentre la permeabilità al vapore acqueo, invece è atta a valutare l'entità dei flussi di vapore attraverso due superfici opposte del materiale. La quantità di vuoti presenti nei materiali, e la loro distribuzione porosimetrica, vengono inoltre misurate tramite l'inclusione di mercurio (MIP).

Ultimo, ma non meno importante, aspetto da considerare, è l'assenza di variazioni morfologiche e cromatiche della superficie, che nel caso di opere figurative risulta particolarmente di fondamentale importanza. La morfologia superficiale dei campioni è stata osservata tramite scansioni e microscopio ottico a contatto a diversi ingrandimenti. Per quanto riguarda le possibili variazioni di colore, le componenti cromatiche sono state misurate tramite spettrocolorimetria.

Introduzione

All'interno dell'ampio panorama dei beni culturali, i materiali lapidei sia naturali che artificiali rappresentano forse il gruppo maggiormente rappresentativo e diffuso. In forza delle loro caratteristiche di durabilità, lavorazione, aspetto e disponibilità sono stati utilizzati sin dall'antichità sia come elementi strutturali da costruzione sia come elementi decorativi. [1]

I materiali lapidei una volta messi in opera vanno inevitabilmente incontro a processi naturali e non che portano ad una perdita delle loro caratteristiche iniziali, in molti casi senza aggravamenti per la conservazione del materiale stesso, fino a veri e propri processi di degrado. Processi di degrado che possono compromettere la struttura stessa del bene e che possono essere legati a fattori sia naturali (ad esempio: pioggia battente, sbalzi termici, etc.) oppure a fattori antropici quali l'inquinamento. Lo studio e la comprensione dei fenomeni e in particolare dei fattori che causano il degrado diventa dunque un aspetto cruciale per prevenire o quanto meno rallentare i processi stessi, in particolare nel caso di materiali esposti all'ambiente esterno [2]. Accorgimenti quali la modifica dei livelli di umidità o degli inquinanti presenti diventa infatti difficilmente attuabile e gestibile. L'alterazione materica di opere esposte in ambiente esterno può essere inoltre esacerbata da diversi fattori, quali: l'errata lavorazione del materiale subito dopo l'estrazione, la composizione chimica e la porosità della pietra utilizzata, fattori antropici ed infine restauri o interventi conservativi precedenti [3].

La sensibilità dei beni culturali verso lo scorrere del tempo ha portato, già nell'antichità, a cercare e sperimentare delle metodologie e prodotti che potessero ristabilire una sufficiente coesione del materiale degradato e al contempo prolungarne la sua vita per le generazioni future. I prodotti testati nel tempo non hanno sempre portato a buoni risultati e in alcuni casi i trattamenti hanno dimostrato diverse problematiche soprattutto in termini di stabilità. È per questo motivo che la conservazione di materiali lapidei, accanto ad altri materiali dell'arte, e in particolare la formulazione di consolidanti idonei, è tutt'oggi un campo di ricerca in continua espansione. Oggi più che mai si tende infatti a proporre formulati e tecnologie di intervento che siano efficaci e compatibili con il materiale originale, oltre che garantire la sicurezza dell'operatore.

Al fine di avere un quadro generale di conoscenza sui materiali lapidei, di seguito sono riassunte brevemente alcuni concetti fondamentali che riguardano: classificazione dei materiali lapidei, cause di degrado e metodi tradizionali di consolidamento materico.

Materiali lapidei naturali e artificiali

Rifacendosi alle definizioni della commissione NorMaL(Normativa manufatti lapidei) ¹ è possibile classificare i materiali lapidei come:

- ***materiale lapideo naturale*** qualsiasi tipo di roccia impiegata in architettura;
- ***materiale lapideo artificiale*** materiali che derivano dalla lavorazione e dalla trasformazione di materie prime di origine naturale (ad es. stucchi, malte, affreschi, etc).

In particolare per quanto riguarda i materiali lapidei naturali è possibile fare una divisione in base alla loro genesi: rocce sedimentarie, come i calcari e le arenarie; rocce metamorfiche, come i marmi; rocce ignee, come i graniti. All'interno di ogni classe è possibile poi trovare delle sotto divisioni o classificazioni che possono essere legate alla composizione chimica, al colore, alla porosità, all'utilizzo, etc.

Per quanto riguarda invece i materiali lapidei artificiale, in base alla UNI 10924 [4], possono essere definiti come una miscela di leganti inorganici od organici, aggregati prevalentemente fini, acqua ed eventuali aggiunte di additivi organici e/o inorganici (o miscela di solo legante e acqua) in proporzioni tali da conferire all'impasto allo stato fresco un'opportuna lavorabilità e, allo stato indurito, adeguate caratteristiche fisiche (porosità, permeabilità all'acqua ecc.), meccaniche (resistenza a compressione, trazione e flessione, aderenza ecc.), di aspetto e di durabilità.

Come detto in precedenza, la malta, anche se classificata come "pietra artificiale", va incontro agli stessi processi di degrado dei materiali lapidei naturali, e presenta dunque problematiche conservative e pratiche di intervento simili.

1) Nata negli anni '80 da una collaborazione tra il CNR e l'Istituto Centrale per il Restauro. La commissione ha pubblicato una serie di normative legate alla conservazione dei BBCC e ha permesso di adottare un approccio scientifico finalizzato alla standardizzazione e alla riproducibilità delle metodologie applicate.

Trai diversi tipi di materiali lapidei, i materiali carbonatici sono tra i più sensibili ai fenomeni di degrado e molto probabilmente tra i più diffusi sia per scopi costruttivi che decorativi.

Per tale motivo nel presente lavoro di tesi è stato deciso di considerare due materiali di origine naturale (la Pietra del Mare di Vicenza e il Rosso Secca di Belluno) e due di origine artificiale (malta a base di grassello e malta cementizia). Materiali accomunati da una matrice prettamente carbonatica che però presentano caratteristiche diverse in termini di colore, porosità, resistenza meccanica, etc. Aspetti questi che vanno ad influire non solo su possibili processi di degrado ma che hanno un impatto anche sull'efficacia e sulla scelta di un prodotto consolidante.

Il degrado dei materiali lapidei

I processi di trasformazione di un materiale lapideo inizia nel momento in cui viene messo in opera, in quanto si tratta della ricerca di un nuovo equilibrio con l'ambiente circostante, e continua in modo graduale ed irreversibile nel tempo. Uno dei fini del settore dei Beni Culturali riguarda attualmente la ricerca di metodologie e tecnologie di intervento che permettano di prevenire il degrado, o quanto meno di cercare di mantenere il bene in una situazione di equilibrio.

Le modifiche, a cui il materiale va incontro, possono evidenziarsi attraverso un cambiamento più o meno marcato delle matrici lapidee portando a fenomeni di alterazione (modifica del materiale che non comporta necessariamente un peggioramento delle caratteristiche chimico-fisiche dal punto di vista conservativo) e/o di degrado (modifica che porta sempre a un peggioramento delle caratteristiche chimico-fisiche del materiale originario) NorMaL UNI 11188 [5]

L'entità di questi effetti saranno differenti a seconda delle caratteristiche del materiale stesso (as es. composizione, origine, struttura e tessitura) e dalla combinazione di agenti esogeni quali: fattori ambientali, fattori fisici, fattori chimici e biologici.

Considerando in maniera generale le diverse forme di degrado possibile possiamo parlare di *degrado fisico* e *degrado chimico*. Il *degrado fisico* avviene quando l'azione esterna incide

sul materiale lapideo provocando una decoesione superficiale e una riduzione della resistenza meccanica, portando nei casi più estremi a perdita di porzioni di materiale [6]. Il tutto porterà ad un aumento di superficie specifica a contatto con l'ambiente esterno e una conseguente maggiore fragilità nei confronti degli agenti di degrado. I principali fattori di degrado fisico sono: l'acqua, la cristallizzazione salina [7], l'azione del vento, lo stress termico [8] e le modalità di lavorazione del materiale lapideo. Il **degrado chimico** incide in genere in maniera maggiore sui materiali lapidei in quanto va a modificare chimicamente il materiale di partenza con la formazione in molti casi di sottoprodotti caratterizzati da una maggiore solubilità. I fattori di degrado di tipo chimico possono essere sia di origine naturale che antropica. Quelli di origine naturale possono essere legati all'aerosol marino, ad eruzioni vulcaniche, a polveri cosmiche e meteoriche, etc. Per quanto riguarda invece i fattori di degrado chimici di origine antropica possiamo ricordare tutti i gas e il particolato atmosferico presenti in atmosfera quali: COx, SOx, NOx; polveri provenienti dall'usura del manto stradale e dei pneumatici, vapori di solventi organici, anidride solforosa, acido solforico, e idrocarburi incombusti (legati principalmente a processi industriali). Le piogge acide insieme alla deposizione di particolato atmosferico sono tra i fattori di degrado che maggiormente impattano sulla conservazione dei materiali lapidei esposti all'esterno [9]. Nel caso specifico dei materiali carbonatici portano infatti alla trasformazione del carbonato di calcio (CaCO₃) in gesso (CaSO₄*2H₂O), prodotto con caratteristiche fisiche ma soprattutto chimiche molto diverse in particolare in termini di solubilità:



Accanto al degrado fisico-chimico troviamo poi il degrado biologico, legato all'azione di microorganismi e organismi che attaccano la superficie lapidea [10]. Tra questi possiamo trovare sia batteri e/o alghe che organismi superiori quali le piante, con fenomeni di degrado che saranno non solo di tipo estetico ma anche chimico-fisico[11]. L'azione e il danno arrecato varierà ovviamente in base alle loro caratteristiche metaboliche, fenomeni di aggrappo al substrato, penetrazione, entità della colonizzazione, etc.

I processi di degrado di un materiale lapideo sono spesso la conseguenza della coesistenza e azione sia di fenomeni chimico-fisici che biologici. Essenziale sarà in questi casi capire quale siano le cause principali di degrado e valutare se è possibile intervenire per minimizzarle e/o risolverle.

Un altro aspetto importante è l'utilizzo di una terminologia univoca e comunemente

accettata. La raccomandazione NorMaL 1/88 [12] indica appunto quelli che sono i possibili fenomeni di degrado su materiali lapidei. In base all'azione o meglio all'entità del danno che provocano sul materiale possiamo trovare individuare varie forme di degrado:

- Senza un evidente peggioramento delle condizioni (alterazione cromatica, macchia, patina);
- Perdita di materiale dalla superficie (erosione, erosione differenziale, pitting, alveolizzazione);
- Perdita della forma 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 di elementi singoli del manufatto (deformazione, rigonfiamento, fatturazione);
- Colonizzazione biologica (funghi, licheni, muschi, piante inferiori e superiori).

Volendo andare maggiormente nel dettaglio, le sintomatologie che più comunemente si trovano sui materiali lapidei sono:

- *decoesione, fessurazioni e fratturazioni*: legati agli effetti meccanici provocati dai cicli di gelo disgelo, dall'alternanza di umidità ed essiccamento, dalle pressioni di cristallizzazione e di idratazione di sali.
- *Stress da carico e termo-dilatazione*: le variazioni termiche possono portare a contrazione e dilatazione localizzate e creare quindi stress e decoesione.
- *Esfoliazioni, scagliature, rigonfiamenti*: causati da interazioni con inquinanti atmosferici, da fenomeni di condensazione e di gelo, dai processi di crescita o infiltrazione di sali nella struttura o in superficie.
- *Disgregazione e polverizzazione*: attacchi chimici, biologici e termici.
- *Incrostazioni, efflorescenze, patine e pellicole*: depositi, ricristallizzazione di minerali spesso legati alla formazione di sottoprodotti, attacchi acidi e biologici.
- *Alterazione cromatica e macchie*: dilavamento, impurezze presenti nel materiale, e biodeteriogeni.
- *Corrosione erosione alveolizzazione e pitting* dovuti ad attacchi chimici, degrado biologico e d effetti del vento.

Accanto ai precessi di degrado visti non bisogna dimenticare il possibile contributo da parte di precedenti interventi di restauro. In diversi casi, materiali ritenuti idonei o compatibili con il bene hanno dimostrato con il tempo la loro fragilità e creato a volte danni superiori al beneficio cercato.

Il consolidamento dei materiali lapidei

In base a quanto detto nei paragrafi precedenti, uno dei principali effetti dei processi di degrado di un bene lapideo è la perdita di coesione e/o adesione tra i materiali che lo compongono in seguito principalmente alla perdita del cemento che lega i grani ossia alla matrice carbonatica [13]. Il naturale processo di degrado parte inizialmente sugli strati superficiali e se non si interviene in modo efficace può andare ad interessare in profondità il materiale andando a minare la resistenza meccanica e strutturale stessa del bene. Tale fenomeno è particolarmente evidente e veloce nei materiali lapidei esposti all'esterno[14] ma interessa in molti casi anche i materiali presenti all'interno, soprattutto in un ambiente quale quello veneziano dove vi è una grossa presenza di sali. Lo scopo di un prodotto consolidante è proprio quello di ristabilire la coesione e adesione tra gli strati alterati e restituire la continuità con la struttura del materiale sano.

Per poter garantire tutto ciò, il consolidante ideale dovrà ovviamente rispondere a dei criteri fondamentali, quali compatibilità chimico con il materiale lapideo, caratteristiche nel tempo di resistenza fisico-meccanica simili al substrato, capacità di penetrare efficacemente nel materiale, etc. Il prodotto dovrà inoltre garantire una minore accessibilità all'acqua, permettendone però l'evaporazione in forma di vapore se presente nella porosità del materiale, per evitare tensioni alle interfacce e conseguenti distacchi. La permeabilità perciò dovrebbe mantenersi pressoché uguale.

Un altro aspetto molto importante è il concetto della reversibilità, sostituito nel tempo con il concetto di ritrattabilità [15]. La rimozione totale di un consolidante, che per definizione deve penetrare nel materiale, è infatti difficilmente attuabile e potrebbe portare a danni maggiori. La tendenza odierna è dunque di preferire prodotti che non vadano ad alterare drasticamente le proprietà della superficie lapidea (ad es. bagnabilità, porosità, etc.) e che permettano dunque ulteriori interventi nel tempo.

È infatti difficile pensare che nel tempo non sia necessario dover intervenire nuovamente sul bene in quanto anche gli interventi di restauro non durano per sempre.

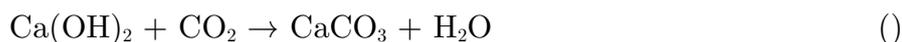
Di seguito andremo ad introdurre brevemente le classi dei prodotti consolidanti presenti per il recupero di materiali lapidei. All'interno del pur vasto panorama è possibile individuare due grandi classi: consolidanti tradizionali (di tipo inorganico e organico) e i consolidanti a base silicatica. I prodotti silicatici non saranno trattati in questo elaborato in quanto non sono da considerarsi compatibili dal punto di vista materico e la loro applicazione quali consolidanti per materiali carbonatici è molto limitata.

Prodotti consolidanti tradizionali

I prodotti consolidanti tradizionali possono essere classificati in base alla loro composizione chimica in prodotti di tipo inorganico e organico. Tra questi i prodotti inorganici sono dal punto di vista chimico e strutturale i più simili e compatibili nei confronti dei materiali lapidei ed andrebbero quindi preferiti rispetto agli organici. Tuttavia, nonostante l'alta compatibilità, i consolidanti inorganici mostrano delle problematiche che spesso ne limitano la loro applicabilità soprattutto in termini di penetrazione. [16]

Consolidanti inorganici

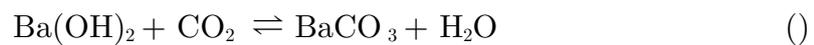
Quest'insieme raggruppa tutti quei trattamenti consolidanti derivanti dalla genesi di una nuova fase minerale a seguito di reazioni tra specie inorganiche [17]. Il consolidante inorganico per eccellenza per il trattamento di materiali carbonatici è senza dubbio l'utilizzo di soluzioni sature di idrossido di calce ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ossia acqua di calce. L'acqua di calce reagisce con l'anidride carbonica presente nell'aria e porta alla formazione e precipitazione di carbonato di calcio all'interno dei pori del materiale stesso [18]. Il processo di carbonatazione che avviene è schematizzabile con la reazione:



Il carbonato di calcio di neoformazione (CaCO_3) presenta generalmente un'elevata compatibilità verso la matrice lapidea, dove una volta precipitato nelle porosità, dovrebbe ricreare un network tra gli elementi del materiale lapideo. Purtroppo, il carbonato di calcio di neoformazione, non sempre si presenta in fase cristallina con di conseguenza una scarsa capacità coesiva [19]. La ridotta solubilità dell'idrossido di calcio (1,7g/l) e la scarsa capacità di penetrazione, rendono inoltre obbligatorie numerose applicazioni, comportando

l'immissione di elevate quantità d'acqua e un notevole dispendio di tempo. È altresì vero che, lasciando quasi inalterata la porosità, proprietà importanti, quali la permeabilità al vapore, non vengono stravolte, assicurando la compatibilità verso il materiale lapideo e permettendone la ritrattabilità.

Accanto a prodotti a base di idrossido di calcio, negli anni sono state testate anche soluzioni a base di idrossido di bario ($\text{Ba}(\text{OH})_2$), che presenta il vantaggio di una maggiore penetrabilità nel substrato lapideo. L'idrossido di bario presenta infatti un valore di solubilità maggiore in acqua pari a -38.9 g/L rispetto all'idrossido di calcio. Il processo consolidante e la metodologia di applicazione sono pressoché simili a quella già vista per l'idrossido di calcio. In questo caso però il processo di carbonatazione avviene ad opera del bario con formazione di bario carbonato (BaCO_3):



Carbonato di bario che presenta caratteristiche e proprietà chimico-fisiche in linea con il carbonato di calcio. Inoltre, la minima variazione in termini di raggio atomico tra Ca^{2+} e Ba^{2+} garantisce una mutua sostituzione e la formazione anche di carbonato misto di bario e calcio ($\text{CaBa}(\text{CO}_3)_2$), con presumibilmente una maggiore ed efficace azione consolidante. [21]

Consolidanti organici

I consolidanti organici presentano una ampia variabilità di scelta e sono stati nel passato e tutt'oggi diffusamente utilizzati per il consolidamenti di materiali lapidei. La predilezione per tali materiali risiede principalmente nella loro capacità di dare al materiale compromesso maggiori proprietà fisico-meccaniche. In genere, si tratta di polimeri di sintesi quali soluzioni acriliche (ad. es. Paraloid B72) e/ emulsioni (ad. es. Primal AC 33, Lascheaux, etc.); resine di natura epossidica o resine di tipo vinilico. L'azione consolidante avviene con la formazione di film continuo all'interno delle porosità lapidee, con conseguente aumento della resistenza meccanica.

Caratteristiche favorevoli dei trattamenti organici sono: l'elevata adesione al substrato, la capacità di saldare fratture di dimensioni maggiori ai 50-100 micron, l'estrema elasticità del film formatosi, e il fatto che l'effetto consolidante risulti attivo subito dopo l'evaporazione del solvente o comunque in tempi brevi [21].

Uno degli aspetti importanti dei consolidanti organici di sintesi è la possibilità, quanto meno teorica, di poter modificare il polimero stesso al fine di ottenere le caratteristiche cercate in termini di penetrabilità, resistenza foto ossidativa, etc. Nella fase iniziale del loro utilizzo nel campo dei Beni Culturali, i consolidanti organici sembrano rispondere a molti dei requisiti richiesti soprattutto in termini di penetrazione ed efficacia consolidante; con il tempo poi si è compreso come spesso potessero essere dannosi e in particolare è apparso evidente come la loro teorica reversibilità non fosse reale. Molti sono i casi di interventi che hanno arrecato danni al bene stesso, in quanto anche il consolidante con il tempo va incontro a processi di degrado legati alla sua sensibilità alla luce, all'umidità, agli sbalzi termici, etc. [22]

Attualmente, il loro utilizzo tende ad essere scoraggiato soprattutto a causa della loro incompatibilità con substrati inorganici e in considerazione anche della loro alta tossicità sia per l'operatore che per l'ambiente circostante.

Al fine di superare i limiti in termini di compatibilità, efficacia consolidante e tossicità la ricerca degli ultimi decenni si è focalizzata sullo sviluppo e/o miglioramento di prodotti inorganici. Tra i prodotti inorganici che riscuotono un maggiore interesse troviamo formulazioni inorganiche a base di nano materiali e prodotti consolidanti a base di ammonio fosfato, che andremo ora ad introdurre.

Consolidanti in forma nano

Nonostante gli studi sui nano materiali siano cominciati a metà del XX secolo[23], è solo negli ultimi decenni che le nanotecnologie si sono affermate in modo massivo anche nel campo dei Beni Culturali[24]. Attualmente molte delle ricerche portate avanti a livello nazionale e internazionale riguardano infatti la messa a punto di gel e sistemi per pulitura[24], consolidanti e protettivi di tipo nano sia per i materiali lapidei che per altri beni quali: materiali cartacei, tessuti, etc. I nano materiali permettono in molti casi, grazie alle dimensioni ridotte (2-200nm) e in particolare alla loro maggiore area superficiale, di ottenere dei prodotti con caratteristiche ad hoc caratterizzati da alta reattività e proprietà fisico-meccaniche differenti.

Per quanto riguarda i prodotti consolidanti troviamo prodotti a base di particelle di idrossido di calcio in forma nano[26][27]. Questi prodotti mostrano una maggiore

penetrabilità[28], grazie alle dimensioni ridotte, e una maggiore reattività. Inoltre le dimensioni nanometriche permettono di superare la limitata solubilità del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in acqua, che limitano e spesso precludono l'impregnazione del materiale decoeso con una quantità sufficiente di consolidante. Nano dispersioni di idrossido di calcio possono essere preparate con concentrazioni ben superiori rispetto all'idrossido in soluzione acquosa (da 5 fino a 50 g/L) pur mantenendo una buona viscosità e promuovendo una penetrazione del prodotto negli strati più interni. Spesso inoltre i prodotti presenti sul commercio sono proposti come dispersioni alcoliche. L'alcol favorisce non solo la penetrazione del prodotto ma in particolare permette di evitare lo sbiancamento del substrato causato da una precoce reazione, principalmente sulla superficie [29][30].

Consolidanti a base di Diammonio Fosfato (DAP)

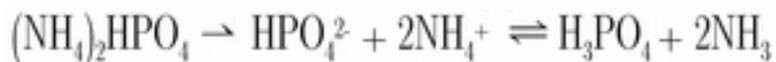
Accanto ai nano materiali, consolidanti a base di ammonio fosfato rappresentano forse i materiali più interessanti nel panorama del consolidamenti di materiali lapidei di tipo carbonatico[31].

Formulati a base di ammonio fosfato presentano importanti vantaggi quali: alta compatibilità con il materiale vista la sua natura inorganica; l'assenza di sottoprodotti e di possibili materiali tossici sia per l'operatore che per l'ambiente; la non necessità di utilizzare solventi organici; la possibilità di preparare soluzioni consolidanti ad alta concentrazione resa possibile grazie all'alta solubilità in acqua dei sali di ammonio. Altro aspetto importante è il basso costo del sale stesso in quanto diffusamente e ampiamente utilizzato in molti settori quali quello alimentare, enologico e farmaceutico.

Tra i sali a base di ammonio fosfato che possono essere utilizzati come consolidanti possiamo trovare il mono ammonio fosfato ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) e di-ammonio fosfato ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) e ammonio fosfato ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_3$). Tra questi il di-ammonio fosfato o DAP rappresenta senza dubbio il materiale più studiato e interessante al momento attuale[32]. L'azione consolidante avviene tramite la formazione e/o precipitazione di fosfato di calcio o idrossiapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, HAP)[33], caratterizzato da una ridotta solubilità (0,3mg/l), in seguito alla reazione con gli ioni Ca^{2+} del materiale lapideo decoeso e gli ioni ammonio forniti dalla soluzione consolidante [34].

Il processo di formazione dell'idrossiapatite può essere schematizzata come segue:

Dissociazione del fosfato di diammonio:

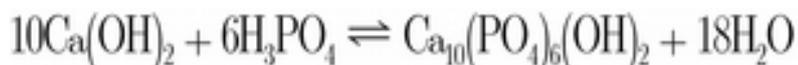


Reazione di formazione di HAP dal carbonato di calcio:



Oltre agli ioni Ca^{2+} presenti sulla superficie, è possibile applicare una fonte ausiliaria di Ca^{2+} , o più in generale di cationi alcalini, promuovendo così la formazione di nuova fase minerale [35]. Generalmente vengono impiegati composti come CaCl_2 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$; anche se nel primo caso si ha il problema della presenza di ioni Cl^- inquinanti, mentre nel secondo si ha l'inconveniente della bassa solubilità e basso potere penetrante. Più raramente sono stati utilizzati additivi non a base di calcio.

Reazione di formazione di HAP dall'idrossido di calcio:



La cristallizzazione di fosfati di calcio comporta la formazione di fasi metastabili, precursori dell'idrossiapatite, prodotto consolidante più stabile. Tali fasi sono caratterizzati da rapporti molari e solubilità differenti. In generale, questi prodotti sono caratterizzati da una solubilità inferiore a quella del carbonato di calcio ($4,8 \times 10^{-9}$) e questo è uno dei principali vantaggi offerti dal trattamento con DAP. [36]

2 Parte Sperimentale

Lo scopo di questo lavoro di tesi è di valutare l'efficacia di alcuni consolidanti inorganici (idrossido di bario, nanocalce, DAP e due formulazioni di DAP additivate rispettivamente con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e con $\text{Ba}(\text{OH})_2$) prestando particolare attenzione alla loro compatibilità. L'ordine esecutivo del presente lavoro comincia con una prima fase di preparazione e caratterizzazione delle matrici lapidee. La seconda fase prevede il trattamento dei campioni con i prodotti consolidanti scelti; a cui segue un periodo di maturazione. L'ultima fase operativa prevede la valutazione dell'efficacia consolidante dei prodotti sui provini.

Campioni selezionati

I materiali carbonatici scelti come supporto per testare i prodotti consolidanti selezionati sono: malta di grassello, malta cementizia, Pietra del Mare di Vicenza e Rosso Secca di Belluno (considerando di quest'ultimo sia la faccia lungovena che quella controvena). Le dimensioni dei provini, sui quali verranno testati i prodotti consolidanti, sono state scelte in funzione delle raccomandazioni presenti nelle normative utilizzate per le misure che vi verranno in seguito effettuate: per buona parte delle proprietà interessate sono necessari campioni di forma cubica ($4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$); mentre per la valutazione della permeabilità al vapor d'acqua sono stati utilizzati dei campioni piatti ($4 \times 4 \times 2 \text{ cm}^3$).



Fig.88 Litotipi utilizzati: Malta di Grassello, Malta di Cemento, Pietra del Mare e Rosso Secca, lungovena e controvena.

Campioni lapidei artificiali (Malte)

Sono state prodotte due malte contenenti gli stessi aggregati, una miscela di sabbie di fiume, ma diversi leganti: un legante aereo, grassello di calce e un legante idraulico, il cemento.

La distribuzione dimensionale delle sabbie è stata ottenuta mediante vagliatura con setacci a maglie di dimensioni progressivamente decrescenti. Il grafico è stato ottenuto mediando i risultati di 5 repliche.

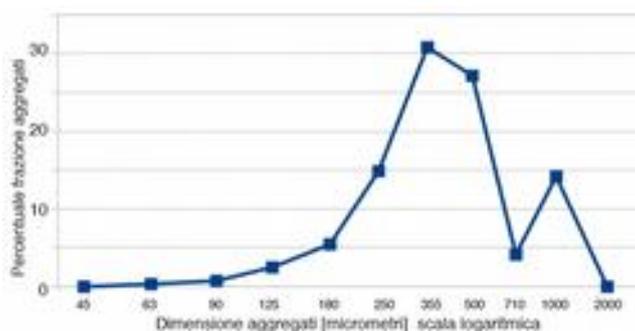


Fig.88 Frazioni in massa degli aggregati sabbiosi.

Per entrambe le malte è stata adoperata una quantità di legante pari a $1/3$ del volume degli aggregati. Il volume d'acqua aggiunto alla miscela cementizia è $1/3$; mentre è di $1/5$ per la malta di grassello, in quanto il legante si presenta già idratato.

Le tre componenti delle diverse malte sono state miscelate per 5 minuti con un'impastatrice HOBART, per essere poi colate in stampi in grado di formare provini delle dimensioni stabilite; una volta riempiti sono stati vibrati energeticamente al fine di compattare l'impasto.

Il curing delle malte, ovvero la fase di maturazione, influenza in maniera significativa le proprietà finali del prodotto. Per ottenere le migliori caratteristiche sono state seguite le seguenti raccomandazioni [37]: i provini sono stati mantenuti bagnati negli stampi per 4 giorni, al seguito dei quali sono stati scasserati e lasciati maturare in ambiente a elevata umidità ($T 25^{\circ}\text{C}$ RH $80\pm 10\%$) per 28 giorni. Conclusa questa fase sono stati lasciati in condizioni di laboratorio ($T 25^{\circ}\text{C}$ RH $50\pm 5\%$) per 2 mesi.

Campioni lapidei naturali

Due lastre di materiale da cava sono state recuperate da due aziende specializzate nell'estrazione e nella lavorazione della pietra, Grassi Pietre, Nanto (VI) e Bertagno Angelo s.r.l., Ponte nelle Alpi (BL). Per ottenere dei provini di dimensioni adeguate, le lastre sono state tagliate, mediante sega diamantata, da un marmista di Moras Marmi, Santa Maria del Piave (TV). Per eliminare le possibili differenze indotte dalle modalità di taglio, le superfici interessate al trattamento sono state lappate a secco con carta abrasiva a grana 100.

Pietra del Mare di Nanto

Si tratta di una calcarenite organogena dell'Eocene medio e del successivo Oligocene, formatasi per accumulo di sabbie e scheletri di microrganismi sul fondo di un mare che occupava l'attuale area dei Colli Berici a sud di Vicenza, da dove ora viene estratta. La pietra in questione è una delle varianti stratigrafiche della pietra di Nanto, sottospecie della più famosa Pietra di Vicenza. La Pietra di Nanto possiede una caratteristica tonalità gialla, che in questo strato in particolare si presenta grossolana, formata da materiale clastico e da resti fossili ben visibili, che danno luogo a una tessitura fortemente eterogenea. Il materiale da cava presenta una modesta durezza, che lo rende un materiale facilmente scalfibile e lavorabile, promuovendone la scelta per la realizzazione di sculture e lavorazioni superficiali. [38]

Rosso Secca di Belluno

Si tratta di un calcare micritico fossilifero, compatto dal colore rosso vinaccia. In particolare la vena del Rosso Secca si trova adagiata, per uno spessore che va da 1 a 2 m, su un livello stratigrafico ben riconoscibile situato tra i litotipi rossi di origine marnosa paleocenica della Scaglia Rossa e quelli grigi sottostanti dei Calcari del Fadalto, di origine calcarenitica e bioclastica formati in epoca cretacea. La coltivazione avviene nel comune di Ponte nelle Alpi (BL) in una limitata cava a 400m s.l.m. Da un punto di vista merceologico è considerato un calcare da taglio. L'elevata compattezza determina le sue caratteristiche di durezza e di elevata resistenza alla gelività, che rendono l'utilizzo di questa pietra adatto in ambiente esterno dei climi alpini, particolarmente nell'utilizzo come architravi o davanzali esterni. [39]

Appurata la scarsa propensione della Secca Rossa per l'assorbimento dell'acqua, su questo materiale è stato effettuato un invecchiamento artificiale accelerato tramite shock termico. Le proprietà rappresentanti lo stato d'integrità del materiale[40], variano in maniera riproducibile e lineare in funzione della temperatura alla quale viene effettuato il trattamento termico [41]. La tecnica si appresta ad essere usata su materiali compatti, dove le variazioni dimensionali indotte dall'aumento di temperatura non sono in grado di dissiparsi nei vuoti delle porosità[42]. Una volta asciugati in stufa, i campioni sono stati disposti in muffola dove in un ora e mezza la temperatura viene innalzata fino a 400°C e mantenuta per un'ulteriore ora. Per evitare sbalzi termici non riproducibili, al termine del trattamento i campioni sono stati lasciati raffreddare in muffola chiusa per 22h.

Prima delle analisi, tutti i provini lapidei sono stati spazzolati per eliminare eventuale pulviscolo in superficie, lavati e successivamente asciugati in stufa a 40° C fino a peso costante. Prima di sottoporre i campioni ai trattamenti consolidanti e alla caratterizzazione chimico-fisica delle matrici lapidee tali e quali, tutti i provini sono stati sigillati nei lati non interessati al trattamento per simulare l'applicazione del prodotto su muratura

Prodotti consolidanti selezionati

Ai campioni di ogni litotipo sono stati assegnati in maniera randomizzata i 5 trattamenti. I 3 diversi trattamenti a base di DAP presentano una prima fase comune, pertanto inizialmente sono stati considerati alla stessa maniera.

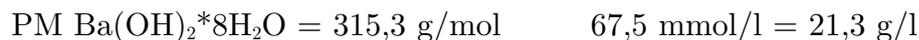
Inizialmente sono state preparate 3 soluzioni consolidanti

- Nano Calce In questo caso è stata adoperato il prodotto commerciale *NanoRestore* prodotto da C.T.S. Altavilla Vicentina. Si tratta di una dispersione allo 0,5% in massa di nanoparticelle aventi dimensioni da 50 a 200nm di idrossido di calcio in alcool isopropilico.

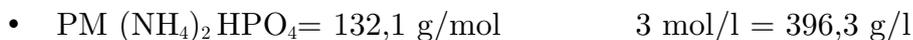
$$\text{PM Ca(OH)}_2 = 74,1 \text{ g/mol} \quad 5 \text{ g/l} = 67,5 \text{ mmol/l}$$

- Idrossido di Bario La soluzione è stata preparata partendo dall'idrossido di bario ottaidrato BASF in acqua demineralizzata, precedente bollita per eliminare l'anidride carbonica disciolta, evitando così una “pre-carbonatazione” del

consolidante. Per poter comparare i trattamenti dei due idrossidi è stata mantenuta uguale la concentrazione molare:



- Per i diversi trattamenti a base di DAP è stata preparata un'unica soluzione a concentrazione di 3 mol/l di diammonio fosfato *OmniSal* in acqua demineralizzata.



Per rendere meno influente la metodologia di applicazione sulla quantità di consolidante assorbita, i trattamenti sono stati eseguiti tramite assorbimento capillare [43]. Per ottenere assorbimenti comparabili i campioni sono stati mantenuti in contatto per un tempo determinato dal raggiungimento del fronte bagnato sulla faccia opposta al trattamento, visibile dal viraggio verso il viola della fenoltaleina precedentemente applicata. I set che non hanno raggiunto tale condizione sono stati comunque rimossi dopo un tempo di 5h

Dopo l'applicazione, i provini sono stati puliti in superficie con un panno umido e sono stati pesati. Per calcolare il volume assorbito, la differenza di massa dei campioni viene rapportata alle densità delle soluzioni consolidanti. Questo volume viene comparato con quello occupato dall'acqua a saturazione.

Tutti i campioni sono stati successivamente avvolti in pellicola impermeabile per 48 ore, evitando così l'evaporazione del solvente. I provini trattati con i due idrossidi sono stati lasciati per i primi 7 giorni in un ambiente a elevata umidità (RH 80% T 20°C), per completare il resto dei canonici 28 giorni a RH 55% T 20°C. Al termine delle 48 ore, i provini trattati con DAP sono stati sottoposti alla seconda parte del trattamento, che consiste nell'applicazione di uno strato di 1cm polpa di cellulosa preparata in tre diverse formulazioni: sola acqua, soluzione satura di idrossido di calcio e soluzione satura di idrossido di bario. Anche a questo punto i set sono stati avvolti per 48 ore in pellicola impermeabile, trascorse le quali stati lasciati asciugare per 20 giorni a (RH 55% T 20°C).

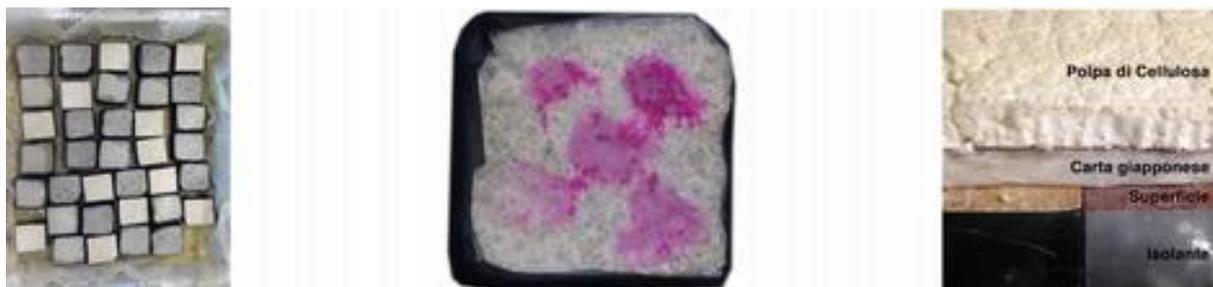


Fig.88 a) Provini sottoposti ad assorbimento capillare; b) Viraggio della fenoltaleina indicante il raggiungimento della soluzione consolidante sulla faccia opposta al trattamento; c) Polpa di cellulosa impiegata nella seconda fase dei trattamenti con DAP.

Tecniche d'indagine

Al fine di valutare l'efficacia consolidante dei prodotti testati sono stati applicati alcuni metodi analitici e delle prove normalizzate, che prendono in considerazione aspetti cruciali per materiali lapidei di interesse culturale quali variazioni colorimetriche, variazioni alla permeabilità al vapore, etc

Microscopia ottica (MO)

Tecnica di indagine che permette di poter osservare a ingrandimenti maggiori la morfologia della superficie. Nel nostro caso è servita per una preliminare caratterizzazione dei materiali andando ad osservare microscopicamente la morfologia dei supporti. I campioni in studio sono stati osservati a diversi ingrandimenti con l'ausilio di un stereo microscopio ottico da banco Olympus SZX16, in grado di fornire ingrandimenti continui da 0,7 a 11,5 X - con sistema di illuminazione a fibra ottica in luce riflessa ed interfacciato con una macchina digitale Olympus Camera C-5050 zoom.

Inoltre è stato utilizzato il microscopio ottico a contatto Dino Lite Digital Microscope AM4113T-FVW equipaggiato con quattro LED a luce bianca e quattro LED a luce ultravioletta e dotato di interfaccia USB, con la quale è stato possibile acquisire immagini dettagliate delle matrici lapidee a due differenti ingrandimenti 55X e 210X. Le immagini sono state acquisite ed elaborate *con software Dino Lite 2.0*.

Spettrofotocolorimetria

Uno degli aspetti cruciali della applicazione di un prodotto consolidante è che questo non vada a variare a livello cromatico la superficie, alterandone così l'aspetto. Si tratta di una analisi veloce a basso costo e che risulta del tutto non invasiva, che può essere ripetuta permettendo di monitorare possibili variazioni nel tempo [44]. L'analisi permette di studiare in modo non invasivo e non distruttivo la superficie del provino lapideo: la colorimetria rileva il colore e la luminosità, traducendo l'informazione in termini di coordinate colorimetriche; la spettroscopia in riflettanza del visibile fornisce gli spettri in

riflettanza nella regione tra i 360 e i 740 nm, che possono evidenziare eventuali spostamenti dello spettro colorimetrico.

Lo strumento utilizzato è uno spettrofotometro portatile Konica Minolta modello CM-2600d con geometria a sfera (52 mm di diametro) e allineamento orizzontale. Lo strumento permette la misura contemporanea di SCI (Componente Speculare Inclusa) e SCE (Componente Speculare esclusa). È dotato di centratore ottico che permette di controllare il punto di misura e posizionarlo correttamente sul campione. È inoltre possibile lavorare con due aperture: MAV di 8 mm di diametro e SAV di 8 e 3 mm di diametro rispettivamente [45]. Nel nostro caso specifico vista la non elevata omogeneità dei campioni lapidei è stato deciso di lavorare con una apertura di 8mm di diametro. Per ciascun provino sono stati acquisiti tre punti di misura, che a loro volta sono la risultante di 3 scansioni punto automatiche. Delle tre misure acquisite si andrà a considerare esclusivamente il valore medio. È stato inoltre possibile calcolare matematicamente la distanza di colore (ΔE) tra due misurazioni nello spazio CIELAB, utile per valutare e quantificare la variazione cromatica delle superfici in analisi:

$$\Delta E = \Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2 \quad ()$$

Dove ΔL^* , Δa^* , e Δb^* sono la differenza dei valori L^* , a^* e b^* .

Le variazioni cromatiche considerate accettabili misurano fino a $\Delta E=5$, in cui vi è una differenza colore che è apprezzabile anche ad occhio nudo [46]. I dati ottenuti sono stati elaborati considerando la modalità SCI (*Specular Component Included*), per non escludere componenti nella misura del colore, e con l'ausilio del software Spectra Magic Nx. Le misure di colore sono state effettuate prima e dopo ciascun trattamento, operando sugli stessi punto di misura grazie ad una mascherina.

Assorbimento d'acqua capillare

Nella prova viene stimata la quantità d'acqua che un campione lapideo può assorbire per capillarità quando messo a contatto diretto con acqua distillata. La procedura seguita è descritta dalla NORMAL 11/85 [47], la prova è molto utile per valutare l'efficacia del consolidamento su un materiale lapideo. Prima della prova i provini sia di pietra naturale

che di malta sono stati essiccati a 40°C fino a raggiungere un peso costante. Prima della prova i provini sono inoltre stati sigillati ai lati in modo da favorire il solo passaggio di acqua attraverso il campione, simulando in questo modo una parete lapidea e non dei campioni indipendenti. I campioni sono stati poi posti su uno strato assorbente imbibito d'acqua (costituito da delle spugne con sopra della carta filtro come indicato da normativa) e pesati a intervalli di tempo regolari tamponando la superficie di contatto con un panno umido prima della misura, per eliminare eventuali eccessi di liquido. Osservando le variazioni di peso, la prova si può considerare terminata quando a pesate successive di 24 ore il peso rimane costante. L'analisi è stata effettuata sui campioni cubici.

Misura dell'indice di asciugamento (Drying Index)

Un altro valore importante e utile per valutare l'efficacia consolidante è l'indice di asciugamento, misurato secondo NorMal 29/88 [48]. Il valore viene ricavato utilizzando i campioni saturi d'acqua provenienti dalla prova di assorbimento capillare NORMAL 11/85 eseguita precedentemente. L'intento è infatti di stimare a livello numerico la perdita d'acqua per evaporazione nelle matrici lapidee collocate in un ambiente a temperatura costante e umidità relativa ben definita (20°C, 55% RH). I campioni vengono tamponati con un panno umido per eliminare l'acqua libera presente in superficie e pesati a intervalli di tempo di 24 ore fino ad arrivare a valore asintotico. Con i dati raccolti si costruisce dunque una curva di desorbimento, che valuta il rilascio d'acqua presente nel campione in funzione del tempo. Il contenuto d'acqua residua viene espressa attraverso la seguente formula:

$$Q_i = [(m_i - m_{of}) / m_{of}] \times 100$$

Q_i = contenuto d'acqua al tempo t_i , espresso in percento rispetto alla massa secca finale

m_i = massa (g) del campione al tempo t_i (h)

m_{of} = massa (g) del campione essiccato alla fine della prova

= Cl = contenuto d'acqua iniziale (espresso in percento rispetto alla massa secca finale)

T_f = tempo finale della prova [h]

T_0 = tempo iniziale della prova (=0)

Permeabilità a vapor acqueo

Una delle proprietà fondamentali da considerare negli interventi di consolidamento lapideo è la traspirabilità. Idealmente infatti, un consolidante dovrebbe mantenere pressoché invariata la permeabilità al vapor acqueo per evitare e scongiurare fenomeni di degrado legati alla presenza di acqua all'interno del sistema, quali dissoluzioni, disgregazioni, migrazione dei sali in superficie, etc. La prova fornisce la misura della quantità di vapore acqueo che fluisce nell'unità di tempo per unità di superficie (NORMAL 21/85)[49]. Prima della prova, i campioni lapidei, prismi 4x4x2, vengono essiccati in stufa a 40° fino al raggiungimento della massa costante. Successivamente vengono raffreddati in essiccatore e posti al di sopra di celle di evaporazione, dei recipienti quadrati a loro volta riempiti con 15cc di soluzione satura di KNO_3 e carta assorbente per evitare che il liquido vada a contatto diretto con la superficie lapidea. L'utilizzo del KNO_3 permette di mantenere costante l'umidità entro la cella (RH 90%). Il sistema deve poi essere sigillato con del nastro isolante in modo da garantire la fuoriuscita del vapore acqueo esclusivamente dalla superficie del campione lapideo. I recipienti di prova, mantenuti in condizioni costanti di umidità e temperatura, sono poi pesati ad intervalli di tempo regolari di 24 ore fino al raggiungimento del regime stazionario (quando le variazioni di peso registrate in due pesate successive differiscono meno del 5%), ossia la quantità di vapore che attraversa il campione per unità di tempo è costante.

A questo punto è possibile calcolare i seguenti parametri:

- g [$Kg/m^2 \cdot s$] = velocità di trasmissione del vapore acqueo, corretta per l'area del campione
- W [$kg/m^2 \cdot s \cdot Pa$] = Permeanza al vapore, coefficiente di diffusione corretto per le pressioni relative ai due lati del provino
- δ [$kg/m \cdot s \cdot Pa$] = Permeabilità al vapore, corretta per lo spessore del campione
- μ = Fattore adimensionale di resistenza al vapor acqueo

Porosimetria a intrusione di mercurio (MIP)

La tecnica permette di calcolare la distribuzione dimensionale dei pori aperti, il loro volume e la superficie specifica. Il principio si basa sul fatto che il mercurio è un liquido non bagnante, quindi non in grado di essere assorbito spontaneamente per capillarità. Grazie all'applicazione di una pressione esterna, si verifica l'intrusione forzata di mercurio nel sistema di pori aperti. L'infiltrazione comincia gradualmente dalle porosità più larghe per avanzare, all'aumentare della pressione, entro quelle più strette[50]. Considerando un poro ideale, ovvero idealizzandolo a forma di cilindro, la pressione applicata e raggi dei pori sono inversamente proporzionali seguendo la legge di Washburn [51] :

$$r = - 2\gamma (\cos\theta) / P \quad (x)$$

r: raggio del poro; γ : tensione superficiale; θ : l'angolo di contatto; P: pressione applicata

La misura avviene tramite un bulbo porta-campioni connesso a un gambo capillare. Durante l'analisi il mercurio riempie sia il bulbo che il capillare. L'aumento di pressione, e la conseguente intrusione del mercurio, comporta la diminuzione del livello di mercurio nel gambo. Al giorno d'oggi la trasduzione dell'altezza avviene per via elettrica, misurando il cambiamento di capacità tra la colonna di mercurio all'interno del capillare che funge da dielettrico, e il rivestimento metallico attorno ad esso.

Il volume intruso, a una determinata pressione, rappresenta il volume occupato complessivamente da tutti i pori di diametro maggiore o uguale a quello corrispondente dalla relazione (x). Dal volume cumulativo a diverse pressioni è possibile ottenere la distribuzione frazionale volumetrica dei pori a diversi diametri.

$$f(R) = dV/dR \quad ()$$

Dalla misura è inoltre possibile calcolare l'area superficiale, in quanto il lavoro fatto da una pressione applicata dall'esterno, spinge un volume di liquido crea un'area di contatto calcolabile:

$$S = -\int PdV / \gamma \cos\theta \quad ()$$

S: superficie specifica; γ : tensione superficiale; $\cos\theta$: angolo di contatto; P: pressione applicata; dV: volume intruso.

In questo lavoro, le misure della distribuzione dei vuoti sono state effettuate su frammenti di 0,5g prelevati entro 2mm dalla superficie, ed essiccati a 60°C come da NORMAL 4/80 [52]. I campioni sono stati analizzati mediante due porosimetri a intrusione THERMO Electronics:

- Pascal 140 lavorante tra 0,01KPa e 100KPa è in grado di misurare macroporosità che vanno dal raggio millimetrico fino a 10um.
- Pascal 240 lavorante tra 100KPa e 200MPa è in grado di intrudere mercurio entro porosità di 4nm.

I risultati dei due strumenti sono poi combinati per ottenere la distribuzione porosimetrica.

Velocità UltraSonica

Nelle scienze delle costruzioni, la valutazione della coesione di un materiale lapideo si esprime attraverso indici definiti come modulo elastico [53]. Il modulo elastico è associato alla prima fase della deformazione di un materiale in risposta ad una forza nota applicata, che nella prima parte del caricamento è di tipo elastico, per poi evolvere a deformazione di tipo viscoso. Le tecniche per misurarlo prevedono la distruzione del provino [54]. La deformazione elastica può essere indotta anche con un caricamento impulsivo[55], come la vibrazione di una sonda ultrasonica

Gli ultrasuoni sono delle onde meccaniche sonore originate da moti oscillatori delle molecole del mezzo di propagazione. A differenza dei fenomeni acustici, le frequenze degli ultrasuoni sono superiori a quelle udibili da un orecchio umano e la frequenza convenzionale che divide le onde soniche dalle quelle ultrasoniche è fissata in 20 kHz. Oltre dalla frequenza, un'onda ultrasonica può essere definita mediante parametri quali la lunghezza d'onda, la velocità di propagazione, l'intensità e l'attenuazione nel mezzo attraversato.

Come per le onde soniche, se il mezzo è omogeneo ed isotropo si hanno due tipi di onde: di compressione e di taglio dotate di capacità di propagazione su lunghe distanze. Come tutte le onde sonore, subiscono fenomeni generali di riflessione, rifrazione, diffrazione, diffusione, assorbimento e propagazione. Entrambe possono essere trasmesse attraverso i liquidi e i

solidi; ma al contrario delle onde sonore, quelle ultrasoniche non si propagano nei gas, dai quali sono riflesse e rifratte; questa proprietà viene sfruttata per individuare discontinuità o cavità. [56]

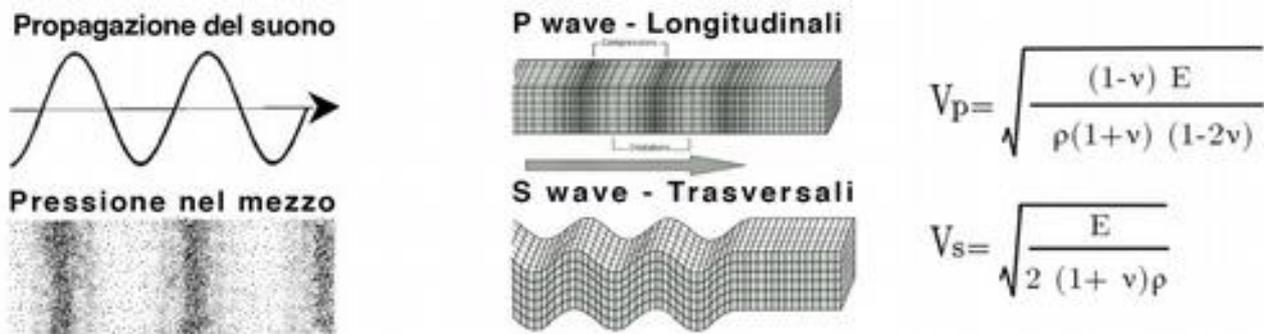


Fig.88 a) La diffusione del suono nei materiali provoca variazioni locali pressione e densità, b) che si propagano nel mezzo sotto forma di onde longitudinali e trasversali. La velocità delle onde dipende da fattori come il modulo elastico (E), densità (ρ) e indice di Poisson (ν).

Il fascio d'onde ultrasonore è generato sfruttando le proprietà piezoelettriche di alcuni cristalli, cioè la loro capacità di contrarsi ed espandersi sotto l'azione d'un campo elettrico; che vibrando producono onde elastiche che vengono trasmesse nel mezzo in indagine. Le proprietà piezoelettriche dei cristalli sono reversibili, pertanto sotto l'azione di sollecitazioni meccaniche producono un segnale elettrico, che può essere rilevato.

É possibile misurare diverse proprietà di un'onda, come: la sua forma, il ritardo di ricezione, o l'ampiezza e la frequenza delle onde trasversali generate. In relazione al setup di misurazione si hanno due metodologie [57]:

- metodi di riflessione: una sola sonda che rileva le variazioni tra l'impulso da essa stessa generato e il suo eco, che viene riflesso da vuoti o discontinuità interne.
- metodi in trasmissione: prevedono l'accoppiamento di due sonde. Tra le varie configurazioni possibili, la più attuata è quella diretta, detta "in trasparenza", che consiste in una sonda emettitrice avente una sonda ricevente disposta in contrapposizione. Oltre alla forma del segnale, la sonda ricevente misura il ritardo del segnale, dovuto dalla velocità di propagazione nel mezzo.

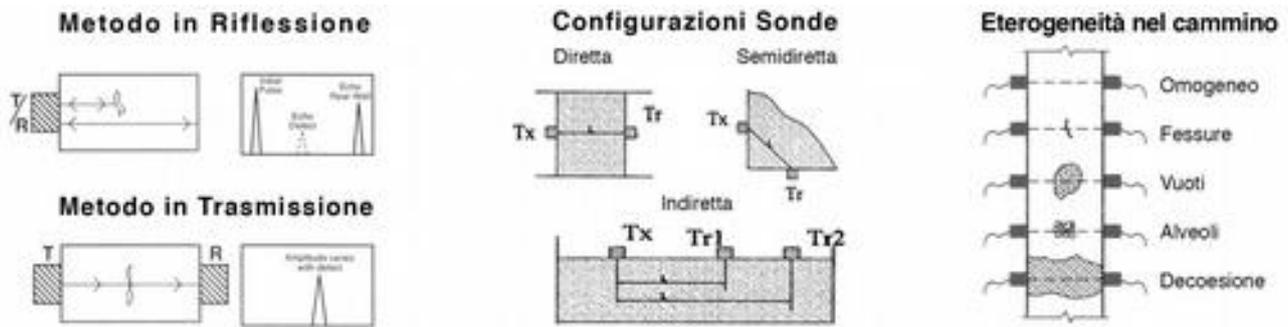


Fig 88. a) Metodi di rilevamento ultrasonico. b) Possibili configurazioni delle sonde utilizzate nel metodo della trasmissione. c) Possibili eterogeneità che il segnale può trovare nel percorso.

Considerando la funzione delle onde longitudinali è possibile ricavare il modulo elastico dinamico del materiale conoscendo la velocità di propagazione:

$$E_d = \rho V^2 (1+\nu)(1-2\nu)/(1-\nu) \quad ()$$

ρ : densità del materiale; V : velocità nel mezzo; ν : coefficiente di Poisson, che è una costante che misura il grado in cui il materiale si restringe o si dilata trasversalmente in presenza di una sollecitazione monodirezionale longitudinale.

La relazione può essere approssimata [58] a:

$$V = (E_d/\rho)^{1/2} \quad ()$$

Le misure ultrasoniche possono dunque stimare il grado di coesione applicando nel materiale una tensione non sufficiente a provocare fessurazioni [2f] [X] [2h].

Esistono diverse classificazioni [59,60] che legano le velocità di propagazione nei materiali lapidei al loro diverso stato di deterioramento (Tab.88)

Classificazione in classi di danno			Classificazione dei Calcestruzzi	
Classe	Condizione	Velocità [Km/s]	Condizione	Velocità [Km/s]
0	Fresco	>5	Ottimo	>4,6
I	Incremento porosità	3 - 5	Buono	3,7 - 4,6
II	Disgragnazione	2 - 3	Discreto	3 - 3,7
III	Infragilimento	1,5 - 2	Scadente	2,1 - 3
IV	Polverizzazione	<1,5	Molto Scadente	<2,1

Fig.88 Classificazione rispetto la velocità ultrasonica dell'integrità di materiali lapidei generici [59]e dei calcestruzzi [60].

Nel presente studio le indagini sono avvenute nel laboratorio di *Arcadia* presente nel VEGA, il parco tecnologico di Porto Marghera (VE).

Le misure sono state condotte attraverso un oscilloscopio CONTROLS, lavorante a una frequenza di 55KHz ed equipaggiato con due trasduttori piezoelettrici trasmettenti/riceventi. Le sonde, utilizzate in configurazione trasmittente diretta, sono di forma esponenziale e presentano una superficie di contatto pari a 1cm². L'accoppiamento con il campione viene effettuato tramite pasta siliconica e *Parafilm*.

Lo strumento restituisce il *tempo di volo* necessario al segnale per propagarsi da una sonda a quella opposta. Sapendo la distanza del percorso è possibile ricavarne la velocità nel mezzo.

$$V_{us} = L/t \quad ()$$

V_{us} : Velocità nel mezzo [m/s]; L: lunghezza del percorso [m]; t: tempo di ritardo [s]

Le misure in trasmissione sono state effettuate sui campioni cubici perpendicolarmente alla superficie interessata al trattamento e parallelamente, sia a 5mm che a 20mm dalla superficie in esame. Per ognuna delle 3 direzioni le misurazioni sono state replicate in 6 punti.

Caratterizzazione delle matrici carbonatiche

Gli effetti che un trattamento può avere su un materiale e sul suo comportamento sono molteplici, come molteplici sono le tecniche che permettono di misurare le diverse proprietà che lo caratterizzano. Questo studio prevede una prima parte in cui vengono effettuate una serie di indagini non distruttive, che saranno effettuate nuovamente a seguito dei trattamenti, e una seconda parte comprendente tecniche che prevedono la distruzione del campione, effettuate solamente una volta conclusi tutte le indagini non distruttive.

Immagine e Micrografie dei Campioni

.1 Malta di Grassello

La superficie si presenta con rilievi ben visibili in luce radente. Gli aggregati sabbiosi sono visibili a tutti gli ingrandimenti e conferiscono ruvidità alla superficie.

Il legante, specialmente ad alti ingrandimenti con luce radente, si presenta polverulento e poco compatto, ripercuotendosi sulla coesione tra gli aggregati, che si staccano facilmente.

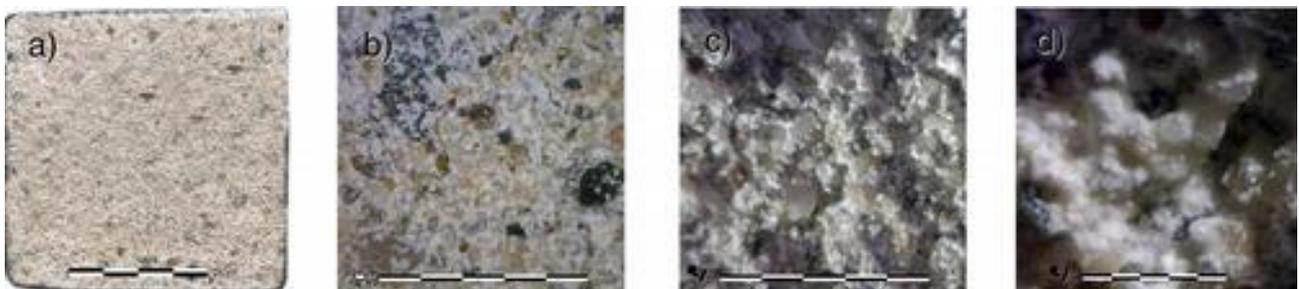


Fig.88 a) Scansione di un campione di Malta di Grassello, scala 1:1; b) Ingrandimento 55X luce diretta; c) Ingrandimento 55X luce radente; d) Ingrandimento 200X luce radente.

.2 Malta Cementizia

La superficie si presenta ruvida, ma con meno rilievi rispetto alla malta di grassello.

Gli aggregati sabbiosi sembrano più coesi, questo è dovuto al legante, che ad alti ingrandimenti si presenta ben compattato.

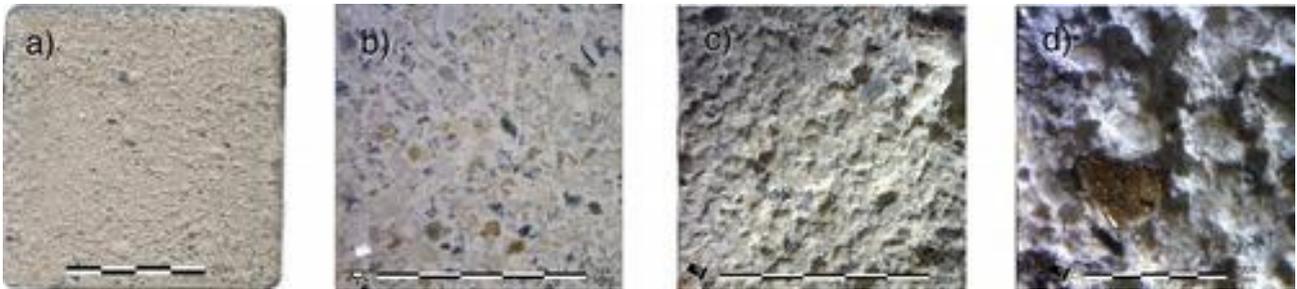


Fig.88 a) Scansione di un campione di Malta Cementizia, scala 1:1; b) Ingrandimento 55X luce diretta; c) Ingrandimento 55X luce radente; d) Ingrandimento 200X luce radente.

.3 Pietra del Mare

La superficie si presenta molto eterogenea, variando da provino a provino. Come la matrice lapidea, le inclusioni presenti sono anch'esse di origine carbonatica: queste si presentano ben compattate e principalmente in due colori, bianco o grigio-celeste, con dimensioni che possono superare il centimetro. A occhio nudo la superficie si presenta liscia, ma al microscopio in luce radente è possibile notare macroporosità, solchi e zone di discontinuità tra gli aggregati. Alcune di queste si presentano come venature molto più scure, quasi rosse. Nonostante la presenza di discontinuità, le inclusioni si dimostrano ben cementate nella matrice carbonatica.

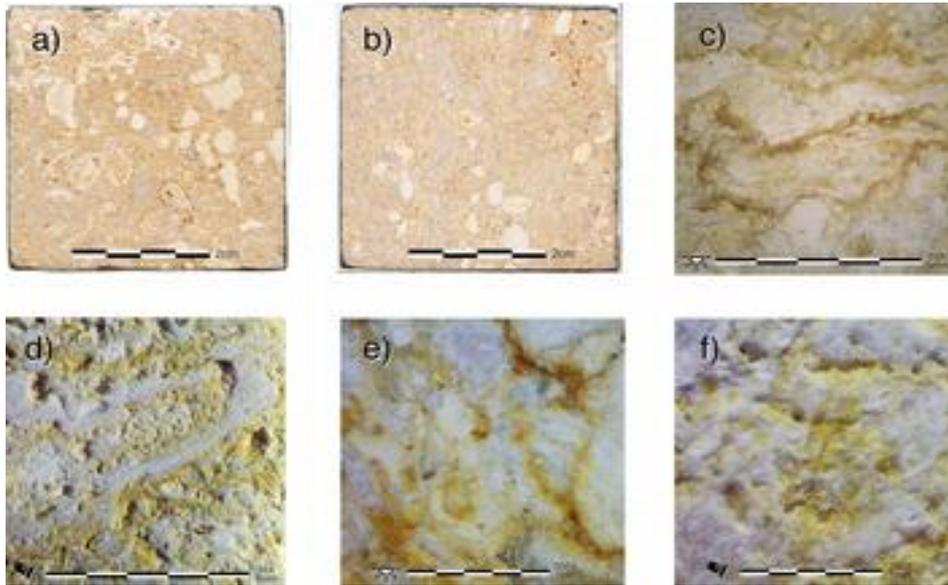


Fig.88 a,b) Scansione di due campione di Pietra del Mare, scala 1:1; c) Ingrandimento 55X luce diretta; d) Ingrandimento 55X luce radente; e) Ingrandimento 200X luce diretta; f) Ingrandimento 200X luce radente.

Mediante il Mapping Superficiale è stato possibile quantificare l'area occupata dalle diverse inclusioni. La matrice carbonatica occupa più della metà della superficie, mentre tra le inclusioni presenti, quelle grigie-celesti sono il 30%, mentre bianche sono circa il 15%. Il rimanente 5% è dato dalla componente più scura della matrice, costituita da venature, solchi e macroporosità.

Rosso Secca Lungovena

La superficie si presenta liscia, e anche ad alti ingrandimenti non presenta grossi rilievi.

Anche ad occhio nudo è possibile notare che la superficie si presenta a tratti più scura; questo è dovuto alla presenza di venature parallele. Il materiale nello strato più chiaro si presenta più compatto e liscio. Il materiale della vena risulta invece più granuloso, ma gli aggregati non sono comunque distinguibili.

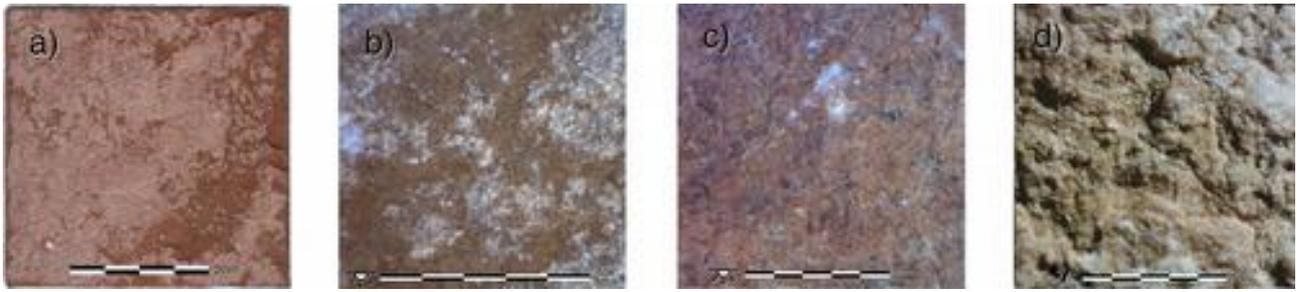


Fig.88 a) Scansione di un campione di Rosso secca tagliato lungovena, scala 1:1; b) Ingrandimento 55X luce diretta; c) Ingrandimento 200X luce diretta; d) Ingrandimento 200X luce radente.

Rosso Secca Controvina

La superficie si presenta liscia, ma ad alti ingrandimenti con luce radente è possibile osservare dei solchi in corrispondenza delle venature. Queste venature sono disposte in via preferenziale parallelamente al piano di giacitura, presentandosi di uno spessore che si aggira intorno ai 0,1 mm, generalmente per tutta la lunghezza del provino .

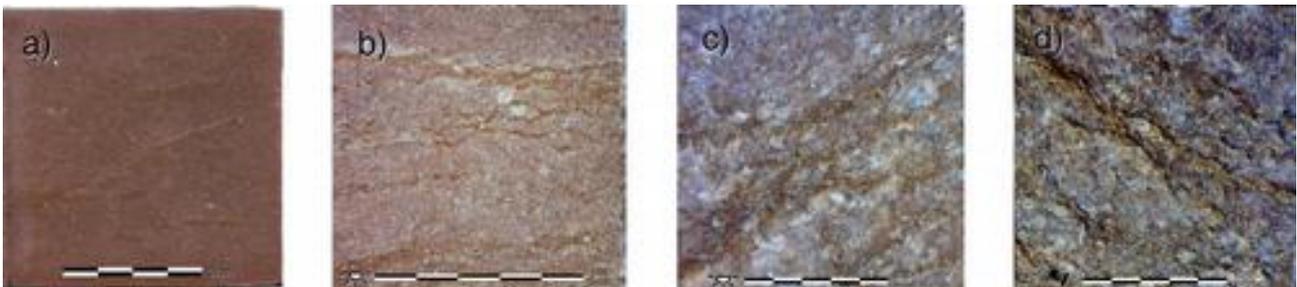


Fig.88 a) Scansione di un campione di Rosso secca tagliato controvena, scala 1:1; b) Ingrandimento 55X luce diretta; c) Ingrandimento 200X luce diretta; d) Ingrandimento 200X luce radente.

Colorimetria

Vengono rappresentati due grafici con i valori L^* ; a^* ; b^* di tutti i campioni. Nel primo grafico si nota che i campioni più scuri sono quelli di Rosso Secca, con una maggiore variabilità di L^* per quelli tagliati in lungovena; mentre gli altri tre litotipi presentano una luminosità maggiore. Il secondo grafico mostra la componente cromatica: le malte risultano

quasi prive di tinta; mentre la Pietra del Mare si presenta intensamente gialla, con variazioni solo nella saturazione. Le tinte dei Rosso Secca si presentano in due distribuzioni ben distinguibili, dove il taglio controvena risulta più purpureo che il taglio parallelo; anche in questo caso, le dispersioni entro i set sono riconducibili principalmente a differenze di saturazione, più che a un cambio di tinta.

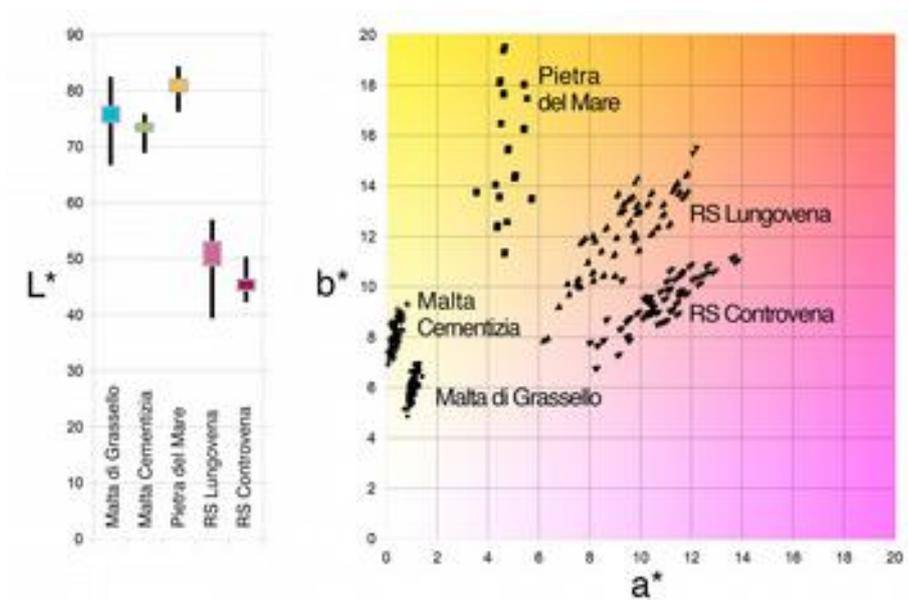


Fig.88 a) Dispersione per i vari litotipi della luminosità L^* e b) delle componenti cromatiche a^* ; b^* .

Porosimetra

I risultati delle misure effettuate tramite MIP sono riportati in tabella; vengono riportati anche i valori di densità apparente misurata per via gravimetrica in ogni provino, con la rispettiva deviazione standard percentuale.

Le malte mostrano una porosità totale intorno al 30%, mentre la Pietra del Mare ne presenta poco più della metà. I vuoti nel Rosso Secca sono quasi raddoppiati dopo il trattamento termico, ma comunque rappresentano solo il 5% del volume.

Le densità reale, ovvero quella non comprendente le porosità, è simile per tutti i litotipi, con valori tipici dei materiali carbonatici ($\sim 2,6 \text{ g/cm}^3$). La densità apparente varia invece in funzione inversa della porosità; i valori calcolati e quelli ottenuti tramite intrusione sono molto simili.

Tab.88 Risultati delle misure porosimetriche

	Malta di Grassello	Malta Cementizia	Pietra del Mare	Rosso Secca invecchiato - da cava	
Volume Cumulativo [mm^3/g]	172	178	82	17	11
Porosità Totale (%)	30,4	31,8	17,8	5,0	2,9
Raggio Medio [μm]	8,160	1,217	0,273	0,014	0,075
Densità Reale [g/cm^3]	2,5	2,6	2,6	2,7	2,7
Dens. Apparente MIP [g/cm^3]	1,7	1,8	2,2	2,6	2,6
Dens. Appar. Misurata [g/cm^3]	1,7 (1,4%)	1,8 (3,0%)	2,1 (1,4%)	2,6 (1,0%)	n.d.

Il volume cumulativo intruso nelle porosità dei diversi materiali, e il volume differenziale rispetto le dimensioni, sono rappresentati nei grafici in Fig.88. Gli assi delle ordinate non sono in scala, per potere così rappresentare in un unico grafico l'andamento di tutti i materiali. I campioni di Rosso Secca nelle due direzioni di taglio, non sono stati valutati diversamente, in quanto costituiti dallo stesso materiale.

Le curve del volume cumulativo sono utili per valutare la quantità totale di vuoti in un materiale (riportati in tabella), ma di difficile lettura quando si vuole valutarne la

distribuzione. Il differenziale (dV/dr), mostrando dei picchi in corrispondenza dei raggi a maggiore volume, risulta di più semplice interpretazione.

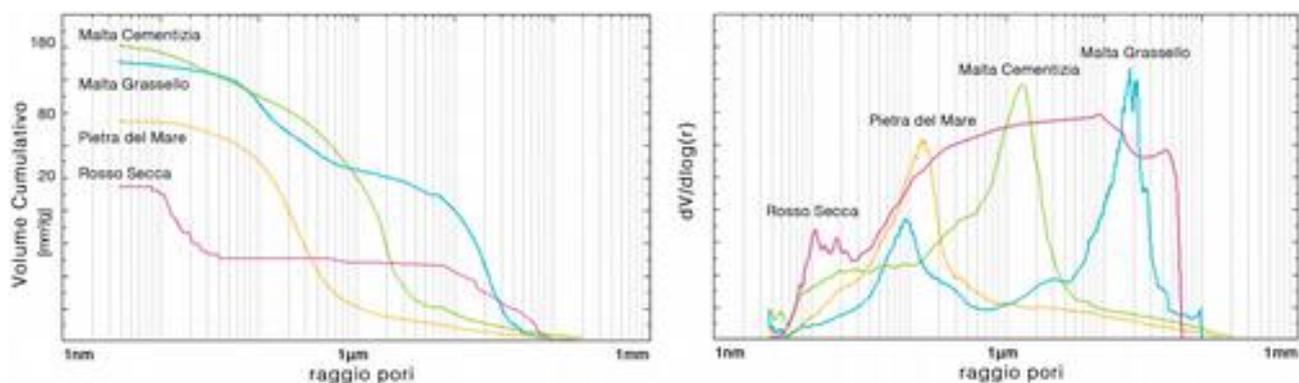


Fig. 88 a) Volume cumulativo intruso nei diversi litotipi. b) Differenziale del volume cumulativo. Entrambi presentano l'asse della dimensione dei pori in \log_{10} ; mentre l'asse delle ordinate non è in scala.

Si nota che la Pietra del Mare e la Malta Cementizia presentano entrambe una distribuzione delle porosità concentrate in un'unica zona dimensionale, il cui massimo si trova intorno ai 150nm per la Pietra del Mare, e 1,5μm per la Malta Cementizia. La Malta di Grassello presenta invece una distribuzione bimodale, con un intenso picco a 20μm e un secondo picco più allargato, con il massimo di poco inferiore ai 100nm. Il rosso secca presenta un andamento particolarmente allargato, con una forte pendenza nella prima fase intorno i 60μm; intorno i 20nm sono presenti un paio di picchi di lieve intensità.

Per meglio rappresentare la distribuzione delle porosità, viene utilizzato il volume relativo percentuale intruso in determinati range dimensionali. Si nota che tutti i materiali, a eccezione del Rosso Secca, presentano porosità che arrivano al millimetro; in particolare, i pori di dimensione compresa tra 10μm e 1mm rappresentano quasi la metà dei vuoti nella Malta di Grassello. Come precedentemente detto, le due malte presentano ulteriori vuoti a scale più piccole, ma in questo caso si vede come nella Malta Cementizia questi perdurino dopo il picco in un andamento continuo fino ai 50nm. La Pietra del Mare presenta una distribuzione ben assortita lungo tutta la scala considerata, mostrando il massimo dei vuoti intorno tra 100 e 500nm. Nel Rosso Secca oltre un terzo del volume dei vuoti è rappresentato dalle porosità tra 10 e 100nm; mentre non sono presenti vuoti rilevanti fino ai 40nm, da dove il mercurio intruso fino a 6nm rappresenta quasi la metà del totale.

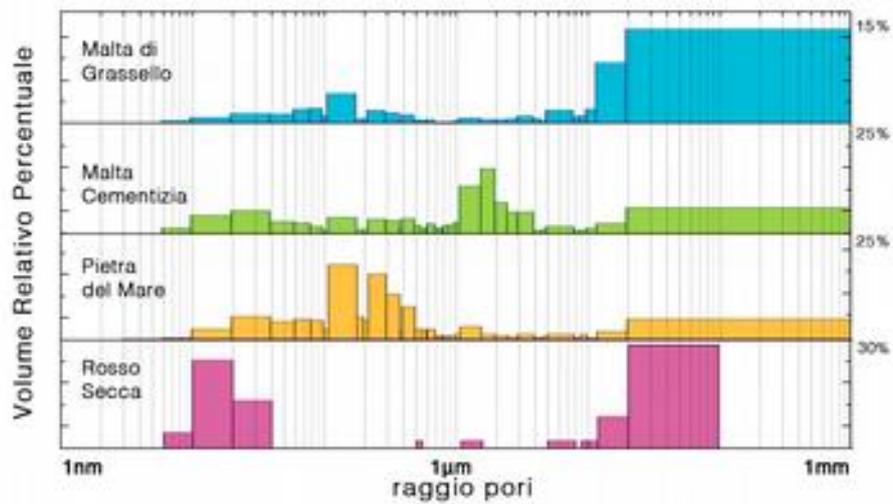


Fig. 88 Distribuzione dei volumi cumulativi.

Nel grafico seguente sono rappresentati i volumi relativi e il volume cumulativo differenziale del Rosso Secca prima e dopo l'invecchiamento termico. Si nota l'apertura di nuove porosità intorno ai 50µm, e un aumento di quelle presenti intorno i 20nm. Sembrano invece mancare quelle tra 60 e 100nm.

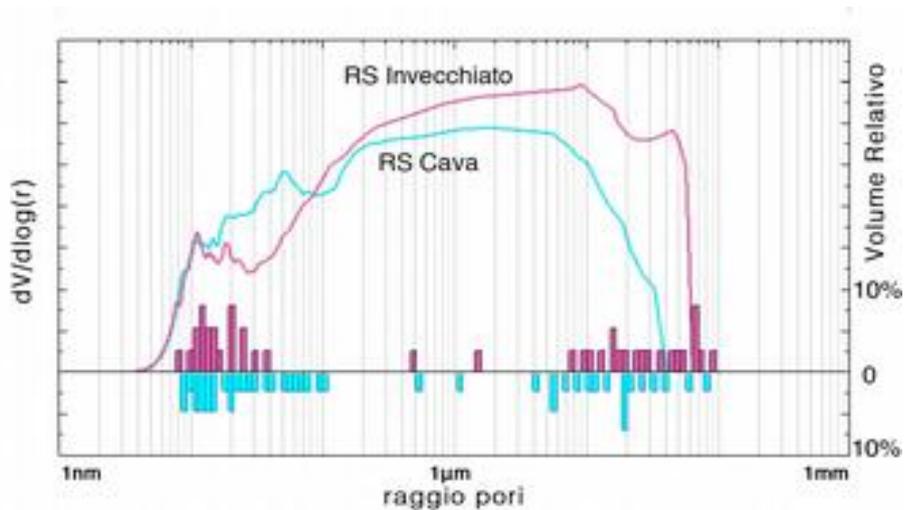


Fig. 88 a) Volume cumulativi

Capillarità

Il grafico (Fig.88) mostra la quantità d'acqua assorbita nel tempo per unità di superficie. Per ogni materiale, le linee spesse individuano il valore medio ad un dato tempo; mentre l'area chiara attorno a esse rappresenta le dispersioni tra primo e terzo quartile, ovvero considerando la dispersione compresa tra il 25% e il 75% della popolazione. I tratti rettilinei iniziali rappresentano l'indice di capillarità, specifico per ogni materiale, che viene riportato in tabella. Questa prima parte del grafico determina la fase veloce nell'assorbimento: infatti, alla fine del tratto, vi è per tutti i litotipi il raggiungimento di oltre l'80% del totale di acqua assorbita per capillarità.

Le due malte presentano i valori maggiori ($\sim 10^{-2} \text{g/cm}^2 \cdot \text{s}^{1/2}$); l'indice assume valori di un ordine di grandezza inferiore nel set di Pietra del Mare. Il materiale più lento è il *Rosso Secca* ($\sim 10^{-4} \text{g/cm}^2 \cdot \text{s}^{1/2}$), che presenta due valori in relazione della faccia considerata: la velocità dell'acqua assorbita attraverso il taglio controvena è più del doppio rispetto l'altra.

Sempre del doppio varia la pendenza dell'assorbimento controvena tra i campioni da cava *Rq* e quelli del set che hanno subito il trattamento termico *Rc*.

A seguito della fase veloce vi è una seconda fase, più lenta, che con l'avanzare del tempo tende ad asintoticità. I due set di malta, che pur presentandosi simili nella fase iniziale, raggiungono quantità d'acqua finale che è del 20% maggiore nel set di grassello.

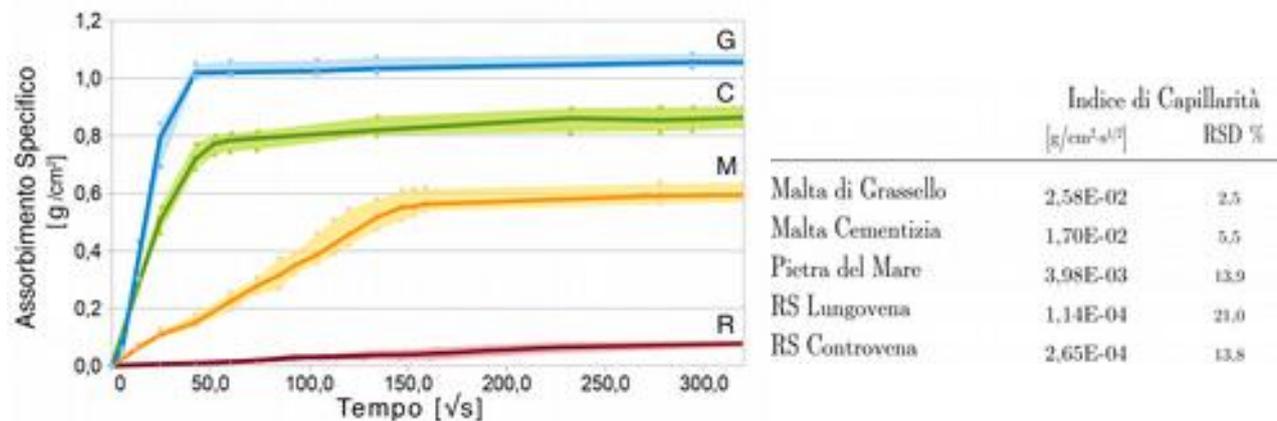


Fig. 88 a) Quantità d'acqua assorbita per capillarità da 1 cm² nel tempo. La linea spessa rappresenta la media dei valori per litotipo, mentre l'area chiara attorno ad essa rappresenta la dispersione tra il I° e il III° quartile (blu=grassello; verde=cemento; giallo=pietra del mare; rosso=rosso secca). b) Tabella contenente le medie degli indici di capillarità.

Considerando i bassi valori degli indici, la loro distribuzione viene riportata sotto forma di deviazione standard percentuale (RSD%). I campioni di malta si presentano con una dispersione sufficientemente bassa (2,5 e 5,5%) per considerarli omogenei. Invece, a causa della loro forte eterogeneità, i campioni nel set di *Pietra del Mare* presentano una più alta RDS (13,9%), mentre presentano la stessa pendenza nel secondo tratto che porta a saturazione. Anche il Rosso Secca presenta un' elevata dispersione, ancora più marcata nel set *Rv* (21%); questo valore può essere dovuto alle differenze tra i provini e/o da errori di misura, amplificati nel caso di valutazioni di indici così bassi.

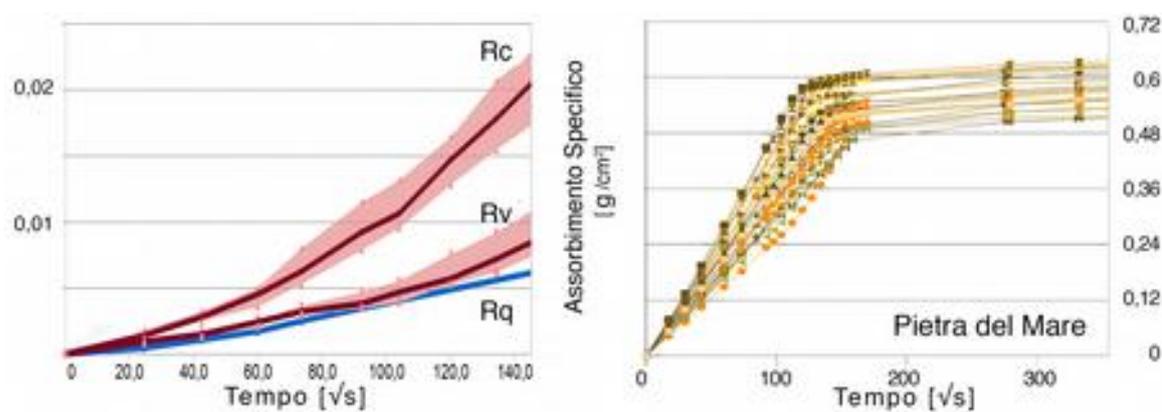


Fig. 88 a) Assorbimento capillare dei set di Rosso Secca, prima (Rq) e dopo il trattamento termico (Rc: controvena; Rv: Lungovena).

b) Dispersione di tutti i provini di Pietra del Mare.

Indice di asciugatura

I diversi materiali mostrano indici di asciugatura simili tra loro; le differenze più consistenti sono presenti tra i due versi del Rosso Secca, che si dimostra più lento in controvena. I materiali presentano invece diverse pendenze delle curve di desorbimento

Tab.88 Pendenze dei tratti rettilinei e Indici di asciugatura con relativa dispersione.

	Pendenza		Indice di Ascugatura (Dev-Sc)	
	iniziale	finale		
Malta di Grassello	-2.17E-01	-2.75E-02	0,323	3,53E-02
Malta Cementizia	-2.34E-01	-4.96E-02	0,257	1,06E-02
Pietra del Mare	-8,02E-02	-7,70E-03	0,381	7,49E-03
RS Lungovena	-1,87E-02	-1,98E-04	0,376	1,86E-02
RS Controvana	-2,03E-02	-6,80E-04	0,492	2,09E-02

Il grafico mostra la variazione nel tempo dell'acqua contenuta in un campione saturo a seguito dell'evaporazione. I campioni delle due malte e della Pietra del Mare presentano andamenti simili nel primo tratto di evaporazione. Le due facce di Rosso Secca presentano invece un tratto iniziale particolarmente pendente, perdendo il 20% dell'acqua contenuta nelle prime 5h, per subire poi un rallentamento. Alla fine della prova a 480 ore i campioni di Rosso Secca contengono ancora il 20% d'acqua. Nello stesso arco di tempo la *Pietra del Mare* contiene meno del 10% d'acqua, mentre le malte hanno quasi raggiunto l'asciugatura.

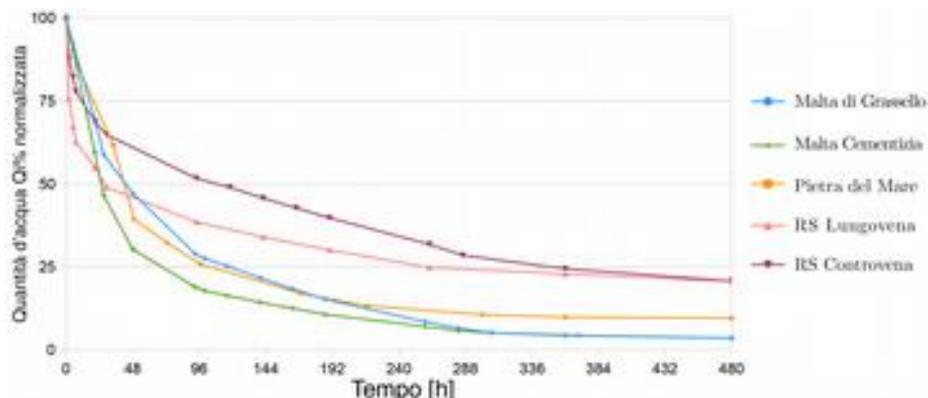


Fig. 88 a) Curve di asciugatura dei diversi litotipi.

Permeabilità al Vapor d'acqua

In Tab vengono riportati i valori di velocità di trasmissione del vapore acqueo, con i quali vengono calcolati i parametro di permeanza, permeabilità e resistenza alla diffusione.

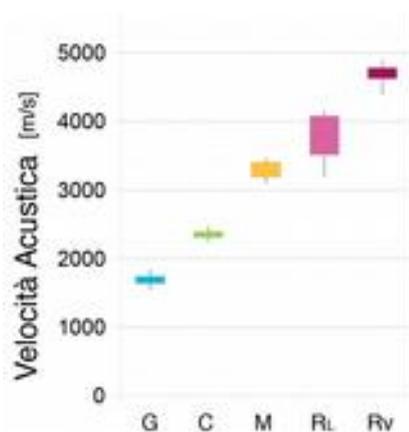
La malta di grassello si dimostra la più traspirante; mentre le pietre naturali si mostrano più resistenti al passaggio di vapore.

Tab.88 Tabella con gli indici di permeabilità calcolati.

	Velocità di trasmissione del vapore acqueo (g)		Permeanza al vapore (W)	Permeabilità al vapore (δ)		Fattore di resistenza alla diffusione (μ)
	[g/m ² h]	[Kg/m ² s]	[Kg/m ² s Pa]	[Kg/m s Pa]	(Dev.St)	
Malta di Grassello	-7,91	2,20E-6	1,82E-9	3,63E-11	2,36E-12	5,4
Malta Cementizia	-6,98	1,94E-6	1,60E-9	3,20E-11	2,83E-12	6,1
Pietra del Mare	-2,25	6,24E-7	5,16E-10	1,03E-11	2,69E-12	18,9
Rosso Secca Lungovena	-1,96	5,45E-7	4,50E-10	9,00E-12	1,53E-12	21,6
Rosso Secca Controvana	-1,97	5,49E-7	4,53E-10	9,07E-12	1,87E-12	21,5

Velocità Ultrasonica

Le velocità ultrasoniche aumentano da valori tipici dei materiali degradati dei campioni di Malta di Grassello (1670m/s), a (2350 m/s) nella malta cementizia, valori comunque scadenti per un calcestruzzo. La Pietra del Mare presenta una maggiore densità acustica (3290 m/s); mentre i valori più elevati sono stati misurati nel compatto *Rosso Secca*, che anche in questo caso mostra differenze rispetto il verso del taglio, dove si nota che perpendicolarmente al verso della vena vi è una minore velocità e una maggiore variabilità.



	Velocità US [m/s]	RSD %
Malta di Grassello	1672	4,9
Malta Cementizia	2350	2,6
Pietra del Mare	3287	3,7
RS Lungovena	3773	9,1
RS Controvana	4659	3,0

Fig. 88) Velocità del suono misurata nei diversi materiali, con rispettivi valori medi e distribuzione.

Misurando la velocità lungo diverse direzioni è possibile riscontrare differenze nello stesso campione. In particolare quelli delle malte presentano lo strato superficiale a 5mm

acusticamente più denso, con differenze più marcate in quelli di grassello, forse dovuto a una carbonatazione più avanzata sulla superficie. I campioni di grassello non mostrano invece una significativa differenza per le velocità attraverso il bulk (a 20mm e perpendicolarmente); diversamente, quelli cementizi si presentano meno densi a 20mm che perpendicolarmente. Il set di *Pietra del Mare* non presenta differenze, mentre quello di *Rosso Secca* presenta differenze dettate dal piano di giacenza, pertanto non sono state riportate.

Fig. 88) Velocità del suono misurata nelle diverse direzioni.

		Velocità US [m/s]	RSD %
C	5mm	1893	4,4
C	20mm	1700	4,0
C	5mm	2350	2,6
C	20mm	2462	3,7

Caratterizzazione delle matrici lapidee dopo i trattamenti

Vengono qui discussi i risultati delle varie prove effettuate dopo i trattamenti. Le modifiche vengono valutate comparando i risultati della media di 4 repliche per ogni combinazione matrice x trattamento.

Malta di Grassello

Immagini

Sia a occhi nudo che con l'ausilio della microscopia ottica, non è possibile osservare differenze nei campioni dopo i trattamenti.

Misura colorimetrica

Per tutti i trattamenti le variazioni cromatiche non sono eccessive: la soglia di $\Delta E > 5$ viene superata di poco solo dagli idrossidi. Tutti i trattamenti comportano una diminuzione della luminosità, più marcata nel caso dell'idrossido di bario ($\Delta L^* = -4$). I trattamenti Ba, Nano e DAP comportano l'aumento del termine b^* , ovvero il viraggio verso il giallo.

Tab.88 Variazioni media degli indici colorimetrici e relativo indice ΔE .

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	$\Delta E_{(Dev.St)}$
Idrossido di Bario	-4,0	0,3	3,3	5,3 1,1
NanoCalce	-3,1	0,2	3,5	5,3 1,6
DAP	-3,1	0,2	2,9	4,3 1,5
DAP + Ca	-1,0	-0,2	0,1	1,9 1,5
DAP + Ba	-2,0	-0,1	1,1	2,4 1,4

I campioni trattati con Nanocalce mostrano la maggiore dispersione, sia in termini di luminosità, che di variazioni del termine a^* .

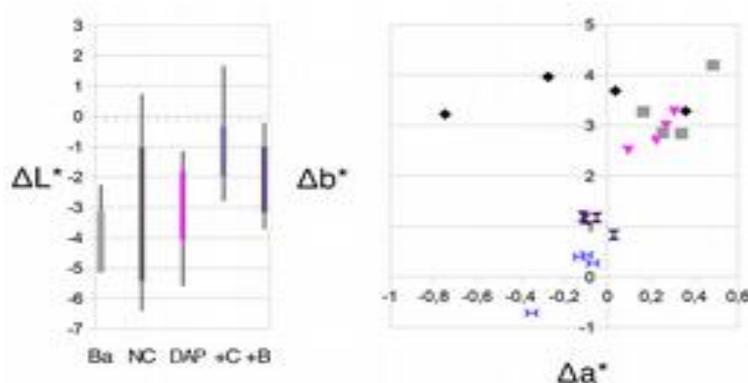


Fig.88 Variazioni degli indici cromatici e relativo indice ΔE .

Porosimetria

Dai valori di volume cumulativo è possibile notare una complessiva riduzione delle porosità con tutti i trattamenti testati attraverso la porosimetria a intrusione. La nanocalce mostra una marcata riduzione dell'intensità della derivata del volume presente intorno a $20\mu\text{m}$, seguita dal DAP e per ultimo il Ba. In maniera simile avviene la riduzione del secondo picco a 100nm , che nel caso del DAP sembra traslare verso raggi minori.

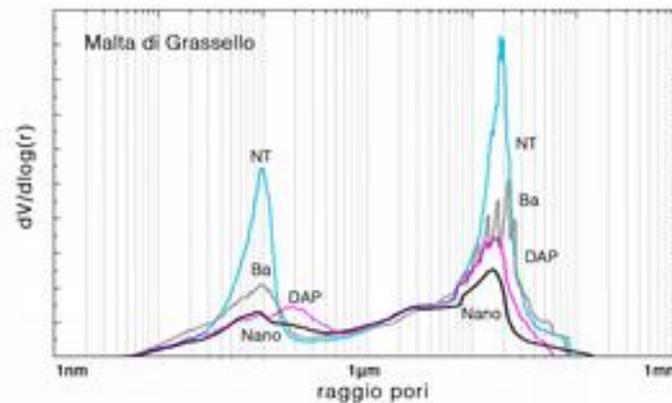


Fig.88 Derivate del volume cumulativo prima e dopo i trattamenti.

Osservando il profilo della distribuzione porosimettrica è possibile notare la comparsa di una nuova regione di vuoti tra i 200 e i 600nm , sia nel trattamento effettuato con DAP, che in quello con la nanocalce; nella quale persiste però la presenza del picco inferiore a 100nm .

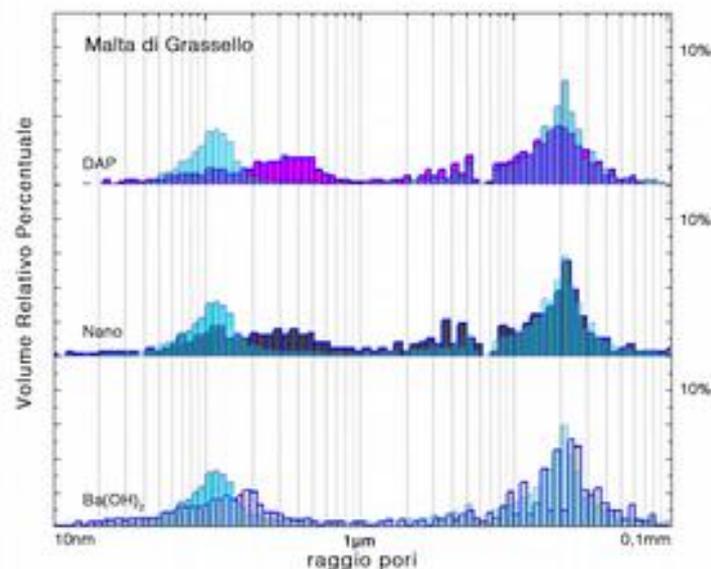


Fig.88 Distribuzione dei volumi relativi percentuali dopo i trattamenti. Per confronto viene sovrapposta

Capillarità

Il trattamento con nanocalce ha modificato in maniera influente l'indice di capillarità, riducendolo del 35%. I tre trattamenti a base di DAP mostrano pendenze simili tra loro, riducendo di circa un quarto il valore dell'indice di capillarità ($I_c=0,02$).

Tab.88 Indici di assorbimento capillare dopo i trattamenti

	Indice di Capillarità [g/cm ² s ^{0,5}]	(Dev.St[%])	Variazione [%]
Malta di Grassello	2,58E-02	2,5	
Idrossido di Bario	2,09E-02	10,5	-18,3
NanoCalce	1,69E-02	17,3	-35,7
DAP	1,96E-02	6,7	-24,8
DAP + Ca	1,94E-02	13,3	-27,7
DAP + Ba	1,89E-02	4,6	-25,5

Osservando la quantità d'acqua assorbita nel tempo si nota come i trattamenti effettuati con gli idrossidi modifichino solo la velocità con cui l'acqua entra, ma non il tratto tendente ad asintoto, come invece avviene nel caso delle tre formulazioni con DAP.

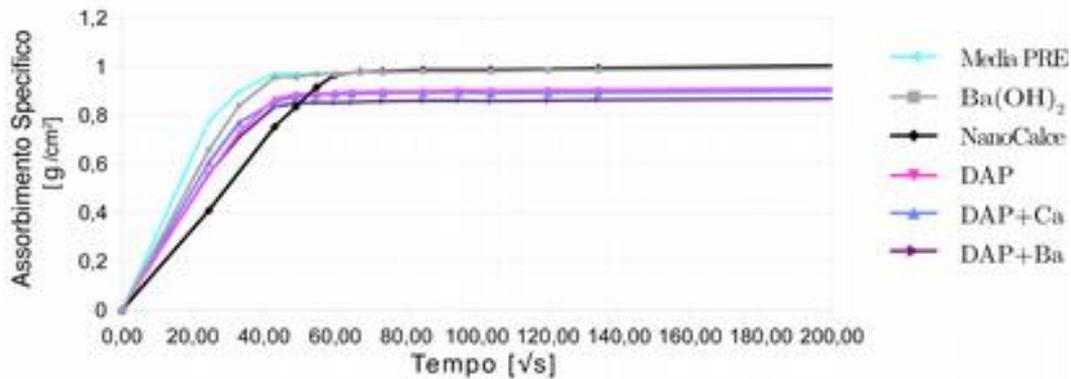


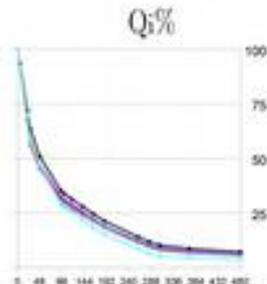
Fig.88 Curve di assorbimento capillare mediate tra quattro repliche per ogni trattamento del set di Malta di Grassello.

Indice di asciugatura

Le variazioni dell'indice di asciugatura sono rilevanti solo nel caso del trattamento con Nanocalce (+16,4%), mentre per gli altri trattamenti risultano modeste (<10%).

Tab.88 Indice di asciugatura.

	Pendenza		Indice di Asciugatura (Dev.St)	Variazione [%]	Q ₃ [%]
	iniziale	finale			
Malta di Grassello	-2,17E-01	-2,75E-02	0,323	3,53E-02	
Idrossido di Bario	-2,27E-01	-2,92E-02	0,335	1,88E-02	3,8
NanoCalce	-1,95E-01	-3,05E-02	0,376	3,12E-02	16,4
DAP	-2,16E-01	-3,10E-02	0,346	1,93E-03	7,3
DAP + Ca	-2,17E-01	-2,52E-02	0,349	7,67E-03	8,2
DAP + Ba	-2,21E-01	-2,50E-02	0,339	1,74E-02	5,0



Permeabilità al vapor d'acqua

Dalla tabella si può osservare che i trattamenti Ba e DAP+Ba presentano valori simili al materiale originale. Il rallentamento dell'evaporazione avviene nel caso della nanocalce e del DAP; mentre con il DAP+Ca e DAP+Ba si assiste a un aumento della permeabilità del materiale. Questi due trattamenti mostrano una deviazione standard di un ordine di grandezza superiore rispetto agli altri (Dev.St = 10^{-11}).

Tab.88 Tabella con gli indici di permeabilità calcolati.

	Velocità di trasmissione del vapore acqueo (g)		Permeanza al vapore (W)	Permeabilità al vapore (δ)		Fattore di resistenza alla diffusione (μ)	Variazione post trattamento [%]
	[g/m ² h]	[Kg/m ² s]		[Kg/m s Pa]	[Kg/m s Pa]		
Malta di Grassello	-7,91	2,20E-6	1,82E-9	3,63E-11	2,36E-12	5,4	
Idrossido di Bario	-7,70	2,14E-6	1,77E-9	3,54E-11	5,52E-12	5,5	-6,1
Nanocalce	-6,25	1,73E-6	1,43E-9	2,87E-11	4,07E-12	6,8	-19,2
DAP	-6,52	1,81E-6	1,50E-9	2,99E-11	2,91E-12	6,5	-16,5
DAP + Ca	-8,81	2,45E-6	2,02E-9	4,04E-11	1,81E-11	4,8	+12,3
DAP + Ba	-8,05	2,24E-6	1,85E-9	3,70E-11	1,01E-11	5,3	+4,0

Velocità Ultrasonica

Le velocità del suono nel mezzo risultano aumentate di oltre il 10% nel caso delle tre formulazioni con DAP; L'idrossido di bario comporta un minore aumento, mentre la nanocalce non sembra influire sulla velocità.

Tab.88 Velocità nel mezzo e variazione dopo i trattamenti

	Velocità		Variazione [%]
	[m/s]	(Dev.St%)	
Malta di Grassello	1672	4,9	
Idrossido di Bario	1734	1,9	6,1
NanoCalce	1624	4,4	-1,6
DAP	1808	1,1	10,6
DAP + Ca	1875	2,3	13,8
DAP + Ba	1990	3,6	14,0

Malta Cementizia

Immagini

Anche per questo materiale non sono visibili differenze nei campioni dopo i trattamenti.

Misura colorimetrica

Per i trattamenti con Ba, Nano, DAP+Ba la variazione colorimetrica non è evidente. Nel caso dei trattamenti con DAP e DAP+Ca l'indice ΔE arriva a 7, dove l'effetto principale è dovuto alla diminuzione della luminosità ($\Delta L^* = -6,5$). Con il trattamento DAP+Ba questi effetti sono meno marcati, presentando inoltre le minori variazioni di ΔE e di ΔL^* rispetto tutti i trattamenti.

Tab.88 Variazioni media degli indici colorimetrici e relativo indice ΔE .

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	$\Delta E_{(Dev.St)}$
Idrossido di Bario	-3.3	0.5	2.0	4.0 1.9
NanoCalce	-3.0	0.4	1.6	3.5 1.6
DAP	-6.3	0.7	2.9	7.0 1.9
DAP + Ca	-6.5	0.7	2.3	7.0 1.9
DAP + Ba	-2.2	0.5	1.0	2.6 2.0

Tutti i trattamenti comportano l'aumento del termine cromatico b^* , specialmente nel caso del DAP. Il termine a^* aumenta per tutti i trattamenti, ma le variazioni Δa^* rimangono entro l'unità. Osservando i valori ΔL^* si nota come tutti i trattamenti, a eccezione di quello effettuato con idrossido di bario, presentino una distribuzione sbilanciata; questo è dovuto alla presenza di un provino per ogni set di trattamento, presentante maggiore differenze colorimetriche rispetto gli altri. Questo aspetto è osservabile anche nelle dispersioni Δa^* e Δb^* , dove si nota la presenza di due outlier, un campione trattato con DAP e uno trattato con DAP+Ba.

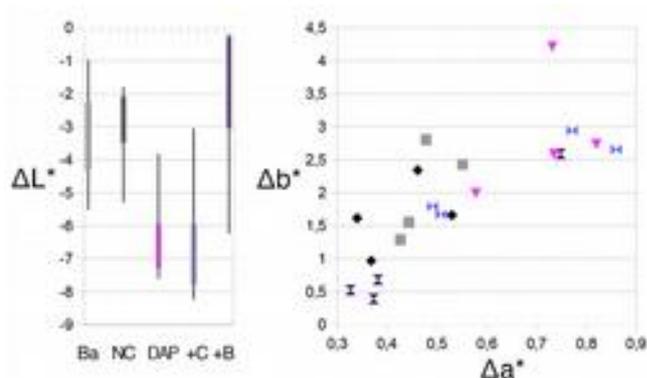


Fig.88 Variazioni degli indici cromatici e relativo indice ΔE .

Porosimetria

Dai valori dei volumi cumulativi è possibile notare la riduzione di porosità nel caso del trattamento con DAP. Il trattamento con Nanocalce presenta un valore simile a quello precedente l'applicazione, ma si può osservare uno spostamento del picco della derivata del volume verso raggi a dimensioni minori; questo può essere spiegato con la formazione di uno strato attorno la superficie dei pori.

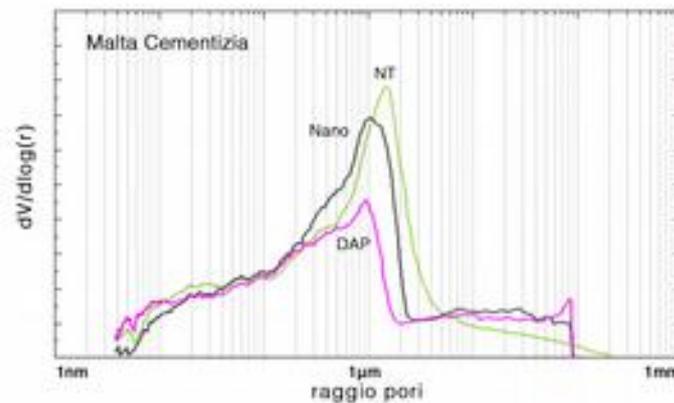


Fig.88 Derivate del volume cumulativo prima e dopo i trattamenti.

Osservando il profilo della distribuzione porosimetrica è possibile notare come questa riduzione del raggio dei pori sia più marcata con il DAP.

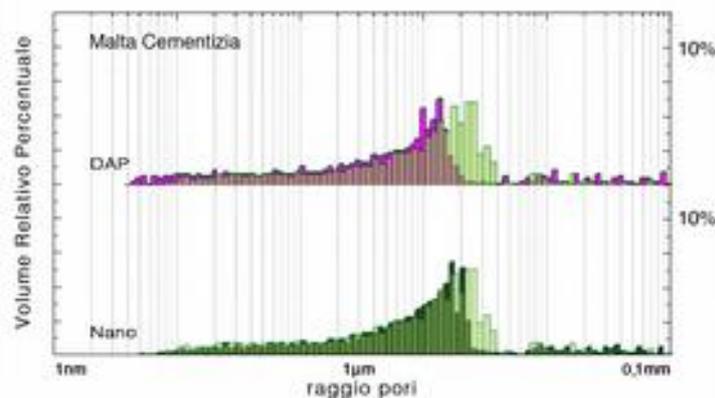


Fig.88 Distribuzione dei volumi relativi percentuali dopo i trattamenti. Per confronto viene sovrapposta

Capillarità

Tutti i trattamenti, a eccezione di quello con idrossido di bario, hanno ridotto in maniera influente l'indice di capillarità. I tre trattamenti a base di DAP mostrano pendenze simili tra loro, riducendo il valore dell'indice di circa il 30%.

Tab.88 Indici di assorbimento capillare dopo i trattamenti

	Indice di Capillarità [g/cm ² ·s ^{0,5}] (Dev.St%)		Variazione [%]
Malta Cementizia	1,70E-02	5,5	
Idrossido di Bario	1,80E-02	3,1	+1,6
NanoCalce	1,37E-02	14,3	-23,5
DAP	1,14E-02	11,6	-28,0
DAP + Ca	1,07E-02	19,2	-32,1
DAP + Ba	1,24E-02	22,3	-28,5

Similmente a quanto avviene nell'altra malta, i tre formulati a base di DAP modificano la quantità d'acqua presente nel tratto asintotico.

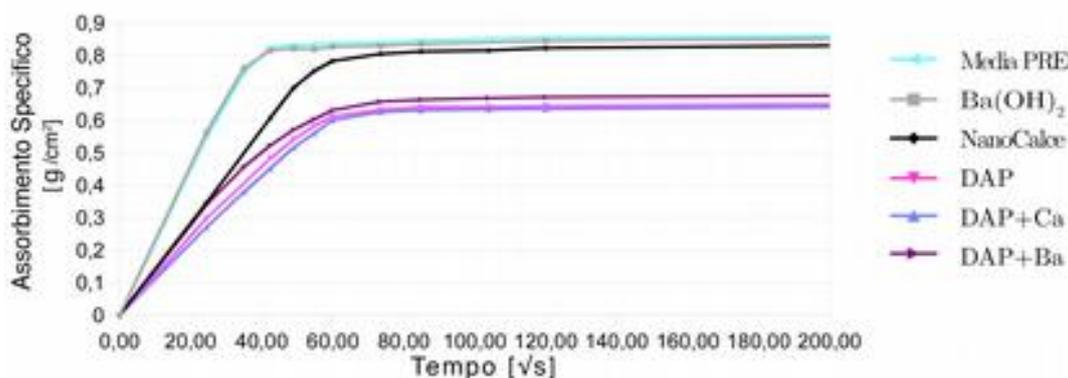


Fig.88 Curve di assorbimento capillare mediate tra quattro repliche per ogni trattamento del set di Malta di Grassello.

Indice di asciugatura

Le variazioni dell'indice di asciugatura sono rilevanti per tutte le formulazioni a base di DAP (>25%), mentre per gli idrossidi risultano modeste (<10%). Queste differenze tra i trattamenti sono attribuibili alla velocità d'asciugatura nel secondo tratto lineare, che nelle formulazioni con DAP risultano con una pendenza minore.

Tab.88 Indice di asciugatura.

	Pendenza		Indice di Asciugatura (Dev.St)	Variazione [%]	Q _i %
	iniziale	finale			
Malta Cementizia	-2,34E-01	-4,96E-02	0,257	1,06E-02	
Idrossido di Bario	-2,06E-01	-6,05E-02	0,275	1,44E-02	7,1
NanoCalce	-2,21E-01	-5,04E-02	0,271	5,76E-03	5,7
DAP	-1,85E-01	-3,22E-02	0,325	6,34E-03	26,8
DAP + Ca	-1,89E-01	-3,07E-02	0,325	1,51E-02	26,6
DAP + Ba	-1,83E-01	-3,36E-02	0,331	1,05E-02	29,1

Permeabilità al vapor d'acqua

Dalla tabella si può osservare che i trattamenti modificano in maniera poco significativa le permeabilità dei materiali. I trattamenti con idrossido di bario o con DAP+Ca mostrano un aumento della permeabilità.

Tab.88 Tabella con gli indici di permeabilità calcolati.

	Velocità di trasmissione del vapore acqueo (g)		Permeanza al vapore (W)	Permeabilità al vapore (δ)		Fattore di resistenza alla diffusione (μ)	Variazione post trattamento [%]
	[g/m ² h]	[Kg/m ² s]		[Kg/m ² s Pa]	[Kg/m s Pa]		
Malta Cementizia	-6,98	1,94E-6	1,60E-9	3,20E-11	2,83E-12	6,1	
Idrossido di Bario	-7,82	2,17E-6	1,79E-9	3,59E-11	1,19E-11	5,4	+14,1
Nanocalce	-7,32	2,03E-6	1,68E-9	3,36E-11	4,35E-12	5,8	0,0
DAP	-7,51	2,09E-6	1,72E-9	3,45E-11	1,23E-11	5,6	+13,0
DAP + Ca	-6,02	1,67E-6	1,38E-9	2,76E-11	6,17E-12	7,0	-17,0
DAP + Ba	-6,94	1,93E-6	1,59E-9	3,19E-11	9,07E-12	6,1	+2,9

Velocità Ultrasonica

Le modifiche alle velocità ultrasoniche sono poco marcate nel caso delle tre formulazioni a base di DAP, mentre risultano assenti nei campioni trattati con gli idrossidi. Sempre gli idrossidi mostrano una deviazione standard superiore alla variazione, pertanto il dato è di poca rilevanza statistica.

Tab.88 Velocità nel mezzo e variazione dopo i trattamenti

	Velocità		Variazione [%]
	[m/s]	(Dev.St)	
Malta Cementizia	2350	2,6	
Idrossido di Bario	2334	3,6	-0,8
NanoCalce	2315	3,7	0,2
DAP	2556	2,9	7,1
DAP + Ca	2470	2,7	5,3
DAP + Ba	2523	1,8	5,6

Pietra del Mare

Immagine

Grazie alla microscopia ottica è possibile osservare differenze a seguito dei trattamenti con le formulazioni a base di DAP. Le superfici trattate con questi prodotti si presentano più lisce e compatte, come se rilievi e porosità venissero attenuati da una specie di patina (Fig.88a,b). A ingrandimenti maggiori in luce trasversa si nota che a livello microscopico vi è la formazione di uno strato di deposito cristallino.

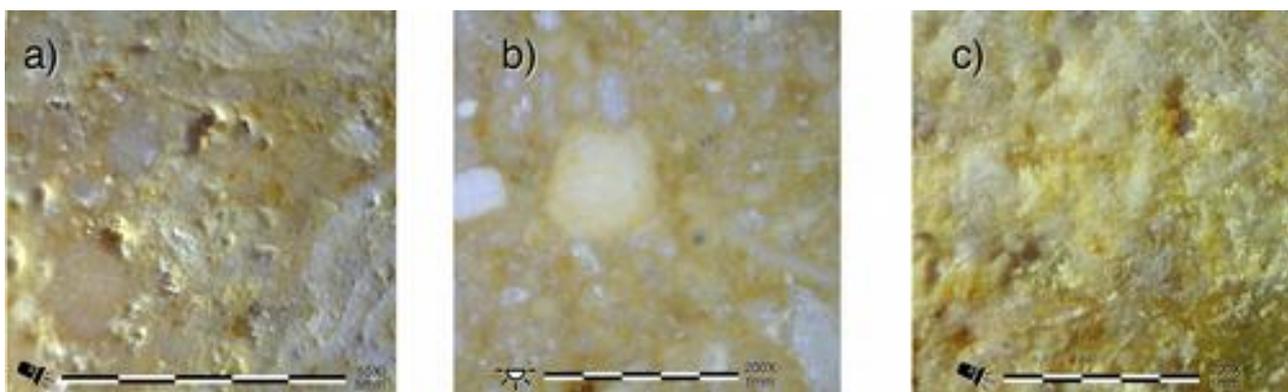


Fig.88 Immagini al microscopio a contatto dei campioni di Pietra del Mare trattati con DAP.

Misura colorimetrica

Per i trattamenti effettuati con i due idrossidi le variazioni colorimetriche non sono eccessive ($\Delta E^* < 5$), e le variazioni di L^* trascurabili ($\Delta L^* < -2,5$). Nel caso invece dei tre trattamenti a base di DAP, i valori assunti da ΔE^* superano di molto i valori di tolleranza ($\Delta E^* > 10$), specialmente nel caso del DAP non additivato, che presenta anche la più elevata riduzione di luminosità ($\Delta L^* = -18,5$). La variazione totale per questi trattamenti è dovuta anche dalla componente cromatica, che è marcata nel termine b^* .

Tab.88 Variazioni media degli indici colorimetrici e relativo indice ΔE .

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	$\Delta E_{(Dev.St)}$
Irossido di Bario	-2,4	0,7	3,6	4,6 1,5
NanoCalce	-2,1	-0,2	-1,1	3,1 3,0
DAP	-18,5	5,1	9,8	21,7 4,5
DAP + Ca	-11,2	3,3	6,9	13,6 3,6
DAP + Ba	-12,5	3,8	8,2	14,0 5,8

Le elevate variazioni cromatiche dovute alle tre formulazioni a base di DAP sono disposte lungo una retta, sintomo di un complessivo aumento della saturazione.

I valori assunti dagli indici colorimetrici mostrano una distribuzione ben equilibrata per quanto riguarda i termini L^* , ma è possibile notare un outlier nei termini a^* ; b^* .

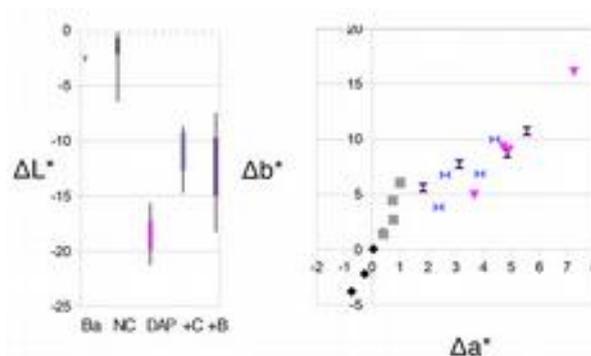


Fig.88 Variazioni degli indici cromatici e relativo indice ΔE .

Porosimetria

Il trattamento con Nanocalce mostra la più marcata riduzione di volume, pur mantenendo il picco di derivata nella stessa zona dimensionale di prima del trattamento. I due trattamenti a base di DAP e DAP+Ba mostrano invece lo spostamento del picco verso raggi di un ordine di grandezza inferiore (intorno i 30nm), presentando comunque una spalla in corrispondenza del raggio delle porosità del materiale originale

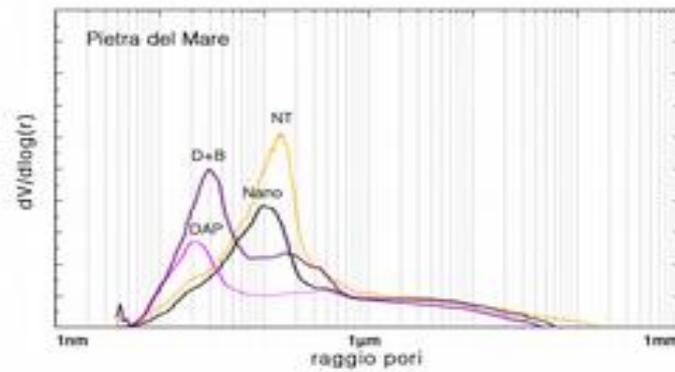


Fig.88 Derivate del volume cumulativo prima e dopo i trattamenti.

Osservando il profilo della distribuzione porosimetrica è possibile notare che il trattamento DAP+Ba comporta una forte distribuzione bimodale con massimi a 40 e 400nm, mentre questo effetto è meno marcato nel DAP non additivato, che risulta in un appiattimento della distribuzione tra 100 e 1000nm.

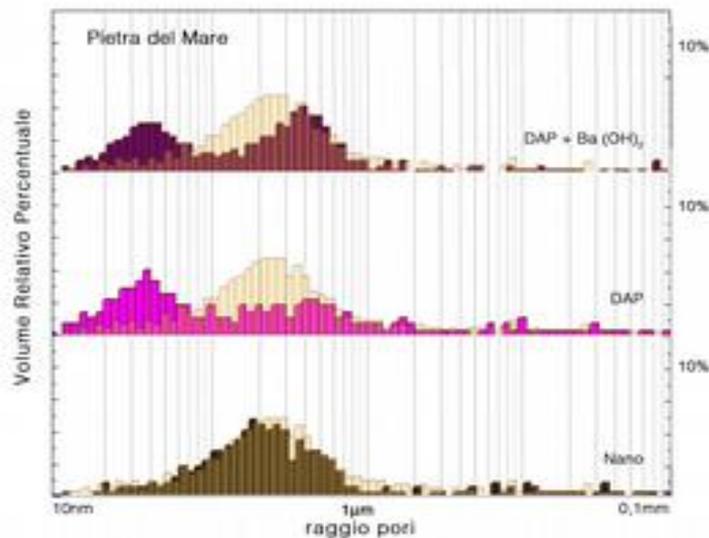


Fig.88 Distribuzione dei volumi relativi percentuali dopo i trattamenti. Per confronto viene sovrapposta

Capillarità

Questo litotipo presenta la maggiore variazione nei risultati della prova di assorbimento capillare. I due idrossidi diminuiscono il valore dell'indice di capillarità di circa il 20%, mentre le tre formulazioni a base di DAP mostrano diminuzioni che superano il 60% .

Tab.88 Indici di assorbimento capillare dopo i trattamenti

	Indice di Capillarità [g/cm ² s ^{0,5}] (Dev.St%)		Variazione [%]
Pietra del Mare	3,98E-03	13,9	
Idrossido di Bario	3,33E-03	15,5	-17,5
NanoCalce	2,57E-03	12,0	-27,2
DAP	1,05E-03	34,2	-73,6
DAP + Ca	1,49E-03	20,0	-61,8
DAP + Ba	1,06E-03	26,4	-60,9

I trattamenti a base di DAP aumentano il tempo necessario al raggiungimento del tratto tendente ad asintoto, riducendo nel contempo la quantità d'acqua presente. In questo caso i trattamenti effettuati con gli idrossidi sembrano aver modificato lievemente l'altezza alla quale si presenta il tratto asintotico.

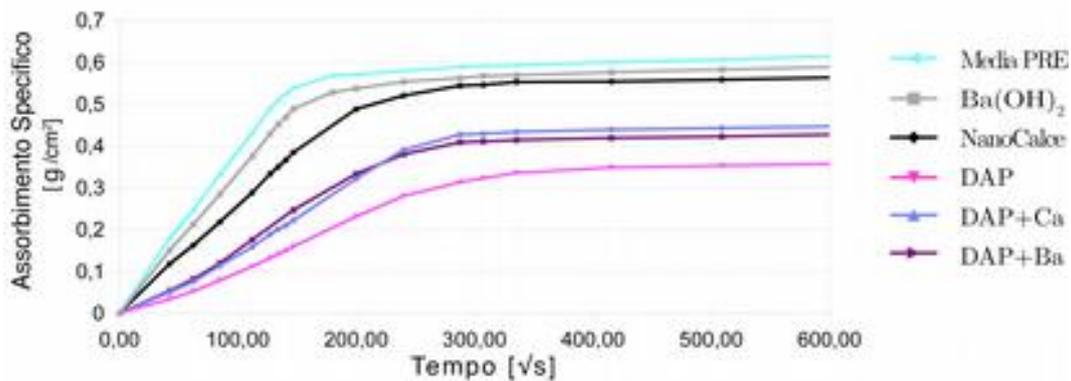


Fig.88 Curve di assorbimento capillare mediate tra quattro repliche per ogni trattamento del set di Malta di Grassello.

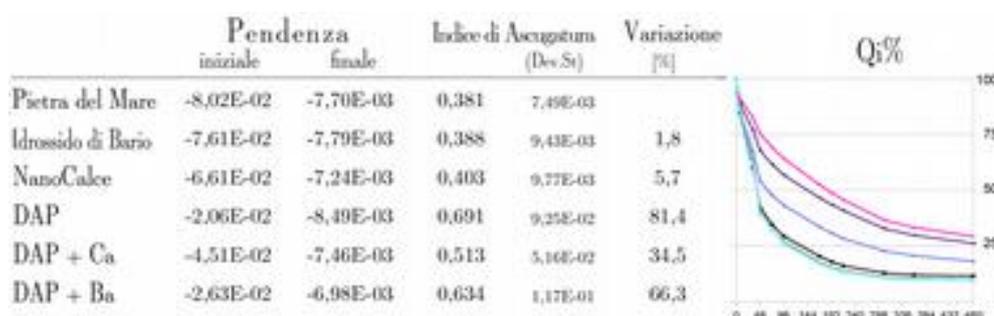
Indice di asciugatura

Le variazioni dell'indice di asciugatura risultano rilevanti per tutte le formulazioni a base di DAP, mentre per gli idrossidi risultano quasi nulle. In particolar modo, DAP e DAP+Ba modificano in maniera elevata l'indice di asciugatura (>65%); questo è attribuibile alla quantità d'acqua ancora presente nei provini lapidei alla fine della prova.

Queste differenze tra i trattamenti sono attribuibili alla velocità d'asciugatura nel primo tratto lineare, che nelle formulazioni con DAP risultano con una pendenza minore,

comportando la traslazione verso valori maggiori del secondo tratto, dove però le pendenze risultano simili tra i vari trattamenti.

Tab.88 Indice di asciugatura.



Permeabilità al vapor d'acqua

Dalla tabella si può osservare che i trattamenti Ba e rallentano di circa un quarto la velocità di trasmissione del vapore. L'effetto delle formulazioni a base di DAP è meno marcato, e si dimostra quasi nullo nel caso del DAP+Ca. Il DAP non additivato presenta invece un aumento della traspirabilità.

Tab.88 Tabella con gli indici di permeabilità calcolati.

	Velocità di trasmissione del vapore acquoso (g)		Permeanza al vapore (W)	Permeabilità al vapore (δ)		Fattore di resistenza alla diffusione (μ)	Variazione post trattamento [%]
	[g/m ² h]	[Kg/m ² s]		[Kg/m s Pa]	[Kg/m s Pa]		
Pietra del Mare	-2,25	6,24E-7	5,16E-10	1,03E-11	2,69E-12	18,9	
Idrossido di Bario	-1,60	4,46E-7	3,68E-10	7,37E-12	2,74E-13	26,4	-25,3
Nanocalce	-1,71	4,74E-7	3,92E-10	7,84E-12	4,24E-13	24,8	-21,3
DAP	-2,67	7,42E-7	6,14E-10	1,23E-11	2,56E-13	15,9	+8,6
DAP + Ca	-1,89	5,26E-7	4,35E-10	8,69E-12	6,21E-13	22,4	-2,6
DAP + Ba	-2,04	5,67E-7	4,69E-10	9,37E-12	4,90E-13	20,8	-12,5

Velocità Ultrasonica

Le velocità nel materiale sono di poco maggiori rispetto a prima dei trattamenti, e risultano invariate nel caso della nanocalce.

Tab.88 Velocità nel mezzo e variazione dopo i trattamenti

	Velocità		Variazione
	[m/s]	(Dev.St%)	[%]
Pietra del Mare	3287	3,7	
Irossido di Bario	3378	2,5	4,2
NanoCalce	3306	3,1	0,0
DAP	3378	2,2	3,4
DAP + Ca	3395	2,2	3,2
DAP + Ba	3439	2,8	5,7

Rosso Secca

Immagini

Nelle faccia lungovena, il trattamento con idrossido di bario ha comportato la presenza di un deposito polverulento visibile ad alti ingrandimenti (a). Con i trattamenti a base di DAP, si assiste alla generale comparsa di aloni (b), che risultano polverulenti in concomitanza delle venature (c).

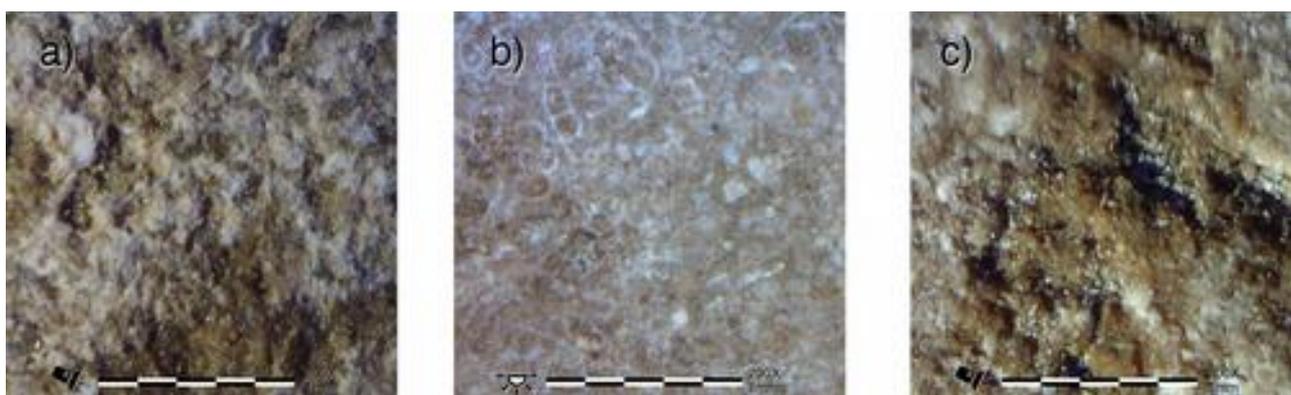


Fig.88 Immagini al microscopio a contatto dei campioni di Rosso Secca lungo.

Nel verso controvena, si notano delle venature occluse dal trattamento con nanocalce (a). I trattamenti a base di DAP tendono a scurire le venature, in special modo quello additivato con bario (b). Le ruvidità dei rilievi e delle venature sembrano venir attenuati (c).

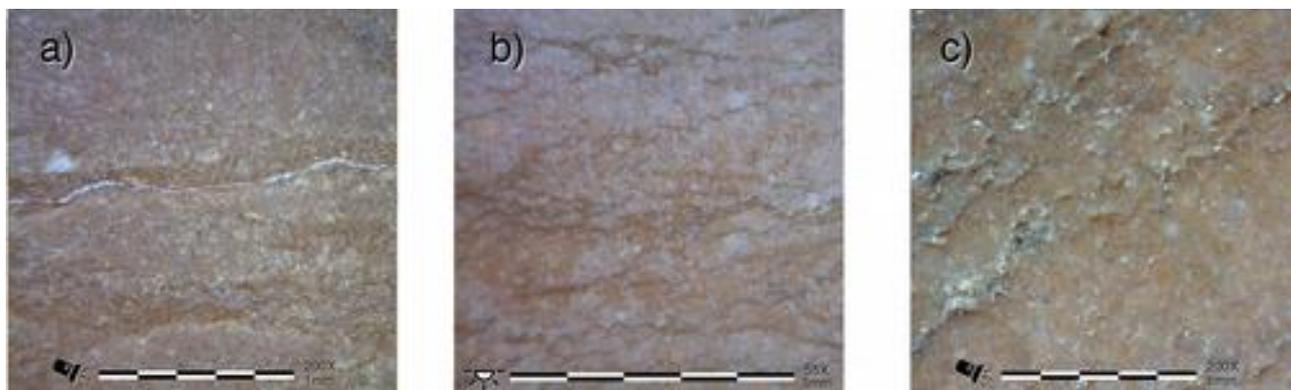


Fig.88 Immagini al microscopio a contatto dei campioni di Rosso Secca controvena.

Misura colorimetrica Lungovena

Per i trattamenti con i due idrossidi la variazione cromatica non è evidente, e presentano entrambi un lieve aumento di luminosità ($\Delta L^* > 1$). Tutti le formulazioni a base di DAP presentano invece un ΔE vicino a 10, differenza colorimetrica dovuta principalmente alla diminuzione di L^* . Solo i trattamenti con DAP additivato mostrano una variazione apprezzabile dei loro indici cromatici; nello specifico vi è l'aumento del termine a^* , associabile a un viraggio verso il rosso.

Tab.88 Variazioni media degli indici colorimetrici e relativo indice ΔE .

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	$\Delta E_{(Dev.St)}$
Idrossido di Bario	1,3	0,8	1,2	2,1 0,2
NanoCalce	1,4	0,2	0,0	1,6 1,0
DAP	-8,4	0,6	-0,3	9,0 5,0
DAP + Ca	-10,9	2,9	-1,1	11,4 1,9
DAP + Ba	-12,7	4,4	1,1	13,5 2,0

Osservando le dispersioni dei risultati, si può osservare come il trattamento con solo DAP presenti una notevole variabilità in tutti e tre gli indici colorimetrici; in dettaglio si nota la presenza di un provino con valori Δa^* e Δb^* in controtendenza. Osservando anche la deviazione standard della media dei ΔE ($s=5$), questo termine risulta sottostimato.

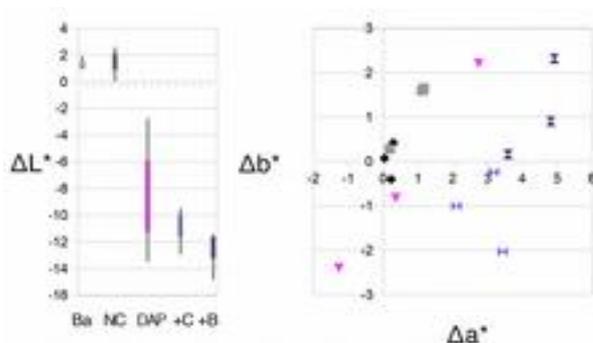


Fig.88 Variazioni degli indici cromatici e relativo indice ΔE .

Misura colorimetrica Controvina

Anche in questo verso del materiale la variazione cromatica con i due idrossidi non è evidente; inoltre anche il DAP si presenta con un ΔE^* relativamente basso (3,8). Il

trattamento con DAP+Ca mostra una variazione minore di quanto accada in lungovena. Il DAP+Ba mantiene invece un valore superiore a 13.

Tab.88 Variazioni media degli indici colorimetrici e relativo indice ΔE .

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	$\Delta E_{(Dev.St)}$
Idrossido di Bario	-1,6	1,2	1,5	2,5 0,2
NanoCalce	-0,1	0,0	0,0	1,1 0,9
DAP	-1,3	0,1	1,2	3,8 3,4
DAP + Ca	-6,9	2,5	1,2	7,5 2,6
DAP + Ba	-10,9	5,7	5,6	13,6 1,2

Anche in questo caso i campioni trattati con DAP non additivato mostrano la maggiore dispersione in termini di luminosità, ma variazioni cromatiche quasi nulle. I due trattamenti con DAP additivato mostrano l'aumento di saturazione, più marcato nel caso di DAP+Ba.

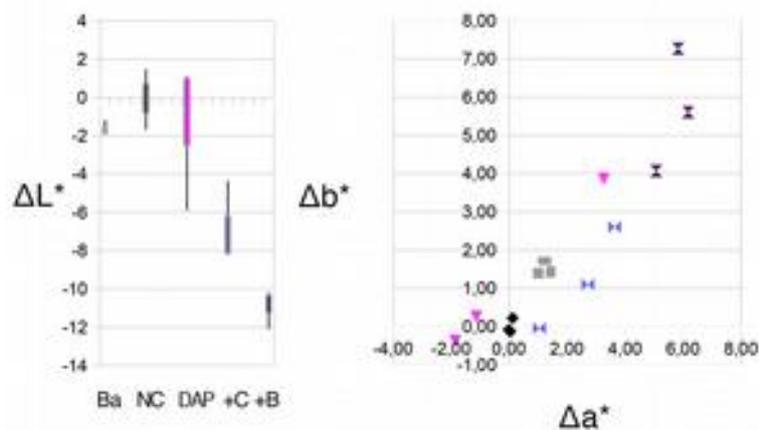


Fig.88 Variazioni degli indici cromatici e relativo indice ΔE .

Porosimetria

Dalle curve nel grafico in Fig.88 è possibile notare una complessiva riduzione delle porosità con tutti i trattamenti testati attraverso la porosimetria a intrusione.

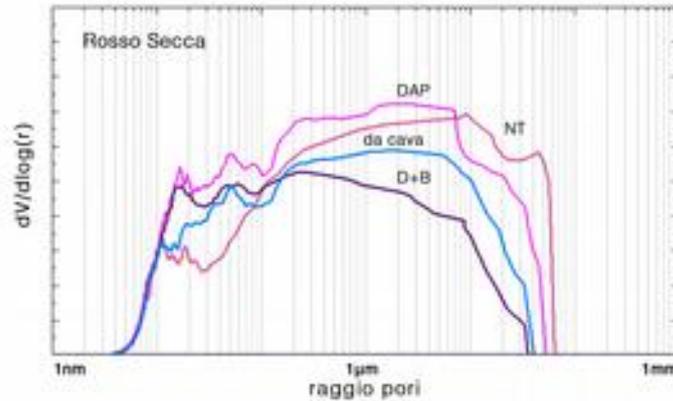


Fig.88 Derivate del volume cumulativo prima e dopo i trattamenti.

Osservando il profilo della distribuzione porosimetrica è possibile notare una generale riduzione delle porosità intorno i 100nm. Il trattamento con DAP riduce il volume dei pori con raggi nell'intorno dei 20 μ m.

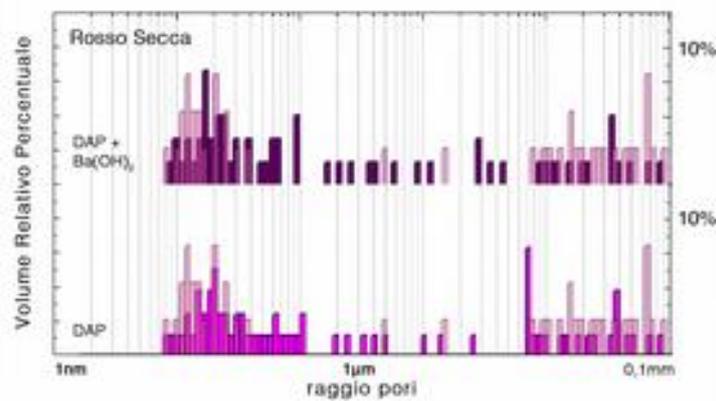


Fig.88 Distribuzione dei volumi relativi percentuali dopo i trattamenti. Per confronto viene sovrapposta

Capillarità Lungovena

Tutti i trattamenti riducono l'indice di capillarità, con effetti diversi rispetto la faccia presa in considerazione, con variazioni maggiori nel verso controvena. Le maggiori differenze tra le due facce avvengono nel caso del DAP e del DAP+Ba, i quali effetti risultano essere del doppio in controvena; mentre i restanti tre trattamenti presentano variazioni simili tra le due facce.

Tab.88 Indici di ass. capillare lungovena dopo i trattamenti. Tab.88 Indici di ass. capillare controvena dopo i trattamenti.

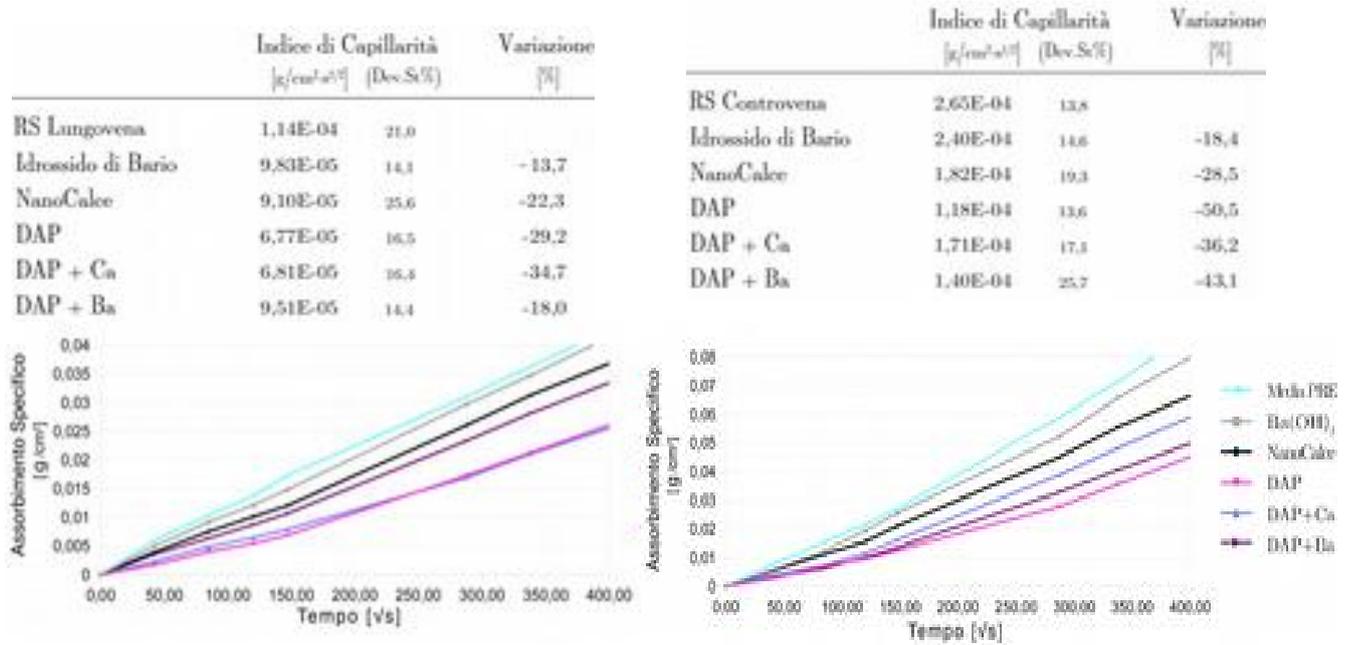
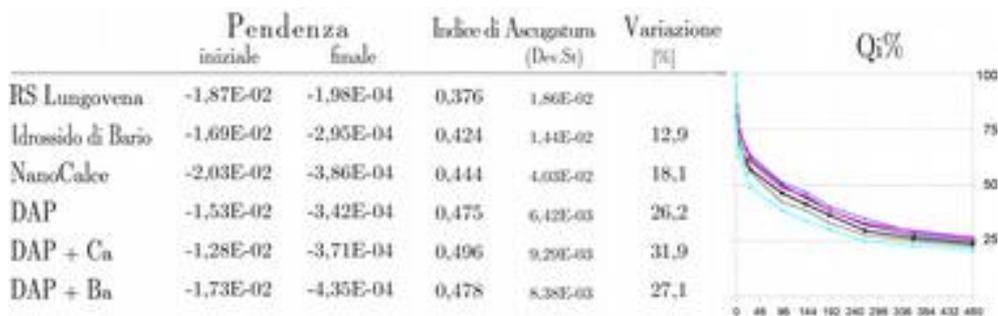


Fig.88 a) Curve di ass. capillare lungovena per ogni trattamento. b) Curve di ass. capillare controvena per ogni trattamento.

Indice di asciugatura

Tutti i trattamenti modificano in modo apprezzabile gli indici di asciugatura (>10%), con effetti più marcati con le tre formulazioni a base di DAP (>25%).

Tab.88 Indice di asciugatura.



I trattamenti non hanno modificato in maniera apprezzabile l'indice di asciugatura della faccia controvena. Anche le pendenze risultano simili, con variazioni solamente nel tratto finale delle curve dei campioni trattati con idrossido di bario e con DAP+Ca.

Tab.88 Indice di asciugatura.

	Pendenza		Indice di Asciugatura		Variazione [%]	Q ₅ %
	iniziale	finale	(Dev.St)	(Dev.St)		
RS Controvana	-2,03E-02	-6,80E-04	0,492	2,09E-02		
Idrossido di Bario	-2,55E-02	-8,19E-04	0,499	7,75E-03	1,5	
NanoCalce	-2,43E-02	-6,27E-04	0,478	9,82E-03	-2,8	
DAP	-1,73E-02	-6,58E-04	0,510	5,70E-03	3,7	
DAP + Ca	-2,33E-02	-8,22E-04	0,510	1,81E-02	3,6	
DAP + Ba	-2,18E-02	-7,17E-04	0,508	1,48E-02	3,2	

Permeabilità al vapor d'acqua

Le prove di permeabilità hanno portato a risultati con una deviazione standard dello stesso ordine di grandezza degli indici di permeabilità, pertanto prive di significato. Questo può essere attribuibile a fuoriuscite di vapore attraverso il nastro isolante, che risultano influenti nel caso di materiali con un elevata resistenza alla traspirabilità.

Velocità Ultrasonica

Nei provini trattati lungovena si assiste a una leggera diminuzione delle velocità misurate, ad eccezione del trattamento con DAP non additivato che mostra un lieve aumento. Tutte le misure effettuate lungo questo verso mostrano una deviazione standard superiore alla variazione, pertanto il dato è di poca rilevanza statistica.

Nel caso delle misurazioni effettuate sui provini trattati controvena, la deviazione standard risulta minore, sinonimo di una maggiore affidabilità dei risultati. Si assiste a un generale aumento della velocità con tutti i trattamenti, più marcato con il trattamento DAP+Ca.

Tab.88 Velocità nel mezzo e variazione dopo i trattamenti.

	Velocità		Variazione [%]	Velocità		Variazione [%]
	[m/s]	(Dev.St%)		[m/s]	(Dev.St%)	
RS Lungovena	3773	9,1		4659	3,0	0,0
Idrossido di Bario	3842	4,2	-3,3	4834	3,2	4,6
NanoCalce	3632	4,5	-3,3	4789	1,6	4,3
DAP	3879	2,6	2,2	4912	1,9	3,0
DAP + Ca	3517	2,9	-0,7	4821	1,3	6,8
DAP + Ba	3818	3,7	-3,5	4836	1,9	3,9

Valutazione dei prodotti consolidanti

Immagini

Dalle osservazioni al microscopio è possibile notare la formazione di una sorta di patina sulle pietre naturali trattate con le formulazioni a base di DAP, che ad alti ingrandimenti si presenta cristallina e uniformemente distribuita. I trattamenti con gli idrossidi invece tendono a formare un deposito polverulento. Le malte non presentano differenze.

Misura colorimetrica

Osservando nell'insieme le variazioni del colore ΔE dei materiali lapidei dopo i diversi trattamenti, si può dire che gli idrossidi hanno comportato la minor variazione, che supera di poco la soglia di $\Delta E > 5$ nei soli campioni di malta di grassello. Le variazioni sono invece più evidenti per le pietre naturali trattate con le formulazioni a base di DAP, risultando più marcate quando effettuate sulla Pietra del Mare. Le due malte risultano invece essere meno affette dalla variazione cromatica, probabilmente perché di colore bianco.

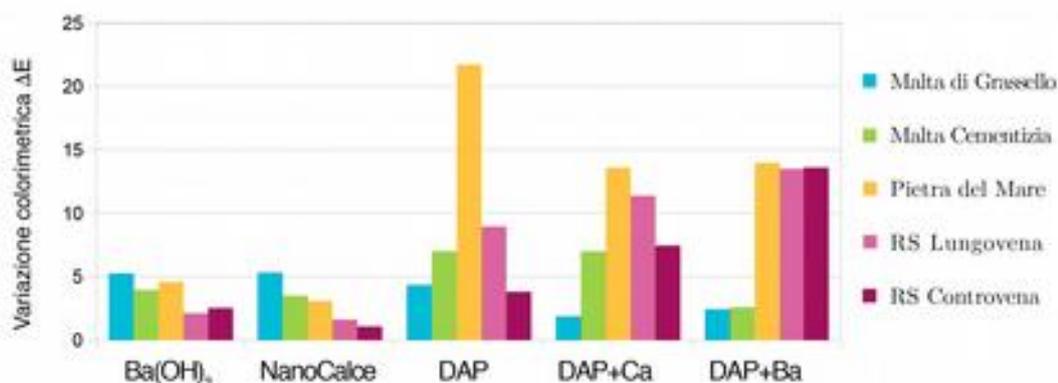


Fig.88 Variazione colorimetrica dei diversi materiali lapidei, ordinata per trattamenti.

Porosimetria

Le prove effettuate attraverso la porosimetria ad intrusione hanno mostrato la generale riduzione del volume di vuoti presenti nei materiali lapidei. I trattamenti con le formulazioni di DAP portano a una riduzione del raggio dei pori, con un effetto più marcato nelle porosità intorno a 100nm, dove gli idrossidi non mostrano effetti apprezzabili.

Capillarità

Gli indici di assorbimento capillare vengono modificati da tutti i trattamenti; anche se è possibile notare dei valori in controtendenza nel caso dei trattamenti effettuati con idrossido di bario sulla malta cementizia e sul Rosso Secca lungovena. La nanocalce comporta riduzioni dell'indice di capillarità di circa un quarto, pur presentando una variazione particolarmente elevata sui campioni di Rosso Secca trattati lungovena. Le formulazioni a base di DAP mostrano comportamenti tra loro simili, comportando notevoli variazioni nella Pietra del Mare e nel Rosso Secca controvena

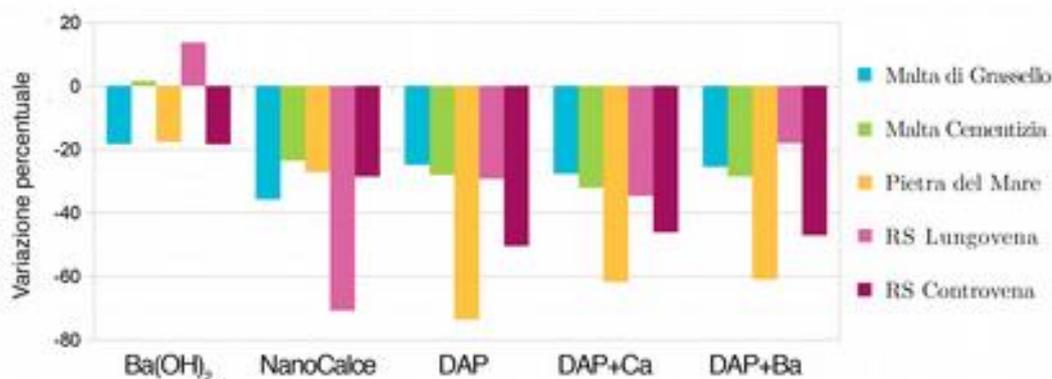


Fig.88 Variazione dell'indice di capillarità dei diversi materiali lapidei, ordinato per trattamenti.

Indice di asciugatura

Gli idrossidi comportano una lieve modifica dell'indice di asciugatura, rilevante solo nel caso del Rosso Secca lungovena e della Malta di Grassello trattata con nanocalce.

Le variazioni sono più rilevanti avvengono con le formulazioni a base di DAP. Similmente a quanto avviene per l'indice di capillarità, la Pietra del Mare risulta essere la più soggetta alle modifiche. Nessuno di questi ultimi trattamenti sembra invece influire sull'evaporazione da parte della malta di grassello e della faccia controvena del Rosso Secca; la quale non viene modificata considerevolmente da nessuno dei trattamenti.

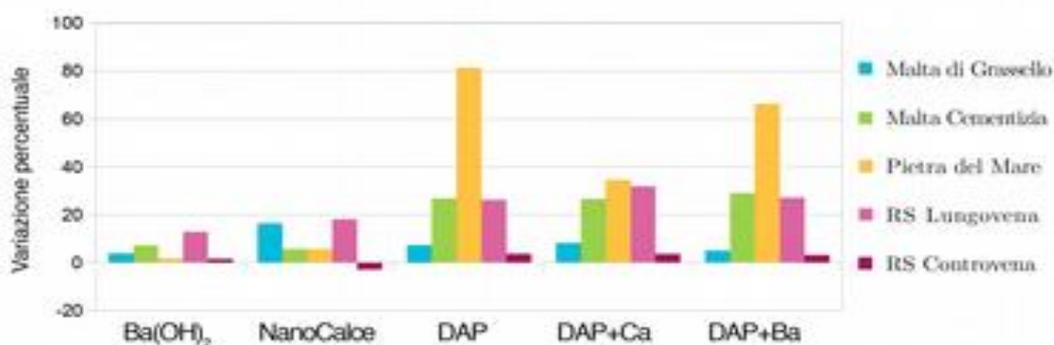


Fig.88 Variazione dell'indice di asciugatura dei diversi materiali lapidei, ordinato per trattamenti.

Permeabilità al vapor d'acqua

Le permeabilità al vapor d'acqua dopo i trattamenti risultano modificate, ma rimanendo entro valori che garantiscono la traspirabilità dei materiali. Gli idrossidi hanno una maggiore influenza sulla Pietra del Mare; la quale, a differenza di quanto avviene nelle altre prove, risulta meno influenzata dai trattamenti a base di DAP. Si osserva un aumento della permeabilità nel caso della malta di grassello trattata con DAP+Ca e nelle malte cementizie trattate con idrossido di bario e con DAP. I trattamenti con DAP+Ba lasciano quasi immutati i materiali considerati.



Fig.88 Variazione della permeabilità al vapor acqueo dei diversi materiali lapidei, ordinata per trattamenti.

Velocità Ultrasonica

Le formulazioni a base di DAP mostrano un generale aumento della velocità di propagazione nei materiali lapidei, piuttosto consistente nei campioni di malta di grassello. I campioni di Rosso Secca mostrano un comportamento opposto a seconda della faccia considerata: i trattamenti effettuati controvena comportano un aumento di densità acustica, viceversa, i trattamenti lungovena sembrano ridurre la velocità di propagazione.

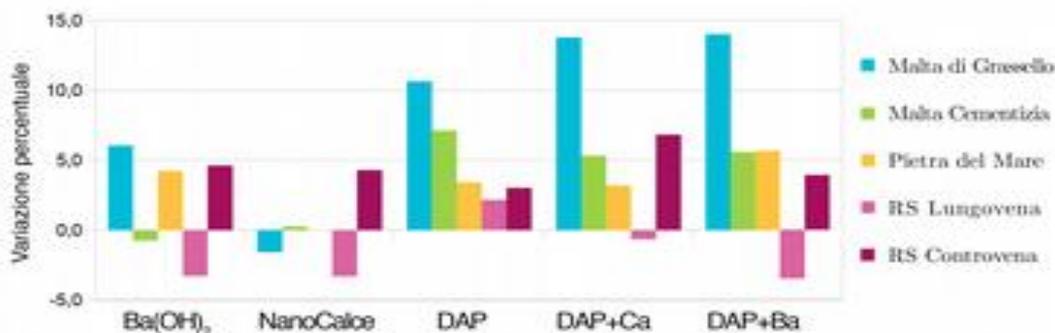


Fig.88 Variazione della velocità ultrasonica nei diversi materiali lapidei, ordinata per trattamenti.

Conclusioni

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di valutare l'efficacia, specialmente in termini di compatibilità, di alcuni consolidanti inorganici appositamente studiati per l'applicazione su materiali carbonatici utilizzati nel campo dei Beni Culturali. I materiali scelti sono: malta a base di grassello, malta cementizia, Pietra del Mare (Nanto, VI), e Rosso Secca (Ponte nelle Alpi, BL). Al fine di valutare in maniera migliore le potenzialità dei consolidanti selezionati è stato deciso di utilizzare sia materiali lapidei di origine naturale che artificiale. Valori differenti di capillarità, compattezza, distribuzione delle porosità, etc possono infatti giocare un ruolo sull'efficacia e in particolare sulla capacità penetrante di un consolidante.

La prima fase dello studio ha riguardato la caratterizzazione delle matrici lapidee utilizzate per testare i trattamenti. In seguito su di esse sono state applicate soluzioni consolidanti a base di idrossido di bario, idrossido di calcio in forma nanodispersa, diammonio fosfato puro (DAP) e due soluzioni di DAP additivate rispettivamente con idrossido di calcio e con idrossido di bario.

A due mesi dalla applicazione, tempo nettamente superiore a quanto riportato in letteratura per una corretta azione degli agenti consolidanti, i campioni sono stati sottoposti ad analisi per valutare l'efficacia dei prodotti. Una parte delle analisi ha riguardato una valutazione delle possibili variazioni morfologiche ed estetiche della superficie attraverso microscopia ottica e analisi colorimetrica. Per valutare l'efficacia e la compatibilità del consolidamento, le matrici carbonatiche sono inoltre state indagate attraverso prove di assorbimento capillare, prove di desorbimento, di permeabilità al vapor acqueo e analisi porosimetrica (MIP). Le variazioni di questi parametri sono strettamente legate a modifiche della struttura del materiale; indice della compattezza del materiale stesso. Inoltre, il grado di coesione è stato valutato tramite misurazioni della velocità di propagazione ultrasonica.

In base ai dati raccolti, i trattamenti a base di idrossido di bario e nanocalce sembrano apportare una variazioni minore dal pinto di vista morfologico ed estetico delle superfici. I valori associati di ΔE risultano minori di 5 (soglia per considerare accettabile una variazione cromatica) e anche all'osservazione microscopica non si rivelano deposizioni di tipo cristallino sulla superficie. I tre trattamenti a base di DAP, specialmente quello additivato con idrossido di bario, hanno portato a modifiche marcate della superficie e del colore delle pietre naturali (in particolare sulla Pietra del Mare, che trattata con DAP non additivato presenta $\Delta E > 20$); queste formulazioni non sembrano invece aver modificato le superfici delle malte, e lasciano quasi inalterato il loro colore.

La suscettibilità verso l'acqua (capillarità, asciugatura e permeabilità) di tutti i materiali lapidei dopo i trattamenti con idrossido di bario, non risultano profondamente modificate.

Variazioni generali di questi parametri si osservano a seguito dei trattamenti con nanocalce, specialmente per quanto riguarda l'indice di capillarità (mediamente -25%). Le formulazioni a base di DAP modificano in maniera simile alla nanocalce l'indice di capillarità delle malte, mentre le pietre naturali presentano differenze più marcate (-74% nel caso limite costituito da Pietra del Mare trattata con DAP puro).

Anche gli indici di asciugatura vengono modificati in maniera sensibile dai diversi trattamenti di DAP, con effetti attenuati nel caso di DAP+Ca. Per tutti i trattamenti, la permeabilità al vapor d'acqua non viene stravolta, e varia entro valori tali per cui rimane garantita la traspirabilità dei materiali.

L'analisi porosimetrica conferma tali aspetti, mostrando una riduzione del volume cumulativo più marcata nel caso dei trattamenti con DAP, oltre che la riduzione dei raggi delle porosità, senza però occluderle.

Le variazioni di velocità ultrasonica sono poco apprezzabili sui materiali naturali, dove difficilmente superano valori del 5% rispetto a quella originale. Le malte rispondono invece in maniera positiva ai trattamenti, specialmente quella di grassello, sulla quale si sono riscontrati aumenti di velocità superiori al 10% per tutte le formulazioni a base di DAP. In generale, sembra che l'azione sia più marcata quando al DAP sono stati additivati i due cationi Ca^{2+} e Ba^{2+} . Per questa prova l'idrossido di bario ha dato risultati migliori rispetto alla nanocalce, ma le variazioni risultano comunque poco apprezzabili.

Tra i materiali testati, tutti i consolidanti hanno dimostrato di avere una efficacia consolidante maggiore nel caso delle malte, tale aspetto è molto probabilmente legato alla loro maggiore porosità che favorisce la penetrazione dei prodotti per profondità maggiori. La nanocalce nonostante le dimensioni ridotte non sempre mostra caratteristiche superiori rispetto all'idrossido di bario.

La ricerca ha evidenziato come i prodotti consolidanti a base di DAP, pur presentando valori elevati di ΔE , portino a modifiche auspicabili per un intervento di consolidamento, come l'aumento della compattezza e la minor penetrazione dell'acqua in fase liquida pur assicurando la traspirabilità dei materiali.

Pertanto, i prodotti a base di diammonio fosfato possono rappresentare una soluzione alternativa e sostenibile, sia per quanto riguarda la compatibilità chimico-fisica che economica, per il consolidamento di materiali carbonatici. Il DAP ha infatti mostrato di essere un materiale dalla ridotta tossicità, di facile utilizzo e con migliori capacità di penetrazione.

Un aspetto che andrà verificato nel futuro sarà la sua stabilità e ritrattabilità nel tempo, nonché la sua compatibilità con materiali già presenti sulle matrici lapidee, legati ad agenti inquinanti o eventuali interventi di restauro precedenti.

Bibliografia

- [1] Amoroso, G. G. (2002). *Trattato di scienza della conservazione dei monumenti*. Alinea.
- [2] Siegesmund, S., T. Weiss, and A. Vollbrecht (2002). *Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies*. Geological Society.
- [3] Amoroso, G. G. and V. Fassina (1983). *Stone decay and conservation. Atmospheric pollution Cleaning Consolidation and Protection*. Elsevier.
- [4] NORMAL UNI 10924, “Malte per elementi costruttivi e decorativi: classificazione e terminologia.” Ed. UNI (Ente nazionale italiano Unificazione), 2001, Milano.
- [5] UNI 11182 (2006). *Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali, Descrizione della forma di alterazione - Termini e definizioni*.
- [6] **T. Weiss, S. Siegesmund**, “Physical weathering of marbles caused by anisotropic thermal expansion” International Journal Earth Science n. 89, Springer-Verlag, Berlin, 2000
- [7] Arnold, A. (1981). “Nature and reactions of saline minerals in walls”. In: *The conservation of stone II, Centro per la conservazione delle sculture all’aperto*. Bologna.
- [8] **J.D. Sage**, “Thermal microfracturing of marble” *Engineering Geology of Ancient Works*, Monuments and Hystorical Sites, Marinos & Koukis (eds.) Balkema, Rotterdam, 1988
- [9] Reddy, M.M, S. Sherwood, and B. Doe (1985). “Limestone and marble dissolution by acid rain”. In: *5th International Congress on deterioration and conservation of stone*. Lausanne.
- [10] Tiano, P. (1986). “Biology in the conservation of works of art”. In: *L.G.H., Biodeterioration of constructional materials, The biodeterioration Society Occasional Publication*.
- [11] Caneva, G., M. P. Nugari, and O. Salvadori (1991). “Biology in the conservation of works of art”. In: *ICCROM Ed*. Rome.
- [12] NORMAL 1/88 Alterazioni Macroscopiche dei Materiali Lapidèi: Lessico
- [13] Lazzarini, L. et al. (2010). *Il restauro della pietra*. UTET Scienze Tecniche.
- [14] Mameli L., Tesi di dottorato, “Problemi di consolidamento di matrici lapidee di diverse microstrutture esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine.”, 2012, Università degli Studi di Bologna.
- [15] Biscontin G., Zendri E., Driussi G., “La reversibilità nel restauro” Atti del convegno di studi di Bressanone. Scienza e Beni Culturali XIX”, Ed. Arcadia Ricerche, 2003, Bressanone.
- [16] A. P. Ferreira Pinto and J. Delgado Rodrigues, “Stone consolidation: The role of treatment procedures,” J. Cult. Herit., vol. 9, no. 1, pp. 38–53, 2008.

- [17] Hansen E., Dohene E., et al, "A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials", *Reviews in Conservation*, 2003, 4: 13-25.
- [18] T. Ogino, T. Suzuki, and K. Sawada, "The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 51, no. 10, pp. 2757–2767, 1987.
- [19] S. P. Gopi and V. K. Subramanian, "Polymorphism in CaCO₃ - Effect of temperature under the influence of EDTA (di sodium salt)," *Desalination*, vol. 297, pp. 38–47, 2012.
- [20] Aspetti critici del consolidamento con idrossido di bario
- [21] Lewin S.Z, "The current state of the art in the use of synthetic materials for stone conservation. The deterioration and conservation of stone", Unesco,CC/88/WS 8,290-302
- [22] Favaro, M. et al. (2006). "Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments". In: *Polymer Degradation and Stability* 91, pp. 3083–3096.
- [23] Drexler, E. (1986). *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*. Doubleday.
- [24] Chelazzi, D., R. Giorgi, and P. Baglioni (2005). "Nanotecnologie per la conservazione del patrimonio culturale". In: *La Chimica e l'Industria* 10, pp. 78–82.
- [25] Giorgi, R. et al. (2010). "New methodologies for the conservation of cultural heritage: Micellar solutions". In: *Accounts of Chemical Research* 43, pp. 695–704.
- [26] Costa, D. and J. Delgado Rodrigues (2012). "Consolidation of a porous limestone with nanolime". In: *12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*. New York.
- [27] I. Natali, P. Tomasin, F. Becherini, A. Bernardi, C. Ciantelli, M. Favaro, O. Favoni, V. J. F. Pérez, I. D. Olteanu, M. Dolores, R. Sanchez, A. Vivarelli, and A. Bonazza, "Innovative consolidating products for stone materials: field exposure tests as a valid approach for assessing durability," *Herit. Sci.*, vol. 3, no. 6, pp. 1–13, 2015.
- [28] K. Niedoba, Z. Slízková, D. Frankeová, C. Lara Nunes, and I. Jandajsek, "Modifying the consolidation depth of nanolime on Maastricht limestone," *Constr. Build. Mater.*, vol. 133, pp. 51– 56, 2017.
- [29] Rodriguez-Navarro, C., A. Suzuki, and E. Ruiz-Agudo (2013). "Alcohol Dispersions of Calcium Hydroxide Nanoparticles for Stone Conservation". In: *Langmuir* 29, pp. 11457–11470
- [30] G. Borsoi, B. Lubelli, R. van Hees, R. Veiga, A. S. Silva, L. Colla, L. Fedele, and P. Tomasin, "Effect of solvent on nanolime transport within limestone: How to improve in-depth deposition," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 497, pp. 171–181, 2016.
- [31] Matteini, M. et al. (2011). "Ammonium Phosphates as Consolidating Agents for Carbonatic Stone Materials Used in Architecture and Cultural Heritage: Preliminary Research". In: *International Journal of Architectural Heritage* 5, pp. 717–736.
- [32] L. Wang, I. Sondi, and E. Matijević, "Preparation of uniform needle-like aragonite particles by homogeneous precipitation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 218, pp. 545–553, 1999.

- [33] Sassoni, E., S. Naidu, and G. W. Scherer (2011). “The use of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones”. In: *Journal of Cultural Heritage* 12, pp. 346–355.
- [34] Naidu, S. and G. W. Scherer (2014). “Nucleation, growth and evolution of calcium phosphate films on calcite”. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 435, pp. 128–137.
- [35] J. Nyvlt and J. Ulrich, “Admixtures in Crystallization,” *Chemie Ing. Tech.*, vol. 68, pp. 851–852, 1995.
- [36] E. Sassoni, E. Franzoni, B. Pigino, G. W. Scherer, and S. Naidu, “Consolidation of calcareous and siliceous sandstones by hydroxyapatite: Comparison with a TEOS-based consolidant,” *J. Cult. Herit.*, vol. 14, no. 3, pp. e103–e108, 2013.
- [37] El-Turki A, Ball RJ, Allen GC. The influence of relative humidity on structural and chemical changes during carbonation of hydraulic lime. *Cem Concr Res* 2007;37:1233–40.
- [38] P. Ornale, P. Rosanò, E. Alberti, and A. Princivalle, **Le pietre tenere del vicentino: uso e restauro. Vicenza: Associazione artigiani della provincia di Vicenza - Camera di commercio industria artigianato agricoltura - Amministrazione provinciale - Consorzio artigiani restauratori veneti, 1994.**
- [39]
- [40] B. Lubelli, R. P. J. Van Hees, T. G. Nijland, and J. Bolhuis, “A new method for making artificially weathered stone specimens for testing of conservation treatments,” *J. Cult. Herit.*, vol. 16, no. 5, pp. 698–704, 2015.
- [41] E. Franzoni, E. Sassoni, G. W. Scherer, and S. Naidu, “Artificial weathering of stone by heating,” *J. Cult. Herit.*, vol. 14, no. 3, pp. e85–e93, 2013.
- [42] Sassoni E., Franzoni E., 2013, *Influence of porosity on artificial deterioration of marble and limestone by heating, Applied Physics A: Materials Science & Processing* (accepted).
- [43] E. Franzoni, E. Sassoni, and G. Graziani, “Brushing, poultice or immersion? The role of the application technique on the performance of a novel hydroxyapatite-based consolidating treatment for limestone,” *J. Cult. Herit.*, vol. 16, no. 2, pp. 173–184, 2015.
- [44] Palazzi. S., “Colorimetria, La scienza del colore nell’arte e nella tecnica”, 1995, Nardini Editore.
- [45] Konica Minolta Sensing (2003). *Precise Colour Communication*. Url: <https://www.konicaminolta.eu>.
- [46] “NORMAL 43/93 Misure colorimetriche di superfici opache (Italian normative on stone material-colorimetric measurement of opaque surfaces). Commissione Beni Culturali UNI NORMAL.”
- [47] NORMAL 11/85, “Assorbimento d’acqua per capillarità: coefficiente di assorbimento capillare”, 1985, Roma.
- [48] NORMAL 29/88 Misura dell’indice di asciugamento (Italian normative on stone material - Dry index evaluation). Commissione Beni Culturali UNI NORMAL.”
- [49] NORMAL 21/85, “Permeabilità al vapor d’acqua”, 1985, Roma.

- [50] Ritter H.L., Drake L.C. (1945) Pore size distribution in porous materials. I. Pressure porosimeter and determination of complete macropore-size distribution, *Industrial & Engineering Chemistry* 17, 782–786.
- [51] E. W. Washburn, “The Dynamics of Capillary Flow,” *Phys. Rev.*, vol. 17, pp. 273–283, 1921.
- [52] “NORMAL 4/80 Distribuzione del volume dei pori in funzione del loro diametro (italian normative on stone material- Distribution of pores volume vs their diameter). Commissione Beni Culturali UNI NORMAL.”
- [53] ISO 6784 – International Standard – Concrete – Determination of static modulus of elasticity in compression, 1982.
- [54] M. Gallo et al. – “Valutazione del modulo elastico secante e dinamico del calcestruzzo su strutture esistenti”, *Atti Convegno CRASC’06 – Crolli ed affidabilità delle strutture civili*, Messina 2006, pp 945-957.
- [55] K. M. Lee et al. – “Determination of dynamic Young’s modulus of concrete at early ages by impact resonance test”, *Journal of Civil Engineering*, Vol. 1, Dec. 1997, pp.11-18.
- [56] Lazzarin R., Strada M., 2001, *Elementi di acustica tecnica*, CLEU
- [57] Weiss T., Rasolofosaon P.N.J., Siegesmund S., 2002, *Ultrasonic wave velocities as a diagnostic tool for the quality assessment of marble*, in
- [58] G. Ferrari, G. Contini - “Correlazione tra velocità ultrasonica e resistenza a compressione del calcestruzzo”, *Giornate AICAP*. 1991
- [59] E. Vasanelli, D. Colangiuli, A. Calia, M. Sileo, and M. Antonietta, “Ultrasonic pulse velocity for the evaluation of physical and mechanical properties of a highly porous building limestone,” *Ultrasonics*, vol. 60, pp. 33–40, 2015.
- [60] F. Braga, M. Dolce, A. Masi,, D. Nigro, 1992, Valutazione delle caratteristiche meccaniche dei calcestruzzi di bassa resistenza mediante prove non distruttive, *L’Industria Italiana del Cemento* 3/92