



Università degli Studi di Cagliari

DOTTORATO DI RICERCA

TECNOLOGIE PER LA CONSERVAZIONE DEI BENI ARCHITETTONICI E

AMBIENTALI

Ciclo XXVIII

**CRISTALLIZZAZIONE DEL SOLFATO DI SODIO IN CALCARI  
BIOMICRITICI: L'USO DI INIBITORI PER LA MITIGAZIONE DEL  
DEGRADO**

Settori scientifici disciplinari di afferenza

ING-IND/11

Presentata da: Marta Casti

Coordinatore

Dottorato

Prof. Ulrico Sanna

Tutor:

Paola Meloni

Giuseppe Desogus

Esame finale anno accademico 2014-2015



“La presente tesi è stata prodotta durante la frequenza del corso di dottorato in Tecnologie per la Conservazione dei Beni Architettonici e Ambientali dell’Università degli Studi di Cagliari, a.a. 2014/2015 - XXVIII ciclo, con il supporto di una borsa di studio finanziata con le risorse del P.O.R. SARDEGNA F.S.E. 2007-2013 - Obiettivo competitività regionale e occupazione, Asse IV Capitale umano, Linea di Attività I.3.1 “Finanziamento di corsi di dottorato finalizzati alla formazione di capitale umano altamente specializzato, in particolare per i settori dell’ICT, delle nanotecnologie e delle biotecnologie, dell’energia e dello sviluppo sostenibile, dell’agroalimentare e dei materiali tradizionali”.

Marta Casti gratefully acknowledges Sardinia Regional Government for the financial support of her PhD scholarship (P.O.R. Sardegna F.S.E. Operational Programme of the Autonomous Region of Sardinia, European Social Fund 2007-2013 - Axis IV Human Resources, Objective I.3, Line of Activity I.3.1.)”.

*Ai miei cari*



## Indice

Abstract	1
Introduzione e scopo della ricerca	2
PARTE I: Stato dell'arte	5
1. Il fenomeno della cristallizzazione salina nei materiali lapidei porosi	6
1.1. Le variabili nella cristallizzazione salina dei materiali lapidei porosi	7
1.2. Le sorgenti saline nei materiali da costruzione	8
1.3. Le condizioni per la cristallizzazione salina	11
1.4. I meccanismi di trasporto ed evaporazione dell'umidità nei materiali porosi	13
1.5. La pressione di cristallizzazione	19
1.6. La cristallizzazione salina del solfato di sodio	23
1.7. La cristallizzazione salina nelle soluzioni multicomponente	28
2. La cristallizzazione salina negli ambienti ipogei semiconfinati	35
2.1. L'influenza del microclima nella cristallizzazione salina in ambienti ipogei semiconfinati	36
2.2. Il caso del Cubicolo Paleocristiano di Munazio Ireneo	37
2.3. Metodi di analisi	42
2.3.1. Caratterizzazione minero-petrografica dei materiali	42
2.3.2. Analisi della cristallizzazione salina	46
2.3.3. Monitoraggio microclimatico annuale del sito	47
2.3.4. Monitoraggio stagionale delle efflorescenze saline	49
2.4. Risultati e discussione	52

2.4.1. Caratterizzazione minero-petrografica dei materiali	52
2.4.2. Analisi della cristallizzazione salina	58
2.4.3. Monitoraggio microclimatico annuale del sito	61
2.4.4. Monitoraggio stagionale delle efflorescenze saline	70
2.5. Considerazioni conclusive	79
<b>3. La mitigazione del danno da cristallizzazione salina</b>	<b>81</b>
3.1. Il problema della rimozione dei sali dalle strutture lapidee porose	82
3.2. Gli inibitori di cristallizzazione	83
3.3. L'uso degli inibitori di cristallizzazione per la conservazione dei materiali lapidei porosi	84
3.4. L'uso dei liquidi ionici come inibitori di cristallizzazione	89
3.4.1. Interazione sale+inibitore	91
3.4.2. Interazione sale+inibitore+mezzo poroso	94
3.5. Discussione dei risultati	95
<b>PARTE II: Sperimentazione</b>	<b>97</b>
<b>4. Analisi della matrice indagata: calcare biomicritico del Mediterraneo (S. Caterina di Pittinuri, OR)</b>	<b>98</b>
4.1. Il degrado da cristallizzazione salina nei calcari biomicritici siti in ambienti ipogei	99
4.2. Il calcare biomicritico della zona di S. Caterina di Pittinuri (OR)	100
4.3. Caratterizzazione minero-petrografica	101
4.3.1. Diffrattometria a raggi X (XRD)	101
4.3.2. Osservazioni in microscopia ottica (MO)	101

4.3.3. Osservazioni in microscopia a scansione elettronica (SEM)	102
4.4. Caratterizzazione fisico-meccanica	103
4.4.1. Porosimetria a intrusione forzata di mercurio (MIP)	103
4.4.2. Valutazione della velocità di propagazione del suono (UNI EN 14579-2005)	104
4.4.3. Valutazione della resistenza meccanica a compressione uniassiale (EN 1926:2007)	105
4.5. Proprietà di assorbimento nei confronti dell'acqua	106
4.5.1. Assorbimento d'acqua per capillarità (UNI EN 15801 -2010)	106
4.5.2. Assorbimento per immersione totale (Normal 7/81)	108
4.5.3. Misura dell'indice di asciugamento (Normal 29/88)	109
4.6. Determinazione della resistenza alla cristallizzazione salina (UNI EN 12370 – 2010)	110
4.7. Valutazione del trasporto d'acqua e soluzione di Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mediante NMR	113
4.7.1. Principi teorici sulla tecnica NMR	113
4.7.2. Trasporto di acqua e soluzione di Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> nel litotipo SC	114
5. Desalinizzazione e inibizione della cristallizzazione salina mediante inibitori	123
5.1. Mitigazione della cristallizzazione salina nei calcari biomicritici siti in ambienti ipogei	124
5.2. Interazioni nel sistema lapideo+inibitore	125
5.2.1. Proprietà fisico-meccaniche	125
5.2.2. Proprietà colorimetriche	128
5.3. Interazioni nel sistema lapideo+sale+inibitore	129

5.3.1. SC in risalita capillare in soluzione 0,43 M di Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	130
5.3.2. Preimmersione in soluzione 0,5% di inibitore e risalita capillare in soluzione 0,43M DI Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	133
5.3.3. Predegrado di 3 giorni in risalita capillare in soluzione 0,43M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e applicazione di inibitore al 0,5% mediante polpa di cellulosa	137
5.4. Discussione dei risultati	141
5.4.1. Effetti di IN1 sul litotipo SC	142
5.4.2. Effetti di IN2 sul litotipo SC	145
5.5. Considerazioni conclusive	148
Conclusioni	151
Bibliografia	154
Appendice A	162
Allegato 1	165
Simboli e sigle	166
Lista delle pubblicazioni	171
Ringraziamenti	172

## Abstract

Salt crystallisation is one of the most harmful decay problems in porous materials. Especially ancient building and archaeological sites can show very intense damage (e.g. detachment and pulverization of the materials) that produce a strong loss of matter and so cultural identity. Mainly hypogea show salt crystallisation due to capillary rising. However also anthropic sources like pollution or cement can be found in these sites producing decay. Sodium sulphate is very common where there is the combination between cement and pollution. This salt is very harmful for porous materials due to his high crystallization pressure and the possibility to change to anhydrous phase to hydrated one. When microclimatic variations occur due to semi-confined environment, phase transitions of sodium sulphate take place with consequence on porous material decay.

This research studied sodium sulphate crystallisation on a Mediterranean biomicritic limestone and the action of crystallisation inhibitors to mitigate it.

The early Christian burial of Munazio Ireneo was studied to understand sodium sulphate crystallisation in biomicritic limestone. Diagnostic investigation and microclimatic monitoring were carried out to understand decay phenomena. The hypogeum is a semi-confined environment and high damage can be found due to phase transition of sodium sulphate.

Crystallisation of a Mediterranean biomicritic limestone was also studied in laboratory by XRD, OM, SEM, MIP and NMR analysis. Crystallisation inhibitors were tested on the limestone in sodium sulphate solution capillary rising. Two different inhibitors were applied with two distinct system (immersion and poultice). XRD, MIP and SEM analysis were carried out to understand the modification of the inhibitor on the stone microstructure. The loss of material was evaluated to understand the effect of the inhibitors comparing the loss of material in the blank sample. A greater loss of material than the blank sample was found when the first inhibitor was applied through both of the system; the second inhibitor had a minor loss of material but chromatic variations could be found on the stone.

**Keywords:** salt crystallisation, biomicritic limestone, sodium sulphate, crystallisation inhibitors, microclimate, semi-confined environment, hypogeum

## Introduzione e scopo della ricerca

Cicerone definiva la memoria come “tesoro e custode di tutte le cose”; questa espressione è più che mai attuale in un’epoca in cui si cerca di riparare ai danni causati dallo sfruttamento intenso dell’ambiente, dai mutamenti climatici e dai numerosi conflitti. Conservare la nostra memoria storica rappresenta un dovere civico e da qui nasce la coscienza per la conservazione del nostro patrimonio culturale. L’art. 9 della Costituzione afferma che “La Repubblica tutela il paesaggio e il patrimonio storico artistico della Nazione”. Tuttavia il degrado antropico degli ultimi 50 anni ha causato più danni che non gli agenti atmosferici in millenni di storia.

L’inquinamento atmosferico genera fenomeni di dissoluzione delle matrici lapidee, l’anidride solforica e solforosa presenti nell’aria sono responsabili della solfatazione a spese delle matrici lapidee carbonatiche, i materiali cementizi, utilizzati sino agli anni ’80 nel restauro, apportano sali solubili agli edifici. In particolare i materiali porosi sono estremamente suscettibili al degrado. La porosità è una proprietà rilevante che agisce sulla durabilità dei materiali e sulla loro resistenza al degrado. Non è solo la percentuale dei vuoti a caratterizzare il trasporto dei fluidi nei materiali porosi ma anche la loro dimensione, forma e tortuosità.

Il già citato fenomeno della cristallizzazione salina risulta quindi estremamente dannoso per i materiali porosi all’interno dei quali le soluzioni saline possono infiltrarsi ed essere trasportate con facilità. È ampiamente diffuso nelle fasce costiere per la vicinanza al mare e viene notevolmente enfatizzato dall’azione sinergica con forme di degrado antropico derivanti dall’inquinamento atmosferico e dalla presenza di materiali cementizi. Durante l’evaporazione delle soluzioni saline i sali possono cristallizzare all’interno (subefflorescenze) o all’esterno dei pori dei materiali (efflorescenze) in funzione delle caratteristiche microstrutturali dei materiali e delle condizioni microclimatiche dell’ambiente che determinano la velocità di evaporazione.

In particolare, numerosi monumenti del bacino del Mediterraneo esibiscono la presenza di fenomeni di degrado da cristallizzazione salina molto avanzati; numerosi monumenti sono caratterizzati da calcari porosi, come per esempio la *Pietra di Lecce*, la *pietra di Noto* e di *Matera*. Questi materiali sono stati ampiamente utilizzati nell’architettura storica per la loro facile capacità di estrazione e lavorabilità. Tuttavia per la loro elevata porosità sono molto vulnerabili alla cristallizzazione salina. Se sono posti in opera in ambienti ipogei sono spesso fortemente contaminati dalla cristallizzazione salina per via della presenza di fenomeni di umidità di risalita capillare che possono veicolare le soluzioni saline al loro interno. Il solfato di sodio è uno dei sali più diffusi e si

ritrova anche in questi ambienti in quanto è associato alla presenza di materiali cementizi e all'inquinamento atmosferico. Questo sale è molto dannoso e può cristallizzare nella forma anidra o idrata in funzione delle condizioni microclimatiche. La forma idrata di questo sale è caratterizzata da un incremento di volume del 315% con conseguente enorme potere espansivo se cristallizza all'interno dei pori dei materiali. La cristallizzazione del solfato di sodio nelle matrici porose porta a fenomeni di degrado molto intensi caratterizzati da fessure, distacchi e polverizzazione delle matrici.

Sfortunatamente gli interventi di restauro per i materiali soggetti a cristallizzazione salina sono ancora inefficaci e la ricerca sotto questo aspetto risulta ancora insufficiente. Attualmente vengono riscontrate numerose difficoltà nel restauro dei materiali lapidei porosi contaminati da sali solubili. Individuare strategie conservative efficaci e a lungo termine risulta una sfida ancora aperta. La ricerca in questo fronte presenta ancora problemi irrisolti sia per quanto concerne la comprensione dei meccanismi di degrado dei sali solubili, sia per gli aspetti connessi alla desalinizzazione delle matrici contaminate e al loro consolidamento.

Da qui nasce lo scopo della presente ricerca che ha il duplice obiettivo di analizzare la cristallizzazione salina del solfato di sodio in calcari biomicritici da un lato, sperimentare inibitori di cristallizzazione sulle suddette matrici al fine di individuare possibili strategie conservative dall'altro.

Il primo obiettivo è stato perseguito attraverso l'analisi del degrado da cristallizzazione salina all'interno del Cubicolo Paleocristiano di Munazio Ireno (Cagliari). Il sito è stato studiato mediante indagini diagnostiche condotte su campioni prelevati dal sito a intervalli stagionali e il contemporaneo monitoraggio microclimatico annuale del sito. Una seconda parte di questo obiettivo è stata condotta in laboratorio mediante l'effettuazione di test di cristallizzazione salina su un calcare biomicritico. La valutazione degli effetti indotti dalla cristallizzazione salina sul calcare biomicritico è stata condotta mediante le analisi XRD, MO, SEM, MIP ed NMR.

Il secondo obiettivo è stato perseguito mediante l'applicazione di inibitori di cristallizzazione sul litotipo precedentemente citato. Gli inibitori di cristallizzazione sono sostanze che permettono di prevenire o ritardare la nucleazione dei cristalli e/o ridurre la velocità di crescita di specifiche facce, modificando l'abito cristallino. Recenti studi condotti nel settore della conservazione dei Beni Culturali hanno riscontrato che alcuni di questi prodotti favoriscono la formazione delle efflorescenze piuttosto che delle subefflorescenze con conseguente mitigazione del danneggiamento.

L'applicazione degli inibitori è stata effettuata sui campioni di calcare durante il processo di risalita capillare in soluzione di solfato di sodio in modo tale da

simulare alcune situazioni di degrado che si sviluppano spesso negli ambienti ipogei. La veicolazione dei formulati nei campioni è stata realizzata sperimentando due differenti modalità di applicazione (immersione e impacchi di polpa di cellulosa). La stima degli effetti degli inibitori è stata infine condotta mediante la valutazione della perdita di peso nei campioni, con e senza inibitori salini ed analisi XRD, MIP, SEM effettuate sia sui campioni che sulle efflorescenze.

## PARTE I: STATO DELL'ARTE

## 1. Il fenomeno della cristallizzazione salina nei materiali lapidei porosi

*<<Questi materiali duri modellati a imitazione delle forme della vita organica hanno subito, a loro modo, l'equivalente della fatica, dell'invecchiamento, della sventura. Sono mutati come il tempo ci muta. [...] Talune di queste modificazioni sono sublimi. [...] Certe statue esposte al vento marino hanno il biancore e la porosità di un blocco di sale che si sgretola; altre, come i leoni di Delo hanno cessato di essere effigi animali per divenire fossili imbiancati, ossa al sole in riva al mare>>.*

Marguerite Yourcenar, "Il tempo grande scultore" in "Il tempo grande scultore", 1983 [1]

## 1.1 Le variabili nella cristallizzazione salina dei materiali lapidei porosi

I materiali da costruzione, per quanto apparentemente incorruttibili, non sono esenti all'azione del tempo che passa. I processi di degrado che determinano il loro invecchiamento sono processi lenti, ma comunque inevitabili.

In particolare la cristallizzazione salina dei materiali lapidei porosi rappresenta una delle forme di degrado più insidiose per i materiali che costituiscono edifici, dighe, ponti, strade e quindi per la loro vita utile.

Quando questo fenomeno colpisce monumenti e opere d'arte, tali modificazioni, seppur "sublimi" nel romanticismo di Marguerite Yourcenar [1], compromettono la lettura dell'opera d'arte con fenomeni drammatici di distacco, completa polverizzazione delle matrici lapidee e conseguente inestimabile perdita del patrimonio culturale (Fig. 1.1).

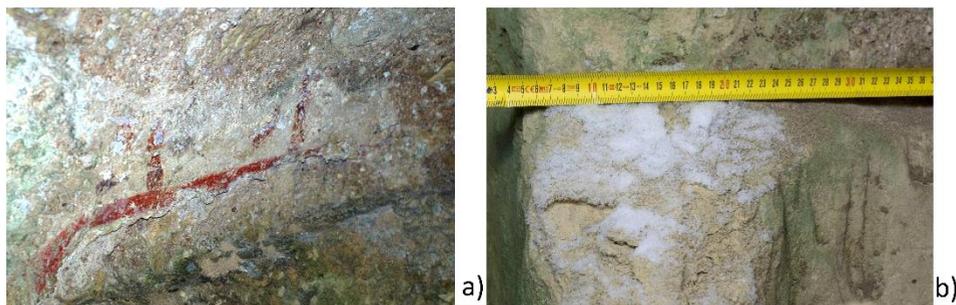


Figura 1.1 Cristallizzazione salina nel "Cubicolo paleocristiano di Munazio Ireneo" (Cagliari), particolare del sottarco della parete centrale. a) Affresco lacunoso ed efflorescenze saline. b) Abbondanti efflorescenze, distacchi e polverizzazione della muratura in *Pietra Cantone*.

Il fenomeno della cristallizzazione salina è molto complesso e attualmente alcuni meccanismi risultano ancora incomprenduti. Come si può osservare in Fig. 1.2 le variabili che regolano il fenomeno sono numerose e tra di loro interconnesse. Esse possono essere estrinseche al materiale (**grado di sovrasaturazione della soluzione, natura del sale, condizioni termoigrometriche dell'ambiente**) [2-17] o intrinseche ad esso (**forma e dimensione dei pori della matrice, resistenza meccanica del materiale**) [5; 10; 18-20].

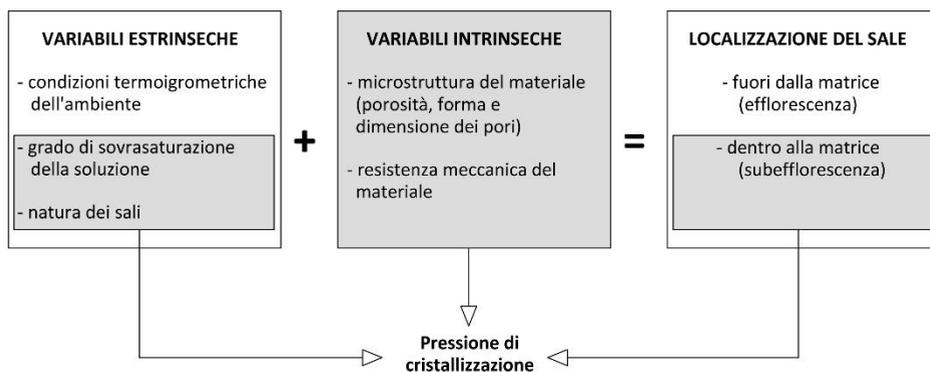


Figura 1.2 Schema delle variabili implicate nel fenomeno della cristallizzazione salina; esse possono essere estrinseche e intrinseche al materiale e sono tra di esse interconnesse. Determinano il grado di danneggiamento del materiale che a sua volta è regolato dalla localizzazione del sale dentro o fuori la matrice: se il sale cristallizza all'interno della matrice la pressione di cristallizzazione è il parametro che gestisce l'entità del degrado.

## 1.2 Le sorgenti saline nei materiali da costruzione

L'origine dei sali può essere naturale o antropica ed essi possono essere trasportati all'interno dei materiali porosi per deposizione secca o umida [2;6]. I fenomeni di umidità, che colpiscono le murature (fenomeni di condensa, risalita capillare, pioggia battente e umidità accidentale), costituiscono i principali meccanismi di trasporto dei sali. Questi ultimi possono essere già presenti nei materiali da costruzione e venire risolubilizzati e mobilizzati dall'acqua, che, non essendo mai pura, contiene generalmente una certa frazione di sali disciolti [6].

Tra le *sorgenti naturali* le principali sono:

- il **suolo**: può contenere sali disciolti come carbonati, solfati, cloruri, nitrati di magnesio, calcio, sodio e potassio che possono sopraggiungere nelle costruzioni attraverso la risalita capillare [2-4;21;22];
- l'**atmosfera**: può contenere sali che possono essere trasportati attraverso il vento [2-4;10; 23]; l'aerosol marino è caratterizzato da piccole gocce di acqua di mare contenenti per la maggior parte cloruri e la loro concentrazione nell'aria diminuisce progressivamente con la distanza; i rilevamenti condotti nella costiera adriatica rivelano che la concentrazione di sali nell'aria varia da 152,6 mg/l, entro 1 km di distanza dalla costa, sino a 71,9 mg/l, a circa 45 km di distanza dalla stessa [23].

- il **metabolismo biologico**: gli scarti metabolici degli esseri viventi contengono cloruro di sodio e nitrati. L'attività batterica produce invece nitrati, sali di ammonio e solfati [2].

Tra le *sorgenti antropiche* le più comuni sono:

- l'**atmosfera inquinata**: l'azione dell'anidride solforosa e solforica è responsabile della formazione del gesso a spese delle superfici carbonatiche con la conseguente formazione di croste nere [2-4;24;25];

- i **materiali da costruzione**: possono contenere sali che vengono mobilizzati da fenomeni di umidità derivanti dalla formazione di condensa nei pori dei materiali oppure dalla risalita capillare [2]. Il **cemento**, utilizzato abbondantemente nel restauro dei monumenti sino agli anni '80, è una delle sorgenti principali di solfati [8-11]. Esso può contenere sino all'1% di alcali solubili nella frazione argillosa e questi possono essere lisciviati dalla presenza dell'acqua che permea la rete porosa e reagire con gli inquinanti dell'aria per dare origine a solfati e carbonati alcalini. I sali più comuni nel degrado del cemento sono il solfato di sodio e il gesso (riscontrati solitamente negli strati superficiali del cemento), l'ettringite e la thaumasite, che sono sali fortemente espansivi (riscontrati solitamente negli strati più interni delle strutture in calcestruzzo). La quantità di alcali presenti nel cemento può diventare molto consistente; in 100 kg di cemento Portland l'1% di  $\text{Na}_2\text{O}$ , quando reagisce con l'acido solforico proveniente dall'aria inquinata, può produrre 520 g di mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), fase idrata del solfato di sodio che genera una notevole pressione di cristallizzazione durante la sua espansione accompagnata da un incremento di volume del 315% [26] (Fig. 1.3). La produzione di questi sali in quantità così consistenti risulta essere molto dannosa sia per le pitture murarie, che nei lapidei e nelle malte [2;3].



Figura 1.3 Fenomeni di cristallizzazione salina nelle pareti in calcestruzzo armato addossate al sito archeologico di Viale Trieste 105, Cagliari. Visibili le efflorescenze saline di mirabilite e i fenomeni di distacco conseguenti all'azione espandente di questo sale [13].

- i **prodotti usati nel restauro**: acidi (cloridrico, fosforico, fluorico, formico, acetico, e altri), soluzioni alcaline (soda e potassa caustica, carbonato di sodio, di potassio e di ammonio) sono stati utilizzati in passato per eliminare incrostazioni, in particolare cementizie, apportando gravi conseguenze allo stato di conservazione dei manufatti ed introducendo elementi geochimicamente mobili nelle matrici che contribuiscono alla formazione dei sali.

Tensioattivi ionici (ad esempio i polifosfati di sodio) sono usati per la realizzazione di impacchi per la estrazione dei sali solubili ma possono reagire con le matrici apportando essi stessi sali [2;3].

- i **sali antighiaccio** utilizzati nel periodo invernale: sono caratterizzati soprattutto da cloruri che possono essere trasportati negli edifici attraverso fenomeni di risalita capillare [2-4].

Talvolta la presenza di alcuni sali nelle murature può essere relazionata a un particolare uso dell'edificio. Negli studi di Novak G.A. et al. [21] la sorgente salina nell'edificio contaminato è risultata essere il suolo, abbondantemente ricco di nitrati per via delle numerose fattorie che sorgevano in quell'area prima dell'urbanizzazione.

Quando si verifica l'evaporazione dell'umidità si realizzano le condizioni per la nucleazione dei cristalli di sale che, in dipendenza del grado di sovrassaturazione della soluzione, natura di sale, condizioni termoigrometriche dell'ambiente e della forma e dimensione dei pori della matrice, possono cristallizzare all'esterno (**efflorescenza**) o all'interno delle matrici porose (**subefflorescenza**) [7-10;13;17]. La nucleazione del cristallo comporta l'espansione dello stesso con sviluppo di **pressioni di cristallizzazione** (Fig. 1.4) [10;17-20].

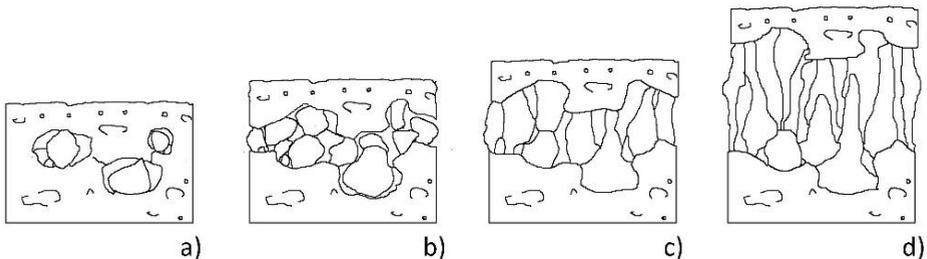


Figura 1.4 Meccanismo di distruzione della matrice porosa per la cristallizzazione del nitrato di sodio [2;3].

All'interno delle matrici porose le pressioni di cristallizzazione possono superare la resistenza meccanica del materiale portandolo a rottura sino alle più sconcertanti forme di degrado caratterizzate da distacco e completa disgregazione delle matrici porose [10-16].

### 1.3 Le condizioni per la cristallizzazione salina

Le condizioni per la cristallizzazione salina sono strettamente connesse ai parametri ambientali. La cristallizzazione del sale può verificarsi se l'umidità relativa dell'ambiente scende sotto il valore dell'**umidità relativa di equilibrio** espressa in % (**UR<sub>eq</sub>**) [2-4]:

$$UR \leq UR_{eq} \quad [1.1]$$

Dove per umidità relativa di equilibrio si intende:

$$UR_{eq} = \frac{P_s}{P_0} \times 100 \quad [1.2]$$

Dove  $P_s$  è la pressione di vapore della soluzione salina satura e  $P_0$  è la pressione di vapore nell'aria satura. Viceversa i sali tenderanno a risolubilizzarsi.

I valori di  $RH_{eq}$  sono differenti per ciascun sale e variano in funzione della temperatura come si può notare dalla Tab. 1.1.

Tabella 1.1 Valori di  $UR_{eq}$  (%) in funzione della temperatura per i sali più comuni [2].

SALE	UR <sub>eq</sub>	UR <sub>eq</sub>	UR <sub>eq</sub>	UR <sub>eq</sub>	UR <sub>eq</sub>	UR <sub>eq</sub>	UR <sub>eq</sub>
	(%) a 0°C	(%) a 5°C	(%) a 0°C	(%) a 5°C	(%) a 0°C	(%) a 5°C	(%) a 0°C
CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	41	37,7	33,7	n.r. <sup>1</sup>	30,8	28,6	22,4
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	33,7	33,6	33,5	33,3	33,1	32,8	32,4
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	43,1	43,1	43,1	43,2	43,2	43,2	43,2
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	59	59,6	56,5	54	53,6	50,5	46,8
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	60,4	58,9	57,4	55,9	54,4	52,9	51,4
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	61,8	n.r.
NaNO <sub>3</sub>	n.r.	78,6	77,5	76,5	75,4	74,3	73,1
NaCl	75,5	75,7	75,7	75,6	75,5	75,3	75,1
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	82	82,8	84,3
KCl	88,6	87,7	86,8	85,9	85,1	84,3	83,6
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	n.r.	n.r.	86,9	n.r.	90,1	88,3	88
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	n.r.	n.r.	n.r.	96,5	97,9	88,2	83,2

<sup>1</sup> n.r. sta per "non rilevato".

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	n.r.	n.r.	n.r.	95,2	93,6	91,4	87,9
$\text{KNO}_3$	96,3	96,3	96	95,4	94,6	93,6	92,3
$\text{K}_2\text{SO}_4$	98,8	98,5	98,2	97,9	97,6	97,3	97

Come già detto, durante l'evaporazione, i sali possono cristallizzare all'esterno (*efflorescenza*) o all'interno dei pori del materiale (*subefflorescenza*) [1-8], assumendo morfologie e habitus determinati da fattori strutturali interni, propri della fase minerale (reticolo cristallino), e da fattori esterni, quali sovrasaturazione, composizione e impurità della soluzione, velocità di rifornimento della soluzione al cristallo in crescita e condizioni termometriche dell'ambiente [2;3].

Quando il cristallo cresce in condizioni di equilibrio, ovvero completamente immerso nella soluzione, presenta il suo habitus tipico; per esempio per l'halite ( $\text{NaCl}$ ) è quello cubico (Fig. 1.5 a) mentre per la mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) è prismatico (Fig. 1.5 b) [7]; tuttavia in condizioni di non equilibrio la fase cristallizza sotto forma di "whiskers", ovvero sotto forma di sottilissimi aghi. I sali meno solubili formano invece croste compatte come aggregati di cristalli aciculari, colonnari e isometrici [2;3].

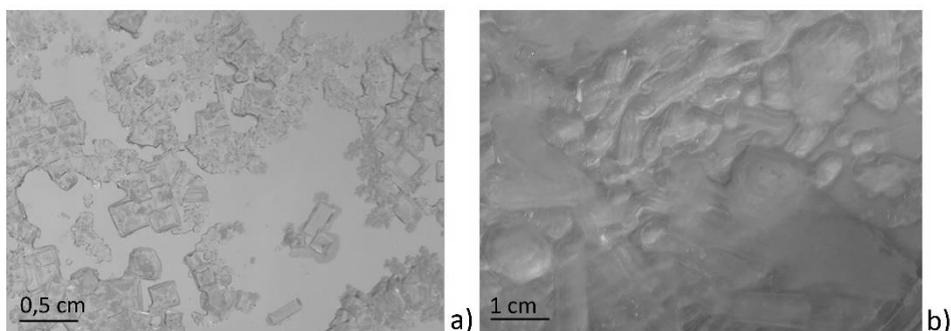


Figura 1.5 Cristallizzazione di sali in un vetrino in condizioni di equilibrio. a) Visibile l'abito cristallino cubico dell'halite. b) Visibili i lunghi cristalli prismatici della mirabilite.

Su un substrato in essiccazione, le efflorescenze sono generate con una sequenza di morfologie dipendente dalle variazioni delle proprietà di imbibizione del substrato e dalla ventilazione dello stesso (Fig. 1.6).

In un substrato umido, finché i cristalli sono immersi in un film di soluzione, essi assumono dimensioni notevoli, con tipiche forme di equilibrio (Fig. 1.6 a). Con la riduzione del film della soluzione, l'aggregato cristallino diventa una crosta granulare formata da cristalli più piccoli e isometrici (Fig. 1.6 b) e diventa sempre più fibrosa al diminuire dello spessore del film di soluzione (Fig. 1.6 c). Quando

il supporto è leggermente umido crescono cristalli colonnari e whiskers (Fig. 1.6 d); infine cristalli molto sottili si accrescono quando le superfici sono quasi secche (Fig. 1.6 e) [2-3].

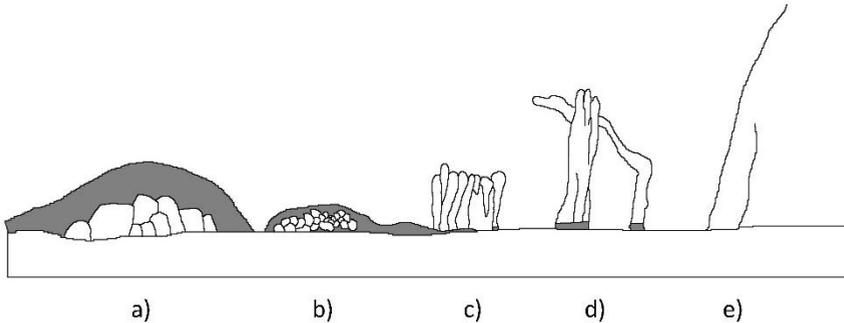


Figura 1.6 Rapporto tra la morfologia del cristallo e l'umidità del substrato in un materiale poroso. a) Grandi cristalli con le loro specifiche forme di equilibrio si sviluppano quando sono completamente immersi in una pellicola di soluzione su un substrato bagnato. b) Una crosta granulata formata da più piccoli e isometrici cristalli cresce su un substrato bagnato con ridotto film di soluzione. c) Una crosta fibrosa cresce in aria da un substrato coperto da un sottilissimo film di soluzione. d) Cristalli colonnari e whiskers crescono quando il supporto è leggermente umido. e) cristalli molto sottili crescono in aria dalla superficie quasi a secca [2-3].

### 1.4.1 meccanismi di trasporto ed evaporazione dell'umidità nei materiali porosi

Il processo di asciugamento è un processo di drenaggio dove il fluido non bagnante (gas) sostituisce il fluido bagnante (acqua): il fluido bagnante viene trasportato verso la superficie dove lascia il materiale per l'evaporazione. In un mezzo poroso omogeneo e uniformemente bagnato si possono distinguere due differenti fasi nel processo di trasporto dell'umidità (Fig. 1.7):

- 1) **Periodo uniforme di evaporazione, esternamente limitato**
- 2) **Recessione del fronte di evaporazione, internamente limitato [8-9].**

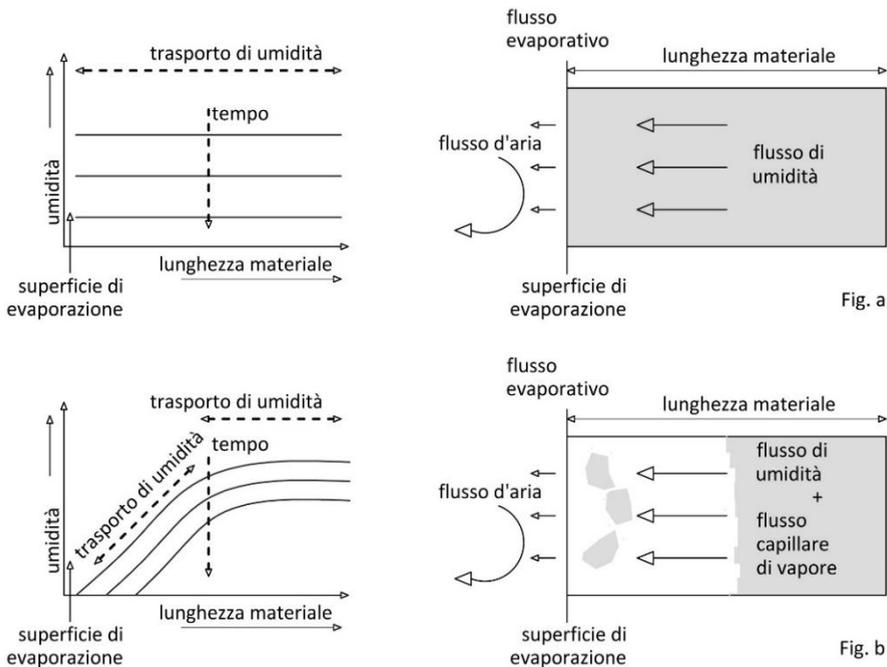


Figura 1.7 Schema del trasporto di umidità in un materiale poroso. a) Trasporto di umidità in fase liquida (periodo uniforme di evaporazione, esternamente limitato). b) Trasporto di umidità in fase di vapore (recessione del fronte di evaporazione, internamente limitato) [9].

Nella prima fase il trasporto di umidità avviene in *fase liquida*: il flusso di acqua verso la superficie è costante purché il flusso capillare che rifornisce la superficie di evaporazione sia più grande o uguale a quello evaporativo. A temperatura costante il flusso evaporativo  $J$  attraverso il mezzo poroso può essere espresso attraverso la **legge di Darcy** e dipende dal gradiente di pressione  $\Delta P$  tra la pressione nella sezione a e la pressione nella sezione b:

$$J_D = -\frac{k}{\eta} \Delta P_{ab} \quad [1.3]$$

Dove  $J_D$  è espresso in  $\text{cm}^3/\text{s}$ ,  $k$  è la permeabilità del mezzo poroso,  $\eta$  è la viscosità del liquido e  $\Delta P_{ab}$  è il gradiente di pressione da a verso b [5] (Fig. 1.8).

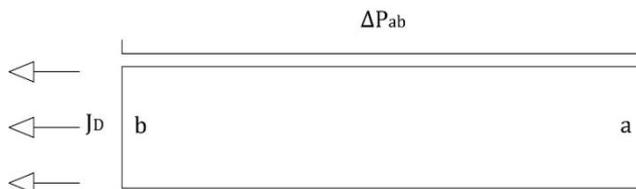


Figura 1.8 Schema del trasporto di umidità in un materiale poroso secondo la legge di Darcy: il flusso evaporativo  $J$  fluisce dalla sezione a verso la sezione b con un gradiente di pressione  $\Delta P$  [5].

Il flusso di evaporazione in un materiale poroso durante la prima fase (Fig. 1.7 a) è tipicamente più elevato di quello di una superficie libera di acqua per l'addizionale contributo della rugosità superficiale per l'effettiva area superficiale di evaporazione [9]. Così l'evaporazione dipende non solo dai fattori ambientali (*temperatura* e *umidità relativa*) ma anche dalla *porosità* del materiale, dall'*area superficiale specifica* e dal *grado di saturazione d'acqua della superficie* [8].

Durante la seconda fase (Fig. 1.7 b) la migrazione dell'acqua dipende dalla struttura porosa del materiale ed è quindi influenzata dalle differenti pressioni capillari dei pori. I pori grandi e i pori piccoli presentano infatti diverse pressioni capillari in quanto la pressione capillare,  $P_c$ , è inversamente proporzionale al raggio dei pori come suggerito dall'equazione di Laplace:

$$P_c = \frac{2\gamma\cos\theta}{r} \quad [1.4]$$

Dove  $\gamma$  è la tensione superficiale all'interfaccia liquido-vapore,  $\theta$  è l'angolo di contatto all'interfaccia aria-liquido e aria-solido ed  $r$  è il raggio del poro [5].

Grazie alle differenti forze capillari esercitate da pori di diverse dimensioni, se i pori più piccoli sono connessi ai pori più grandi, l'acqua viene preferenzialmente attirata nei pori più piccoli per il gradiente di pressione capillare, mentre i pori più grandi iniziano a svuotarsi d'acqua. Conseguentemente, il flusso capillare diventa discontinuo e il trasporto avviene in *fase di vapore*. L'acqua non può più essere trasportata con lo stesso flusso evaporativo, perché la diffusione del vapore è un processo lento. L'acqua vicino alla superficie di evaporazione inizia a formare cluster isolati d'acqua e il fronte di evaporazione si sposta verso l'interno del materiale. Questi evaporano grazie alla grande differenza di umidità relativa tra l'aria in prossimità ad essi e la superficie del materiale [8;9]; l'aria riesce ad invadere i pori più grandi dove la pressione capillare ( $P_c$ ) è più bassa.

Quando il processo di evaporazione interessa il **trasporto di ioni in soluzione** si verificano contemporaneamente due meccanismi di trasporto: **diffusione** e **avvezione** (Fig. 1.9).

La *diffusione* è il meccanismo di trasporto guidato dalla presenza di un gradiente di concentrazione nel sistema. Essa consiste nel trasporto delle particelle dalla zona nella quale esse sono più concentrate a quella nella quale presentano una concentrazione più bassa e procede fino a che non si annulla tale gradiente. Nei materiali porosi è un processo piuttosto lento [8].

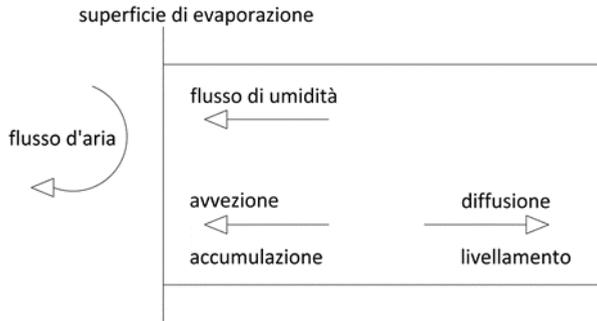


Figura 1.9 Schema del trasporto di ioni in soluzione in un materiale poroso. Competizione tra avvezione che tende a generare l'accumulazione di particelle vicino alla superficie e diffusione, che tende a livellare il gradiente di concentrazione [8].

L'*avvezione* è il meccanismo legato al trasporto delle particelle nel fluido per via del moto del fluido stesso. Nei materiali porosi è generalmente più veloce della *diffusione* [8].

La legge che controlla il trasporto di una soluzione salina in un mezzo poroso è quella di *Fick*. Il flusso molare  $J_F$  del componente a verso b nella direzione z (mol/[sec x cm<sup>2</sup>]) è dato da:

$$J_F = -D_{ab} \frac{dc_a}{dz} \quad [1.5]$$

Dove  $D_{ab}$  è il coefficiente di diffusione da a verso b,  $c_a$  è la concentrazione di a (mol/cm<sup>3</sup>) e z è la distanza di diffusione (Fig. 1.10) [6;27].

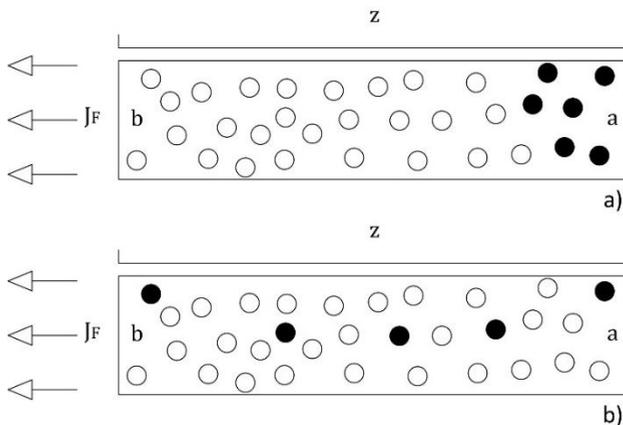


Figura 1.10 Schema della diffusione in un sistema composto da due componenti a e b secondo la legge di Fick. a) Inizio del processo di diffusione: accumulazione di entrambi i componenti. b) Fine del processo di diffusione: diffusione del componente b in a con livellamento dell'accumulazione.

Tuttavia il trasporto è causato contemporaneamente da un gradiente di pressione e di concentrazione. Pertanto il flusso totale  $J_{\text{tot}}$  è dato dalla somma del flusso  $J_D$  [1.3] e quello  $J_F$  [1.6] [6]:

$$J_{\text{tot}} = J_D + J_F \quad [1.6]$$

Durante l'evaporazione gli ioni salini vengono trasportati insieme all'acqua vicino alla superficie del materiale incrementando in questa regione la concentrazione del sale. Ci sarà una competizione tra avvezione, che trasporta gli ioni verso la superficie di evaporazione, e diffusione, che tenderà di livellare il gradiente di concentrazione. Questa competizione è caratterizzata dal **numero di Peclet, Pe** [8;9]:

$$Pe = \frac{|U|L}{D_{\text{eff}}} \quad [1.7]$$

Dove  $U$  è la velocità del fluido,  $L$  è la lunghezza caratteristica del campione e  $D_{\text{eff}}$  è l'effettivo coefficiente di diffusione degli ioni salini nel materiale poroso; quest'ultimo rappresenta invece il prodotto tra il coefficiente di diffusione del sale ( $D_s$ ) e il termine che rappresenta invece il contributo del materiale sulla diffusione della soluzione salina:

$$D_{\text{eff}} = \frac{\phi}{T} D_s \quad [1.8]$$

Dove  $\phi$  è la porosità del materiale e  $T$  è la tortuosità, che si riferisce al reale cammino delle particelle all'interno del materiale [28].

Per  $Pe < 1$  il flusso di evaporazione  $J_{\text{tot}}$  è basso, domina la diffusione e il sale cristallizza uniformemente sotto il materiale come *subefflorescenza*; per  $Pe > 1$  il flusso di evaporazione  $J$  è alto, domina l'avvezione e il sale cristallizza appena sotto la superficie del materiale o in superficie come *efflorescenza* [9].

La velocità di evaporazione è quindi responsabile della crescita del cristallo come *subefflorescenza* o *efflorescenza*. Se il flusso di evaporazione dell'umidità in superficie è più piccolo o uguale al flusso capillare che fornisce l'umidità alla superficie, l'interfaccia liquido-vapore rimane sulla superficie esterna del campione e il sale cristallizza come *efflorescenza*. Tuttavia se la velocità del flusso di evaporazione dell'umidità in superficie è più grande della velocità del flusso capillare, l'interfaccia vapore-liquido rimane dentro alla matrice porosa e il sale cristallizza appena sotto la superficie del materiale come *subefflorescenza* [8;9].

La recessione del fronte evaporativo determina la nucleazione dei cristalli all'interno della matrice porosa con conseguente sviluppo di pressioni di cristallizzazione sulle pareti del poro [8;9].

La recessione del fronte evaporativo la si può osservare nelle parti alte delle murature soggette a risalita capillare. Si possono infatti distinguere tre differenti zone nelle murature (Fig. 1.11).



Figura 1.11 Formazione di efflorescenze a subefflorescenze sui muri. Cimitero Monumentale di Bonaria a Cagliari, zona a: muratura bagnata, flusso evaporativo inferiore al flusso di rifornimento della soluzione; zona b: flusso evaporativo uguale al flusso di rifornimento della soluzione, formazione di efflorescenze; zona c: flusso evaporativo maggiore del flusso di rifornimento della soluzione, arretramento del fronte di evaporazione e cristallizzazione del sale sotto forma di subefflorescenze.

Nella zona più bassa (zona a) la muratura è bagnata perché il flusso di risalita è basso rispetto a quello di evaporazione, l'evaporazione aumenta la concentrazione del sale in soluzione ma avviene una diffusione della soluzione verso il terreno per la predominanza del fenomeno della diffusione. Nella zona intermedia (zona b) il flusso di risalita e di evaporazione sono uguali, la soluzione può diventare sovrassatura così il sale cristallizza come efflorescenze a questa altezza. Nella zona più alta (zona c) la soluzione evapora dentro il muro perché il flusso e di rifornimento della soluzione non riesce più a compensare il flusso di evaporazione e si formano le subefflorescenze [5].

## 1.5 La pressione di cristallizzazione

Quando si verificano le condizioni per la cristallizzazione il sale si accresce sviluppando una pressione di cristallizzazione sulle pareti del poro che può essere anche superiore alla resistenza meccanica del materiale stesso portandolo alla rottura [17].

Esistono diversi modelli che esprimono la pressione di cristallizzazione. Verranno di seguito riportati il *modello di Correns* e il *modello di Everett* con le successive modificazioni introdotte da *Scherer* [4;5;7;9].

Le crescita di un cristallo in un poro è possibile se è presente uno strato di soluzione sovrasatura all'interfaccia cristallo-parete del poro. L'esistenza del film è determinata dalla differenza tra la tensione interfacciale sale-soluzione, sale-parete del poro e soluzione-parete del poro. Se la tensione interfacciale sale-parete del poro è più grande della somma degli altri due termini, la soluzione può penetrare tra il cristallo di sale e la parete del poro, permettendo la continua crescita del cristallo di sale. Finché esiste il liquido tra cristallo e superficie del poro, il cristallo è in contatto con una soluzione sovrasatura, così tenta di crescere esercitando una pressione sulla parete del poro che può superare la resistenza meccanica a trazione della matrice e portarlo alla rottura [4;5;7;9].

Per bloccarne la crescita bisogna esercitare una pressione  $\Delta P_{cr}$  pari a:

$$\Delta P_{cr} = \left( \frac{R_g T_a}{V_{mcr}} \right) \ln \left( \frac{C}{C_s} \right) \quad [1.9]$$

Questa è l'*equazione di Correns*<sup>2</sup> dove per  $\Delta P_{cr} = p_s - p_l$  rappresenta la differenza di pressione tra il cristallo solido in crescita e la pressione della fase liquida,  $R_g$  è la costante dei gas,  $T_a$  è la temperatura assoluta,  $V_{mcr}$  è il volume molare del cristallo,  $C/C_s$  è il rapporto di sovrasaturazione (rapporto tra la concentrazione della soluzione sovrasatura nel poro e di quella satura). Incrementando la pressione sul cristallo se ne inibisce la crescita, infatti aumenta la sua solubilità e si ridiscioglie in soluzione (Fig. 1.12) [4;5].

---

<sup>2</sup> Da "Carl W. Correns, Growth and dissolution of crystals under linear pressure, Received 4th March, 1949" in [4;5;7;9].

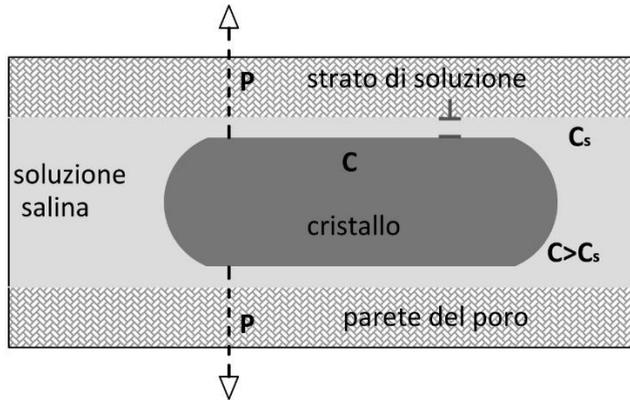


Figura 1.12 Schema dell'accrescimento di un cristallo di sale in un poro circondato dalla soluzione sovrassatura. C è la concentrazione della soluzione sovrassatura e Cs quella della soluzione saturata [9].

Tuttavia la resistenza a trazione del materiale è uno sforzo riferito all'intero materiale mentre la pressione di cristallizzazione è esercitata in un singolo poro non causando necessariamente il danneggiamento. Due condizioni aggiuntive devono essere presenti affinché esso si verifichi. In primo luogo una frazione sufficientemente grande delle pareti del poro deve essere in contatto con il cristallo in fase di crescita, responsabile dello stress interno. In secondo luogo lo stress generato dalla cristallizzazione deve essere sufficientemente grande per consentire la propagazione di difetti esistenti nel materiale [17].

Il modello termodinamico sviluppato da *Everett*<sup>3</sup> assume invece che la morfologia del cristallo sia sferica ed è basato sulle proprietà delle interfacce curve cristallo e soluzione (Fig. 1.13):

$$\Delta P_{CR} = 2\gamma \left( \frac{1}{R} \times \frac{1}{r} \right) \quad [1.10]$$

Dove  $\gamma$  è la tensione interfacciale cristallo-liquido, R è il raggio del poro grande connesso al capillare di raggio r (cm). Così quando  $\Delta P_{CR}$  eccede la resistenza meccanica a trazione del materiale, avviene la rottura del materiale. Questo suggerisce che materiali aventi grandi capillari separati da aree con pori molto piccoli siano molto suscettibili alla distruzione da parte della cristallizzazione salina. Questo viene evidenziato in numerosi studi.

<sup>3</sup> Da "D.H. Everett, The Thermodynamics of Frost Damage to Porous Solids, Transactions for the Faraday Society, vol. 57, pp 1541-1551,1961" in [4;7].

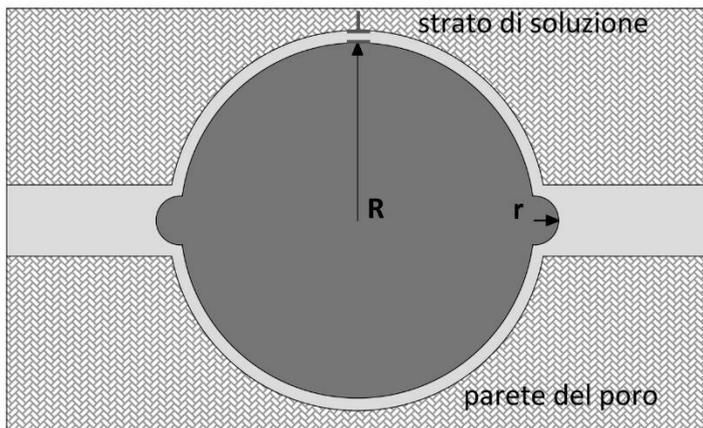


Figura 1.13 Schema dell'accrescimento di un cristallo di sale in un poro circondato dalla soluzione sovrassaturata secondo il modello di Everett [4].

Gli studi di Rossi Manresi R. et al. [18] e La Iglesia A. et al. [19] applicano questo modello sperimentale a diversi litotipi aventi distribuzioni dimensionali dei pori differenti. Elevate pressioni di cristallizzazione vengono riscontrate laddove vi è un'elevata percentuale di volume di pori compreso nell'intervallo 0,0050-0,5  $\mu\text{m}$  connesso a pori più grandi di raggio  $>5 \mu\text{m}$  [18;19].

Nel lavoro di Massidda L. et al. [10] invece viene rilevato un degrado differenziale tra malta e arenaria che costituiscono le murature del sito archeologico di Nora: l'arenaria pur avendo una resistenza meccanica minore della malta presenta un degrado minore rispetto alla più resistente malta, che invece presenta una maggiore vulnerabilità all'attacco salino; la ragione è legata alle differenti distribuzioni dimensionali dei pori dei due materiali: l'arenaria (raggio dei pori più frequente nell'intervallo 66-33  $\mu\text{m}$ ) presenta raggi dei pori maggiori rispetto alla malta (raggio dei pori più frequente nell'intervallo 0,5-0,25  $\mu\text{m}$ ).

Il modello di Scherer è basato sull'energia libera di superficie e prevede la crescita di un cristallo sferico di raggio  $r$  in una soluzione sovrassaturata. L'atomo sulla superficie del piccolo cristallo è in uno stato di alta condizione energetica; pertanto ha una grande tendenza a migrare nel liquido piuttosto che incrementare la superficie del cristallo piatto. Per sostenere l'equilibrio è necessaria una maggiore concentrazione di ioni dalla soluzione cosicché ci sia una corrispondente elevata frequenza di atomi che migrano dal liquido al solido. Se l'energia libera all'interfaccia cristallo-liquido è  $\gamma_{SL}$  allora l'incremento nell'energia superficiale risulta da  $\gamma_{SL}dA$ ; questo incremento nell'energia superficiale inibisce la crescita del cristallo ed è equivalente all'applicazione della pressione meccanica  $p$ , cosicché il cristallo per incrementare il suo volume

deve compiere il lavoro PdV che ne incrementa il volume. Poiché il volume per la sfera è pari a  $V=4\pi r^3/3$  il risultato è:

$$P_{CR} = \gamma_{SL} \left( \frac{dV}{dA} \right) = \left( \frac{2\gamma_{SL}}{r} \right) \quad [1.11]$$

L'energia libera di superficie incrementa la solubilità del cristallo cosicché si può eguagliare la 1.11 alla 1.9 [5]:

$$\gamma_{SL} k_{SL} = \left( \frac{RgT}{V_m} \right) \ln \left( \frac{C}{C_s} \right) \quad [1.12]$$

Dove  $\gamma_{SL}$  è l'energia all'interfaccia cristallo solido/liquido,  $k_{SL}$  è la curvatura che per un cristallo sferico con raggio  $r$  è  $k_{SL}=2/r$ . La pressione di cristallizzazione è quindi dipendente dalla natura del sale e dalla concentrazione salina della soluzione e inversamente proporzionale al raggio dei pori quindi in pori piccoli ci si aspetta pressioni maggiori che in pori grandi [5].

Il seguente assunto viene dimostrato in numerosi studi. In particolare gli studi di Benavente D. et al. [20] riscontrano la dipendenza della formazione delle efflorescenze-subefflorescenze in funzione della natura del sale utilizzato nel test di cristallizzazione e della distribuzione dimensionale dei pori della matrice porosa. Paragonando la cristallizzazione salina di NaCl ed  $Na_2SO_4$  nella stessa matrice lapidea emerge che l'NaCl cristallizza sulla superficie della pietra e la sua localizzazione è simile in tutti i campioni; le fasi dell'  $Na_2SO_4$ , thenardite e mirabilite, tendono invece a nucleare all'interno della pietra e la loro distanza dalla superficie è direttamente proporzionale alla distribuzione porosa: BC-1, avente più piccolo raggio dei pori, si localizza a 3 mm dalla superficie; in BC-2 a un massimo di 1,8 mm dalla superficie; BR a 1,2 mm dalla superficie.

Tabella 1.2 Raggio principale dei pori ( $r$ ) dei litotipi BC-1, BC-2, usati nei test di cristallizzazione in [20].

Litotipo	$r$ ( $\mu\text{m}$ )
BC-1	0,51
BC-2	1,29
BR	17,93

## 1.6 La cristallizzazione salina del solfato di sodio

Il solfato di sodio, ampiamente utilizzato nell'industria dei detersivi come addensante e per lo stoccaggio termochimico dei materiali [29] è uno dei sali più diffusi nel degrado dei materiali da costruzione. Proprio per la sua elevata azione distruttiva viene utilizzato nei test di resistenza alla cristallizzazione salina [30-33].

Come già detto, le sorgenti di questo sale sono numerose. Una delle più diffuse è legata ai fenomeni di degrado del cemento all'interno del quale possono essere presenti alcali solubili [2;30;31].

Negli anni '80 il cemento è stato estensivamente impiegato nel restauro pertanto non è inusuale trovare fenomeni di contaminazione da solfato di sodio in siti archeologici [13]. In presenza di solfato di sodio la già corruttibile materia archeologica subisce esiti altamente rovinosi consistenti nella completa disgregazione della matrice porosa.

Il solfato di sodio presenta differenti polimorfi. Le forme anidre sono comunemente indicate come fasi I-V. In Fig. 1.14 è rappresentato il diagramma di solubilità (temperatura-concentrazione) secondo le modificazioni introdotte da Steiger M. et al. [17].

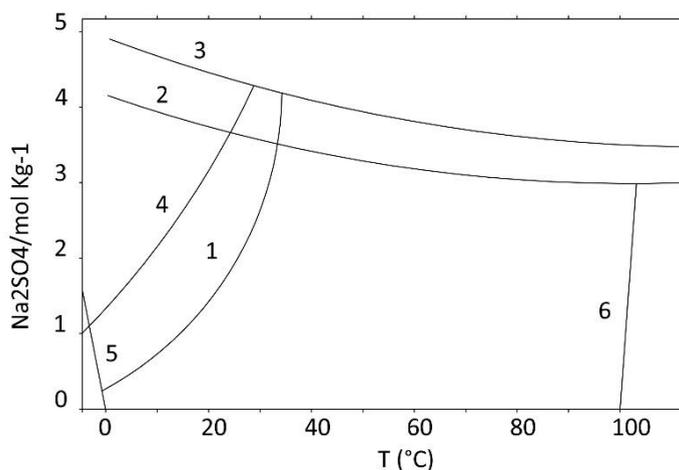


Figura 1.14 Diagramma di solubilità per il solfato di sodio [17]. Il sistema  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ : solubilità di mirabilite (1), thenardite (2), fase III (3), eptaidrato (4), temperatura di congelamento (5), temperatura di ebollizione (6).

Comunemente le fasi I, II e IV sono fasi presenti ad alte temperature e non c'è alcuna indicazione che esse siano metastabili a temperatura ambiente. La fase V è il minerale **thenardite** che è una fase stabile a basse temperature. La fase III è metastabile e si osserva con l'evaporazione di una soluzione di solfato di sodio

oltre il limite di transizione thenardite-mirabilite a 32,4°C. Le fasi idrate comprendono invece la fase **eptaidrata**  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , metastabile a temperatura ambiente, ottenuta in laboratorio dal rapido raffreddamento a 40°C di una soluzione satura, mentre la fase decaidrata  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , **mirabilite**, cristallizza sotto la temperatura di 32,4°C [17]. La causa del forte danneggiamento del solfato di sodio è legata proprio alla presenza delle diverse fasi: con il fluttuare delle condizioni microclimatiche viene favorita la transizione da una fase all'altra che è caratterizzata dallo sviluppo di elevate pressioni di cristallizzazione [7;13;17;32;33]. Tuttavia ancora oggi sono presenti diverse incongruenze tra i vari autori. In Fig. 1.15 è presentato il diagramma di fase (T-UR) del solfato di sodio secondo le modificazioni introdotte Steiger M. et al. [17].

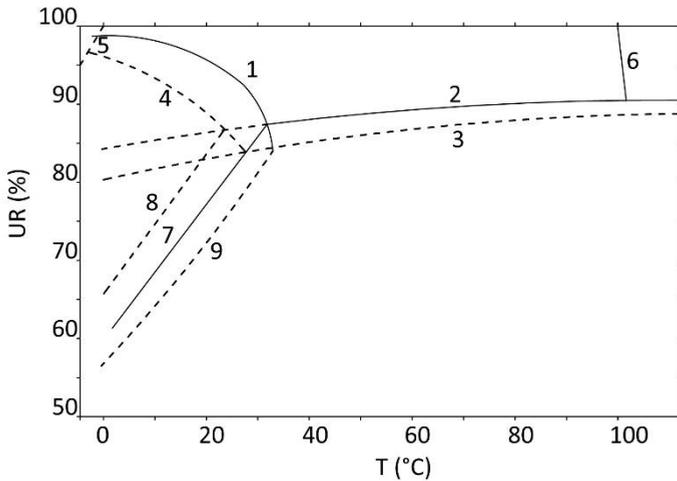


Figura 1.15 Diagramma di fase temperatura-umidità relativa del solfato di sodio [17]: le curve rappresentano l'equilibrio stabile (- -) e metastabile (- - -); l'equilibrio solido-soluzione (1)-(5) e l'equilibrio soluzione-vapore (6) corrispondono alle curve di Fig. 1.14, le curve restanti rappresentano gli equilibri solido-solido, cioè (7):  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , (8):  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , (9):  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{III})-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Molti attribuiscono la causa del danneggiamento alla variazione di volume nella transizione thenardite-mirabilite e alle conseguenti pressioni di idratazione. Nel passaggio thenardite-mirabilite si sviluppa la pressione di idratazione,  $P_i$ , espressa dalla seguente formula [26]:

$$P_i = \left( \frac{R_g T_a}{V_{ma}} \right) \ln \left( \frac{P_0}{P_h} \right) \quad [1.13]$$

Dove  $R_g$  è la costante universale dei gas,  $T_a$  è la temperatura assoluta,  $V_{ma}$  è il volume molare dell'acqua di cristallizzazione,  $P_0$  è la pressione di vapore dell'acqua alla temperatura  $T$ ,  $P_h$  la pressione di dissociazione del sale idrato alla temperatura  $T$ .

Come si può osservare dalla tabella 1.3 la pressione di idratazione è direttamente proporzionale all'umidità relativa e inversamente proporzionale alla temperatura.

Tabella 1.3 Pressione di idratazione,  $P_i$ , (MPa) da thenardite a mirabilite in funzione di temperatura e umidità relativa, calcolata da Winkler e Wilhem [26].

UR (%)	$P_i$ (MPa) a 20 °C	$P_i$ (MPa) a 25 °C	$P_i$ (MPa) a 31 °C	$P_i$ (MPa) a 32,4 °C
100	48,9	40,5	28,9	25,5
90	33,5	24,9	13,7	9,4
80	16,4	7,8	0	0
75	6,7	0	-	-

L'idratazione del solfato di sodio è accompagnata da una variazione di volume del 315%, che, come si può vedere dalla tabella 1.4, è una delle più alte tra i sali diffusi nei materiali da costruzione, seconda solo al carbonato di sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) [26].

Tabella 1.4 Incremento % del volume di idratazione ( $\Delta V$ ) per alcuni sali comuni;  $P_{Ma}$  è il peso molecolare del sale anidro,  $P_{Mi}$  quello del sale idrato,  $\rho_a$  è la densità del sale anidro,  $\rho_i$  quella del sale idrato [26].

ANIDRO	$P_{Ma}$ (g/mol)	IDRATO	$P_{Mi}$ (g/mol)	$\rho_a$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_i$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\Delta V$ (%)
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	106,00	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	286,16	2,53	1,44	374
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	142,00	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	322,20	2,68	1,46	315
$\text{CaCl}_2$	110,99	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	147,03	2,15	0,84	241
$\text{MgSO}_4$	120,37	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	246,48	2,66	1,68	223
$\text{CaSO}_4$	136,14	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	172,17	2,61	2,32	42

Tuttavia l'espressione per la pressione idratazione predice accuratamente il limite superiore della pressione di cristallizzazione. Inoltre recenti studi ESEM hanno dimostrato che questa transizione si verifica per dissoluzione di thenardite e riprecipitazione di mirabilite, escludendo la pressione di idratazione come causa credibile per gli ingenti danni causati da solfato di sodio. La causa del danneggiamento sarebbe invece la pressione di cristallizzazione della mirabilite che cristallizza in condizioni di sovrasaturazione [33].

La ricerca di Rodriguez-Navarro C. et al. [32] studia il danneggiamento da solfato di sodio in materiali porosi sottoponendo campioni di calcare oolitico a costante risalita capillare, in condizioni di bassa umidità relativa e a temperatura ambiente (temperatura inferiore al limite di stabilità della thenardite). In queste condizioni, diversamente da quanto ci si aspetta dai dati termodinamici, da una soluzione satura di solfato di sodio, precipitano sia thenardite che mirabilite. Diminuendo l'umidità relativa e aumentando la velocità di evaporazione precipita solo thenardite. Quindi la thenardite, cristallizza anche a temperature inferiori al suo limite di stabilità. Perciò la nucleazione eterogenea è favorita su un supporto ricco di difetti, come i materiali porosi.

Dal momento che il maggiore danneggiamento si ha in condizioni di umidità relativa bassa, essi attribuiscono la maggior parte del danneggiamento alla thenardite piuttosto che alla mirabilite. L'esperimento condotto utilizza un blocco calcareo parzialmente immerso in 300 cm<sup>3</sup> di soluzione satura di solfato di sodio posto in un beaker sigillato con cera paraffina fusa. A temperatura ambiente (20°C) e oltre il 60% di umidità relativa hanno riscontrato la formazione di una grande quantità di mirabilite sotto forma di whiskers e un ridotto danneggiamento corrispondente a una perdita in peso del 7,1%. Alla stessa temperatura e a umidità relativa più bassa, circa 40%, la presenza di efflorescenze di mirabilite è trascurabile con una perdita in peso del 21,4% e un gran numero di cristalli di thenardite di dimensione micronica e sub-micronica.

La spiegazione di questo fenomeno è data dal fatto che in condizioni di bassa umidità relativa (UR=40%) la thenardite precipita sotto forma di subefflorescenze, ovvero i cristalli si formano all'interno della pietra. Questo avviene per l'alta velocità di evaporazione (7,5 cm<sup>3</sup>/giorno) che fa arretrare il fronte evaporativo verso l'interno della pietra, a circa 1-3 mm dalla superficie della stessa; per basse velocità di evaporazione invece, come nell'esperimento condotto a UR=60% con velocità di evaporazione di 5,6 cm<sup>3</sup>/giorno, il fronte evaporativo è localizzato sulla superficie della pietra con ridotto danneggiamento della pietra ed efflorescenze di mirabilite caratterizzate da lunghi e sottili filamenti.

Tuttavia, secondo Tsui N. et al. [33], la contemporanea presenza di thenardite che mirabilite indica che la mirabilite sta precipitando in condizioni di sovrasaturazione e la concentrazione della soluzione deve essere al minimo

soddisfatta per la thenardite. Usando i dati termodinamici per analizzare le condizioni di questo esperimento, si riscontra che la precipitazione della mirabilite da sola può generare alti stress sufficienti a danneggiare pietra e calcestruzzo (tabella 1.5). Questo dimostra che il contributo della pressione di cristallizzazione della thenardite è una condizione non necessaria, anche se non esclude la possibilità di questo contributo. Inoltre Tsui N. et al. [33] spiegano che la formazione di thenardite a temperature inferiori al proprio limite di stabilità, è un tentativo di minimizzare l'energia superficiale delle sub-microniche cristalliti prodotte durante la decomposizione della mirabilite, un processo che causa la pseudo-morfica sostituzione per i cristalli di mirabilite.

Tsui N. et al. [33] proseguono le ricerche sul danneggiamento da solfato di sodio in materiali porosi sottoponendo campioni di calcare a cicli di impregnazione e asciugamento a diverse temperature e concentrazioni di solfato di sodio, misurando il danneggiamento come perdita di peso percentuale; la maggior parte del danneggiamento avviene durante l'impregnazione.

Le prove sono state condotte su tre gruppi che differiscono per la temperatura di impregnazione e la concentrazione di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :

-Gruppo A dieci campioni impregnati a  $20^\circ\text{C}$  in una soluzione satura di mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  al 16% P/P);

-Gruppo B dieci campioni impregnati a  $50^\circ\text{C}$  in una soluzione satura di mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  al 16% P/P);

-Gruppo C dieci campioni impregnati a  $50^\circ\text{C}$  in una soluzione satura di mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  al 31% P/P);

Per ciascun gruppo sono stati eseguiti 6 cicli. Dopo il sesto ciclo ciascun gruppo viene sottoposto a un settimo ciclo: metà dei campioni impregnati a  $20^\circ\text{C}$  mentre l'altra metà a  $50^\circ\text{C}$ .

Il gruppo che subisce la maggiore perdita di peso per i cicli 1-6 è il gruppo A, ovvero quello in cui l'impregnazione è condotta a temperatura più bassa ( $20^\circ\text{C}$ ). Questa condizione favorisce la formazione di mirabilite causando un più ampio danneggiamento. Negli altri gruppi il danneggiamento compare nel settimo ciclo durante l'impregnazione a  $20^\circ\text{C}$  confermando la tesi per la quale la mirabilite produca un più vasto danneggiamento. Essi ascrivono il danneggiamento al fatto che in pietre porose che contengono thenardite, esposte all'acqua a temperature inferiori alla temperatura di stabilità della mirabilite, la thenardite si dissolve formando una soluzione altamente sovratura rispetto alla mirabilite che cristallizza sviluppando elevate pressioni di cristallizzazione, come suggerito dall'equazione di Correns.

Quindi come si può osservare dalla tabella 1.5, nelle stesse condizioni di sovraturazione, la thenardite sviluppa pressioni di cristallizzazione più elevate

della mirabilite, ma se la mirabilite raggiunge più alta sovrassaturazione della thenardite può generare pressioni più elevate di quest'ultima.

Tabella 1.5 Pressioni di cristallizzazione ( $P_{cr}$ ) per thenardite e mirabilite in funzione di T e C/Cs [26].

SALE	$P_{cr}$	$P_{cr}$	$P_{cr}$	$P_{cr}$	$P_{cr}$	$P_{cr}$
	0 °C	0 °C	0 °C	50 °C	50 °C	50 °C
	$\frac{C}{C_S} = 2$	$\frac{C}{C_S} = 10$	$\frac{C}{C_S} = 50$	$\frac{C}{C_S} = 2$	$\frac{C}{C_S} = 10$	$\frac{C}{C_S} = 50$
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	29,2	97	165	34,5	115	196,5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	7,2	23,4	39,7	8,3	27,7	47,3

Inoltre la resistenza meccanica a compressione di un materiale saturo poroso può ridursi a valori pari alla metà del valore testato nello stesso materiale asciutto [34]. Valutando che la resistenza meccanica imputata a contrastare la pressione di cristallizzazione del sale è quella a trazione, che è circa 1/10 di quella a compressione [17], si capisce quanto, in condizioni di imbibizione, i materiali porosi siano vulnerabili alla cristallizzazione salina.

### 1.7 La cristallizzazione salina nelle soluzioni multicomponente

Nelle murature in cui avviene il fenomeno della cristallizzazione salina è molto frequente trovare più specie saline coesistenti. Nei casi in cui sono presenti soluzioni saline multicomponente i sali cristallizzano nella muratura secondo il meccanismo del frazionamento. Ad altezze diverse precipitano sali diversi in funzione delle loro differenti solubilità o attività degli ioni [2;3].

Negli edifici si osserva lo stesso fenomeno di frazionamento osservabile in una soluzione stazionaria: una fase salina o un gruppo coesistente di fasi saline possono precipitare in un punto formando una sequenza che mostra variazioni spazio-temporali piuttosto caratteristiche; se la soluzione si muove o evapora le fasi saline saranno depositate in punti diversi formando una sequenza caratterizzata dai sali meno solubili in basso e da sali via via più solubili in alto [2;3].

Quando sono presenti soluzioni multicomponente la sequenza spaziale di distribuzione dei sali nelle murature è generalmente quella mostrata in Fig. 1.16.

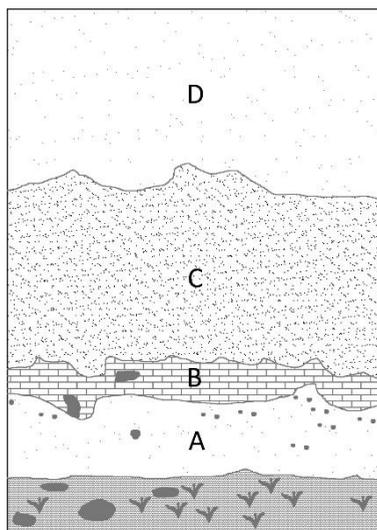


Fig. 1.16 Sequenza di frazionamento delle diverse specie saline che cristallizzano da soluzioni multicomponente nelle murature [2-3]. A=solfati e carbonati, B=solfati e carbonati, C=cloruri e nitrati, D=non mostra efflorescenze.

La zona A mostra meno deterioramento della zona B; presenta solitamente solfati e carbonati che hanno bassa solubilità. La zona B mostra una disintegrazione granulare, esfoliazione e anche qui si trovano principalmente solfati e carbonati. La zona C, meno deteriorata, generalmente scura e umida (particolarmente evidente nei muri delle stalle ma anche in chiese ed edifici antichi), può variare da diversi centimetri a diversi metri con accumulo di cloruri e nitrati. La zona D non mostra deterioramento [2;3].

Quando il deterioramento è molto avanzato la zona A può essere molto deteriorata e qualche volta anche la zona C [2;3].

Le analisi chimiche condotte da Arnold A. et al. sui sali della muratura della chiesa del convento di Müstair [2-3] mostrano che i sali sono concentrati nella muratura a partire da un'altezza di 0,5 m sino a 2,5-3 m. La zona C risulta quella più concentrata di ioni ma essendo caratterizzata da soluzioni miste tende a restare umida perché le soluzioni miste sono fortemente igroscopiche e i sali tendono quindi a non cristallizzare. Questa zona mostra infatti una colorazione scura dipendente da una elevata umidità ma non presenta degrado. I risultati delle analisi chimiche degli ioni rilevati sui sali estratti dalle murature mostra che, alla quota 0,25-0,75 m, la specie anionica più abbondante è  $\text{SO}_4$  (circa  $0,5 \text{ g/m}^2$ ) mentre, alla quota 0,75-3,25 m le specie anioniche più abbondanti sono  $\text{NO}_3$  (sino a  $3 \text{ g/m}^2$ ) e  $\text{Cl}$  (sino a  $8 \text{ g/m}^2$ ).

Le ragioni del limitato deterioramento della zona C vanno ricercate nel fatto che la soluzione di nitrati e cloruri è fortemente igroscopica e tende a non evaporare

cristallizzando solo in condizioni eccezionali quando il clima diventa molto secco [2-4].

Come già detto, per verificarsi la cristallizzazione del sale, l'umidità relativa dell'ambiente deve scendere sotto il valore dell'umidità relativa di equilibrio del sale ( $UR_{eq}$ ). L'  $UR_{eq}$  dei sali in soluzioni multicomponente è più bassa di quella dei singoli sali [4]. Questo spiega il limitato deterioramento della zona C e l'elevata umidità che la caratterizza.

Il complesso meccanismo delle soluzioni miste può essere compreso considerando l'influenza della solubilità di equilibrio nella formula della costante di equilibrio ( $K_{MX}$ ) della reazione di dissociazione:

$$\ln K_{MX} = \nu_M \ln m_M + \nu_M \ln \gamma_M + \nu_X \ln m_X + \nu_X \ln \gamma_X + n \ln a_w \quad [1.14]$$

dove  $m_M$  e  $m_X$  sono le molalità del catione M e dell'anione X nella soluzione satura,  $\gamma_M$  e  $\gamma_X$  sono i coefficienti di attività del catione e dell'anione,  $\nu_M$  è il numero degli ioni positivi,  $\nu_X$  quello degli ioni negativi, n è quello delle molecole d'acqua e  $a_w$  l'attività dell'acqua. La solubilità del sale è quindi fortemente influenzata dalla presenza del secondo sale che può avere uno ione in comune, incrementando anche  $m_M$  e  $m_X$ . Nella Fig. 1.17 è presente il diagramma di solubilità per il sistema NaCl–NaNO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O a 19°C; è possibile osservare come le solubilità di entrambi i sali decrementano con l'incremento della concentrazione del rispettivo secondo sale grazie all'effetto dello ione in comune [4].

Dal diagramma si può osservare che se la soluzione inizia a evaporare da una iniziale composizione A, questa continua a evaporare muovendosi lungo la linea AB; raggiungendo il punto B la soluzione è satura rispetto a NaNO<sub>3</sub> che continuando l'evaporazione inizia a cristallizzare. Come l'NaNO<sub>3</sub> viene rimosso la composizione della soluzione cambia, la concentrazione del nitrato decrementa e quella dell'NaCl inizia a incrementare grazie alla continua evaporazione. Pertanto la cristallizzazione del nitrato continua e la composizione della soluzione si muove lungo la curva di solubilità di NaNO<sub>3</sub> sino a che la soluzione non raggiunge la saturazione anche rispetto ad NaCl al punto E (punto di asciugamento del sistema). Ogni ulteriore cristallizzazione causa la cristallizzazione di entrambe le fasi [4].

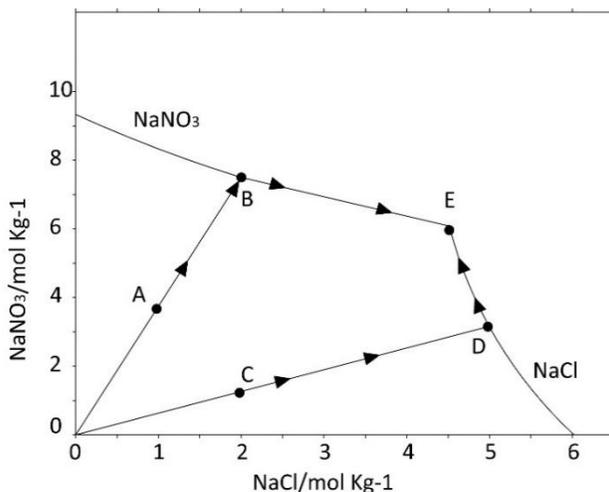


Fig. 1.17 Solubilità nel sistema NaCl–NaNO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O a 19°C espresse in termini di frazione molare del cloruro [4].

Per quanto riguarda invece l' $UR_{eq}$ , mostrata in Fig. 1.18, si osserva che l'umidità relativa in equilibrio con la soluzione A è 86%: per raggiungere la saturazione con NaNO<sub>3</sub> l'umidità relativa dell'ambiente deve decrementare a 72,55% che è l' $UR_{eq}$  della soluzione B. Comparando l' $UR_{eq}$  della soluzione mista con quelle dei singoli sali, si osserva che per NaNO<sub>3</sub> è 72% invece che 75%, mentre per NaCl è 67,5% invece che 75%. Per una soluzione di iniziale composizione C NaCl inizia a cristallizzare a 71,5%. Con l'ulteriore evaporazione più NaCl precipita, più NaNO<sub>3</sub> cristallizza al di sotto l' $UR_{eq}$  del singolo sale, ovvero a 67,5% [4].

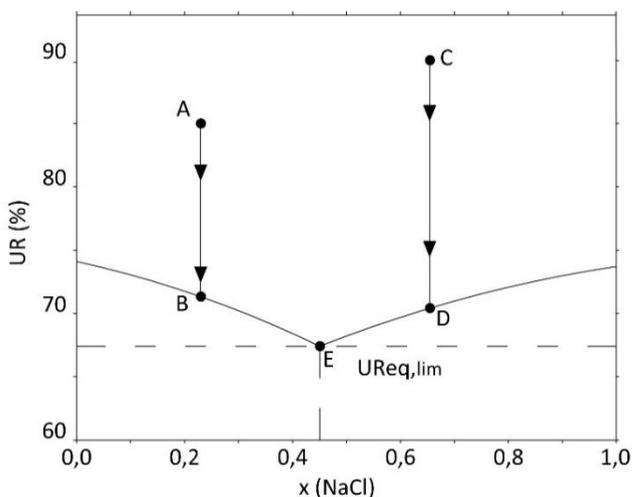


Figura 1.18 Umidità di equilibrio nel sistema NaCl–NaNO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O a 19°C espresse in termini di frazione molare del cloruro [4].

Mentre il comportamento di una soluzione costituita da un singolo sale a una data temperatura può essere sufficientemente caratterizzato dall'umidità relativa di equilibrio  $UR_{eq}$ , le soluzioni miste sono invece caratterizzate da un range di umidità relativa dipendente dalle concentrazioni di entrambi i sali. Il limite più alto dipende dalla composizione della soluzione ed è dato dalle curve di saturazione dell'umidità relativa dei due sali. Oltre queste umidità di saturazione i sali rimangono in soluzione per l'intero tempo. Così le curve definiscono il limite sotto il quale inizia la cristallizzazione della fase solida. Il più basso limite di umidità relativa ( $UR_{eq, lim}$ ), mostrato in Fig. 1.18, è dato dall'umidità relativa in equilibrio con la soluzione che è satura in entrambi i solidi, quindi rappresenta la più bassa  $UR_{eq}$  alla quale possono esistere entrambe le fasi solide.  $UR_{eq, lim}$  è anche l'umidità relativa alla quale avviene l'essiccamento della soluzione mista, tenuto conto che prima acquisisce vapore acqueo e poi forma la soluzione satura.  $UR_{eq, lim}$  è sempre minore di  $UR_{eq}$  per ogni sale in soluzioni multicomponente. Nel range tra  $UR_{eq, lim}$  e le umidità di cristallizzazione coesistono soluzione salina e depositi cristallini [4].

Considerando l'evaporazione della stessa soluzione mista in una pietra porosa, partendo dalla composizione A, nell'iniziale fase di evaporazione, sulla superficie della pietra cristallizza prima la componente  $NaNO_3$  sotto forma di efflorescenze. Con il procedere dell'asciugamento il fronte di evaporazione si muove verso l'interno della pietra dove la restante soluzione continua a cristallizzare sotto forma di subefflorescenze. Pertanto la composizione delle efflorescenze non è indicativa della composizione dei sali all'interno della pietra. Il gesso per esempio, essendo poco solubile, solitamente, una volta che inizia a cristallizzare nei pori della pietra, continua ad accumularsi dentro essi e non viene trasportato in altre parti della muratura [4].

Il diagramma di solubilità per i solfati in soluzioni miste è invece più complicato: nel caso del diagramma  $NaCl-Na_2SO_4-H_2O$  a  $30^\circ C$  (Fig. 1.19) la solubilità della mirabilite dipende anche dall'attività dell'acqua. In aggiunta al comune effetto ionico e all'influenza sui coefficienti di attività degli ioni vi è anche un'influenza dei componenti della soluzione mista sull'attività dell'acqua.

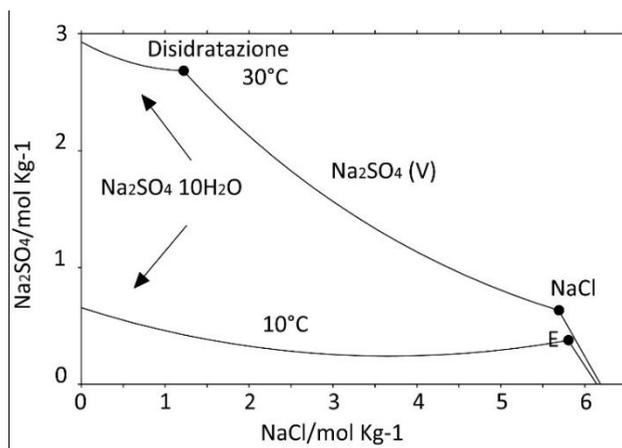


Fig. 1.19 Solubilità nel sistema NaCl–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O a 10°C e 30°C espresse in termini di frazione molare del cloruro [4].

Con l'incremento della concentrazione della soluzione salina l'attività dell'acqua decrementa determinando un incremento della solubilità ad alte concentrazioni del secondo sale. Questo è il motivo della direzione della curva della mirabilite a 10°C (Fig. 1.20) [4].

Tuttavia anche la disidratazione di equilibrio è determinata dall'attività dell'acqua in accordo con la seguente equazione che esprime la costante di equilibrio per la reazione di idratazione (K):

$$K = \frac{P_0}{P_{0,eq}} = \frac{1}{UR_{eq}} \quad [1.15]$$

Dove  $P_{0,eq}$  è la pressione parziale del vapore acqueo in equilibrio,  $P_0$  è la pressione di saturazione del vapore acqueo e  $UR_{eq}$  è l'umidità relativa di equilibrio per l'equilibrio di idratazione-disidratazione degli idrati. Mentre a 10°C la disidratazione della mirabilite non si verifica (anche in soluzioni sature di NaCl), molto più basse concentrazioni di NaCl sono sufficienti a 30°C cioè molto più alte attività dell'acqua. La ragione di questo comportamento è la forte dipendenza dalla temperatura di equilibrio thenardite-mirabilite. A basse temperature l'umidità di disidratazione di equilibrio è più bassa dell'umidità di deliquescenza della soluzione mista. A temperature oltre i 18°C l'umidità di disidratazione eccede l'umidità di deliquescenza e la disidratazione o reidratazione avviene in presenza di una soluzione.

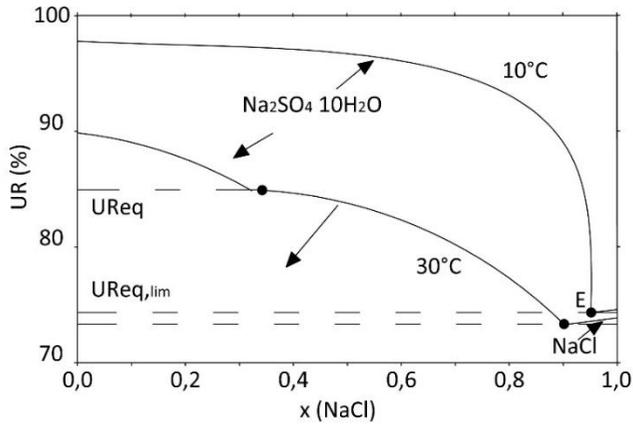


Fig. 1.20 Umidità di saturazione a 10°C e 30°C espresse in termini di frazione molare del cloruro [4].

In presenza di sali igroscopici come cloruro di magnesio, questo effetto è molto più pronunciato. Questo potrebbe avere importanti implicazioni come l'accelerazione di reazioni di idratazione e disidratazione che sono lente in assenza di acqua liquida ma che potrebbero essere accelerate in presenza di una soluzione mista e causare maggiore danneggiamento nelle pietre porose [4].

## 2. La cristallizzazione salina negli ambienti ipogei semiconfinati

*<<Ciò che fa Argia diversa dalle altre città è che invece d'aria ha terra. Le vie sono completamente interrato, le stanze sono piene d'argilla fino al soffitto, sulle scale si posa un'altra scala in negativo, sopra i tetti delle case gravano strati di terreno roccioso come cieli con le nuvole. Se gli abitanti della città possono girare tra le strade allargando i cunicoli dei vermi e le fessure in cui si insinuano le radici, non lo sappiamo: l'umidità sfascia i corpi e lascia loro poche forze; conviene che restino fermi e distesi, tanto è buio.*

*Di Argia, da qua sopra, non si vede nulla; c'è chi dice: "è la sotto" e non resta che crederci; i luoghi sono deserti. Di notte, accostando l'occhio al suolo, alle volte si sente una porta che sbatte>>.*

Italo Calvino, "La città e i morti" in "Le città invisibili", 1972 [35]

## 2.1 L'influenza del microclima nella cristallizzazione salina in ambienti ipogei semiconfinati

Il fenomeno della cristallizzazione salina è molto diffuso negli ambienti ipogei per via della presenza di fenomeni di umidità di varia natura come risalita capillare e condensazione [36-40]. Tali fenomeni permettono l'infiltrazione di elevate quantità di soluzioni saline nelle murature rappresentando una continua sorgente per le stesse. Pertanto negli ambienti ipogei è possibile riscontrare valori di umidità relativa prossimi al 100% [13; 36-41].

I suddetti valori sono però assolutamente incompatibili con la materia da conservare. I valori indicati dall'atto di indirizzo del 2001 per i Beni Culturali, mostrati in Tab. 1.1, suggeriscono infatti per i materiali lapidei valori che si discostano notevolmente da UR=100% [42].

Tabella 2.1 Valori termoigrometrici ottimali per la conservazione di Beni Culturali secondo quanto suggerito dall'Atto di indirizzo del 2001 [42].  $T_{\min}$  è la temperatura minima consentita,  $T_{\max}$  è la temperatura massima consentita,  $\Delta_{\max}$  è il gradiente giornaliero massimo consentito, UR è l'umidità relativa consentita.

Materiali	T (°C)	UR (%)
Collezioni mineralogiche, marmi e pietre	$T < 30$	UR=45–60
Mosaici e pitture murali	$T_{\min}=6\text{ °C}$ (inverno) $T_{\max}=25\text{ °C}$ (estate) $\Delta_{\max}=1,5\text{ °C/h}$	UR= 45–60

Ciascun bene va conservato sotto determinate condizioni termoigrometriche che devono tener conto non soltanto delle caratteristiche del materiale o dei materiali di cui è costituito (caratteristiche composizionali, microstrutturali e geometriche), ma anche del passato conservativo del bene.

Il passato conservativo indica la storia del bene stesso e quindi le condizioni microclimatiche e il contesto in cui esso è stato conservato sino a quel momento [43].

Talvolta in questi ambienti sono presenti situazioni di semiconfinamento [13], oppure esse vengono create dalla semplice apertura di porte e finestre [36-38] che favoriscono la fluttuazione dei parametri termoigrometrici.

Le fluttuazioni dei parametri termoigrometrici possono risultare molto pericolose in murature contaminate da sali solubili favorendo l'innesco di cicli

giornalieri e/o stagionali di cristallizzazione e deliquescenza dei sali [13;38;40]. Questa alternanza porta allo sviluppo di pressioni di cristallizzazione che possono superare la resistenza meccanica del materiale stesso portandolo a rottura.

Quando i materiali in opera sono caratterizzati da materia archeologica come decorazioni, affreschi o strutture murarie lapidee, pervenute a noi con i già pesanti segni del tempo, si comprende quanto la cristallizzazione salina possa portare a una perdita culturale di valore inestimabile.

I segni del tempo rendono ancor più complessa la struttura porosa dei materiali in quanto generano un incremento della porosità favorendo la cristallizzazione dei sali solubili in modo estremamente rovinoso con fenomeni di distacco e completa polverizzazione [1;10-16].

In particolare, in numerosi monumenti del bacino del Mediterraneo, è spesso osservabile la presenza di fenomeni di degrado da cristallizzazione salina molto avanzati; numerosi monumenti sono caratterizzati da calcari porosi, come per esempio la *Pietra di Lecce* o i *Sassi di Matera* [37-39;41]. Questi materiali sono stati ampiamente utilizzati nell'architettura storica per la loro facile capacità di estrazione e lavorabilità. Tuttavia, a queste proprietà positive, non corrispondono eguali proprietà sotto il profilo della durabilità in quanto sono pietre molto porose e quindi estremamente suscettibili all'azione dell'acqua e alla cristallizzazione dei sali solubili.

In questo scenario la vicinanza al mare rappresenta una ulteriore minaccia per la conservazione di questi monumenti in quanto costituisce una sorgente diretta di sali solubili [12-14;16;18].

L'areale cagliaritano presenta anch'esso una estrema diffusione di calcari biomicritici, le locali *Pietra Cantone* e *tramezzario*, molto simili alla più comune *Pietra di Lecce* [44;45].

Al fine di indagare il fenomeno della cristallizzazione salina in ipogei semiconfinati è stato affrontato lo studio del Cubicolo Paleocristiano di Munazio Ireneo (Cagliari), un esempio emblematico per il fenomeno della cristallizzazione salina in matrici lapidee porose negli ambienti ipogei semiconfinati.

## **2.2 Il caso del Cubicolo Paleocristiano di Munazio Ireneo**

Il Cubicolo Paleocristiano di Munazio Ireneo è sito all'interno del Cimitero Monumentale di Bonaria a Cagliari a meno di 400 m di distanza dal mare

(Fig. 2.1). È un ambiente ipogeo semiconfinato alle pendici occidentali del colle di Bonaria a 166 cm sotto il piano di calpestio del cimitero.

Il sito venne scoperto nel 1888, durante i lavori eseguiti per ampliare il Cimitero Monumentale di Bonaria [46].



Figura 2.1 Ubicazione del cubicolo di Munazio Ireneo all'interno del Cimitero Monumentale di Bonaria.

Il cubicolo è completamente scavato nella roccia calcarea e presenta una pianta pseudo triangolare in cui sono scavati arcosoli sulle pareti ed alcune fosse nel pavimento (Fig. 2.2).

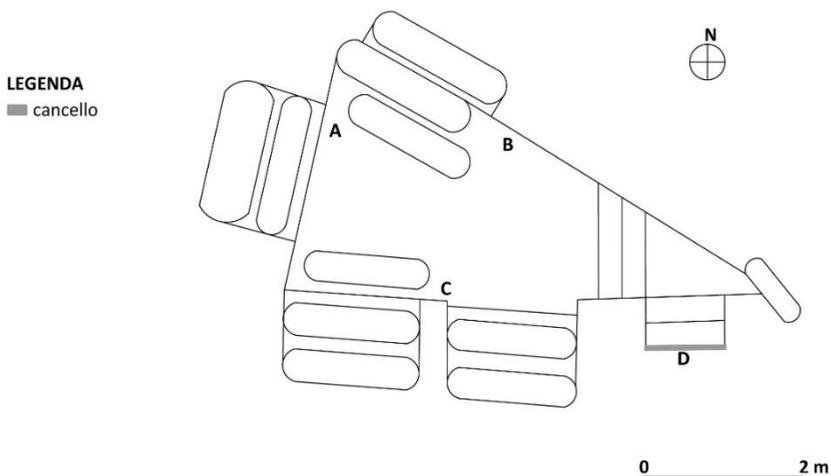


Figura 2.2 Pianta del Cubicolo di Munazio Ireneo [44].

Ad esso si accede mediante un cancello (D), due gradini conducono a un piccolo pianerottolo a destra del quale è presente un loculo, mentre sulla sinistra tre gradini conducono al cubicolo vero e proprio (Fig. 2.3).



Figura 2.3 Immagine complessiva del cubicolo con vista della parete A.

Nella parete A una lastra in marmo, murata nella parete di uno degli arcosoli, riportava l'epitaffio di Munazio Ireneo:

BONAE MEMORIAE HOMI  
 NI BONO IRENE ORARI  
 EXEMPLI QVI VIXIT ANNIS·  
 XLV·MVIII·D·XVIII·H·V·PER  
 PETVA MARITO INCOMPA  
 RABILI·ET·IRENEVS·PA  
 TRI CONTRA·VOTVM FE  
 CERVNT

Rimossa la lastra dalla parete si scoprì che essa era opistografa riportando la stessa iscrizione con varianti ed errori [46]:

B·M·HOMO·BONVS·INNOX  
 ET·INCOMPARABILIS MVNATIVS

IRENEVS VIXIT·I·N·XP ANNIS·  
XXXX MVIII DXVIII·HORVI  
PERPETVE VXOR·CONIVGE VIRGINO·  
DULCISSIMO·ITEM·IRENEVS  
QVA ET PATRI·CARISSIMO CON·  
VOTVM·SVM·FECERVNT

Nel sottarco erano presenti due scene della vita di Gesù, forse il miracolo del paralitico e la risurrezione di Lazzaro mentre la volta era interamente ricoperta di festoncini e rose (Fig. 2.4) [47]. Queste pitture sono state datate agli inizi del IV secolo d.C, cronologia in accordo con quella suggerita da alcune monete ritrovate al momento dello scavo [48].

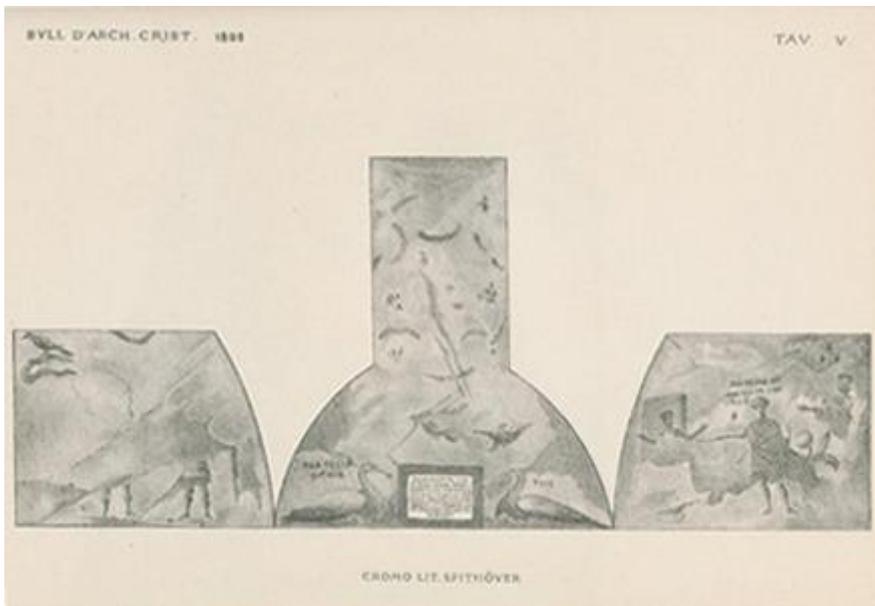


Figura 2.4 Rilievi degli affreschi presenti nel cubicolo nel 1888 al momento della scoperta [49]

Sono presenti tredici loculi; in undici sono stati ritrovati i corpi avvolti in un lenzuolo e ricoperti di calce ma privi di corredo funerario; negli altri due vennero invece rinvenuti un piccolo bronzo di Diocleziano e nell'altro uno di Galerio Massimiano, egualmente di piccolo modulo [47].

Come si può osservare in Fig. 2.3 e Fig. 2.5 attualmente il sito archeologico verte in un allarmante stato di conservazione: le pitture visibili al momento della scoperta sono ora quasi del tutto scomparse e la roccia presenta numerosi fenomeni di degrado come **distacchi, polverizzazione, concrezioni, fessurazioni, efflorescenze saline, colonizzazione biologica (prevalentemente licheni e muschi)**<sup>4</sup>. È possibile riscontrare la presenza di un degrado differenziale nel sito in quanto non tutte le strutture presentano la stessa tipologia di degrado e/o la stessa intensità.

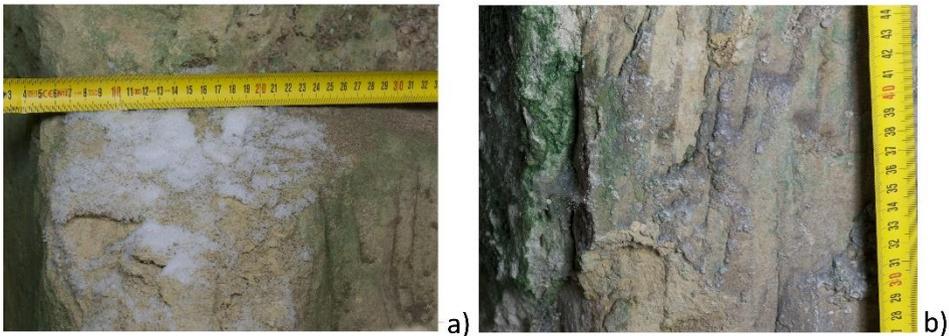


Figura 2.5 Particolari di degrado del Cubicolo di Munazio Ireneo: a) distacchi, polverizzazione ed efflorescenze saline; b) colonizzazione biologica, concrezioni e fessurazioni.

Ricostruire il passato conservativo del sito risulta un'impresa ardua. Al momento della scoperta effettuata da Vivanet F. nel 1888 [46] egli riportava che le pitture scoperte vertevano in un buono stato di conservazione ma nel 1968 L. Pani Ermini [47] documentava invece la quasi totale assenza delle pitture; allora si può affermare che gli 80 anni che separano queste due testimonianze sono stati sufficienti a generare fenomeni di degrado tanto aggressivi da cancellare quasi completamente le pitture esistenti al momento della scoperta.

È in dubbio se il sito sia rimasto privo di copertura e per quanto tempo ma la volta è stata rinforzata con l'aggiunta di laterizi e intonaco e così anche le pareti del cubicolo (Fig. 2.6). Questo era documentato già da L. Pani Ermini nel 1968 [47] quindi probabilmente tali interventi risalgono ai lavori seguiti da Vivanet dopo la scoperta del sito avvenuta nel 1888 [46]. Successivi interventi non documentati riguardano l'adeguamento funzionale del cimitero con la realizzazione di un piano di calpestio cementizio all'estradosso della volta del cubicolo che segue l'andamento naturale della roccia e l'inserimento di loculi sia

<sup>4</sup> La terminologia utilizzata per le forme di degrado si riferisce alla classificazione presente nella norma UNI 11182-2006 [50].

in questo settore che nella parete C all'interno del cubicolo, questi ultimi visibili in Fig. 2.6.



Figura 2.6 Particolari degli interventi di restauro condotti sul cubicolo; a) Volta di rinforzo intonacata; visibile la nuova imposta dell'arco. b) Arcosoli in laterizi.

Le indagini di seguito riportate sono volte ad indagare le cause del degrado, le sorgenti saline e l'evoluzione della cristallizzazione in funzione delle fluttuazioni microclimatiche.

## 2.3 Metodi di analisi

Il Cubicolo Paleocristiano di Munazio Ireneo è stato studiato mediante la caratterizzazione minero-petrografica dei materiali posti in opera, l'analisi della cristallizzazione salina attiva nei materiali che costituiscono il sito, il monitoraggio microclimatico annuale del sito e il monitoraggio stagionale delle efflorescenze saline<sup>5</sup>. Le suddette analisi sono volte a individuare le sorgenti saline nel sito e a comprendere i parametri che regolano il fenomeno comportando un degrado così intenso del sito.

### 2.3.1 Caratterizzazione minero-petrografica dei materiali

Lo studio dei materiali che costituiscono il sito ha lo scopo di individuare le caratteristiche di durabilità dei materiali posti in opera e le possibili sorgenti saline nel sito.

Inizialmente è stata condotta una prima **analisi macroscopica** dei materiali.

---

<sup>5</sup> I parametri strumentali relativi alle differenti analisi sono riportati in Appendice A.

Il sito è scavato nella *Pietra Cantone* PC, un litotipo della successione miocenica dei calcari di Cagliari dalle scadenti proprietà meccaniche molto simile alla *Pietra di Lecce* [44;45]. Pertanto lo si ritrova in tutte le pareti del sito (Fig. 2.7-2.9).

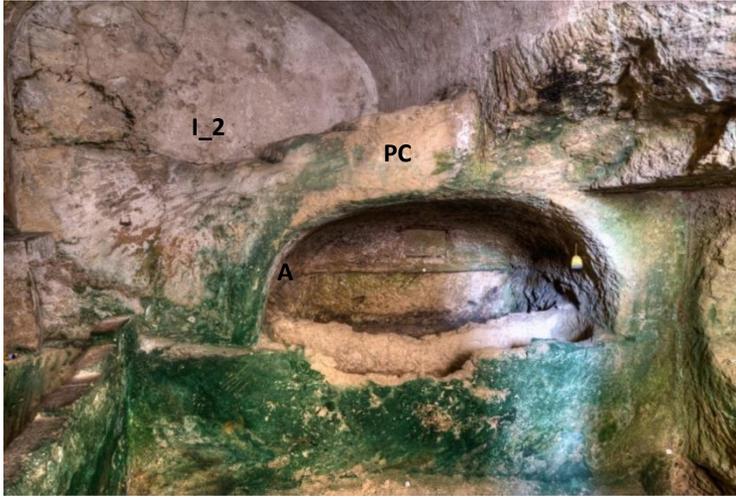


Figura 2.7 Parete A: visibili la *Pietra Cantone* (PC), lacerti di affresco (A) e malta da restauro (I\_2).

Lacerti di affresco, A, sono visibili nelle pareti A e B (Fig. 2.7-2-8). L'intonaco originario, I\_1, sopravvive in porzioni non eterogenee visibili soprattutto nelle pareti A e B (Fig. 2.7-2-8).



Figura 2.8 Parete B: intonaco originario a base di cocchiopesto (I\_1); malta da restauro I\_2 nella volta ricostruita, è visibile la nuova imposta della volta che si appoggia sulla roccia.

Un intonaco di restauro di colore grigio chiaro, I\_2, è visibile nella volta e nella parete C (Fig. 2.9).



Figura 2.9 parete C: visibili gli arcosoli di rifacimento in laterizi, la nuova muratura in blocchi di *Pietra Cantone* e laterizi e l'intonaco di restauro, pesantemente disgregato.

Accanto a questo intonaco è visibile anche un intonaco da restauro I\_3 presente solo nella nicchia vicino all'ingresso della parete C (Fig. 2.9).

I laterizi da restauro, L, sono invece presenti nella nicchia della parete C e nella volta (Fig. 2.9).

Lo stato di conservazione dei materiali è stato valutato in conformità alla norma UNI 11182-2006 [50] in occasione di diversi sopralluoghi. Le forme di alterazione dei materiali del sito sono schematicamente descritte in Tab.2.2.

Tabella 2.2 Materiali costituenti il Cubicolo di Munazio Ireneo e forme di alterazione.

Nome	Tipologia di materiale e stato di conservazione
 <p>PC</p>	<p><i>Pietra Cantone</i>, colore giallo avana.</p> <p>Distacco, polverizzazione, fessurazioni, croste, efflorescenze, colonizzazione biologica.</p>

<p><b>A</b></p> 	<p>Affresco.</p> <p>Lacune, distacco, polverizzazione, fessurazioni, efflorescenze, colonizzazione biologica.</p>
<p><b>I_1</b></p> 	<p>Intonaco romano a base di cocchiopesto-spessore c.a. 3 cm.</p> <p>Distacco, polverizzazione, fessurazioni, efflorescenze, colonizzazione biologica.</p>
<p><b>I_2</b></p> 	<p>Intonaco di restauro di colore grigio chiaro-spessore c.a. 3 cm.</p> <p>Distacco, polverizzazione, fessurazioni, efflorescenze.</p>
<p><b>I_3</b></p> 	<p>Intonaco di restauro di colore grigio scuro-spessore c.a. 2 cm.</p> <p>Distacco, efflorescenze.</p>
<p><b>L</b></p> 	<p>Laterizi di restauro (dimensioni 5,5x13x26,5 cm)</p> <p>Distacco, polverizzazione, fessurazioni, efflorescenze, colonizzazione biologica.</p>

L'intensità del degrado non è la stessa in tutti i punti del sito. È presente un degrado differenziale dei materiali che a una prima osservazione macroscopica appare più intenso nella pareti A e B con intensi fenomeni di distacco e polverizzazione. I materiali caratterizzati dal degrado più intenso sono PC, A, I\_1 e I\_2. La colonizzazione biologica intacca solo i materiali originali e non è presente nei materiali da restauro.

Dopo previo sopralluogo la *Pietra Cantone* PC e gli intonaci I\_1, I\_2, I\_3 sono stati campionati in conformità alla UNI EN 16085:2012 [51] e analizzati in laboratorio al fine di individuare caratteristiche composizionali e

microstrutturali e mettere in luce eventuali sorgenti saline nella composizione degli intonaci. Pertanto il laterizio, L, non è stato campionato in quanto non rappresenta una possibile sorgente salina per i materiali originali che costituiscono il sito.

I punti sono riportati in Fig. 2.10

I materiali sono stati analizzati nel seguente modo:

- 1) PC è stato analizzato mediante **diffrazione a raggi X, XRD**, con diffrattometro Rigaku Miniflex II operante con fascio monocromatico CuK $\alpha$ , 15 KV, 30 Ma, **microscopia ottica in luce polarizzata, MO**, con microscopio Zeiss Axioscop 40 e **porosimetria a intrusione forzata di mercurio, MIP**, con porosimetro Micromeritics AutoPore IV 9500.
- 2) Gli intonaci (I\_1, I\_2, I\_3) sono stati analizzati mediante **XRD, MO** e **analisi del contenuto siliceo** secondo la UNI EN 11088: 2003 [52].

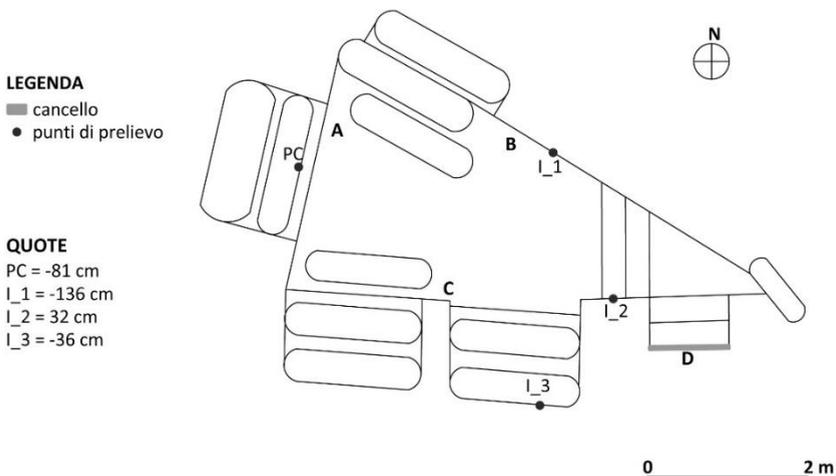


Figura 2.10 Mappa con indicazione dei punti di campionamento e relative quote riferite al piano di calpestio del cimitero.

### 2.3.2 Analisi della cristallizzazione salina

Lo studio della cristallizzazione salina ha lo scopo di analizzare qualitativamente e quantitativamente i sali che contaminano i materiali del sito, evidenziare distribuzioni differenziali degli stessi nel sito e metterle in correlazione con le possibili sorgenti saline.

Tale studio è stato condotto mediante la **valutazione del contenuto di sali nei materiali originali** attraverso microprelievi superficiali della pietra (B1, B2, B3, A1, C1, C2) e delle malte (C3) condotti una volta sola nella stagione invernale. I materiali sono stati prelevati in differenti posizioni del sito come illustrato in Fig. 2.11 al fine di realizzare una mappatura dello stesso e comprendere eventuali distribuzioni saline differenziali.

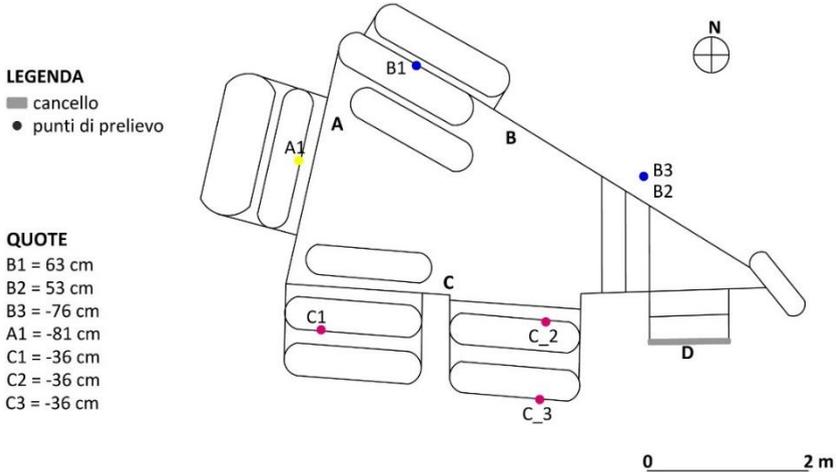


Figura 2.11 Mappa con indicazione dei punti di campionamento e relative quote riferite al piano di calpestio del cimitero.

Sui campioni sono state effettuate analisi **XRD**, **misure della conducibilità** mediante conduttimetro Crison (EC Meter basic 30) e analisi in **cromatografia ionica (CI)** mediante cromatografo ionico a soppressione, Dionex, modello ICS90. I campioni per le misure di conducibilità e la cromatografia ionica sono stati allestiti miscelando 0,05 g di campione in 100 ml di acqua distillata. I risultati della cromatografia ionica sono stati espressi in % rispetto al peso del campione.

### 2.3.3 Monitoraggio microclimatico annuale del sito

Il monitoraggio microclimatico annuale del sito è stato condotto al fine di analizzare l'evoluzione microclimatica del sito, individuare la presenza di eventuali valori anomali per la conservazione del sito e mettere in luce possibili fenomeni di umidità come risalita capillare e infiltrazioni nelle murature. L'analisi è stata condotta mediante:

- 1) **indagini termografiche stagionali** mediante la termocamera FLIR B 365 (Appendice A).

Sono state eseguite riprese stagionali, una per ciascuna stagione. Nello specifico caso sono state effettuate riprese in simultanea (spettro visibile e IR) in condizioni naturali. La qualità delle immagini IR è stata successivamente migliorata tramite software dedicato.

2) **monitoraggio microclimatico annuale in continuo** (dal 5/8/2014 al 29/7/2015) messo a punto mediante due datalogger miniaturizzati del tipo tynntag ULTRA 2 (Appendice A). I dati sono stati acquisiti ogni mezz'ora.

I sensori sono stati collocati nel sito in due differenti posizioni e a differenti quote al fine di mettere in luce le variazioni microclimatiche tra le due parti del sito (Fig. 2.12). Il monitoraggio microclimatico è stato messo a punto secondo le modalità espresse nella normativa UNI 10829 del 1999 [53].

Una stazione microclimatica è stata posizionata all'esterno del sito per monitorare temperature e umidità relative esterna. I dati sono stati acquisiti ogni cinque minuti.

I valori rilevati dai sensori sono stati poi elaborati mediante fogli di calcolo. Sono stati creati i grafici delle termoisoplete e delle igroisoplete che rappresentano, attraverso una mappa in falsi colori, le medie orarie mensili relative per entrambi i parametri rilevati.

I risultati sono stati confrontati tra di loro al fine di verificare possibili valori differenziali delle variabili termoigrometriche nelle diverse parti del sito e se questi debbano essere messi in correlazioni con manifestazioni di degrado differenziale tra le varie parti del sito. I risultati sono stati poi comparati con i dati rilevati dal monitoraggio dell'ambiente esterno al fine di individuare la sua incidenza sul microclima interno.

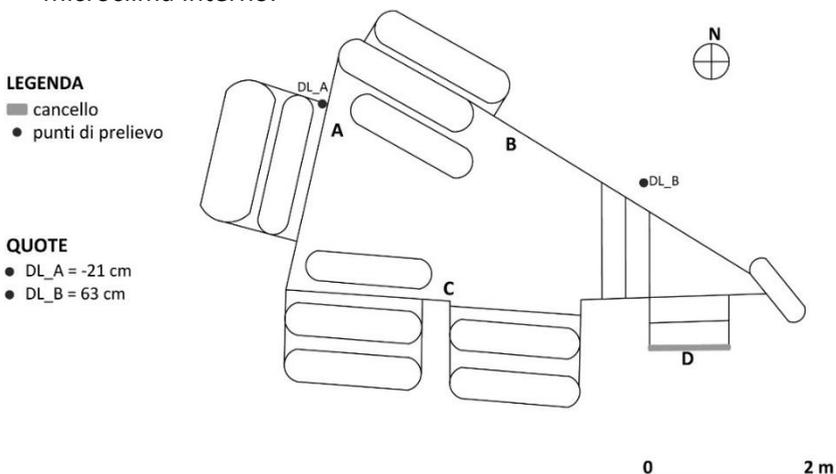


Figura 2.12 Posizioni dei sensori nel sito e relative quote riferite al piano di calpestio del cimitero.

### 2.3.4 Monitoraggio stagionale delle efflorescenze saline

Lo studio delle efflorescenze saline e delle variazioni stagionali delle stesse ha permesso infine di valutare l'evoluzione del fenomeno della cristallizzazione salina nel sito durante le varie stagioni. Tale valutazione è stata poi correlata al microclima monitorato nel sito al fine di comprendere l'influenza di quest'ultimo nel degrado del sito. L'analisi ha previsto:

- 1) **analisi macroscopica** con valutazione **semiquantitativa e qualitativa** delle efflorescenze volta ad individuare l'aspetto e la consistenza delle efflorescenze e gli spessori delle stesse. L'analisi è stata supportata da documentazione fotografica condotta durante quattro sopralluoghi, uno per ciascuna stagione.
- 2) **individuazione delle specie saline mediante analisi XRD** delle efflorescenze secondo le stesse modalità in 2.2.1. Le efflorescenze sono state campionate nelle quattro stagioni e i punti di campionamento, mostrati in Fig. 2.13, hanno coinvolto tutte le pareti al fine di realizzare una mappatura del sito.

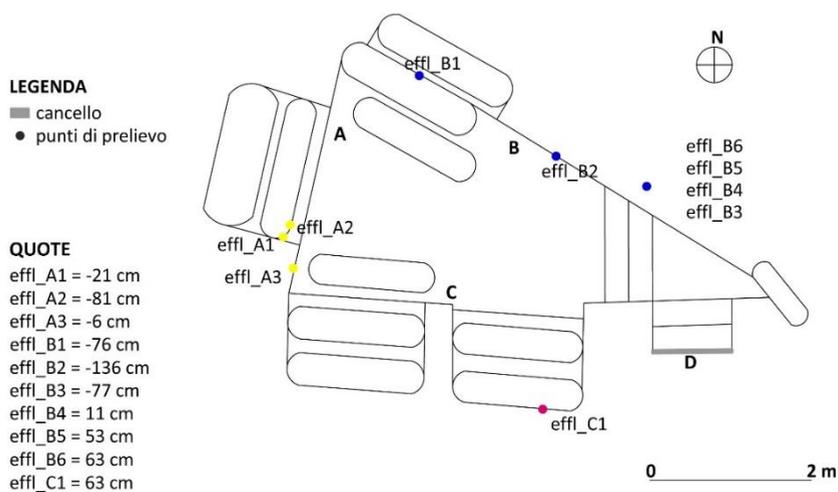
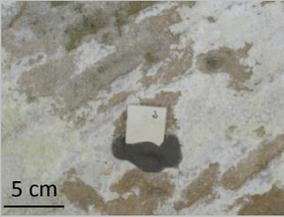


Figura 2.13 Punti di campionamento delle efflorescenze saline e relative riferite al piano di calpestio del cimitero.

I punti di campionamento selezionati presentavano oltre che differenze nella consistenza delle efflorescenze anche un differente stato di conservazione dei materiali. I punti di prelievo e il relativo stato di conservazione sono mostrati in Tab. 2.3.

Tabella 2.3 Punti di prelievo per il monitoraggio stagionale delle efflorescenze saline e relativo stato di conservazione dei materiali posti in opera attorno al punto di prelievo in un areale di circa 30 cm.

Punto di prelievo	Stato di conservazione
<p><b>A1= AFFRESCO</b></p> 	<p>Lacune, distacco, polverizzazione, fessurazioni, efflorescenze, colonizzazione biologica.</p> <p>Degrado intenso con visibili distacchi dell'affresco</p>
<p><b>A2= PIETRA CANTONE</b></p> 	<p>Distacco, polverizzazione, fessurazioni, efflorescenze, colonizzazione biologica.</p> <p>Degrado intenso con visibili fenomeni di distacco e intensa polverizzazione.</p>
<p><b>A3= PIETRA CANTONE</b></p> 	<p>Efflorescenze, colonizzazione biologica.</p> <p>Degrado scarso, sono visibili solo abbondanti efflorescenze ma non fenomeni di decoesione del substrato.</p>
<p><b>B1= PIETRA CANTONE</b></p> 	<p>Distacco, polverizzazione, fessurazioni, efflorescenze, colonizzazione biologica.</p> <p>Degrado intenso con visibili fenomeni di distacco e intensa polverizzazione.</p>

<p><b>B2= MALTA ROMANA</b></p> 	<p>Distacco, polverizzazione, efflorescenze, colonizzazione biologica.</p> <p>Degrado medio con polverizzazione solo superficiale.</p>
<p><b>B3= PIETRA CANTONE</b></p> 	<p>Efflorescenze, colonizzazione biologica.</p> <p>Degrado scarso, il materiale mostra efflorescenze ma non polverizzazione del substrato.</p>
<p><b>B4= PIETRA CANTONE</b></p> 	<p>Efflorescenze, croste, colonizzazione biologica.</p> <p>Degrado scarso, il materiale non mostra polverizzazione.</p>
<p><b>B5= PIETRA CANTONE</b></p> 	<p>Polverizzazione, efflorescenze.</p> <p>Degrado medio con polverizzazione solo superficiale.</p>
<p><b>B6= PIETRA CANTONE</b></p> 	<p>Polverizzazione, efflorescenze.</p>

### C1= PIETRA CANTONE



Distacco, efflorescenze.

Infine è stata condotta una correlazione con i dati microclimatici. È stata calcolata l'umidità specifica (US) e le coppie T, US, relative alle medie orarie mensili monitorate in entrambi i punti (DL\_A e DL\_B), sono state inserite nel diagramma psicrometrico su cui sono tracciate le aree della thenardite e della mirabilite secondo quanto realizzato da Carcangiu G. et al. [13].

## 2.4 Risultati e discussione

### 2.4.1. Caratterizzazione minero-petrografica dei materiali

PC è un calcare biomicritico la cosiddetta *Pietra Cantone* appartenente alla successione dei calcari della città di Cagliari [44;45]. Lo stato di conservazione della roccia è differenziale: le parti con maggiore degrado si trovano negli arcosoli delle pareti A e B (quota circa -80 cm rispetto al piano di calpestio del cimitero) e nella muratura della parete B davanti all'ingresso (quota 60 cm rispetto al piano di calpestio del cimitero): qui sono visibili i maggiori fenomeni di efflorescenze, polverizzazione e distacco dei materiali. Il diffrattogramma relativo al campione PC è mostrato in Fig. 2.14 e rivela la presenza di *calcite*, piccole impurità di *quarzo*, *clinocloro* e *illite*<sup>6</sup>. È un campione complesso per le associazioni mineralogiche sembra di rilevare la presenza di *mirabilite* e *gesso*.

È quindi presente una contaminazione salina all'interno del materiale.

---

<sup>6</sup> Le formule chimiche dei minerali sono riportate nell'allegato 1.

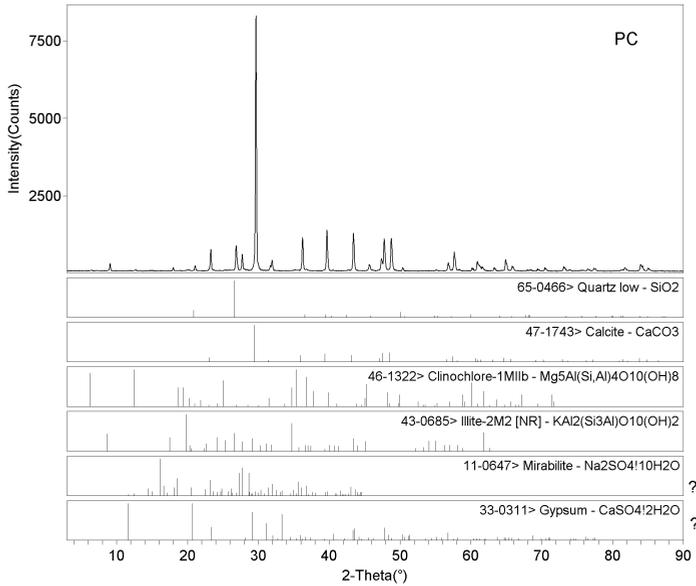


Figura 2.14 Diffrattogramma relativo al campione PC.

L'osservazione in **MO** ha mostrato la presenza di componenti allochimici circondati da abbondante cemento micritico, costituiti da resti fossili di origine marina e clasti di dimensioni variabili, che vanno da circa 0,1 mm a 0,6 mm (Fig. 2.15).

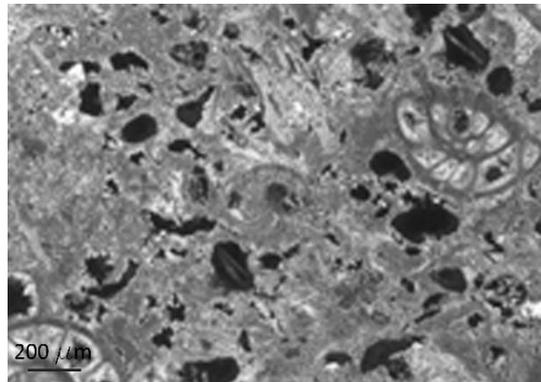


Figura 2.15 Immagine in MO del campione PC.

L'analisi **MIP** ha rivelato una porosità totale elevata ( $29,7 \pm 2,69\%$ ) con pori prevalentemente concentrati nell'intervallo 0,8-1,2 μm. Il raggio più frequente è di 1,04 μm, ma sono presenti pori con  $r < 0,8 \mu\text{m}$  e, in misura minore, con  $r > 1,25 \mu\text{m}$  (Fig. 2.16).

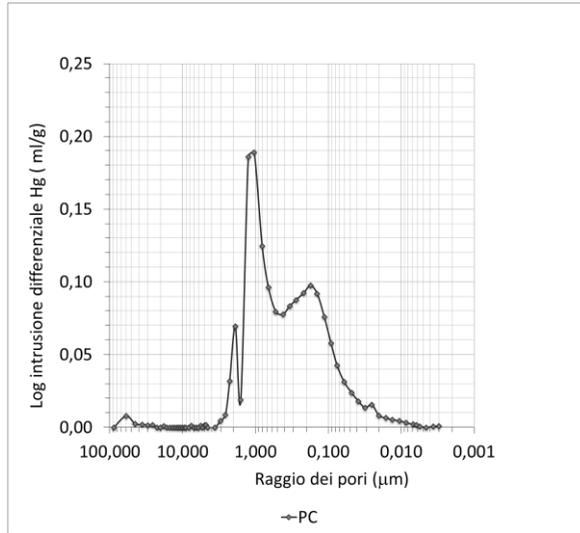


Figura 2.16 Distribuzione dimensionale dei pori % del campione PC.

I\_1 è un frammento della malta romana originaria, una malta idraulica caratterizzata da frammenti di ciocciopesto di varia dimensione visibili a occhio nudo. La coesione è scarsa e la malta si disgrega con facilità. Sono state riscontrate efflorescenze saline sulla superficie.

L'analisi **XRD** ha rivelato la presenza di gesso, calcite, quarzo illite e albite (Fig 2.17).

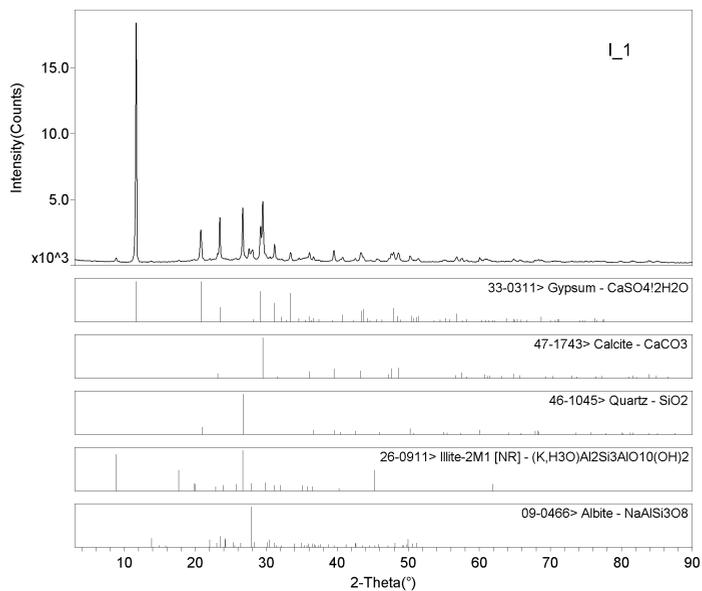


Figura 2.17 Diffrattogramma relativo al campione I\_1.

L'analisi del contenuto siliceo ottenuta a seguito della dissoluzione del legante mediante HCl [49] ha rivelato che è presente il 37% di aggregato siliceo all'interno del campione. Tuttavia è stato possibile individuare macroscopicamente la presenza di aggregati calcarei caratterizzati da piccoli frammenti di conchiglie pertanto la frazione di aggregati che compongono la malta è superiore al 37%.

La **MO** non rivela orientamenti preferenziali dei clasti. Il colore d'insieme della malta risulta essere avorio con punteggiature rosse e rosa, i colori dei frammenti fittili. Clasti e fittili sono immersi in un legante aereo carbonatico (grassello). È possibile osservare una elevata porosità e un scarso grado di assortimento dei grani legati in quanto la malta si sta disgregando. Le loro dimensioni sono molto variabili con alternanza di clasti grandi (500-900  $\mu\text{m}$ ) e altri più piccoli (200  $\mu\text{m}$ ) con predominanza di questi ultimi. I clasti presentano una bassa sfericità e scarso grado di arrotondamento derivanti da frantumazione artificiale (Fig. 2.18).

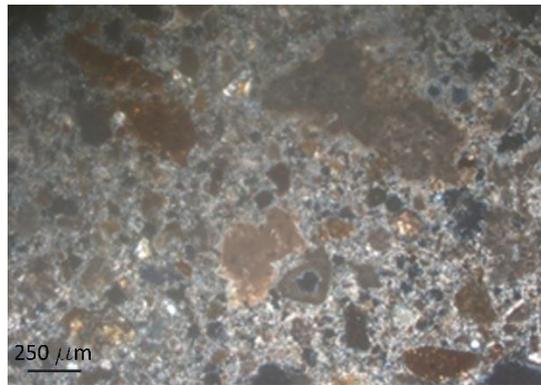


Figura 2.18 Immagine in MO del campione I\_1: visibili i clasti di varie dimensioni ed elevata porosità tra i grani (Nicols X).

I\_2 è un frammento di malta da restauro di colore grigio chiaro. Presenta uno stato di conservazione non omogeneo nel sito: nella parete C presenta fenomeni di disgregazione e decoesione, mentre nella volta sembra presentare un buono stato di conservazione. Come negli altri campioni è stato possibile osservare le efflorescenze saline.

L'analisi **XRD** ha rivelato la presenza di quarzo, calcite, muscovite, gesso, albite, microclino e clinocloro (Fig. 2.19).

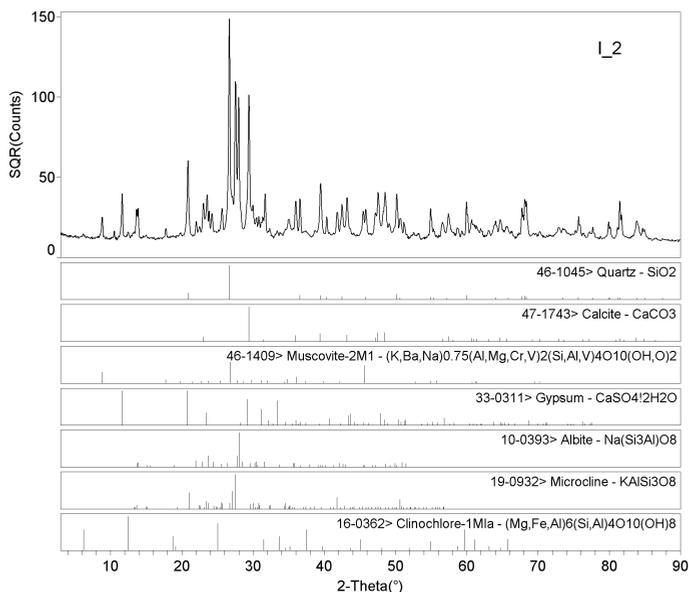


Figura 2.19 Diffrattogramma relativo al campione I\_2.

L'analisi del contenuto siliceo ottenuta a seguito della dissoluzione del legante mediante HCl [49] ha rilevato il 67% di aggregato siliceo.

La **MO** rivela un elevato addensamento dei clasti. L'aggregato silicatico è abbondante e di sfericità medio-bassa e sub-angoloso. Le superfici di molti cristalli sono solcate da fratture molto fitte. Non si evidenziano orientazioni preferenziali dovute alla lavorazione e posa in opera. Le dimensioni dei clasti sono abbastanza omogenee e variano da 300 a 50  $\mu\text{m}$  (Fig. 2.20).

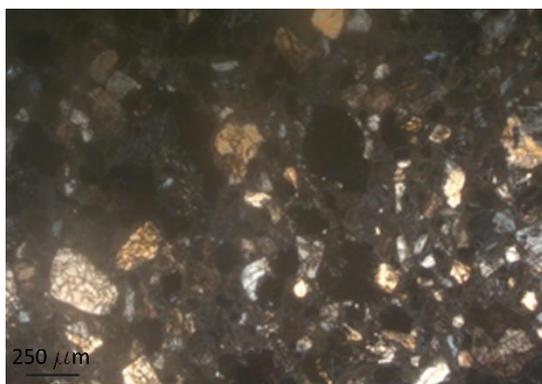


Figura 2.20 Immagine in MO del campione I\_2: visibili i clasti di dimensioni omogenee (Nicols X).

I\_3 è un intonaco prelevato dalla parete C e si ritrova solo in questa porzione, probabilmente utilizzato nella sistemazione dei nuovi loculi. L'intonaco non presenta fenomeni di decoesione ma sono visibili a occhio nudo efflorescenze saline ed è in atto il distacco dal supporto sottostante. Si tratta di un malta cementizia che si differenzia notevolmente dagli altri intonaci per la sua compattezza e rigidità e anche nel colore grigio scuro.

L'analisi **XRD** ha rivelato la presenza di quarzo, gesso, calcite, illite, albite e microclino (Fig. 2.21).

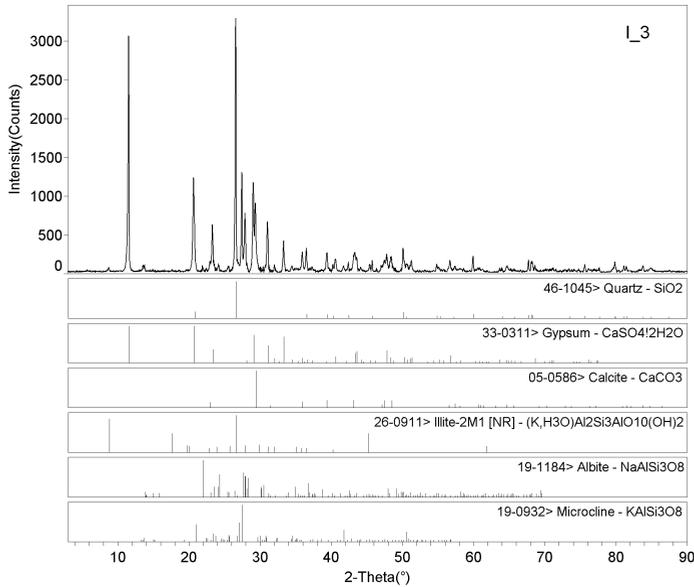


Figura 2.21 Diffratogramma relativo al campione I\_3.

L'analisi del contenuto siliceo ottenuta a seguito della dissoluzione del legante mediante HCl [49] ha rivelato il 66% di aggregato siliceo.

L'analisi **MO** rivela la presenza di grossi aggregati prevalentemente silicatici (quarzo, plagioclasti e), di sfericità media e di forma sub-angolosa (1000-400 µm) accostati a clasti di minori dimensioni con simili caratteristiche morfologiche e mineralogiche (100 µm) immersi in un cemento finissimo (Fig.2.22).

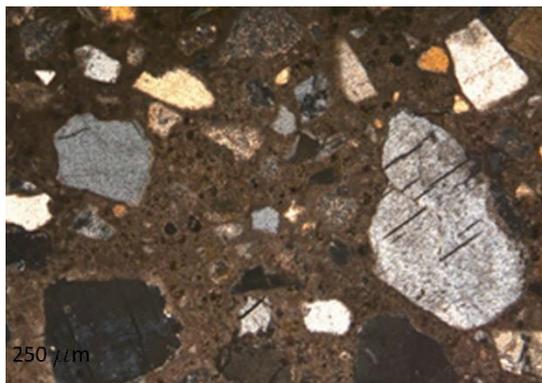


Figura 2.22 Immagine in MO del campione I\_3: visibili i clasti di dimensioni variabili tra 1000 e 100μm (Nicol's X).

La presenza della mirabilite nel campione PC rivela un attacco salino non soltanto superficiale ma anche interno ai materiali. L'elevata porosità del materiale (29,7%) riscontrata mediante la tecnica MIP rivela la suscettibilità di questo materiale alla cristallizzazione salina. Come illustrato nel capitolo 1, in materiali porosi come i calcari la presenza di pori molto piccoli ( $r < 0,2 \mu\text{m}$ ) connessi a pori più grandi ( $r > 1,25$ ) sono responsabili dell'innescò di elevate pressioni di cristallizzazione [10;18-20] in grado di superare la resistenza meccanica a trazione del materiale lapideo stesso che in questo caso è  $\approx 0,7 \text{ MPa}$  [45].

Anche nelle malte l'analisi XRD ha rivelato la presenza di un attacco salino non soltanto superficiale caratterizzato dalla presenza di gesso.

La presenza del gesso e della mirabilite sono relazionate alla presenza della malta cementizia presente sia all'interno del sito (campione I\_3) che all'estradosso della volta (utilizzata nella sistemazione dei loculi e della pavimentazione stradale). La solfatazione può essere relazionata sia ai fenomeni di inquinamento dell'atmosfera che al degrado del cemento [2-3;13;30-31]. Il sito infatti è un ambiente semiconfinato e un cancello permette gli scambi di materia ed energia con l'esterno. La presenza di umidità può inoltre aver mobilizzato gli alcali solubili del cemento all'interno del sito.

#### 2.4.2. Analisi della cristallizzazione salina

I risultati delle analisi condotte rivelano elevate misure della **conducibilità** che variano da 114,2  $\mu\text{S/cm}$  nel campione B2 a 383  $\mu\text{S/cm}$  nel campione C2 (Fig. 2.23).

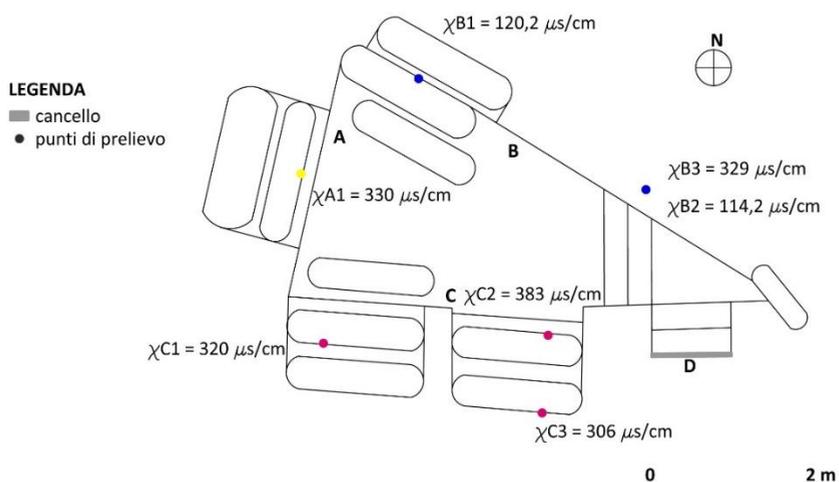


Figura 2.23 Mappatura del fenomeno della cristallizzazione salina nel sito con risultati delle misure di conducibilità.

Le analisi in **CI** rivelano la presenza di *cloruri*, *nitritri-nitrati* e *solfati* e le specie più diffuse nel sito sono i solfati (Fig. 2.24-2.28). È possibile riscontrare una distribuzione differenziale delle specie nel sito. Per quanto riguarda i *solfati* si riscontra una variazione da 1,38% nel campione B2 a 26,8% nel campione C2. Sono diffusi in tutto il sito con una minore concentrazione per i campioni B1 e B2 prelevati nella parete B (Fig. 2.24).

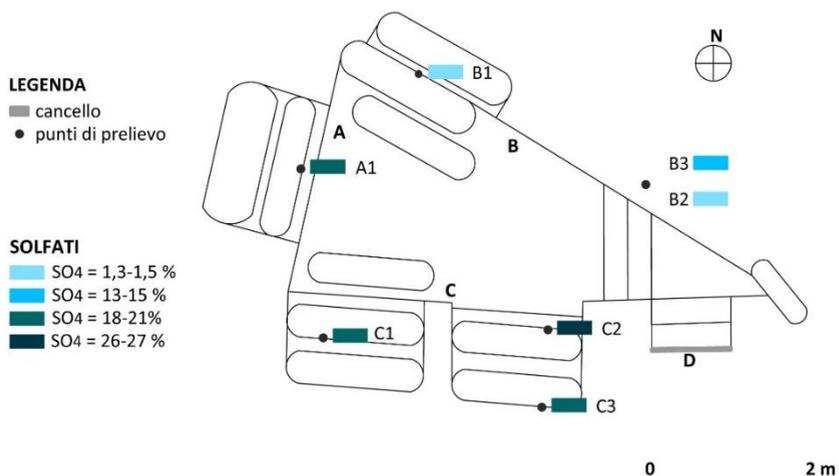


Figura 2.24 Mappatura della distribuzione dei solfati analizzati mediante CI. I risultati sono espressi in % rispetto al peso del campione.

L'analisi **XRD** mostrata in Fig. 2.25 rivela le specie saline diffuse nei campioni prelevati. I solfati diagnosticati dall'analisi XRD sono *gesso* e *thenardite*.

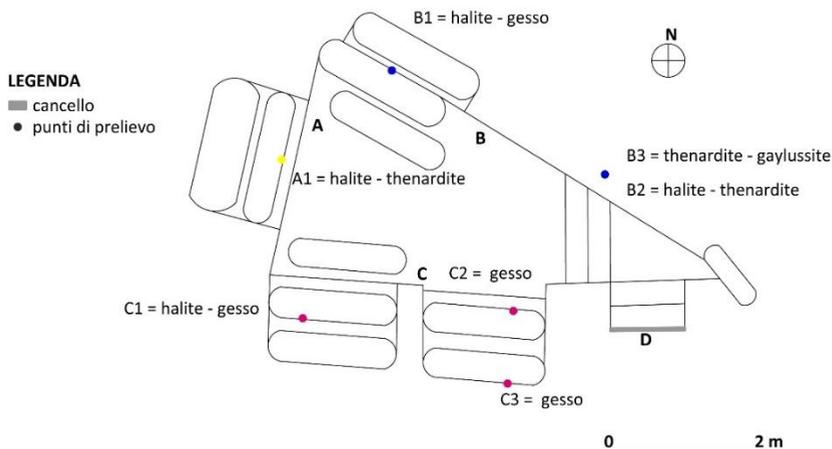


Figura 2.25 Mappatura del fenomeno della cristallizzazione salina nel sito con risultati dell'analisi XRD.

I *cloruri* variano da un contenuto di 0,083% nel campione C2 a un massimo di 2,47% nel campione B1 (Fig.2.26); l'attacco dei cloruri è maggiormente diffuso nelle pareti A e B e nel campione C1 della parete C.

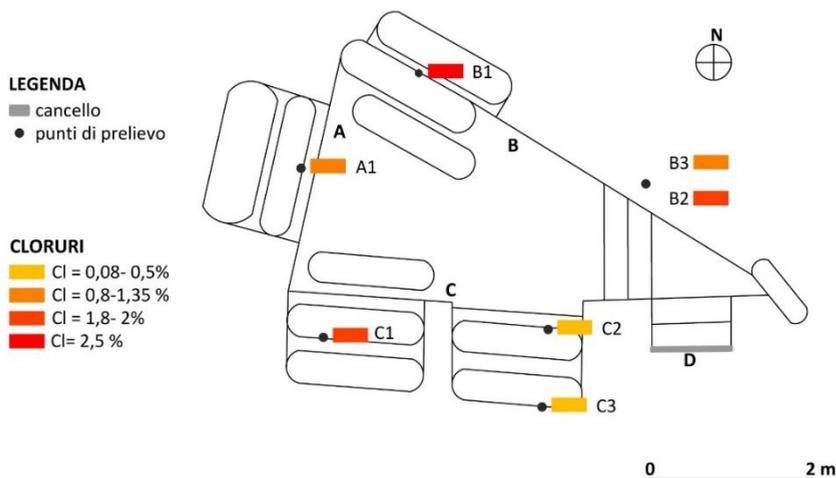


Figura 2.26 Mappatura della distribuzione dei cloruri analizzati mediante Cl. I risultati sono espressi in % rispetto al peso del campione.

L'analisi **XRD** rivela che si tratta di *halite* (Fig. 2.25).

Nei *nitriti-nitrati* sono stati riscontrati valori bassi che variano da 0,03% nel campione C3 a 0,65% nel campione C2 (Fig. 2.27). Dai risultati delle analisi non sembra esserci una distribuzione differenziale di queste specie. All'analisi **XRD** non sono stati riscontrati.

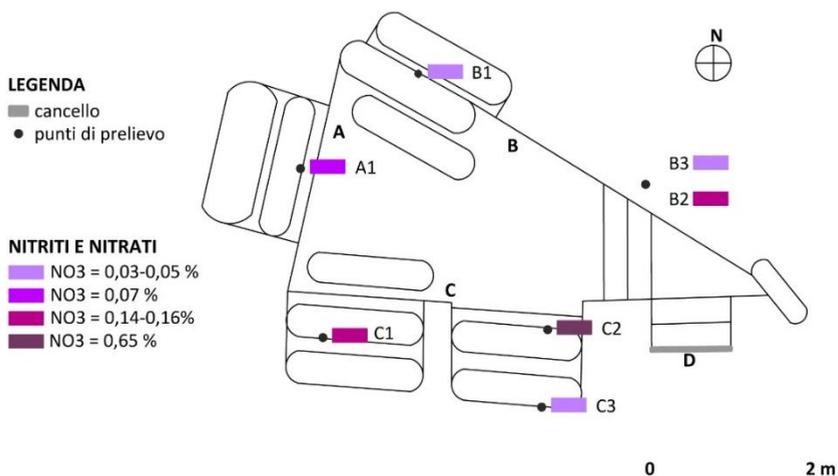


Figura 2.27 Mappatura della distribuzione di nitriti e nitrati analizzati mediante CI. I risultati sono espressi in % rispetto al peso del campione.

L'analisi XRD rivela anche la presenza di carbonato di sodio, gaylussite, riscontrato unicamente nel campione B3 prelevato nella parete B davanti al cancello di ingresso.

Dalle analisi condotte emerge la presenza di una elevata contaminazione salina con la predominante presenza di solfati. Gesso e solfato di sodio, come già detto, vengono rilevati in presenza di cemento e in atmosfera inquinata. Pertanto è molto probabile che la sorgente salina per questi sali sia proprio questa: la comunicazione del sito con l'ambiente esterno è permessa dal cancello di ingresso che favorisce gli scambi di materia con l'esterno e il cemento funge da sorgente di alcali che svolgendo un'azione sinergica con inquinanti e umidità comportano la formazione di questi sali. L'abbondante presenza di minerali contenenti sodio (thenardite, halite, gaylussite) suggerisce inoltre i cloruri marini come sorgente dell'attacco salino in atto e non è da escludere la possibilità che oltre al trasporto in atmosfera possa esserci un contributo di fenomeni di risalita capillare e che quindi possa giungere nel sito proprio mediante questo fenomeno.

### 2.4.3. Monitoraggio microclimatico annuale del sito

Il **monitoraggio termografico stagionale** ha previsto riprese in estate, autunno, inverno e primavera.

I punti di presa delle termografie estive riportate di seguito sono illustrati in Fig.2.28.

**CAMPAGNA TERMOGRAFICA ESTIVA**

**LEGENDA**

- cancello
- punti di prelievo

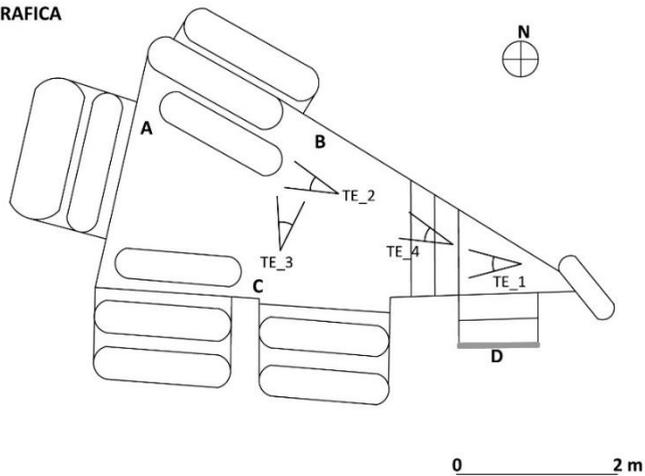


Figura 2.28 Punti di presa delle termografie relative alla campagna termografica estiva.

In estate viene riscontrato un gradiente termico  $\Delta T_{max} = 8^{\circ}\text{C}$  tra pavimento in cui viene raggiunto il valore minimo ( $T = 22^{\circ}\text{C}$ ) e la volta in cui viene raggiunto il valore massimo ( $T = 29,1^{\circ}\text{C}$ ). Questo dipende dal fatto che la volta risente notevolmente dell'effetto dell'irraggiamento mentre il pavimento resta umido (Fig. 2.29 a e 2.29 b) rivelando chiaramente la presenza del fenomeno dell'umidità di risalita capillare.

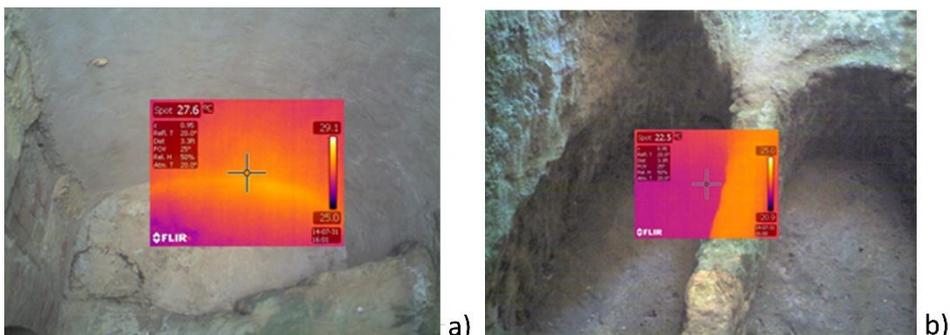


Figura 2.29 a) TE\_1 Immagine termografica della volta del cubicolo in cui vengono raggiunte le temperature massime ( $T = 29,1^{\circ}\text{C}$ ). b) TE\_2 Immagine termografica della pavimentazione del cubicolo in cui si raggiungono le temperature minime ( $T = 22^{\circ}\text{C}$ ).

In Fig. 2.30 a è osservabile la differenza di temperatura tra la volta intonacata (meno porosa e umida) e la muratura verticale che, presentando solo piccoli lacerti di intonaco originario e una maggiore porosità rispetto all'intonaco della volta, è in grado di assorbire maggiori quantità di umidità e presenta quindi una temperatura più bassa. Anche la parte più profonda dei loculi presenta

temperature più basse rispetto alle altre pareti per la minore esposizione all'irraggiamento esterno (Fig.2.30 b).

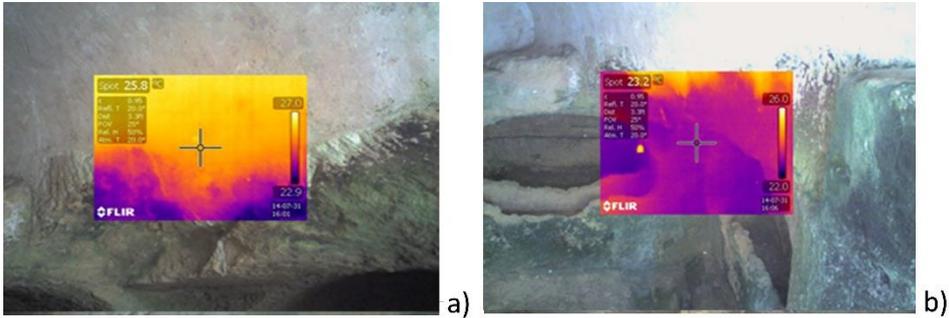


Figura 2.30 a) TE\_3 immagine termografica della parete B del cubicolo in cui è visibile una discontinuità termica connessa alla presenza di materiali differenti: la muratura originaria essendo più porosa è in grado di assorbire più umidità dell'intonaco di restauro che per questo risulta meno umido e con una temperatura superiore a quella della muratura originaria. b) TE\_4 Immagine termografica della parete A e B in cui è visibile la minore temperatura dell'interno della nicchia associata a una maggiore umidità.

I punti di presa delle termografie autunnali riportate di seguito sono illustrati in Fig.2.31.

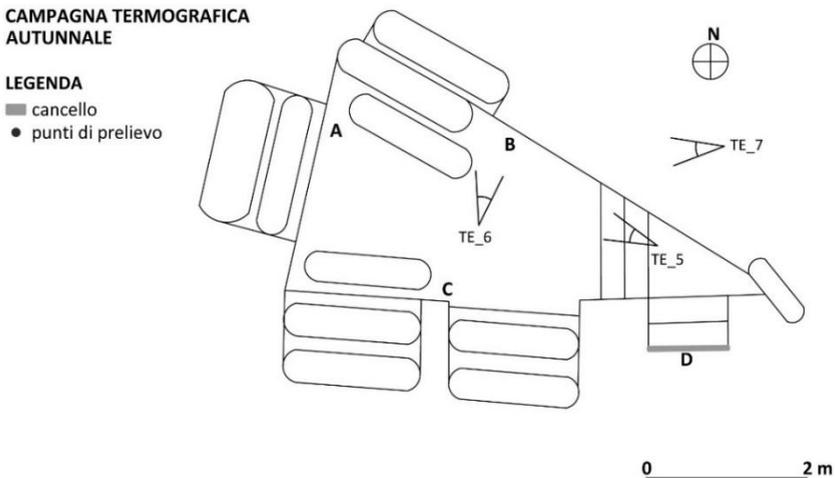


Figura 2.31 Punti di presa delle termografie relative alla campagna termografica autunnale.

In questa stagione si assiste a un'inversione dei valori di temperatura: l'interno delle nicchie è più caldo (18,8°C) dell'esterno (17,8°C) che risente dell'influenza del microclima esterno (Fig. 2.32 a); i valori minimi vengono raggiunti anche qui in prossimità del pavimento (16,2°C) in cui vengono riscontrati fenomeni di risalita per capillarità (Fig. 2.32 b). Il gradiente massimo all'interno del cubicolo

è  $\Delta T_{max}=2,6^{\circ}C$ . Le riprese termografiche sono state effettuate anche all'esterno del cubicolo mettendo in luce le ipotizzate fessurazioni all'estradosso della volta nella pavimentazione soprastante: tra la pavimentazione stradale e il gradino è possibile osservare un minimo dei valori di temperatura (Fig. 2.32 c) legato a un ristagno di umidità evidenziato anche dalla crescita di vegetazione.

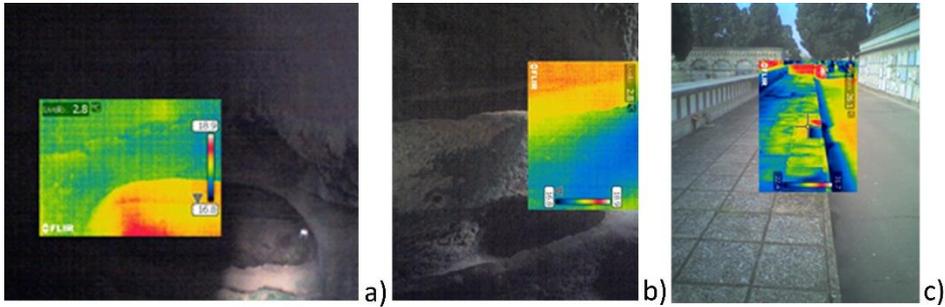


Figura 2.32 a) TE\_5 Immagine termografica della parete A in cui è visibile la maggiore temperatura presente all'interno della nicchia rispetto a quella della muratura verticale. b) TE\_6 Immagine termografica della parte bassa della muratura B in cui è possibile riscontrare le minori temperature associate a fenomeni di risalita capillare. c) TE\_7 Immagine termografica della pavimentazione stradale disposta al di sopra della volta del cubicolo: visibile la parte più umida in cui vi è la temperatura più bassa.

I punti di presa delle termografie invernali riportate di seguito sono illustrati in Fig.2.33.

#### CAMPAGNA TERMOGRAFICA INVERNALE

##### LEGENDA

- cancello
- punti di prelievo

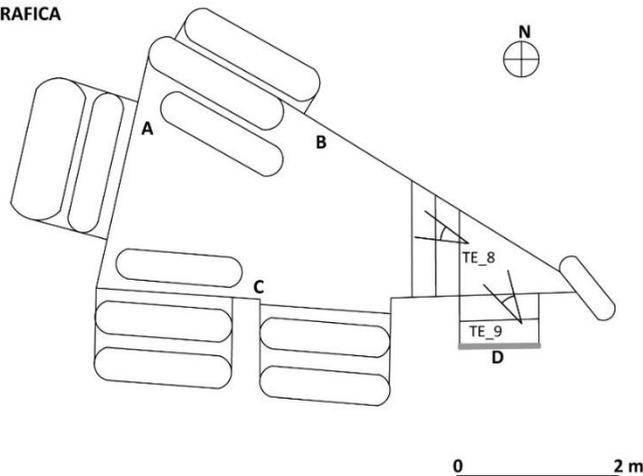


Figura 2.33 Punti di presa delle termografie relative alla campagna termografica invernale.

La situazione invernale è molto simile a quella autunnale (Fig. 2.34 a e 2.34 b) con valori minimi nelle pareti verticali e nel pavimento ( $10,6^{\circ}C$ ) e massimi

all'interno delle nicchie ( $13,3^{\circ}\text{C}$ ); si riscontra un gradiente massimo  $\Delta T_{\text{max}}=2,7^{\circ}\text{C}$ .

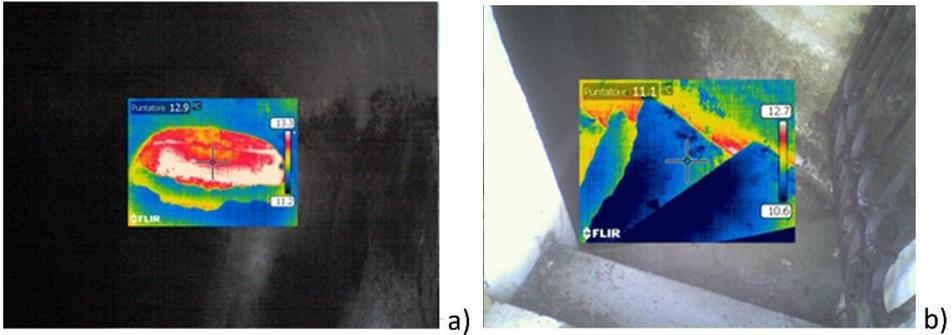


Figura 2.34 a) TE\_8 Immagine termografica della parete A: visibile la maggiore temperatura dell'interno della nicchia rispetto a quella delle pareti verticali. b) TE\_9 Immagine termografica dei gradini all'ingresso del cubicolo in cui vengono rilevati i valori più bassi di temperatura.

La presenza di un'infiltrazione nella volta del cubicolo è stata chiaramente visibile durante il sopralluogo invernale in cui si è potuto assistere a fenomeni di ruscellamento nella parete B che hanno portato a un notevole accumulo di acqua nel loculo disposto nel pavimento (Fig. 2.35 a. e 2.35 b).



Figura 2.35 a) Particolare dell'umidità della parete B. b) Particolare dell'accumulo di acqua nel loculo del pavimento adiacente alla parete B.

I punti di presa delle termografie primaverili riportate di seguito sono illustrati in Fig. 2.36.

**CAMPAGNA TERMOGRAFICA  
PRIMAVERILE**

**LEGENDA**

- cancello
- punti di prelievo

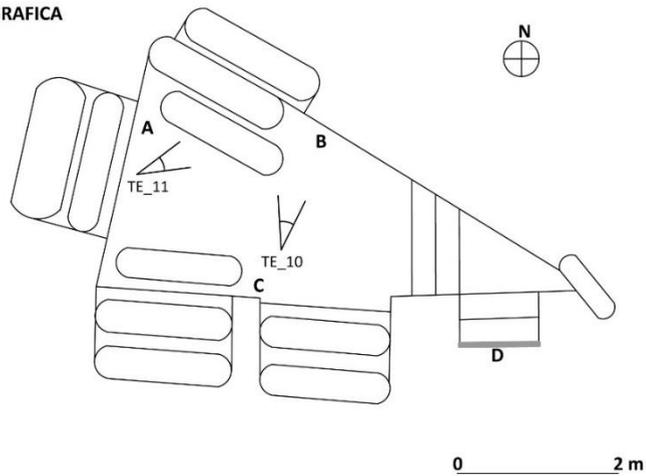
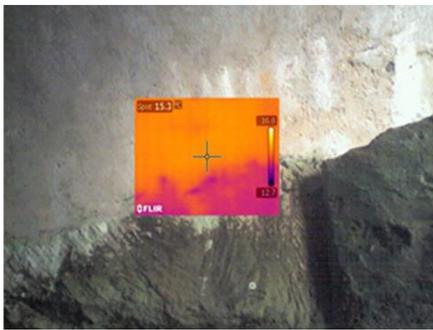
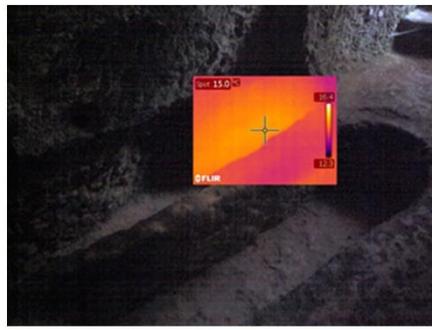


Figura 2.36 Punti di presa delle termografie relative alla campagna termografica primaverile.

La situazione è molto simile a quella estiva con temperature maggiori ( $T_{max}=16,8^{\circ}\text{C}$ ) nella volta (Fig. 2.37 a) e minori nella pavimentazione (Fig. 2.37 b) e nella muratura verticale ( $T_{min}=12,3^{\circ}\text{C}$ ). Il gradiente massimo è  $\Delta T_{max}=4,5^{\circ}\text{C}$ .



a)



b)

Figura 2.37 a) TE\_10 Immagine termografica della volta del cubicolo: evidente il gradiente di temperatura tra intonaco e pietra. b) TE\_11 Immagine termografica della pavimentazione del cubicolo in corrispondenza della parete B con minime temperature nella pavimentazione.

L'interpretazione delle mappe termografiche ha messo in luce una distribuzione differenziale della temperatura nel sito che risulta più bassa nel suolo evidenziando la presenza di fenomeni di risalita capillare costanti in tutti i periodi dell'anno. Nella stagione invernale la presenza di valori di temperatura più bassi nella parete B ha messo in luce un fenomeno di umidità accidentale connesso alla presenza di infiltrazioni nella pavimentazione stradale disposta all'estradosso della volta del cubicolo.

Il sito risente delle condizioni ambientali esterne mostrando l'inefficienza della coibentazione della volta che presenta i valori massimi in estate e primavera per via dell'elevato soleggiamento, e quelli minimi in autunno e inverno per via delle basse temperature della stagione fredda. La pavimentazione presenta sempre bassi valori di temperatura risultando sempre bagnata. L'interno delle nicchie presenta la maggiore inerzia termica con valori bassi in estate, in quanto meno facilmente esposto al soleggiamento, e valori elevati in inverno per la minore esposizione agli agenti esterni.

Il maggiore gradiente termico tra volta e pavimentazione è  $\Delta_{max}=8^{\circ}\text{C}$  e viene riscontrato in estate; questo suggerisce anche la presenza di un gradiente igrometrico per il quale la parte bassa della muratura sembra restare bagnata anche in estate mentre quella alta avendo temperatura maggiore viene sottoposta a un processo di asciugamento. La parte bassa della muratura viene quindi sottoposta a stress in quanto come evidenziato in [34] in condizioni di saturazione i materiali porosi possono presentare una riduzione della resistenza meccanica. Inoltre la presenza di umidità favorisce il fenomeno della colonizzazione biologica visibilmente diffuso nella roccia nelle pareti A e B.

I dati del **monitoraggio microclimatico in continuo** sono stati processati mediante fogli di calcolo e in Fig. 2.38-2.40 è possibile osservare i grafici delle termoisolette e igroisolette che rappresentano i valori delle medie orarie mensili mediante una mappa in falsi colori.

L'analisi del clima esterno realizzata dalla stazione microclimatica è stata schematizzata nei grafici delle termoisolette e igroisolette (Fig. 2.38).

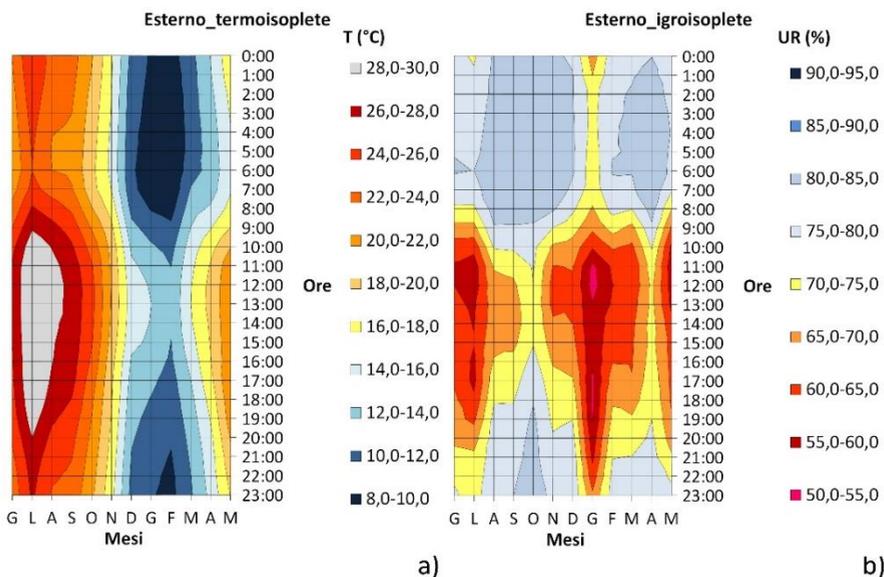


Figura 2.38 a) Termoisolette relative al monitoraggio microclimatico esterno. B) Igroisolette relative al monitoraggio microclimatico esterno.

L'analisi della temperatura mostra che i valori delle medie orarie mensili rilevati durante l'anno variano nel range 8-30°C (Fig. 2.38 a).

I valori di umidità relativa variano nel range 50-85% (Fig. 2.38 b). I valori più elevati sono registrati tra le ore 21:00 e le 8:00.

L'analisi dei dati microclimatici monitorati dai datalogger all'interno del sito rivela una zonizzazione microclimatica (Fig. 2.39, Fig. 2.40). La parete A, più interna e più al riparo dagli agenti atmosferici, presenta una maggiore inerzia termica della parete B (Fig. 2.39 a, Fig. 2.39 b). La parete B risente maggiormente delle condizioni microclimatiche esterne per la comunicazione con l'ambiente esterno (Fig. 2.39 b); tuttavia il range di temperature raggiunto durante l'intero anno è più ridotto rispetto a quello rilevato all'esterno (Fig.2.38 a).

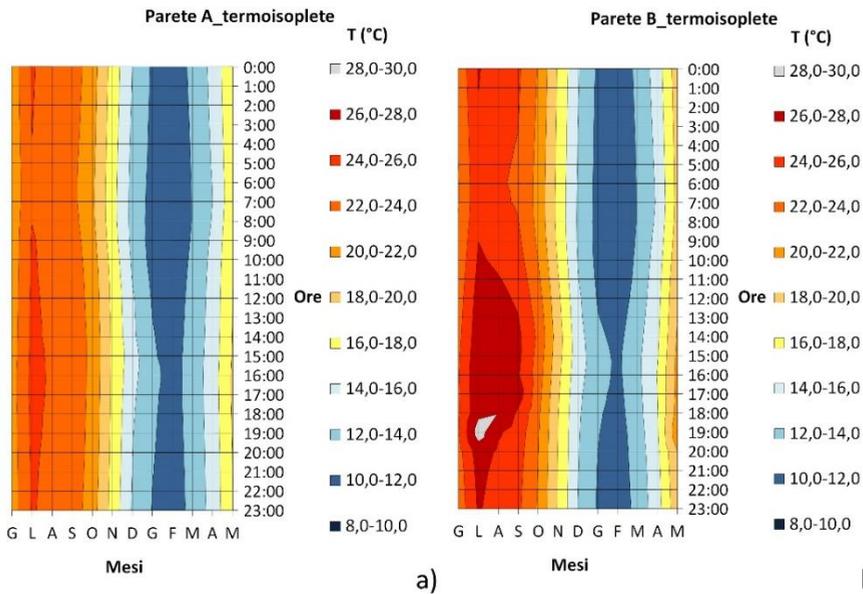


Figura 2.39 a) termoisoplete relative alla parete A (parte più confinata). b) termoisoplete relative alla parete B (parte più esposta all'ambiente esterno).

I valori di umidità relativa sono molto elevati in entrambi i punti monitorati. La parete A presenta elevata inerzia igrometrica con valori nel range 85-95% (Fig. 2.40 a). Invece la parete B essendo più vicina all'ambiente esterno rivela una maggiore variabilità dei parametri termoisigrometrici, nel range 60-95%, ma anche in questo punto viene rilevata una grande inerzia igrometrica con valori di UR prossimi alla saturazione (Fig. 2.40 b).

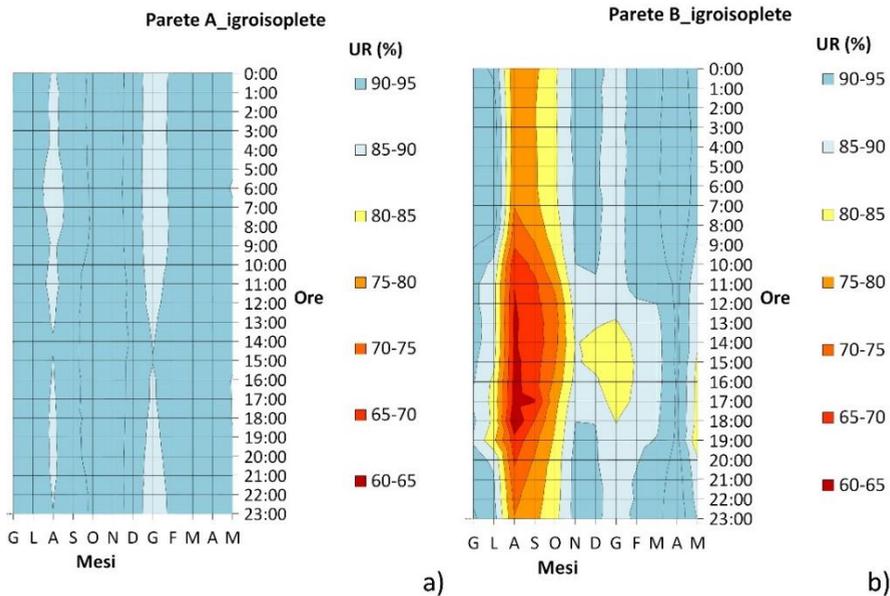


Figura 2.40 a) igroisoplete relative alla parete A (parte più confinata). b) igroisoplete relative alla parete B (parte più esposta all'ambiente esterno).

L'analisi microclimatica del sito rivela valori di T e UR assolutamente non compatibili con la conservazione del sito. La tabella 2.6 riporta i valori massimi, minimi, medi e modali per T e UR.

Tabella 2.6 Valori massimi, minimi e medi della temperatura e dell'umidità relativa monitorati all'esterno e nel sito nei due punti A e B.

Nome	esterno	parete A	parete B
Tmax	36,3	28,1	33,7
Tmin	0	8,1	8,0
Tmed	25,5	17,6	18,7
Tmod	23,6	24	14
URmax	95	95	95
URmin	19	45	35
URmed	73,8	93	87
URmod	75	95	95

È stata riscontrata una elevata inerzia igrometrica con valori di umidità relativa prossimi alle condizioni di saturazione in entrambi i punti monitorati nel sito.

Il valore più frequente di UR per entrambi i punti è infatti il 95% seguito dal valore 90% (Fig. 2.40 a e Fig. 2.40 b). Nella parete A l'analisi della temperatura monitorata rivela una elevata inerzia termica (2.39 a).

Nella parete B è invece presente una maggiore variabilità della temperatura; in questa zona l'UR presenta una maggiore variabilità della parete A ma i valori più frequenti sono sempre prossimi alla saturazione.

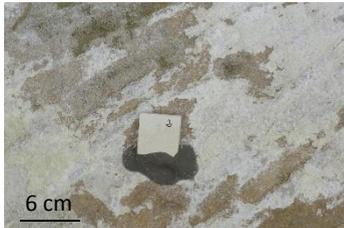
In queste condizioni le murature permangono bagnate per la maggior parte del tempo con la conseguenza del dimezzamento della resistenza meccanica della roccia che in condizioni di saturazione presenta valori pari alla metà del valore misurato sul campione secco [34]. Questo fenomeno sottopone il materiale a stress rendendolo fortemente suscettibile alla cristallizzazione salina e incapace di contrastare le pressioni di cristallizzazione dei sali.

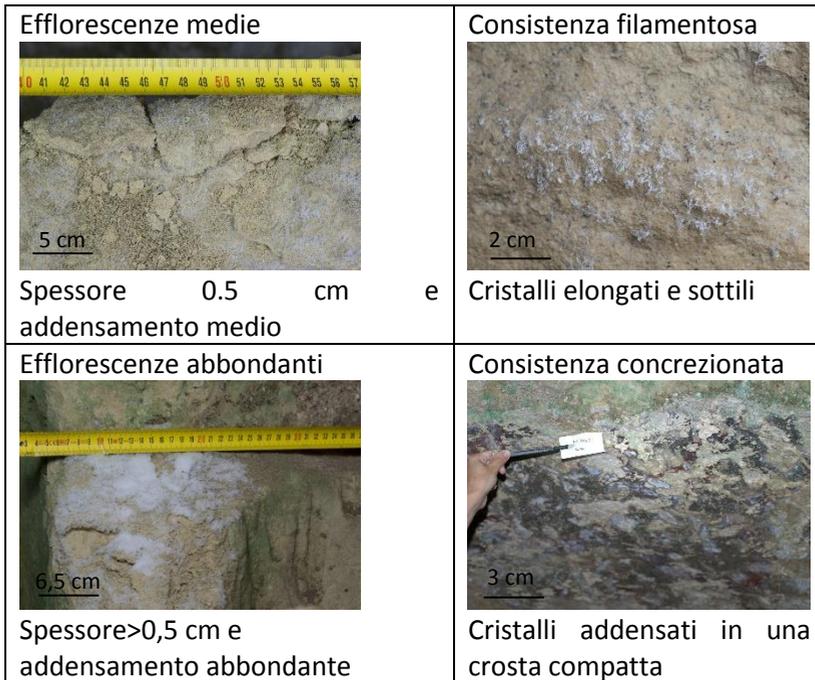
#### 2.4.4. Monitoraggio stagionale delle efflorescenze saline

L'analisi macroscopica delle efflorescenze saline ha previsto un'analisi semiquantitativa riguardante una valutazione della variazione degli spessori delle efflorescenze e del loro addensamento in un'area di circa 30x30 cm<sup>2</sup> intorno al punto di prelievo; secondo queste modalità le efflorescenze sono state definite *assenti, scarse, medie e abbondanti* come illustrato in Tab.2.7.

L'analisi qualitativa ha previsto invece la valutazione della loro consistenza definita *polverulenta, filamentosa o concrezionata* secondo quanto illustrato in Tab.2.7.

Tabella 2.7 Classificazione quantitativa e qualitativa delle efflorescenze con illustrazione fotografica.

Analisi semiquantitativa	Analisi qualitativa
<p>Efflorescenze scarse</p>  <p>Spessore submillimetrico e addensamento scarso</p>	<p>Consistenza polverulenta</p>  <p>Cristalli piccoli sotto forma di polvere soffice</p>



Nel periodo estivo si possono riscontrare distribuzioni differenziali delle efflorescenze tra le diverse parti del sito come mostrato in Fig. 2.41; la quantità delle efflorescenze varia a seconda del punto di campionamento e sono presenti punti in cui non si assiste al fenomeno (effl\_A2, effl\_B1). La consistenza delle efflorescenze è polverulenta in tutti i punti ad eccezione del punto effl\_A2 in cui si presenta concrezionata.

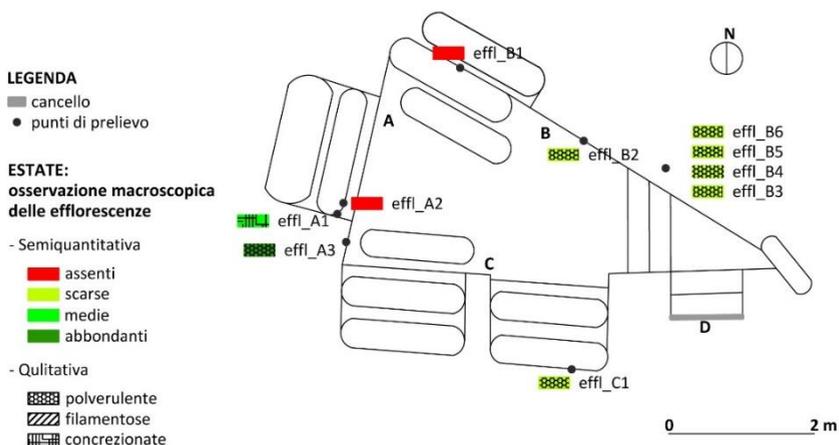


Figura 2.41 Distribuzione quantitativa e qualitativa delle efflorescenze nel sito nel periodo estivo.

Come si può osservare in Fig. 2.42 in autunno si assiste ad un incremento della quantità delle efflorescenze nei punti effl\_B5 e effl\_B6 che passano da scarse a medie e nel punto effl\_A2 da assenti ad abbondanti. La consistenza delle efflorescenze permane la stessa del periodo estivo nei punti effl\_B5 e effl\_B6 mentre nel punto effl\_A2 si presenta filamentosa. I punti effl\_A1, effl\_A3, effl\_B1 e effl\_C1 non mostrano differenze rispetto al periodo estivo.

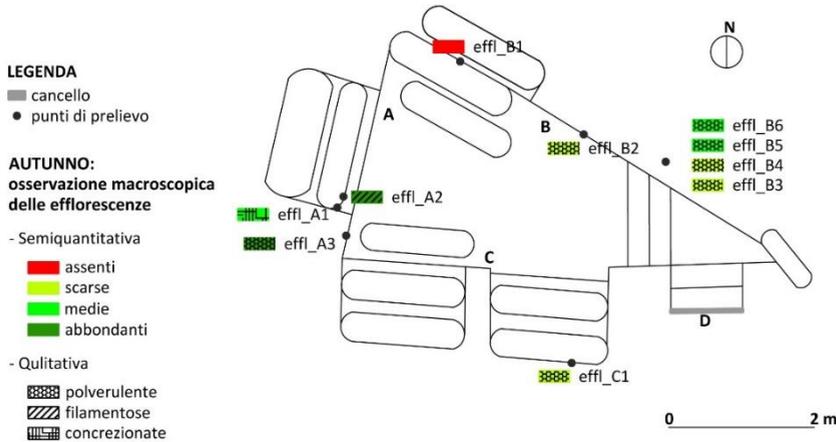


Figura 2.42 Distribuzione quantitativa e qualitativa delle efflorescenze nel sito nel periodo autunnale.

Come visibile in Fig.2.43 nel periodo invernale si assiste ad un ulteriore incremento dello spessore delle efflorescenze nei punti effl\_B1 e effl\_B2 e a una variazione della loro consistenza che passa da polverulente a filamentose nel punto effl\_B2. I punti effl\_A1, effl\_A3 e effl\_C1 non mostrano differenze rispetto al periodo estivo.

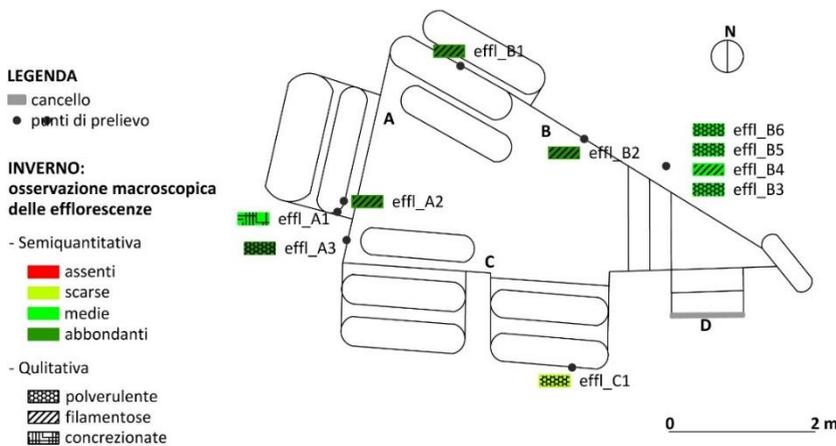


Figura 2.43 Distribuzione quantitativa e qualitativa delle efflorescenze nel sito nel periodo invernale.

In primavera si assiste a una riduzione delle efflorescenze nei punti effl\_B2, effl\_B4 e effl\_B3 come visibile in Fig.2.44. La consistenza delle efflorescenze nel punto effl\_B2 passa da filamentosa a polverulenta. I punti effl\_A1, effl\_A3 e effl\_C1 non mostrano differenze rispetto al periodo estivo.

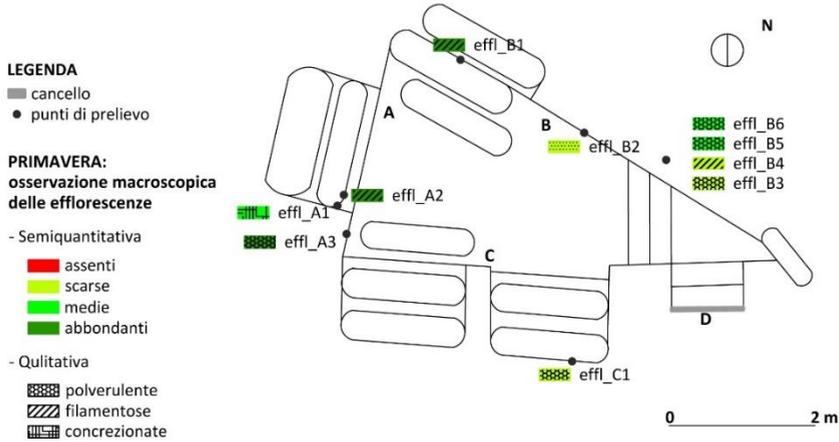


Figura 2.44 Distribuzione quantitativa e qualitativa delle efflorescenze nel sito nel periodo primaverile.

L'individuazione delle specie saline mediante analisi XRD ha consentito di analizzare la composizione mineralogica delle efflorescenze.

Come si può osservare in Fig. 2.45 nel periodo estivo l'analisi XRD ha permesso di diagnosticare la presenza di gesso nelle pareti A e C mentre nella parete B è stata riscontrata la contemporanea presenza di più specie saline (punti di campionamento effl\_B6, effl\_B5, effl\_B4, e effl\_B3).

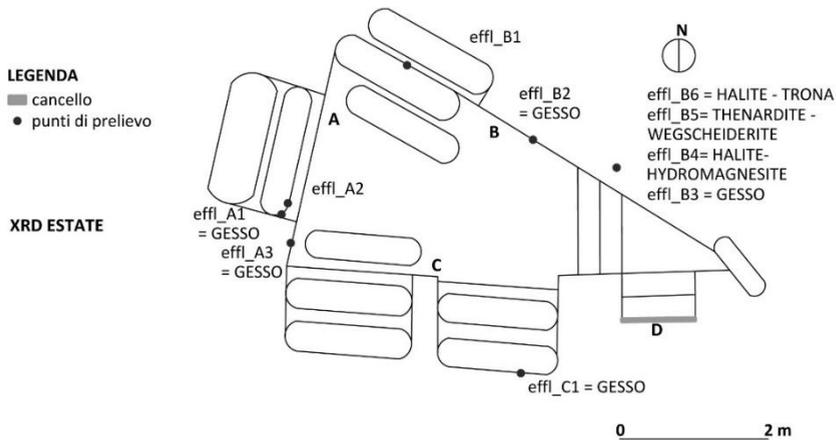


Figura 2.45 Mappatura del sito con risultati delle analisi XRD delle efflorescenze prelevate in estate.

Come si può osservare in Fig. 2.46 nel periodo autunnale le specie saline riscontrate nei punti effl\_A1, effl\_A3, effl\_C1, effl\_B4 e effl\_B3 sono le stesse riscontrate nel periodo estivo. Nei punti effl\_B6 e effl\_B5 vengono invece riscontrate specie diverse rispetto al periodo estivo mentre nel punto effl\_A2 compaiono gesso, thenardite e mirabilite.

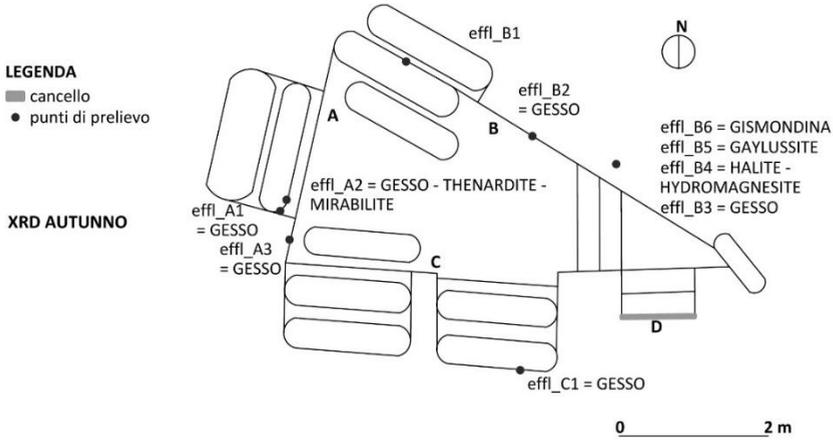


Figura 2.46 Mappatura del sito con risultati delle analisi XRD delle efflorescenze prelevate in autunno.

Come si può osservare in Fig. 2.47 nel periodo invernale le specie saline riscontrate nei punti effl\_A1, effl\_A3, effl\_C1, effl\_B4 e effl\_B3 sono le stesse del periodo estivo e autunnale. Si assiste a variazioni nei punti effl\_A2, effl\_B2, effl\_B6 e effl\_B5 mentre nel punto effl\_B1 vengono riscontrati gesso, thenardite e mirabilite.

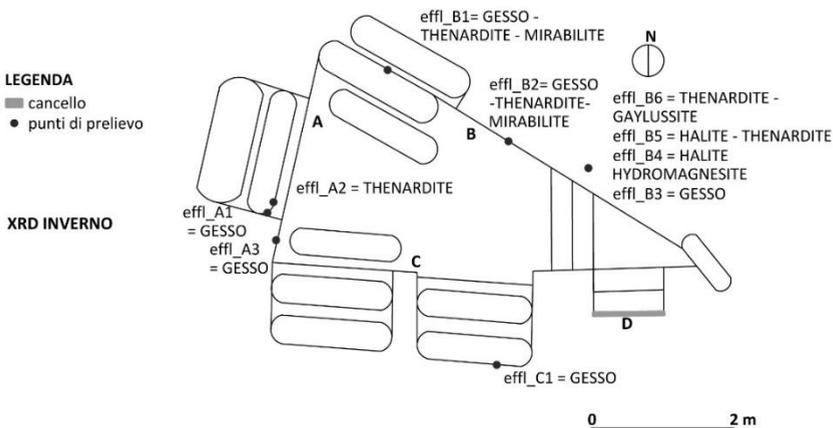


Figura 2.47 Mappatura del sito con risultati delle analisi XRD delle efflorescenze prelevate in inverno.

Come si può osservare in Fig. 2.48 nel periodo invernale le specie saline riscontrate nei punti effl\_A1, effl\_A3, effl\_C1, e effl\_B3 sono le stesse del periodo estivo, autunnale e invernale. Nel punto effl\_B2 si ha la presenza di gesso come riscontrato in estate e autunno. Negli altri punti vengono invece riscontrate specie saline differenti rispetto agli altri periodi.

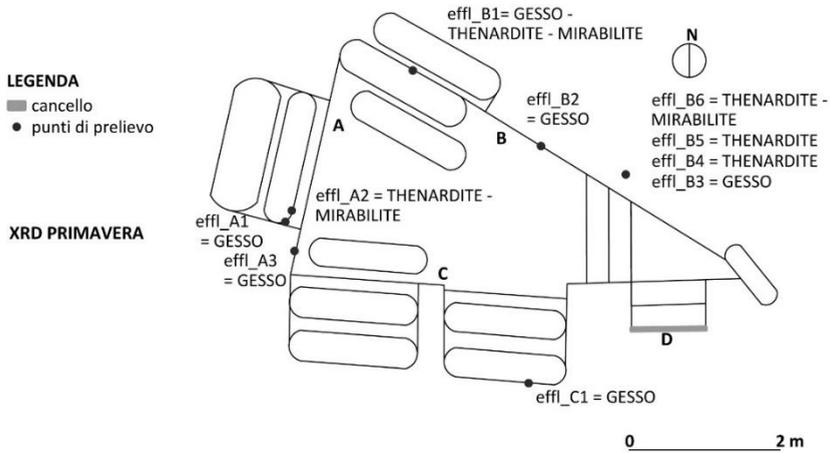


Figura 2.48 Mappatura del sito con risultati delle analisi XRD delle efflorescenze prelevate in primavera.

L'analisi della cristallizzazione salina ha messo in luce, sia nell'analisi macroscopica che nell'analisi XRD, la presenza di una zonizzazione delle efflorescenze nel sito e di una loro variabilità stagionale.

Per quanto riguarda la zonizzazione è possibile riscontrare una notevole eterogeneità nella composizione delle efflorescenze nei vari punti di prelievo (Fig. 2.45-48). Le ragioni di questa notevole eterogeneità sono diverse.

La distribuzione differenziale delle **sorgenti** saline riscontrata nelle analisi in Cl (in 2.3.2), rivela che i cloruri sono più frequenti nella parete B e nel punto C1. Questo suggerisce la presenza più attiva della sorgente di cloruri nei suddetti punti. Tuttavia l'analisi XRD delle efflorescenze effl\_A2 ed effl\_B1, corrispondenti ai punti di prelievo della pietra A1 e B1, non rivela la presenza di halite. La composizione delle efflorescenze può infatti non essere indicativa dell'attacco salino all'interno del materiale [4]. La presenza dei cloruri come subefflorescenze all'interno della matrice porosa nei punti effl\_A2 ed effl\_B1 suggerisce la risalita capillare come principale sorgente salina piuttosto che un attacco salino superficiale indotto dall'aerosol marino.

Una seconda motivazione della zonizzazione può essere legata alla **tipologia del materiale** su cui si deposita l'efflorescenza. Nell'affresco e nel cemento (punti di prelievo effl\_A1 e effl\_C1) viene sempre rilevato gesso con i medesimi spessori

delle efflorescenze in tutte le stagioni; probabilmente, in questi casi, i fenomeni che hanno portato alla formazione del gesso sono solo superficiali (inquinamento atmosferico, dilavamento) ma non è da escludere che sotto questo strato di rivestimento, nella pietra più porosa, si possano trovare fasi saline differenti e che, per una maggiore compattezza dell'intonaco, non attraversano lo spessore dello stesso.

Un'altra ragione della variabilità può essere connessa alla differente **quota** di campionamento; in accordo con quanto viene riscontrato in letteratura [2-4] il meccanismo del frazionamento comporta che nella parte bassa della muratura vengano riscontrati sali meno solubili rispetto a quelli presenti nella parte alta: nella parte bassa è presente gesso in tutte le stagioni (effl\_B3); a quote maggiori si ritrovano carbonati, cloruri e solfato di sodio (effl\_B4, effl\_B5, effl\_B6). In questi punti la presenza di soluzioni multicomponente formate da sali più solubili del gesso comporta la variazione della consistenza e dello spessore delle efflorescenze nelle varie stagioni; in particolare il solfato di sodio subisce trasformazioni dalla forma idrata a quella anidra e viceversa in funzione delle condizioni microclimatiche dell'ambiente (capitolo 1). È questo il motivo per cui, come si può osservare dalle mappe in Fig. 2.45-48, in autunno, in inverno e talora in primavera vengono osservati spessori maggiori delle efflorescenze accompagnati da una consistenza filamentosa proprio per la maggiore umidità relativa rilevata in questo periodo che favorisce la cristallizzazione delle fasi idrate.

L'evoluzione delle efflorescenze è strettamente connessa al microclima del sito mostrando variazioni stagionali soprattutto nell'aspetto e nella presenza delle fasi anidre e idrate.

I punti effl\_A2, effl\_B1 mostrano intensi fenomeni di degrado caratterizzati da distacchi e polverizzazione. In autunno, inverno e primavera i parametri microclimatici sono tali da favorire la cristallizzazione delle forme idrate caratterizzate da uno spessore maggiore delle efflorescenze saline che si presentano abbondanti e spesso sotto forma di filamenti; viceversa nel periodo estivo sono del tutto assenti (punti A2 e B1). I dati microclimatici relativi al DL\_A possono essere considerati rappresentativi delle condizioni microclimatiche nei punti di prelievo effl\_A2 e effl\_B1 che, nonostante appartengano a pareti diverse, risultano contigui. La fluttuazione dei parametri microclimatici monitorati da DL\_A prevede una costanza dell'umidità relativa intorno al 95% e temperature che cambiano durante tutto l'anno da un minimo di 8°C a un massimo di 28°C; è la temperatura che determina quindi la cristallizzazione o la deliquescenza del sale. Tali valori suggeriscono che l'assenza delle efflorescenze nel periodo estivo sia connessa a uno stato di deliquescenza del sale che, con l'incremento della temperatura, aumenta la propria solubilità ridisciogliendosi nella soluzione; nelle altre stagioni viene invece favorita la condizione di

crystallization of mirabilite. This explains the high degradation of the archaeological structures in this area. This can be confirmed by the observation of the diagram in Fig. 2.49, realized according to Carcangiu G. et al. [13], in which the monthly average temperatures and the relative humidity are plotted on the x and y axes, respectively.

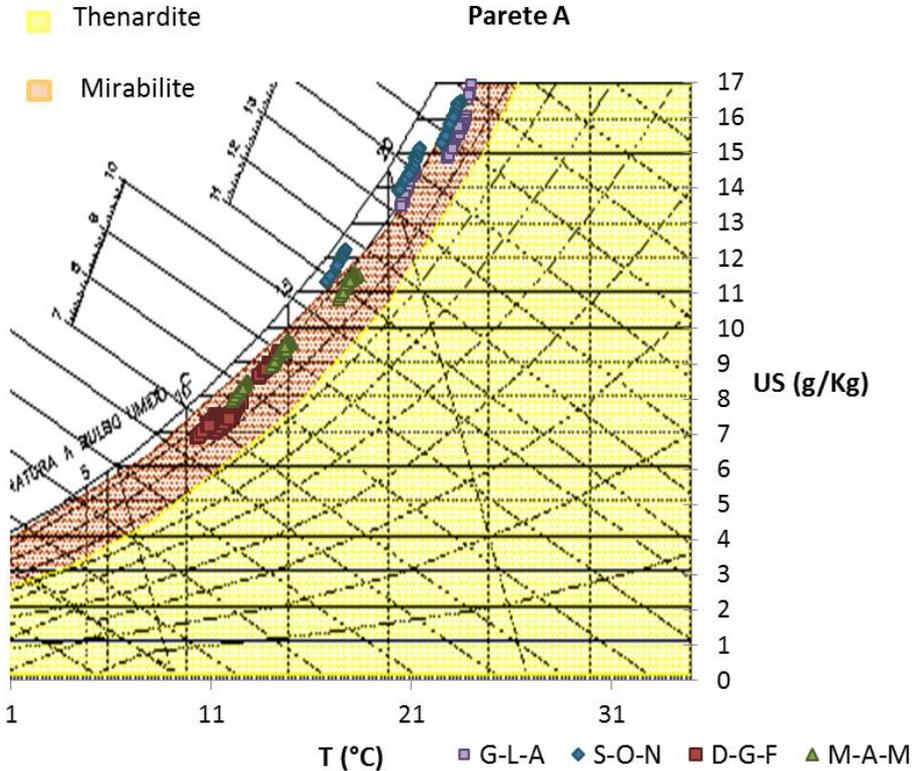


Figura 2.49 Diagramma psicrometrico con i punti corrispondenti alle medie orarie mensili di T e US relative alla parete A valutate nei quattro trimestri G-L-A (giugno, luglio, agosto), S-O-N (settembre, ottobre, novembre) D-G-F (dicembre, gennaio, febbraio) e M-A-M (marzo, aprile, maggio).

In correspondence of the points effl\_A2, effl\_B1, effl\_B5 and effl\_B6 it is possible to find forms of degradation highly destructive characterized by phenomena of detachment and pulverization (see table 2.7). In these sampling points, halite, trona, sodium sulfate, wegscheiderite and gaylussite are detected. For effl\_A2 and effl\_B1 the intensity of the degradation in these points is attributed to the presence of sodium sulfate, detected sometimes in the anhydrous form and sometimes in the hydrated form. The hydrated phases are detected mainly in winter and in the two intermediate seasons. Thenardite is only diagnosed in summer but it can be found associated with mirabilite also in winter through the

nucleazione eterogenea come suggerito da Rodriguez-Navarro C. et al. [32]. Le fluttuazioni termogravimetriche generano cristallizzazione e deliquescenza dei sali e anche variazioni di fase da una forma all'altra. Queste ultime sono accompagnate da elevate pressioni di cristallizzazione e in particolare la cristallizzazione della mirabilite è accompagnata da una elevata espansione di volume del 315%. La presenza di una maggiore variabilità microclimatica rilevata in corrispondenza del sensore DL\_B spiega quindi l'intenso fenomeno di polverizzazione che interessa la roccia nei punti effl\_B5, effl\_B6 dove è stato rilevato il solfato di sodio. In questo punto la roccia è completamente polverizzata per almeno 1 cm del suo spessore. Le frequenti variazioni microclimatiche favorite dalla comunicazione con l'ambiente esterno permettono pertanto frequenti variazioni di fase del solfato di sodio messe in luce in Fig. 2.50.

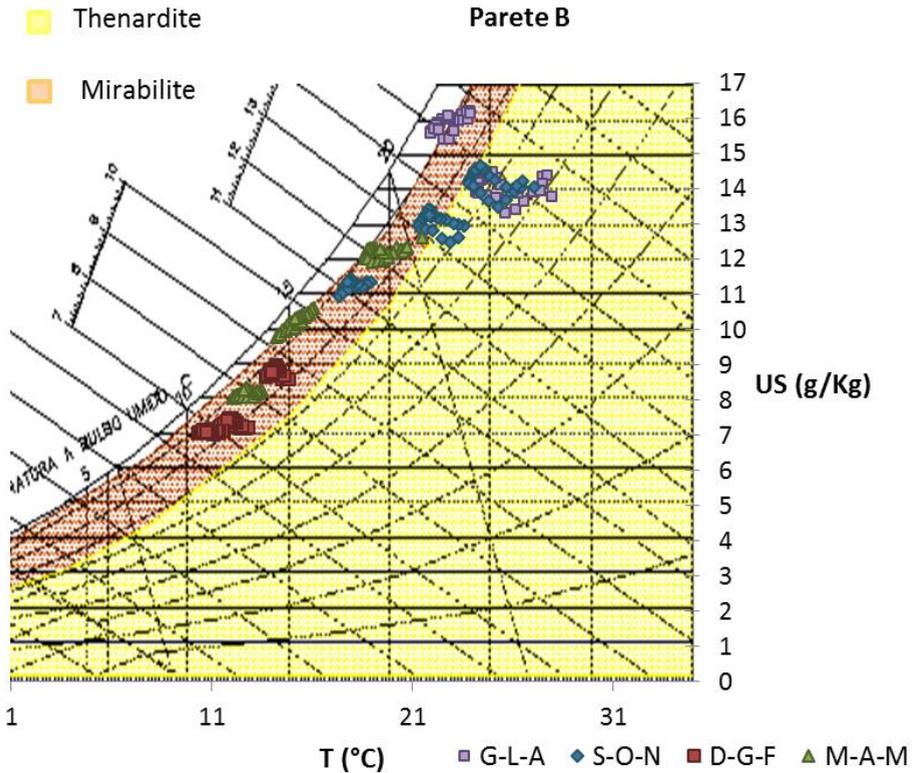


Figura 2.50 Diagramma psicrometrico con i punti corrispondenti alle medie orarie mensili di  $T$  e  $US$  relative alla parete B valutate nei quattro trimestri G-L-A (giugno, luglio, agosto), S-O-N (settembre, ottobre, novembre) D-G-F (dicembre, gennaio, febbraio) e M-A-M (marzo, aprile, maggio).

In altri punti, come in effl\_A1 e effl\_A3, le efflorescenze presentano l'aspetto di aggregati polverulenti nel primo caso e croste nel secondo. Il loro aspetto resta costante nell'arco di tutto l'anno. In questo caso la stazionarietà delle efflorescenze è legata alla natura del sale: presentano infatti gesso, poco solubile in acqua (2,3 g/l a 25°C) [6] e non soggetto a variazioni di fase con le variazioni microclimatiche.

## **2.5 Considerazioni conclusive**

Il Cubicolo Paleocristiano di Munazio Ireno a Cagliari è caratterizzato da un intenso degrado dato da fenomeni di cristallizzazione salina, distacco e polverizzazione dei materiali originali, e colonizzazione biologica.

Le sorgenti saline individuate nel sito sono molteplici: l'umidità di risalita capillare e l'aerosol marino sono sicuramente responsabili del trasporto dei cloruri marini rilevati sia nei materiali originali che nelle efflorescenze; l'umidità accidentale della volta, l'inquinamento atmosferico e i materiali cementizi sono responsabili della formazione dei solfati.

L'elevata umidità presente nel sito rappresenta una diretta sorgente salina per le strutture, trasporta e diffonde i sali nel sito. È responsabile inoltre dell'attivazione di fenomeni di degrado secondari. Lo stato di imbibizione delle murature favorisce da un lato il microclima ideale per la colonizzazione biologica, dall'altro riduce la resistenza meccanica della roccia [34]. In queste condizioni i materiali sono meno capaci di contrastare le pressioni di cristallizzazione dei sali nel sito.

I sali che contaminano il sito sono numerosi ma i solfati e, al secondo posto, i cloruri sono le specie più diffuse. Il solfato di sodio in particolare è la specie più frequentemente rilevata nel sito. I punti in cui è stato riscontrato questo sale si trovano nelle pareti A e B e sono i punti in cui è possibile osservare il maggiore degrado. Il solfato di sodio è infatti uno dei sali più dannosi per i materiali lapidei porosi in quanto è in grado di generare elevate pressioni di cristallizzazione [7;13;17;32;33].

Il monitoraggio microclimatico ha permesso di individuare una zonizzazione microclimatica del sito.

La parte più interna del sito, monitorata dal DL\_A, presenta una maggiore inerzia termica e igrometrica; in estate e autunno le condizioni microclimatiche sono tali da favorire la deliquescenza del solfato di sodio; in inverno e primavera esse favoriscono la cristallizzazione della mirabilite, fase decaidrata con incremento del volume del 315%. Sono infatti visibili fenomeni di distacco e polverizzazione

della *Pietra Cantone* e gli affreschi documentati al momento della scoperta [49] sono quasi del tutto scomparsi.

La parete più vicina all'ambiente esterno, monitorata dal DL\_B, presenta invece una maggiore variabilità dei parametri termoigrometrici che favorisce frequenti variazioni di fase del solfato di sodio. Nel punto di prelievo effl\_B6 la roccia è completamente polverizzata per almeno 1 cm del suo spessore.

Altre zone monitorate nel sito sono caratterizzate da sali poco solubili (gesso e carbonati) che non presentano una variabilità stagionale nell'aspetto e nella composizione.

Pertanto gli interventi conservativi più urgenti da condurre nel sito devono essere volti alla bonifica delle strutture dai sali.

Tuttavia individuare metodi in grado di effettuare la bonifica dei materiali lapidei porosi dai sali risulta molto complesso e la ricerca è ancora aperta [54]. Soprattutto in presenza di sali che possono cambiare fase in funzione dei parametri termoigrometrici, come il solfato di sodio, c'è il rischio di indurre variazioni di fase durante il trattamento conservativo con conseguente degrado dei materiali [55;56]. L'utilizzo di solventi, anche della semplice acqua distillata, può provocare l'idratazione delle fasi anidre con lo sviluppo di elevate pressioni di cristallizzazione e degrado dei materiali [55].

L'obiettivo della presente ricerca è quindi quello di individuare strategie conservative per la mitigazione del degrado da cristallizzazione del solfato di sodio in materiali lapidei porosi come i calcari biomicritici del Mediterraneo.

L'approccio metodologico proposto ha il duplice obiettivo di analizzare i meccanismi della cristallizzazione salina del solfato di sodio nei calcari biomicritici e di individuare prodotti per mitigare il degrado della cristallizzazione salina stessa.

### 3. La mitigazione del danno da cristallizzazione salina

<<Τὰ περι Αἰγυπτου ὧν καὶ τοῖσι  
λεγοῦσι αὐτὰ πειθομαι καὶ αὐτος  
οὕτω κάρτα δοκέω εἶναι, ἰδὼν τε  
τὴν Αἰγυπτου προκειμένην τῆς  
εχομένης γῆς κογχυλῖα τε φαινόμενα  
ἐπὶ τοῖσι ὄρεσι καὶ ἀλμῆν  
ἐπανθεοῦσαν, ὥστε καὶ τὰς  
πυραμίδας δελεεσθαι>>

*<<Dunque, per quanto riguarda l'Egitto, io presto  
fede a coloro che sostengono questo e io stesso credo  
che sia proprio così, avendo visto che l'Egitto si  
sporge nel mare più del territorio a lui vicino e  
conchiglie compaiono sui monti e la salsedine si  
deposita in modo tale da corrodere le piramidi>>*

Erodoto, "Storie" 429 a.C [57]

### **3.1. Il problema della rimozione dei sali dalle strutture lapidee porose**

I problemi di degrado su matrici lapidee soggette a fenomeni di cristallizzazione salina sono generalmente molto complessi e di difficile risoluzione. Nonostante la problematica sia nota, a livello macroscopico, da millenni [57], gli interventi conservativi effettuati o progettati appaiono ancora caratterizzati da incertezze e problemi applicativi sia per quanto concerne la desalinizzazione delle matrici che per il loro consolidamento.

I numerosi fattori che influenzano la cristallizzazione salina rendono difficoltoso individuare una strategia conservativa a lungo termine soprattutto per quanto concerne gli interventi di desalinizzazione. In questo settore numerosi sono infatti i casi in cui le strategie conservative sono inefficienti e la ricerca su questo fronte risulta ancora aperta [54]. In alcuni casi rimuovere la sorgente salina risulta praticamente impossibile. Nei casi di risalita capillare nelle murature si può assistere a una periodica formazione di efflorescenze in funzione delle fluttuazioni stagionali dei parametri microclimatici e della variazione del livello delle falde sub-superficiali [54].

La natura della matrice porosa, quindi le caratteristiche microstrutturali come la forma e la dimensione dei pori, influenzano i processi di estrazione dei sali solubili [8;54-60]. La tortuosità, definita come il reale cammino delle particelle all'interno del materiale [28], può rendere difficoltoso il percorso delle soluzioni saline. Durante il trasporto delle soluzioni in materiali con elevata tortuosità si può assistere all'incremento della concentrazione degli ioni e al raggiungimento delle condizioni di saturazione all'interno dei pori con conseguente cristallizzazione per sub-efflorescenza (in particolare in materiali con numero di  $Pe < 1$ ) [9].

La solubilità del sale che contamina la matrice e la sua concentrazione influenzano la viscosità della soluzione salina. Basse solubilità del sale ed elevate concentrazioni dello stesso incrementano la viscosità della soluzione salina rendendo più difficile la mobilità degli ioni in essa disciolti e quindi la loro estrazione dalla matrice [8;55;56;58].

Alcuni sistemi di desalinizzazione sono volti alla riduzione dell'umidità dalle murature come per esempio i sistemi di drenaggio o quelli elettrochimici [54]: Lo scopo è quello di mitigare l'azione della sorgente salina anche ricorrendo al controllo microclimatico dell'ambiente. Talvolta, se questi sistemi modificano pesantemente la velocità di evaporazione della soluzione, possono favorire la crescita delle subefflorescenze nel materiale.

Nel processo di desalinizzazione è invece comune l'uso degli impacchi di argille adsorbenti, che nonostante l'ampia diffusione, rivela ancora limiti nell'applicazione ai casi pratici [58-60].

Accanto a questi sistemi i trattamenti per l'inibizione della cristallizzazione si stanno diffondendo di recente [55;56;61-67]. Si tratta solitamente di composti che, applicati in soluzione, possono agire sulla morfologia dei cristalli, favorendo lo sviluppo di morfologie meno dannose per i materiali porosi; altri composti inibiscono la crescita del cristallo o hanno anche la funzione di favorire lo sviluppo di efflorescenze piuttosto che delle subefflorescenze. Ciononostante, soprattutto per quanto concerne i materiali contaminati da sali che possono cambiare fase in funzione dei parametri termoigrometrici, come per esempio il solfato di sodio, vengono ancora riscontrate numerose difficoltà applicative. Il solfato di sodio è un sale molto dannoso per i materiali porosi per via della sua elevata pressione di cristallizzazione (capitolo 1 e 2). La difficoltà di rimozione è associata al rischio di cambiamenti di fase dalla forma anidra a quella idrata e viceversa [55;56;63].

Tuttavia nei siti in cui risulta difficile la rimozione della sorgente salina, come per esempio i siti caratterizzati da costante risalita capillare, l'utilizzo di sostanze che abbiano la funzione di inibire la cristallizzazione rappresenterebbe una soluzione efficace nella mitigazione del degrado da cristallizzazione salina.

### **3.2. Gli inibitori di cristallizzazione**

Gli **inibitori di cristallizzazione o inibitori salini** sono sostanze che permettono di prevenire o ritardare la nucleazione dei cristalli e/o ridurre la velocità di crescita di specifiche facce, modificando l'abito cristallino [9;55; 63;64;68].

Essi sono ampiamente utilizzati per prevenire o ritardare la nucleazione indesiderata di sali solubili (soprattutto solfati e carbonati) nei processi industriali, come per esempio nei bacini petroliferi, nelle caldaie, negli impianti di trattamento delle acque, ma anche per ritardare il processo di presa del cemento e del gesso [9;63-68].

Gli inibitori usati in campo industriale hanno principalmente lo scopo di inibire la nucleazione o inibire l'accrescimento dei cristalli. L'inibizione della nucleazione avviene quando la formazione del proto-cristallo, ovvero il primo nucleo cristallino formato, viene distrutta dall'inibitore. Il proto-cristallo viene quindi ridisciolto dalle molecole dell'inibitore. Durante la nucleazione il cristallo deve eccedere il rapporto critico area superficiale/volume per continuare a esistere. Se la nucleazione dell'inibitore è in grado di cambiare la forma del proto-cristallo in modo che il rapporto di superficie /volume diventi più alto

allora crea un'ulteriore barriera energetica che deve essere superata per l'esistenza e crescita del proto-cristallo. Questa funzione viene svolta soprattutto da piccole specie polimeriche come PVS (polivinilsolfonato). La loro efficienza viene migliorata a bassi range di PH e temperatura (alto rapporto di sovrasaturazione) per via di relativamente bassi valori della costante di dissociazione rispetto a quelle degli inibitori che seguono il meccanismo di crescita del cristallo [68].

L'inibizione dell'accrescimento dei cristalli viene invece realizzata impedendo la crescita del cristallo per esempio per evitare la formazione di incrostazioni nelle tubature. In alcune specie come il solfato di bario questo obiettivo viene raggiunto quando le molecole dell'inibitore adsorbono siti di crescita attivi in un cristallo esistente di solfato di bario, comportando il blocco e l'ulteriore crescita. L'inibitore di accrescimento più usato è il DTPMP (acido dietilentriammino penta metilfosfonico) maggiormente usato nel controllo della cristallizzazione. Questo inibitore lavora in un ampio range di pH e temperature, ma i ricercatori hanno trovato che la sua maggiore efficacia viene raggiunta in condizioni statiche con alto pH e T e bassa sovrasaturazione. L'efficienza inibitrice dei fosfonati è anche realizzata dal rapporto di saturazione del solfato di bario e dalla presenza degli ioni calcio e magnesio [68].

### 3.3. L'uso degli inibitori di cristallizzazione per la conservazione dei materiali lapidei porosi

Di recente gli inibitori di cristallizzazione sono stati sperimentati nel settore della conservazione dei materiali lapidei porosi. Sono stati testati numerosi prodotti come ferricianuro di sodio e potassio (NaFeC e KFeC) [9;55;56;61;63], fosfonati (acido dietilentriamminopantakis metilfosfonico, DTPMP) [55;64], tensioattivi [62] e fosfocitrati [67]. In questi studi è stato riscontrato che l'applicazione dell'inibitore, accanto alle altre funzioni precedentemente esposte, può **favorire la formazione di efflorescenze** piuttosto che delle subefflorescenze [9;55;56;61;63;67]. Tuttavia alcuni meccanismi risultano ancora incompresi e la loro efficacia risulta limitata soprattutto nei confronti di sali poco solubili e sali che possono cambiare fase in funzione delle condizioni microclimatiche [55;56;62].

Alcuni prodotti modificano fortemente la **morfologia dei cristalli** di sale [55;56;61;63;67]. Il NaFeC può modificare fortemente la morfologia dell'NaCl: provini cubici di arenaria, immersi in soluzione con lo 0,001M di NaFeC in soluzione al 10% P/P di NaCl, durante l'evaporazione sviluppano efflorescenze che cristallizzano in condizioni di alta sovrasaturazione assumendo una

morfologia ramificata, ben diversa dalla sua forma cubica di equilibrio [55]. In Fig. 3.1 vengono riportate le immagini dei campioni sottoposti a cristallizzazione salina in NaCl negli esperimenti condotti da Lubelli et al. [55]. In Fig. 3.1 a le efflorescenze di NaCl sono caratterizzate da croste molto compatte, mentre in Fig. 3.1 b è visibile che l'applicazione dell'inibitore modifica fortemente la morfologia in quanto i cristalli assumono una struttura ramificata.

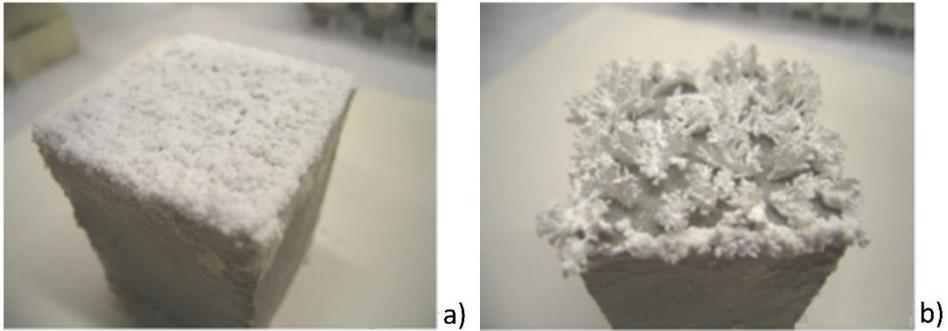


Figura 3.1 a) Efflorescenze di NaCl in un'arenaria dopo immersione in NaCl al 10% P/P. b) Efflorescenze di NaCl dopo immersione in NaCl al 10 % P/P più soluzione 0,001 M di NaFeC [55].

In questi stessi provini sono presenti variazioni anche all'interno della matrice porosa. L'analisi ESEM mostra che nel caso dell'immersione nella soluzione di NaCl, all'interno della pietra i cristalli di NaCl precipitano principalmente sulle pareti dei pori ricoprendo completamente i pori della pietra come visibile in Fig.3.2.

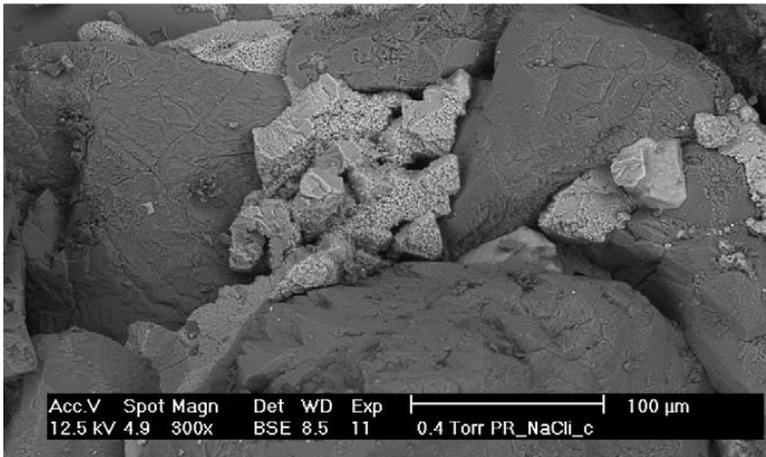


Figura 3.2 Immagine ESEM di arenaria contaminata da NaCl più 0,001M di NaFeC [55].

Con l'aggiunta dell'inibitore i cristalli assumono dimensioni minori rispetto al caso precedente e occupano piccoli spazi tra i pori senza occluderli completamente come visibile in Fig.3.3 [55].

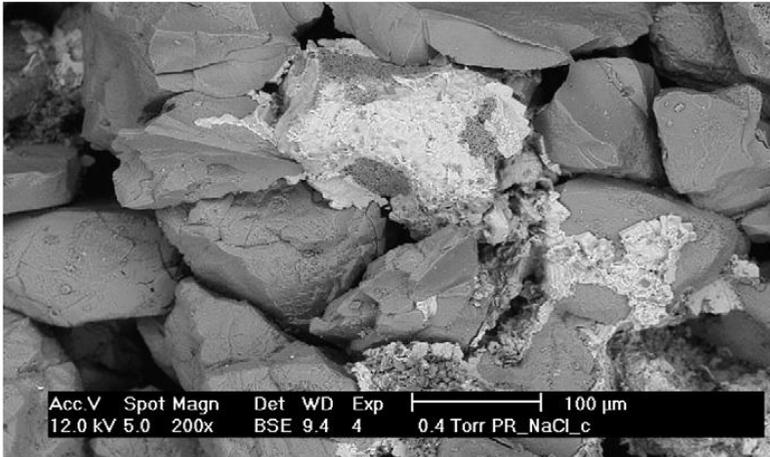


Figura 3.3 Immagine ESEM di arenaria contaminata da NaCl più 0,001M di NaFeC [55].

Risultati simili sono stati ottenuti anche da Gupta S. [9]. Campioni di laterizi e arenaria sono stati imbibiti in soluzione con 0,001M di Ferricianuro di K in soluzione 3M di NaCl. Il risultato è un incremento delle efflorescenze e la modificazione della morfologia dei cristalli. Questo produce un incremento della superficie specifica di evaporazione che genera un aumento della velocità di evaporazione della soluzione.

Numerosi studi hanno dimostrato che l'efficacia degli inibitori salini dipende da diversi fattori tra cui la **struttura porosa** del materiale contaminato, la **natura del sale** da rimuovere, la **concentrazione dell'inibitore**, il **pH** del substrato e le **modalità di applicazione dell'inibitore** (Fig. 3.4) [55;56;61-68].

La **struttura porosa** del materiale contaminato dai sali rappresenta una delle variabili che possono condizionare l'efficacia del trattamento con gli inibitori salini [55;56;61].

In Lubelli et al. [55] viene valutato il rapporto efflorescenze/subefflorescenze in substrati differenti (calcare, arenaria laterizio) durante l'evaporazione in seguito a immersione totale di 0,001M di NaFeC in soluzione 10% P/P di NaCl. Nel calcare e nel laterizio, durante l'evaporazione, viene incrementata la velocità di evaporazione della soluzione e la capacità di produrre efflorescenze. Nell'arenaria questo aspetto non viene invece evidenziato. La differenza è attribuita alla microstruttura porosa dell'arenaria che, avendo una distribuzione

unimodale delle classi di pori ( $30 \leq r \leq 10 \mu\text{m}$ ), subisce un'interruzione nel processo di trasporto della soluzione. Tale interruzione nel trasporto è legata al fatto che l'arenaria utilizzata per gli esperimenti non presenta una rete di pori più piccoli che può garantire il trasporto del liquido. Questa rete di pori più piccoli è invece presente nel calcare e nel laterizio in cui è stato riscontrato l'incremento nella capacità di produrre efflorescenze



Figura 3.4 Schema del funzionamento degli inibitori di cristallizzazione nell'inibizione della cristallizzazione di sali solubili in matrici lapidee porose.

Effetti simili sono stati riscontrati anche in Rivas et al. [61]. Negli esperimenti condotti sui graniti Rodas e Monção sono stati testati il NaFeC e KFeC; i campioni ( $3 \times 3 \times 12 \text{ cm}$ ) sono stati sottoposti a risalita capillare in NaCl più il modificatore di cristallizzazione (NaFeC e KFeC) aggiunto in differenti concentrazioni (0,1% P/P e 0,01% P/P); nel caso del granito Rodas, l'aggiunta dei modificatori alla soluzione porta all'incremento del rapporto efflorescenze/subefflorescenze rispetto alla situazione del campione in risalita capillare nel solo NaCl. Il granito Rodas presenta una porosità aperta del 5,90%, con il 63% dei pori nel range 0,1-0,01  $\mu\text{m}$ . Questo fatto, in presenza di solo NaCl, porta a un notevole degrado dato dallo sviluppo di alte pressioni di cristallizzazione nei pori piccoli. Invece, in presenza di inibitori, l'alta comunicabilità tra i pori favorisce il trasporto del sale all'esterno con l'aumento del rapporto efflorescenze/subefflorescenze. Viceversa nel granito Monção non viene osservato questo miglioramento. Questo fatto è ascrivibile alla differente struttura porosa del granito Monção, caratterizzata da una bassa porosità aperta (0,97%) e una microstruttura porosa complessa che impedisce la comunicabilità tra i pori rallentando le cinetiche di evaporazione.

L'efficacia degli inibitori salini nel favorire la formazione di efflorescenze piuttosto che subefflorescenze può dipendere anche dalla **natura del sale** da rimuovere ed è direttamente proporzionale alla solubilità del sale da rimuovere [55;56]. In Selwitz et al. [56] il KFeC usato all'1% P/P nel calcare Monks Park da buoni esiti quando aggiunto alla soluzione 5% P/P di NaCl e anche in quella al 20% P/P; il campione, sottoposto a risalita capillare nella soluzione di KFeC più

NaCl, presenta un quasi totale sviluppo di efflorescenze. Questo rappresenta un miglioramento rispetto alla situazione di degrado ottenuta trattando i campioni con il solo NaCl, in cui era presente un grande sviluppo di subefflorescenze nel campione. Nello stesso sistema, quando al posto dell'NaCl viene utilizzato l' $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , si ottiene un leggero miglioramento nella formazione di subefflorescenze ma comunque minore rispetto al caso dell'NaCl. Questo è attribuito alla maggiore solubilità dell'NaCl rispetto a quella del solfato anidro  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 25°C rispettivamente 360 g/l [69] e 281 g/l [70].

La **concentrazione dell'inibitore** rappresenta un'altra variabile che influenza il sistema [56;61;63;65;66]. In Selwitz et al. [60] viene dimostrato che nel calcare Monks Park, in risalita capillare in NaCl al 5% P/P e 20% P/P, la concentrazione ottimale di KFeC da aggiungere alla soluzione per limitare le subefflorescenze è tra l'1% e lo 0,01% P/P mentre allo 0,001% P/P non si ottengono effetti sostanziali e l'esperimento da risultati simili a quelli rilevati nel sistema senza inibitore. Tuttavia elevate concentrazioni possono causare degli effetti indesiderati: negli esperimenti in cui, invece di NaCl, viene usato  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  si evidenzia un sostanziale viraggio cromatico, dato dallo sviluppo di efflorescenze giallo scuro quando il KFeC è usato all'1% P/P.

L'efficacia di alcuni inibitori può dipendere inoltre dal **PH** del substrato [55;64]. L'efficacia del DTPMP per esempio è massima a pH 8, che può essere ottenuto aggiungendo Na(OH) alla soluzione. L'efficacia viene limitata in substrati molto alcalini come calcari (composti prevalentemente da calcite) e laterizi (che presentano una grande quantità di ossidi di alluminio e ferro). Invece nelle arenarie, che presentano un'elevata percentuale di quarzo, l'utilizzo del DTPMP a pH basico può aumentare la capacità di formazione delle efflorescenze [55]. Lubelli et al. valutano la capacità di favorire le efflorescenze su diversi litotipi; in particolare nelle arenarie sottoposte a immersione totale in una soluzione al 10% P/P di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  più soluzione 0,001 M di DTPMP a pH 8 emerge che, durante la successiva evaporazione, le efflorescenze incrementano rispetto a quelle rilevate dopo l'immersione nella sola soluzione al 10% di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  P/P.

La **modalità di applicazione dell'inibitore** può anch'essa influenzare l'efficacia del trattamento [55;67]. Lubelli et al. [55] ritengono la responsabile del degrado l'applicazione dell'inibitore a spruzzo su campioni contaminati da NaCl e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . L'applicazione a spruzzo favorisce la dissoluzione dei sali e la veloce ricristallizzazione degli stessi. Questo fatto è stato dimostrato spruzzando dell'acqua sui campioni contaminati dai sali e verificando, in questi, lo sviluppo di un degrado più intenso caratterizzato da fessure e distacchi rispetto ai campioni che non erano stati spruzzati con l'acqua.

### 3.4. L'uso dei liquidi ionici come inibitori di cristallizzazione

I liquidi ionici sono sostanze composte da cationi e anioni che fondono a temperature sotto i 100°C. Il termine liquido ionico fu introdotto in Colorado alla fine del 1970, al fine di evitare espressioni come “sali fusi” o “sali fusi a temperatura ambiente” [71].

Il loro ampio utilizzo come solventi e catalizzatori dipende da speciali proprietà come l'alta stabilità termica, meccanica ed elettrochimica, non infiammabilità, moderata conduttività usualmente nel range degli elettroliti acquosi e una trascurabile tensione di vapore. Queste ultime due proprietà risolvono i problemi riscontrati nell'uso dei solventi organici volatili [71].

È stato scoperto che molti di questi sistemi sono eccellenti solventi o catalizzatori per le reazioni organiche e alcuni semplici processi come l'elettrodeposizione [71]. Un'altra importante proprietà è l'immiscibilità con l'acqua o altri solventi organici che determina la formazione di sistemi bifasici [72].

I moderni liquidi ionici consistono in molecole non dissociate. I campi applicativi sono numerosi come si può osservare in Fig. 3.5.

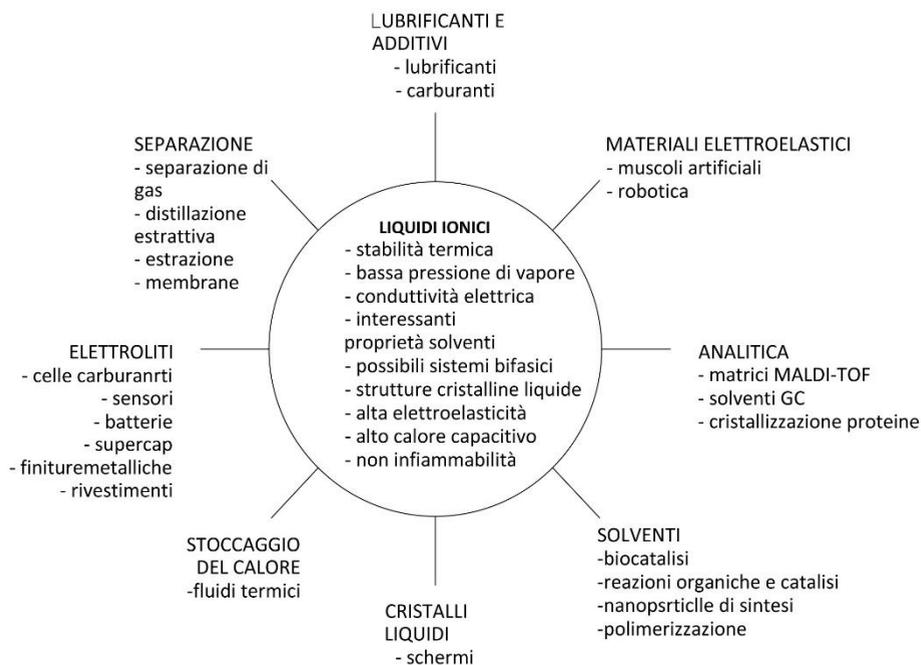


Figura 3.5 Campi applicativi di moderni liquidi ionici [72].

Il liquido ionico 1-etil-3-metilimidazolio etil solfato viene solitamente adoperato in processi di desolfurazione ad alta profondità, estrazione di gas contaminanti e acilazione enantioselettiva di lipasi-catalizzata [72]. Come la maggior parte dei liquidi ionici presenta una trascurabile tensione di vapore ma è miscibile in acqua. La sua funzione solvente potrebbe conferire proprietà di inibitore nella cristallizzazione dell' $\text{Na}_2\text{SO}_4$  per l'instaurarsi di elevate forze di natura elettrostatica. La sua bassa tensione di vapore determina una scarsissima tendenza all'evaporazione che potrebbe risultare positiva nell'applicazione pratica in quanto favorirebbe un intervento duraturo.

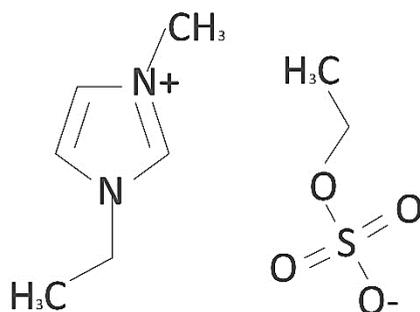


Figura 3.4 Struttura molecolare di 1-etil-3-metilimidazolio etil solfato [71].

Pertanto lo scopo della ricerca che verrà di seguito presentata è quello di testare per la prima volta questo prodotto come inibitore di cristallizzazione nei materiali porosi. Questo rappresenta una forte innovazione per la ricerca proposta in quanto è la prima volta che questo prodotto viene utilizzato in questo settore. Al fine di valutare l'influenza di 1-etil-3-metilimidazolio etil solfato nella cristallizzazione salina del solfato di sodio sono stati condotti esperimenti preliminari per valutare l'azione inibitrice del prodotto selezionato.

Per confronto è stato utilizzato un secondo prodotto IN2 a base di fosfonati, prodotti già ampiamente utilizzati come inibitori di cristallizzazione [55;64].

I materiali utilizzati per gli esperimenti sono i seguenti:

- IN1, inibitore a base di liquido ionico 1-etil-3-metilimidazolio etil solfato proveniente dalla ditta sigma-Aldrich (purezza  $\geq 95\%$ );
- solfato di sodio decaidrato (purezza  $\geq 90,0\%$ ) della Sigma-Aldrich;
- IN2, prodotto commerciale a base di fosfonati prodotto da EDICHEM.

È stata utilizzata una bilancia Ohaus Adventure Pro con accuratezza di tre cifre decimali.

### 3.4.1. Interazione sale+inibitore

L'interazione "sale+inibitore" è stata valutata mediante un esperimento preliminare caratterizzato dalla cristallizzazione di soluzioni di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con e senza inibitori. È stata valutata giornalmente la velocità di evaporazione delle soluzioni. La consistenza e morfologia dei cristalli sono state monitorate macroscopicamente e mediante osservazioni in microscopia ottica al fine di individuare l'interazione dell'inibitore con il sale. L'analisi XRD ha permesso di valutare la natura delle specie cristalline presenti nelle efflorescenze al fine di evidenziare la presenza di eventuali formazioni secondarie legate alla presenza dell'inibitore.

Le soluzioni, 28 g ciascuna, sono state inserite in capsule di Petri di diametro 11,5 cm e fatte evaporare in condizioni ambientali stabili ( $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{UR}=50\%$ ). L' $\text{Na}_2\text{SO}_4$  è stato utilizzato in concentrazione 0,43M in quanto è quella consigliata nella UNI 12370 sulla valutazione della resistenza alla cristallizzazione salina [73].

La composizione delle soluzioni è illustrata in Tab. 3.1.

Tabella 3.1 Concentrazioni delle soluzioni utilizzata negli esperimenti preliminari in capsule di Petri.

composizione	sigla
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,43M	s1
IN1 1% P/V in $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,43M	s2
IN1 5% P/V in $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,43M	s3
IN2 1% P/V in $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,43M	s4
IN2 5% P/V in $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,43M	s5

I risultati relativi alla velocità di evaporazione valutata nelle prime 72 ore dell'esperimento sono illustrati in Tab. 3.2.

Tabella 3.2 Velocità di evaporazione media ( $v_{ev}$ ) per diverse soluzioni senza inibitore e con aggiunta di inibitore.

soluzione	$v_{ev}$ (g/h)
s1	$0,37 \pm 0,012$
s2	$0,35 \pm 0,015$
s3	$0,32 \pm 0,012$
s4	$0,39 \pm 0,013$
s5	$0,38 \pm 0,011$

Come si può osservare dalla tabella 3.2 l'aggiunta degli inibitori modifica la velocità di evaporazione delle soluzioni. Nel caso di IN1 si assiste a una riduzione della velocità di evaporazione; questa riduzione è maggiore nel caso s3. Per quanto riguarda invece IN2 si assiste a un incremento della velocità di evaporazione per entrambe le concentrazioni ma non si osservano sostanziali differenze con s1.

Dopo 72 ore s1 evapora completamente, la morfologia dei cristalli è di forma prismatica allungata e i cristalli sono di dimensioni notevoli, circa 1,5 cm (Fig. 3.5).

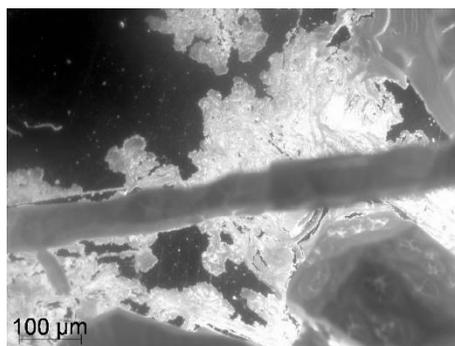


Figura 3.5 Immagine in MO di cristalli di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dopo 72 ore di evaporazione dalla soluzione s1 in capsula di Petri (Nicols //).

IN1 modifica fortemente le cinetiche di cristallizzazione di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  che inizia a cristallizzare dopo 96 ore. I cristalli in s2 presentano dimensioni nettamente inferiori rispetto a s1, circa  $10 \mu\text{m}$  (Fig.3.6 a). Nel caso invece di s3 accanto alla riduzione delle dimensioni dei cristalli si osserva anche la riduzione della quantità degli stessi rispetto alle soluzioni s1 ed s2. Essi risultano circondati dal liquido ionico (Fig. 3.6 b).

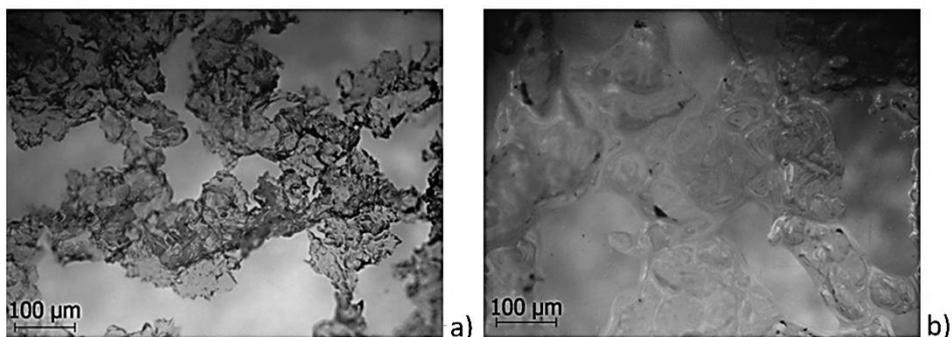


Figura 3.6 Immagini in MO (Nicols //). a) Cristalli di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dopo 96 ore di evaporazione dalla soluzione s2 in capsula di Petri. b) Cristalli di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dopo 96 ore di evaporazione dalla soluzione s3.

IN2 incrementa leggermente le cinetiche di evaporazione ma, come in s1, in entrambe le concentrazioni, s4 ed s5, i cristalli compaiono dopo 72 ore. Per entrambe le concentrazioni si osservano modificazioni nella morfologia e dimensione dei cristalli che assumono dimensioni di circa  $0,30 \mu\text{m}$  (Fig 3.7 a e b).

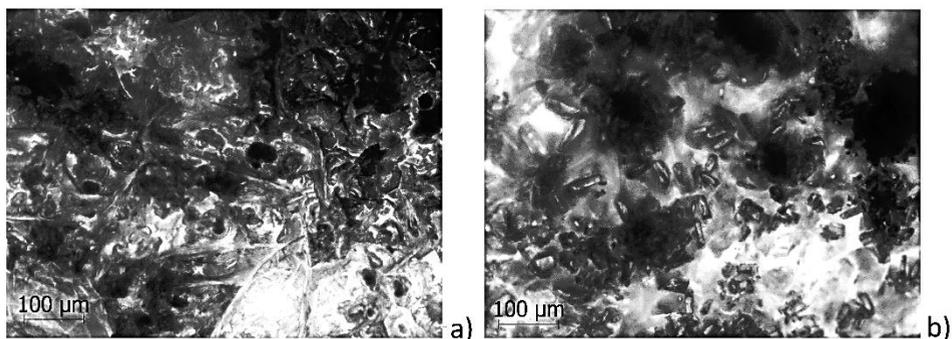


Figura 3.7 Immagini in MO (Nicols //). a) Cristalli di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dopo 72 ore di evaporazione dalla soluzione s4. b) Cristalli di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dopo 72 ore di evaporazione dalla soluzione s5.

L'analisi delle efflorescenze saline mediante la tecnica XRD ha rivelato per entrambi gli inibitori la presenza di thenardite.

### 3.4.2. Interazione sale+inibitore+mezzo poroso

L'interazione "sale+inibitore+mezzo poroso" è stata valutata mediante l'assorbimento delle soluzioni utilizzate in 3.3.1 su carta assorbente. Ciascuna soluzione è stata introdotta in un contenitore di plastica (capienza 50 ml), al suo interno è stata posizionata una striscia di carta assorbente attraverso la quale è stata favorita l'evaporazione della soluzione. È stata valutata giornalmente la velocità di evaporazione delle soluzioni. La consistenza e morfologia dei cristalli sono state monitorate macroscopicamente e mediante osservazioni in microscopia ottica al fine di individuare l'interazione dell'inibitore con il sale. L'analisi XRD ha permesso di valutare la natura delle specie cristalline presenti nelle efflorescenze al fine di evidenziare la presenza di eventuali formazioni secondarie legate alla presenza dell'inibitore.

La velocità di evaporazione della soluzione ( $v_{ev}$ ), monitorata giornalmente, cambia bruscamente dopo il primo giorno. Come si può osservare in Tab. 3.4 la velocità di evaporazione delle soluzioni in presenza del mezzo poroso è più elevata di quella della soluzione libera per via dell'addizionale contributo della rugosità che comporta una maggiore area superficiale specifica [9].

Tabella 3.4 Velocità di evaporazione ( $v_{ev}$ ) dopo 24 ore e tra 48-72 ore per il sistema sale+inibitore+mezzo poroso per diverse soluzioni.

soluzione	$v_{ev}$	$v_{ev}$
	24 h	48-72 h
s1	0,67±0,013	0,18±0,012
s2	0,58±0,009	0,08±0,013
s3	0,58±0,013	0,06±0,009
s4	0,62±0,008	0,14±0,012
s5	0,62±0,009	0,13±0,008

Già a partire da 24 ore dopo l'inizio dell'evaporazione il sistema con s1 mostra abbondanti efflorescenze in aggregati di croste e dopo 4 giorni viene assorbita l'intera soluzione. Dopo circa tre giorni la maggior parte della soluzione evapora e la velocità di evaporazione si riduce notevolmente ( $\approx 0,001$  g/h).

Nel sistema con IN1 si osserva una leggera cristallizzazione con piccoli cristalli tipo croste nel caso della concentrazione 1%, s2, e nella concentrazione 5%, s3, non si osserva la cristallizzazione del sale neanche dopo 7 giorni e la carta resta bagnata.

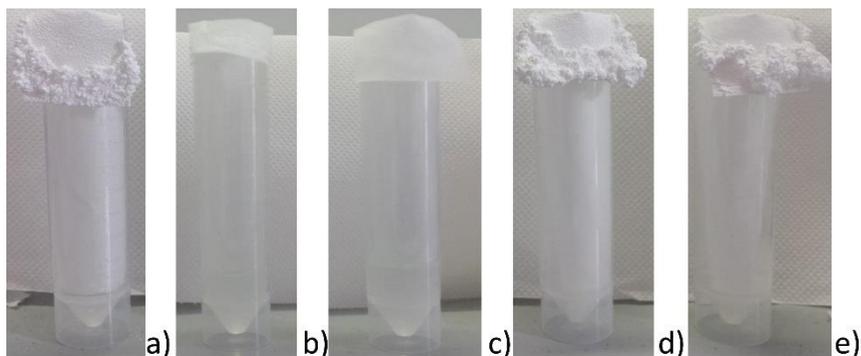


Figura 3.8 Interazione sale+inibitore+mezzo poroso dopo sette giorni di cristallizzazione. a) sistema s1. b) sistema s2. c) sistema s3. d) sistema s4. e) sistema s5.

Nel caso di IN2 si osserva un leggero decremento della velocità di evaporazione rispetto al sistema s1. Dopo circa tre giorni la maggior parte della soluzione evapora, analogamente al caso s1, e la velocità di evaporazione si riduce notevolmente ( $\approx 0,001$  g/h). Dopo 24 ore si osservano abbondanti efflorescenze di consistenza molto morbida ma non vengono riscontrate differenze tra il sistema 1%, s4, e quello 5%, s5.

L'analisi delle efflorescenze saline mediante la tecnica XRD ha rivelato per entrambi gli inibitori la presenza di thenardite.

### 3.4.3. Discussione dei risultati

Dagli esperimenti preliminari emerge che IN1 all'1% e al 5% rallenta la cristallizzazione della soluzione di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nella cristallizzazione in capsule di Petri. I cristalli assumono dimensioni ridotte rispetto alla soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e la concentrazione al 5% mostra che dopo una settimana i cristalli di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  risultano circondati da IN1 e la quantità di cristalli è ridotta rispetto alla soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Nella cristallizzazione su carta all'1% viene rallentata la nucleazione mentre al 5% la cristallizzazione viene completamente inibita.

IN2 per entrambe le concentrazioni non mostra evidenti cambiamenti nella velocità di evaporazione ma mostra una variazione nella morfologia dei cristalli. I cristalli sono di ridotte dimensioni rispetto alla soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Nella cristallizzazione su carta non vengono riscontrate notevoli differenze tra le concentrazioni 1% e 5% ma i cristalli presentano un aspetto diverso rispetto alla

soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sono infatti caratterizzati da una consistenza molto più morbida e polverulenta.

L'analisi XRD delle efflorescenze saline condotta sia sulle efflorescenze dell'esperimento in capsule di Petri che sulle strisce di carta ha rivelato per entrambi gli inibitori la presenza di thenardite; pertanto gli inibitori non alterano la composizione mineralogica delle efflorescenze.

I risultati ottenuti suggeriscono la possibilità di utilizzare IN1 e IN2 in concentrazione 5% P/V con la funzione di inibitore-modificatore di cristallizzazione del solfato di sodio nei materiali lapidei.

Pertanto di seguito verranno proposti esperimenti riguardanti l'interazione degli inibitori IN1 e IN2 in un supporto lapideo carbonatico selezionato.

## PARTE II: SPERIMENTAZIONE

#### 4. Analisi della matrice indagata: calcare biomicritico del Mediterraneo (S. Caterina di Pittinuri, OR)

*<<È lecito parlare di un “certo” atomo di carbonio?[...]Il nostro personaggio giace dunque da centinaia di milioni di anni, legato a tre atomi di ossigeno e ad uno di calcio, sotto forma di roccia calcarea: ha già una lunghissima storia cosmica alle spalle[...] Per lui il tempo non esiste, o esiste solo sotto forma di pigre variazioni di temperatura, giornaliere e stagionali [...] La sua esistenza, alla cui monotonia non si può pensare senza orrore, è un’alternanza spietata di caldi e freddi, e cioè di oscillazioni (sempre di egual frequenza) un po’ più strette e un po’ più ampie: una prigionia, per lui potenzialmente vivo, degna dell’inferno cattolico. A lui, fino a questo momento, si addice dunque il tempo presente, che è quello della descrizione, anziché uno dei passati, che sono i tempi di chi racconta: è congelato in un eterno presente, appena scalfito dai fremiti dell’agitazione termica>>.*

Primo Levi, “Carbonio” in “Il sistema periodico”, 1975 [74]

#### **4.1. Il degrado da cristallizzazione salina nei calcari biomicritici siti in ambienti ipogei**

I calcari biomicritici sono ampiamente diffusi nell'architettura storica del Bacino del Mediterraneo per la loro facilità di estrazione e lavorabilità [12-14;16;18]. Alcune facies della *Pietra di Lecce*, diffusa nel Salento, o della *Pietra Cantone*, diffusa nell'areale cagliaritano, manifestano una intensa vulnerabilità ai fenomeni di degrado e in particolare alla cristallizzazione salina per la loro elevata porosità e complessa microstruttura porosa [12-14;16;18].

Il degrado del Cubicolo Paleocristiano di Munazio Ireneo, illustrato nel capitolo 2, rappresenta un esempio emblematico della vulnerabilità alla cristallizzazione salina per questa tipologia di materiali. La *Pietra Cantone* di cui è costituito il cubicolo è un calcare molto tenero [44;45] e presenta una elevata suscettibilità al degrado. Nel cubicolo la *Pietra Cantone* mostra intensi fenomeni di degrado e completa polverizzazione.

La microstruttura porosa che caratterizza questo materiale (29,7%) presenta pori prevalentemente concentrati nell'intervallo 0,8-1,2  $\mu\text{m}$ . Il raggio più frequente è di 1,04  $\mu\text{m}$ , ma sono presenti pori con  $r < 0,8 \mu\text{m}$  e, in misura minore, con  $r > 1,25 \mu\text{m}$ . Questa struttura è tale da rendere la *Pietra Cantone* estremamente suscettibile alla cristallizzazione salina. Come visto nel capitolo 1, la porosità è un parametro fondamentale nella cristallizzazione salina e in generale per le caratteristiche di durabilità dei materiali [10;18-20].

Gli ambienti ipogei, come il Cubicolo Paleocristiano di Munazio Ireneo, sono molto diffusi nel patrimonio culturale del Mediterraneo [13;36-41]. Le problematiche conservative di questi siti sono numerose e sono accentuate dalla presenza di sorgenti saline permanenti come la risalita capillare e da situazioni di semiconfinamento che attivano cicli di cristallizzazione e deliquescenza dei sali. Entrambe le problematiche rendono molto difficoltoso individuare metodi per la mitigazione del degrado.

Come visto nel capitolo 3, gli interventi conservativi per la mitigazione della cristallizzazione salina, soprattutto in situazioni di costante risalita capillare, sono ancora caratterizzati da incertezze e problemi applicativi [54].

Le problematiche ancora riscontrabili attualmente nella desalinizzazione di questi materiali hanno ispirato l'obiettivo della presente ricerca. Pertanto è stato selezionato un calcare biomicritico con caratteristiche simili a quelle della *Pietra Cantone* sul quale è stata condotta la caratterizzazione meccanica e minero-petrografica. Su questo litotipo sono stati studiati i meccanismi del degrado da cristallizzazione salina del solfato di sodio e sono stati sperimentati i due inibitori di cristallizzazione studiati nel capitolo 3.

## 4.2. Il calcare biomicritico della zona di S. Caterina di Pittinuri (OR)

Il calcare scelto per la sperimentazione (sigla SC) è stato prelevato in una cava della zona di S. Caterina di Pittinuri (Oristano), mostrata in Fig. 4.1.

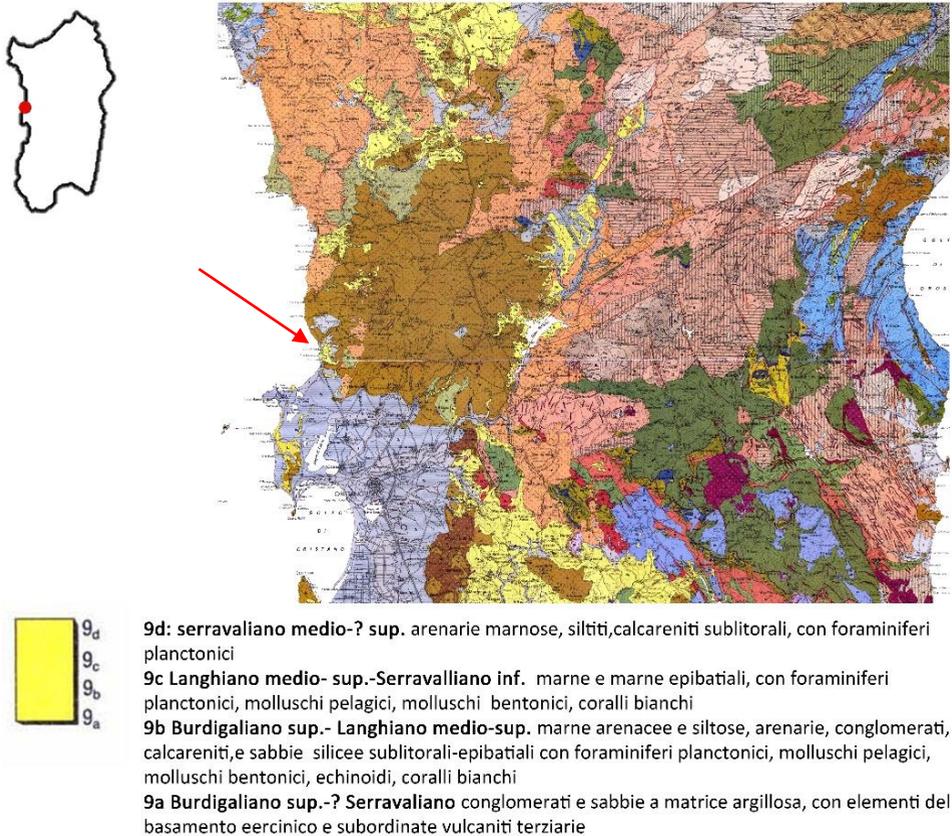


Figura 4. 1 Carta geologica della Sardegna: Area di S. Caterina di Pittinuri [75].

Secondo la classificazione di Folk [76] può essere definito biomicrite in base ai rapporti tra matrice, clasti e cemento.

I clasti immersi nella matrice calcarea sono costituiti da frammenti di gusci di lamellibranchi, crostacei, pesci, gasteropodi e foraminiferi. L'analisi di questi ultimi permette di attribuire il litotipo al Serravalliano<sup>7</sup> [77-78].

<sup>7</sup> Il Serravalliano è il quarto dei sei piani stratigrafici in cui è suddiviso il Miocene e va da 10,3 a 15,5 milioni di anni [79].

Su questo litotipo è stata condotta la caratterizzazione minero-petrografica, fisica e meccanica.

### 4.3. Caratterizzazione minero-petrografica

#### 4.3.1. Diffrazione a raggi X (XRD)

L'analisi XRD, eseguita secondo le modalità esposte nel capitolo 2, rivela la presenza dominante della calcite. Subordinata ad essa vi è dolomite. In tracce sono presenti quarzo e fillosilicati quali annite.

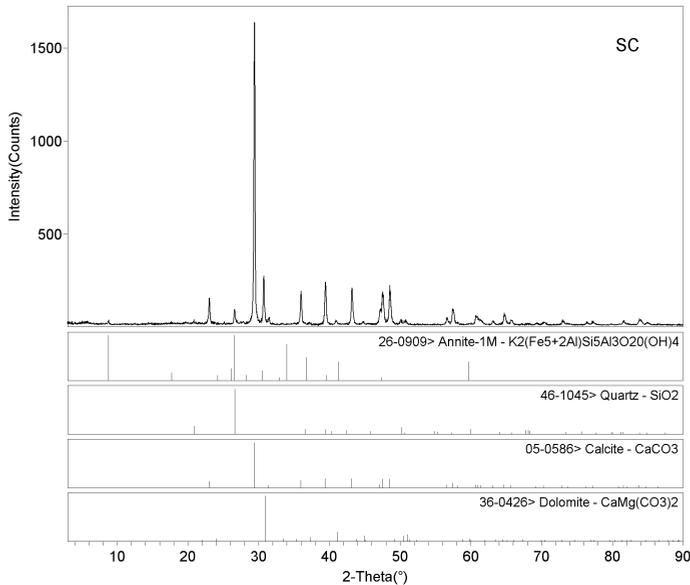


Figura 4.2 Diffrattogramma relativo al litotipo SC.

#### 4.3.2. Osservazioni in microscopia ottica (MO)

L'analisi in microscopia ottica, eseguita secondo le modalità esposte nel capitolo 2, rivela una composizione prevalentemente calcitica con grana molto sottile come visibile in Fig. 4.3 (corrispondente a sabbie finissime fino ai limi ed argille) identificativa di un ambiente di formazione in fondali profondi (circa 50 m). Spesso si ritrovano inclusi di quarzo. Talvolta si ritrovano inclusioni di ciottoli con grana molto fine. Sono presenti anche minerali di biotite alterati, di colore marron, probabile contaminazione legata ai fenomeni vulcanici presenti in passato in quella zona [77]. Sono presenti abbondanti microfossili (frammenti di

gusci di lamellibranchi, radioli di echinide, alghe calcaree, globogerinoidi, foraminiferi planctonici e amphistegina, gasteropodi).

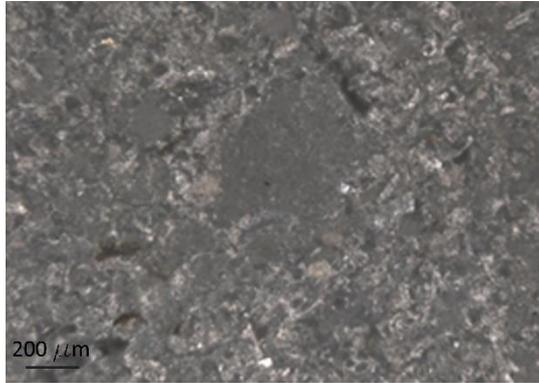


Figura 4.3 MO Visibili frequenti lamellibranchi (lunghezza 100-200  $\mu\text{m}$ ). Le tracce marroni sono minerali di biotite alterata. Al centro sono presenti inclusioni di ciottoli caratterizzati da una pasta a grana finissima.

### 4.3.3. Osservazioni in microscopia a scansione elettronica (SEM)

La microscopia elettronica a scansione (SEM) e la tecnica di microanalisi in EDS (energy dispersive spectrometry) sono state utilizzate in modo da valutare la microstruttura del litotipo e la natura chimica dei costituenti. I campioni sono stati metallizzati in oro utilizzando l'apparato Leica EM SCD005. Sono poi stati sottoposti all'analisi morfostrutturale con il microscopio a scansione SEM Zeiss EVO LS 15 dotato di EDS in grado di operare a pressione variabile.

L'analisi morfologica in microscopia elettronica a scansione (SEM) ha evidenziato la natura finemente micritica del materiale (Fig. 4.4), caratterizzato da grani di dimensione variabile 2-4  $\mu\text{m}$ , con scarsissimo grado di cementazione ed elevata porosità. La microanalisi ha permesso l'individuazione dei componenti chimici tra cui il Ca, C, O e Mg che permettono di rivelare la presenza di calcite e della dolomite. Sono presenti anche fillosilicati dispersi nella matrice carbonatica. Queste analisi sono in accordo con la MO.

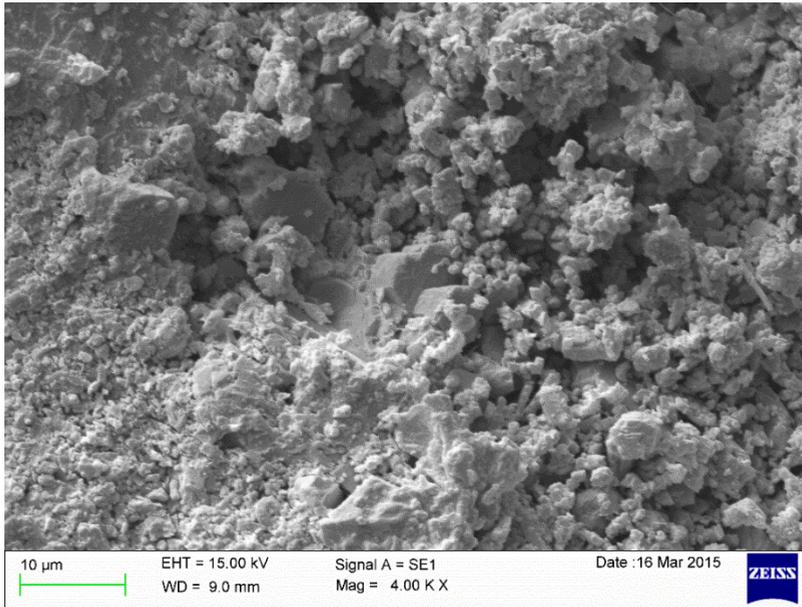


Figura 4.4 Immagine SEM da elettroni secondari del litotipo SC.

## 4.4. Caratterizzazione fisico-meccanica

### 4.4.1. Porosimetria a intrusione forzata di mercurio (MIP)

L'analisi MIP è stata condotta secondo le modalità esposte nel capitolo 2. Dalle analisi emerge una porosità totale del  $34\pm 3,6\%$  con raggio più frequente  $2,26\ \mu\text{m}$  e classe più frequente compresa nel range  $3-0,6\ \mu\text{m}$  (Fig 4.5). Tuttavia sono presenti pori con raggio inferiore a  $0,6\ \mu\text{m}$  e raggio superiore a  $3\ \mu\text{m}$ .

La presenza di una distribuzione dimensionale di pori caratterizzata da raggio nell'intervallo  $0,0050-0,5\ \mu\text{m}$  con pori più grandi di raggio  $>5\ \mu\text{m}$  determina una elevata vulnerabilità alla cristallizzazione salina per questo materiale. Come visto nel capitolo 1 infatti, in lapidei con queste distribuzioni dimensionali di pori si possono verificare elevate pressioni di cristallizzazione [18;19]. Infatti secondo la legge di Everett, espressa nella [1.10], la pressione di cristallizzazione è proporzionale alle dimensioni dei raggi dei pori [4;7]. Pertanto la presenza di pori piccoli connessi a pori grandi può generare scarse proprietà di resistenza alla cristallizzazione salina.

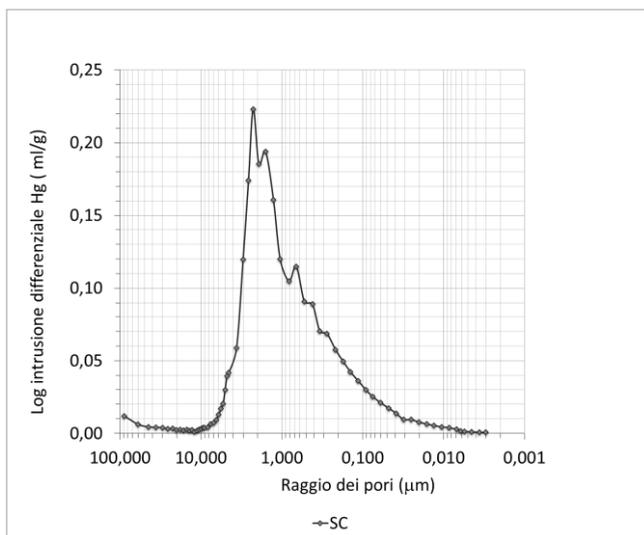


Figura 4.5 Distribuzione dimensionale dei pori del calcare SC in funzione dell'intrusione di Hg.

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

La velocità di propagazione del suono ( $v_{ul}$ ) è stata valutata su provini cubici delle dimensioni 4x4x4 cm dopo essiccazione in stufa a ventilazione forzata alla temperatura di 70°C sino al raggiungimento del peso costante. Sono state indagate le direzioni x, y e z al fine di determinare le caratteristiche tessiturali del mezzo (presenza di fessurazioni o piani di stratificazione).

Lo strumento utilizzato è il PUNDIT (Portable Ultrasonic Non-Destructive Digital indicating Tester), dotato di trasduttori cilindrici di frequenza propria pari a 150 KHz e diametro pari a 2,5 cm. La prova è stata condotta secondo la norma UNI EN 14579-2005 [80]. I parametri calcolati sono riportati in Tab. 4.1.

Tabella 4.1 Risultati della prova di velocità di propagazione del suono nel calcare SC secondo la UNI EN 14579-2005 [80].  $v_{ul}$  è la velocità ultrasonica,  $C_a$  % è il coefficiente di anisotropia, E è il modulo elastico dinamico.

Serie	$v_{ul}$ (m/s)	$C_a$ (%)	$E_D$ (GPa)
Campioni secchi	3012±457,0	4,4±0,28	9,70± 3
Campioni saturi	2293±396,6	5,5±3,52	5,65 ± 1,973

Nei campioni saturi, in disaccordo con i dati che si possono trovare in letteratura [82], il valore di  $v_{ul}$  decrementa. Poiché la propagazione degli ultrasuoni in acqua è più veloce della propagazione degli stessi in aria, in un mezzo poroso saturo viene solitamente riscontrato un incremento di  $v_{ul}$  [82]. Tuttavia talvolta la presenza dell'acqua all'interno del materiale può modificare fortemente le caratteristiche di aggregazione dei grani nella pietra e peggiorarne il comportamento meccanico riflettendo anche una riduzione di  $v_{ul}$  nei campioni saturi [44;83].

Il coefficiente di anisotropia strutturale,  $C_a$ , è 5,71% ed è stato calcolato attraverso la misura delle velocità  $v_{ul}$  nelle tre direzioni ortogonali [84]. Questo valore è congruente a quello di altri litotipi carbonatici dell'area Mediterranea [82]. L'anisotropia in questo materiale è legata alla presenza di piani di stratificazione, in quanto il litotipo, essendo una roccia sedimentaria, presenta un orientamento preferenziale dei piani di stratificazione. Talvolta le inclusioni fossili possono produrre un incremento di questo valore. La presenza d'acqua all'interno del materiale non produce significative alterazioni del coefficiente di anisotropia.

Il valore del modulo elastico dinamico  $E_D$ , calcolato in accordo con [85], subisce invece una riduzione nei campioni saturi in accordo con quanto accade per la misura della velocità  $v_{ul}$ .

#### **4.4.3. Valutazione della resistenza a compressione uniassiale (EN 1926:2007)**

La misura della resistenza a compressione uniassiale è stata effettuata su campioni di forma cubica, di spigolo pari a pari a  $4 \pm 0,5$  cm, utilizzando una pressa meccanica servoelettrica Gabaldini con portata massima pari a 250 kN, incrementando regolarmente il carico fino alla rottura in conformità alla norma EN 1926:2007 [87]. Nella selezione dei campioni destinati alla prova, per garantire la rappresentatività litologica, si sono privilegiate caratteristiche quali l'omogeneità tessiturale, pesi allo stato secco, velocità ultrasonica ed assenza di macrodifetti.

Il test è stato condotto su campioni secchi e saturi d'acqua; tre campioni sono stati essiccati in stufa a una temperatura di  $50 \pm 5^\circ\text{C}$  e raffreddati in essiccatore fino a massa costante; gli altri tre campioni sono stati imbibiti d'acqua distillata in conformità alla Norma 7/81 [87]. La resistenza meccanica è stata testata perpendicolarmente alla direzione in cui gli ultrasuoni avevano rilevato la velocità più alta. I risultati della prova sono mostrati in Tab. 4.2.

Tabella 4.2 Risultati della prova di resistenza a compressione uniassiale nel calcare SC secondo la EN 1926:2007 [87]. Rc è la resistenza a compressione uniassiale [MPa].

Serie	Rc (MPa)
Campioni secchi	15,45±5,34
Campioni saturi	7,16±1,30

Come si può osservare dai risultati la resistenza a compressione uniassiale del materiale è  $\approx 15,45$  MPa e, nei campioni saturi, è ridotta di circa 50% rispetto ai campioni secchi. Questo fatto, come anticipato nel capitolo precedente, è legato alla presenza dell'acqua che disaggrega i grani che compongono il materiale.

La riduzione della resistenza a compressione uniassiale in materiali saturi può risultare fondamentale nell'interpretazione di fenomeni di degrado in materiali posti in opera in edifici soggetti a fenomeni di umidità. Il carico massimo che può sopportare il materiale saturo è ridotto ed il materiale è quindi più vulnerabile al degrado. Pertanto è possibile ritrovare fenomeni di fessurazione nei materiali di edifici soggetti a fenomeni di umidità.

#### **4.5. Proprietà di assorbimento nei confronti dell'acqua**

Le proprietà di assorbimento nei confronti dell'acqua per il litotipo studiato sono state valutate in conformità alla normativa vigente e sono stati utilizzati dieci provini cubici dalle dimensioni 4x4x4 cm.

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

La prova è stata condotta in conformità alla norma UNI EN 15801 -2010 [88]. I campioni sono stati essiccati in una stufa a ventilazione forzata alla temperatura di  $60\pm 2^\circ\text{C}$  sino al raggiungimento della massa costante; in seguito sono stati posizionati all'interno di un contenitore piatto sul quale è stato disposto uno spessore di 5 mm di fogli di carta assorbente imbibiti periodicamente di acqua distillata e, ad intervalli di tempo prestabiliti, i campioni sono stati tolti dal bagno, tamponati e pesati fino al raggiungimento del peso costante (differenza tra due pesate consecutive inferiore all'1%).

I parametri che permettono di interpretare la cinetica di assorbimento sono il coefficiente medio di assorbimento d'acqua per capillarità (CA), il coefficiente

asintotico medio ( $M^*$ ) e la curva di assorbimento capillare che correla la radice quadrata del tempo in secondi con l'assorbimento superficiale d'acqua.

I parametri sono illustrati in Tab. 4.3.

Tabella 4.3 Parametri dell'assorbimento d'acqua per capillarità secondo la UNI EN 15801 -2010 [88]. CA è il coefficiente medio di assorbimento d'acqua per capillarità, ( $M^*$ ) è il coefficiente asintotico medio.

Parametro	Valor medio
CA ( $[\text{g}/\text{cm}^2]\times\sqrt{\text{s}}$ )	0,03±0,00
$M^*$ ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )	1,35±0,13

La curva in Fig. 4.6 esprime la variazione dell'assorbimento d'acqua espresso in grammi assorbiti per unità di superficie ( $M_{\text{H}_2\text{O}}$ ) per la radice quadrata del tempo in secondi. Entro i primi trenta minuti la cinetica di assorbimento è molto veloce e i campioni assorbono una quantità d'acqua pari all'82% dell'acqua totale assorbita alla fine della prova. Dopo i primi trenta minuti l'assorbimento diventa più lento sino all'ottavo giorno in cui viene raggiunto il valore asintotico.

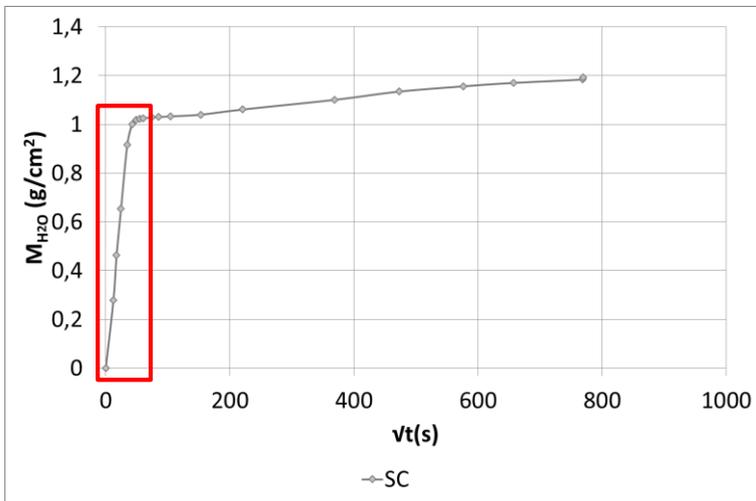


Figura 4.6 Curve ricavate dalla prova di assorbimento per capillarità per i provini cubici SC realizzata in conformità alla norma UNI EN 15801 -2010 [88].  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  è la massa d'acqua assorbita per unità di superficie,  $vt$  è la radice quadrata del tempo in secondi.

#### 4.5.2. Assorbimento per immersione totale (Normal 7/81)

La prova è stata condotta in conformità alla Normal 7/81 [87]. I campioni sono stati essiccati in una stufa a ventilazione forzata alla temperatura di  $60\pm 2^\circ\text{C}$  sino al raggiungimento della massa costante; in seguito sono stati posizionati all'interno di un contenitore piatto sul quale è stata disposta una griglia per ridurre al minimo la superficie di appoggio campione-contenitore ed è stata versata acqua distillata sino alla completa immersione dei campioni e al loro ricoprimento per 2 cm. Ad intervalli di tempo prestabiliti i campioni sono stati estratti dal bagno, tamponati e pesati sino a quando la quantità d'acqua assorbita in due pesate successive fosse inferiore all'1%. I parametri utilizzati per la valutazione dell'assorbimento d'acqua per immersione totale sono la curva di assorbimento che correla la radice quadrata del tempo in secondi e l'assorbimento d'acqua superficiale, il coefficiente di imbibizione (CI), l'acqua superficiale assorbita a fine prova ( $\text{H}_2\text{O}_f$ ) e la porosità accessibile ( $P_{\text{acc}}$ ) valutata secondo la norma UNI EN 1936 – 2007 [89]. I risultati sono mostrati in Tab. 4.4.

Tabella 4.4 Parametri dell'assorbimento d'acqua per immersione totale secondo la Normal 7/81 [87]. CI è il coefficiente di imbibizione,  $\phi_{\text{acc}}$  è la porosità accessibile,  $\text{H}_2\text{O}_f$  è l'acqua superficiale assorbita a fine prova.

Parametro	Valor medio
CI (%)	$18,95\pm 2,68$
$\phi_{\text{acc}}$ (%)	$33,65\pm 3,32$
$\text{H}_2\text{O}_f$ ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )	$1,30\pm 0,13$

Il grafico in Fig.4.7 esprime la variazione di massa % ( $\Delta M/M$ ) in funzione del tempo espresso in ore. Si può osservare un andamento simile a quello osservato nella prova di assorbimento capillare: dopo un'ora è stata assorbita una quantità d'acqua pari all'88% della massa totale d'acqua assorbita a fine prova e da questo momento in poi la velocità di assorbimento decreta notevolmente sino a raggiungere l'asintoto al settimo giorno.

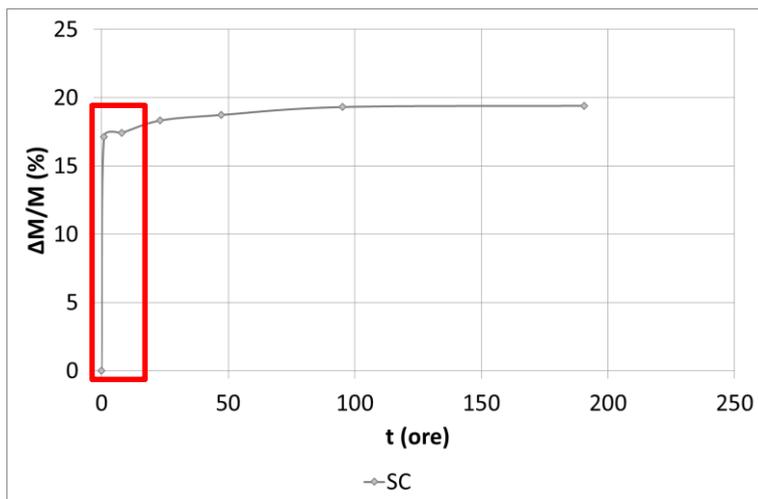


Figura 4.7 Curve ricavate dalla prova di immersione totale per i provini cubici SC realizzata in conformità alla norma Normal 7/81 [87].  $\Delta M/M$  è la variazione della massa del campione, mentre  $t$  è il tempo espresso in ore.

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

La prova condotta secondo la Normal 29/88 [90] prevede l'utilizzo dei campioni imbibiti d'acqua alla fine della prova di assorbimento per immersione totale [87]. I campioni imbibiti vengono tamponati con un panno, pesati e posti in essiccatore alla temperatura stabile di  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . I campioni vengono poi pesati ad intervalli di tempo prestabiliti sino a quando viene verificata la formula:

$$1 \geq (m_0 - m_i - 1)/(m_0 - m_i) \geq 0.90 \quad [4.1]$$

Dove  $m_0$  è la massa del campione imbibito all'inizio della prova,  $m_i$  è la massa del campione al tempo  $t=1$ .

I parametri adoperati per l'interpretazione dei dati sono l'indice di asciugamento (IA) e la curva di desorbimento che correla il tempo in ore con la perdita d'acqua superficiale. I risultati sono mostrati in Tab.4.5.

Tabella 4.5 Indice di asciugamento (IA) misurato secondo la Normal 29/88 [84].

Parametro	Valor medio
IA	0,75 ±0,03

Come si può osservare in Fig. 4.8 la cinetica di asciugamento è molto lenta e questo è probabilmente da ascrivere alla presenza di una struttura porosa complessa caratterizzata da pori aventi  $r < 0.1 \mu\text{m}$ .

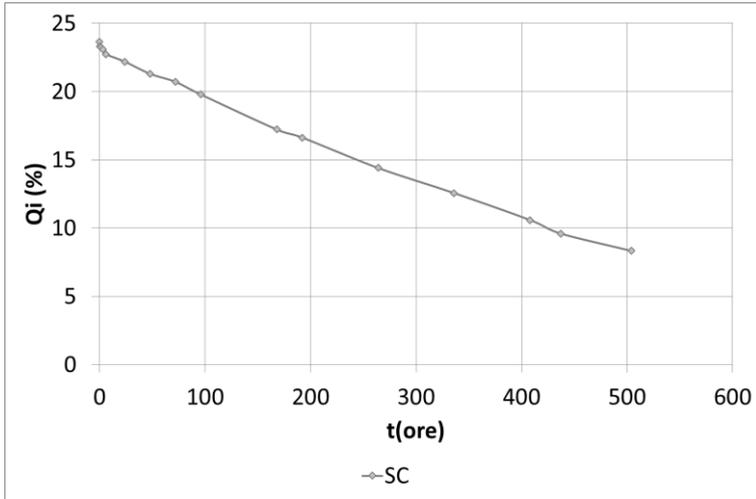


Figura 4.8 Curve di desorbimento per i provini cubici SC calcolate secondo la Normal 29/88 [90].  $Q_i$  è il contenuto d'acqua in funzione del tempo espresso in % rispetto alla massa secca finale,  $t$  è il tempo espresso in ore.

#### 4.6. Determinazione della resistenza alla cristallizzazione salina (UNI EN 12370 – 2010)

La resistenza alla cristallizzazione salina è stata testata su 6 provini cubici delle dimensioni  $4 \times 4 \times 4$  cm e su 6 parallelepipedi  $4 \times 4 \times 12$  cm. Come previsto dalla norma UNI 12370-2010 [73] i provini sono stati essiccati in stufa alla temperatura di  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  fino al raggiungimento della massa costante. La prova prevede i seguenti 15 cicli al termine dei quali i campioni devono essere sottoposti alla prova di compressione uniassiale. Ciascun ciclo è composto dalle seguenti fasi:

- ciclo di imbibizione della durata di due ore nella soluzione  $0,43\text{M}$  di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tenendo costante a  $20 \pm 5^\circ\text{C}$  la temperatura della soluzione, facendo attenzione che i provini siano completamente immersi nella soluzione e che questa ricopra la loro superficie per almeno  $8 \pm 2$  mm;
- ciclo di essiccamento in stufa della durata di 20 ore facendo in modo che la temperatura raggiunga i  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  in non meno di 10 e non più di 15 ore;

- ciclo di raffreddamento a temperatura ambiente.

La prova è stata interrotta al settimo ciclo perché i provini erano completamente decoesi (Fig. 4.9), pertanto non avrebbero potuto sopportare la prova di resistenza a compressione semplice prevista dalla normativa al termine del 15<sup>esimo</sup> e ultimo ciclo di prova.

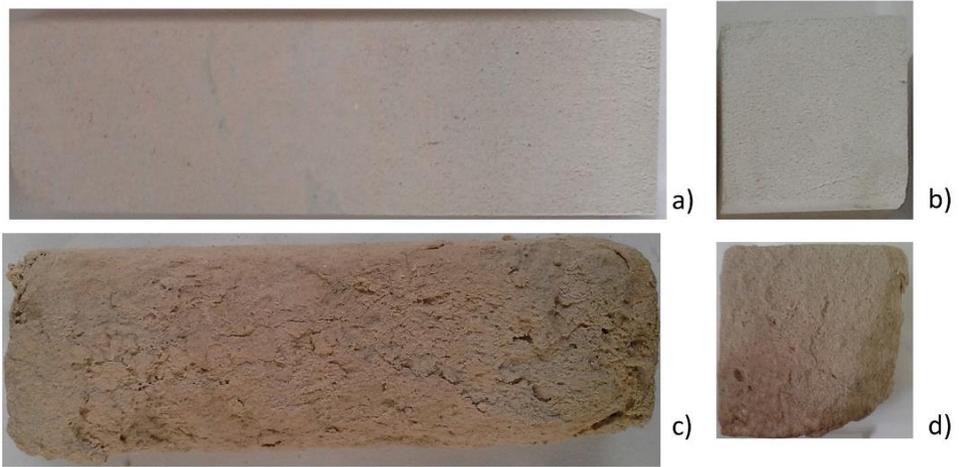


Figura 4.9 Campioni alla fine del 7° ciclo della prova di resistenza alla cristallizzazione salina UNI 12370-2010 [73]. a) Campione parallelepipedo prima della prova. b) Campione cubo prima della prova. c) Campione parallelepipedo dopo la prova. d) Campione cubico dopo la prova.

È stata poi calcolata la perdita di peso percentuale relativa alla massa iniziale secca ( $\Delta M$ ). Come si può osservare dai risultati riportati in Tab.4.7 la perdita percentuale di massa relativa ai parallelepipedi è superiore del 4% a quella dei cubi. Questo è da ascrivere al fattore forma che nel caso dei cubi genera una maggiore resistenza al degrado rispetto ai parallelepipedi.

Tabella 4.7 Perdita di peso % ( $\Delta M$ ) in conseguenza alla prova di resistenza alla cristallizzazione salina secondo la UNI EN 12370 – 2010 [73].

Serie	$\Delta M$ (%)
cubi	-11,9±6,1
parallelepipedi	-15,33±7,71

Alla fine del settimo ciclo alcuni campioni sono stati osservati mediante la tecnica SEM dopo metallizzazione in oro. La Fig. 4.10 è un'immagine da elettroni secondari della morfologia del campione in superficie. Rispetto all'immagine del

campione sano (Fig. 4.4) risulta notevolmente alterata. L'intera struttura porosa risulta completamente ricoperta da minuti cristalli di solfato di sodio, rivelato dalla microanalisi. Sono anche presenti massivi cristalli di forma poliedrica (lunghezza 55  $\mu\text{m}$ ), probabilmente mirabilite (cristallo al centro dell'immagine).

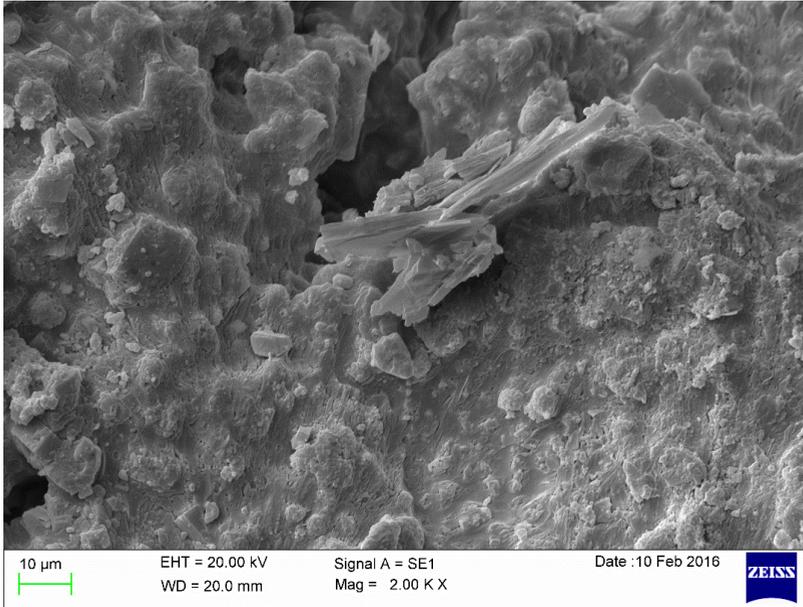


Figura 4.10 Immagine SEM da elettroni secondari del litotipo SC dopo resistenza alla cristallizzazione salina secondo la norma UNI 1370:2001 [73].

La prova di resistenza alla cristallizzazione salina secondo la UNI 12370 favorisce infatti la cristallizzazione della mirabilite che resta intrappolata nei pori della pietra sotto forma di subefflorescenza. L'incremento progressivo della temperatura durante l'essiccamento in stufa sino a  $T=105^{\circ}\text{C}$ , che segue il ciclo di imbibizione nella soluzione salina, favorisce infatti una veloce cristallizzazione del sale con arretramento del fronte di evaporazione [5;8;9]. Tra un ciclo e l'altro non sono state osservate efflorescenze superficiali ma solo l'erosione superficiale del campione accompagnata da una variazione cromatica percettibile macroscopicamente (Fig.4.9). La variazione cromatica va associata alla cristallizzazione della mirabilite all'interno dei pori della pietra. Alcuni minerali, come per esempio il gesso, esibiscono colori diversi in funzione del differente ambiente di formazione e della presenza di impurità, per esempio se si accrescono su un substrato lapideo [91]. Questo stesso fenomeno è stato osservato nei suddetti campioni che sono stati sottoposti al test di cristallizzazione salina.

## 4.7. Valutazione del trasporto d'acqua e soluzione di $\text{Na}_2\text{SO}_4$ mediante NMR

La tecnica NMR permette di valutare il trasporto delle soluzioni all'interno dei materiali. Con l'uso di questa tecnica è possibile individuare il fronte di evaporazione nel materiale, sia nel caso del trasporto d'acqua che nel caso di soluzioni saline. In quest'ultimo caso è possibile individuare a che profondità avviene l'accumulazione degli ioni salini all'interno del materiale, comprendere quindi i meccanismi di formazione delle efflorescenze-subefflorescenze per il materiale in questione e dare indicazione sulla sua resistenza alla cristallizzazione salina.

### 4.7.1. Principi teorici sulla tecnica NMR

La tecnica di risonanza magnetica nucleare, o NMR (dall'inglese Nuclear Magnetic Resonance) è basata sulle proprietà magnetiche della materia e misura l'assorbimento della radiazione elettromagnetica in molecole immerse in un campo magnetico molto intenso[9;29;92-96].

Tramite la tecnica NMR è possibile investigare la presenza di specie atomiche che presentino uno spin nucleare risultante non nullo (spin nucleari spaiati), a condizione che la loro abbondanza sia sufficientemente alta da poter essere rivelata [97].

Nella tecnica NMR, il campione viene magnetizzato da un forte campo magnetico statico. I nuclei degli atomi del campione vengono poi sottoposti a impulsi di radiofrequenza (RF) prossimi alla loro frequenza di risonanza ( $f$ ), la quale è data da:

$$f = \gamma B_0 \quad [4.3]$$

Dove  $\gamma$  è il rapporto giromagnetico del nucleo,  $B_0$  è l'intensità del campo magnetico statico applicato [29;92-96].

La magnetizzazione  $M$  dell'atomo è caratterizzata da un vettore con due componenti. Quando l'impulso prodotto dalle radiofrequenze cessa, le componenti del vettore recuperano la propria posizione originaria e i nuclei degli atomi magnetizzati emettono degli impulsi elettromagnetici. Il tempo necessario a recuperare la posizione originaria è detto tempo di rilassamento.

Se la sequenza di radiofrequenze viene ripetuta più volte (al fine di migliorare il rapporto segnale/rumore) la trasformata di Fourier  $S$  dell'ampiezza del segnale dipende dal tempo di rilassamento ( $t_1$ ) e dal tempo che intercorre tra le ripetizioni, chiamato tempo di ripetizione ( $t_R$ ) della sequenza:

$$S = k\rho_S(1 - e^{-t_R/t_1}) \quad [4.4]$$

Nell'equazione del segnale,  $k$  è la sensibilità del nucleo e  $\rho_s$  è la densità di spin nel campione [98].

A seconda delle sequenze RF utilizzate, si possono ottenere diverse sequenze di impulsi. Una delle RF più usate nelle misure NMR prende il nome di spin echo. Ad un sistema di spin, viene prima applicato una sequenza di impulsi RF a  $90^\circ$ , la quale ribalta la magnetizzazione sul piano  $X'Y'$ . La magnetizzazione trasversale comincia a perdere fase. Trascorso un certo tempo dall'applicazione dell'impulso a  $90^\circ$ , viene applicato un secondo impulso a  $180^\circ$ . Esso ruota la magnetizzazione di  $180^\circ$  rispetto all'asse  $X'$  e fa sì che la magnetizzazione, almeno parzialmente, ritorni in fase e produca un segnale chiamato echo. L'equazione del segnale per una sequenza spin echo ripetuta ad intervalli  $tR$ , in funzione del tempo di echo ( $tE$ ), definito come il tempo tra un impulso di  $90^\circ$  e la massima ampiezza dell'echo, è:

$$S = k\rho_s(1 - e^{-\frac{tR}{T_1}})e^{-\frac{tE}{T_2}} \quad [4.5]$$

Dove  $T_1$  e  $T_2$  sono rispettivamente i tempi di rilassamento longitudinale e trasversale relativi alle due componenti del vettore magnetizzazione. L'equazione è valida a condizione che il  $tR \gg tE$  [92].

L'ampiezza del segnale è proporzionale al numero di nuclei eccitati.

#### 4.7.2. Trasporto di acqua e soluzione di $\text{Na}_2\text{SO}_4$ nel litotipo SC

La tecnica NMR utilizzata è basata sulla misurazione dei tempi di rilassamento dei protoni dei nuclei di H e Na in soluzione.

La valutazione del trasporto d'acqua e soluzione di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nel litotipo SC è stata condotta attraverso lo scanner 0,7 T – 30,9 Mhz in grado di effettuare immagini H e Na 1D/2D con max grad x, y 19 Khz/mm. Il sistema è illustrato in Fig. 4.11 [9;29;92-96].

Gli esperimenti hanno previsto l'utilizzo di campioni cilindrici di altezza pari a 4 cm e diametro pari a 1,7 cm. Ciascun campione è stato saturato nella soluzione e tutte le pareti del campione sono state rivestite di teflon. La misurazione è stata condotta su sottili volumi del campione lungo l'asse y e dalla parte alta, lasciata scoperta dal teflon, verso la base del campione (Fig. 4.11). All'interno della macchina un motore permette la traslazione del campione lungo l'asse y al fine di realizzare una scansione dei nuclei di H e Na nell'intero campione. Successivamente alla prima scansione viene attivato un flusso d'aria verso la parte alta del campione, precedentemente lasciata scoperta dal teflon, e viene favorito l'asciugamento del campione. Pertanto le scansioni dei nuclei di H e Na nel campione variano nel tempo in funzione dell'asciugamento.

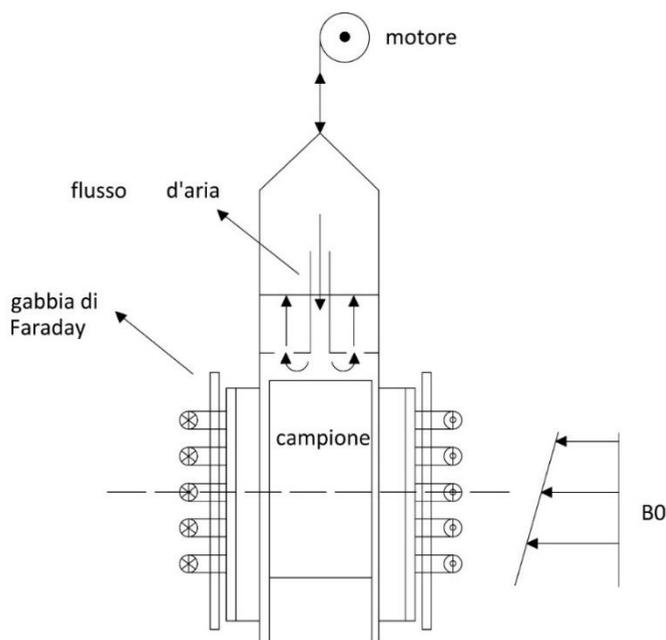


Figura 4.11 Scanner NMR utilizzato per l'acquisizione delle misure di trasporto d'acqua e soluzione di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nel materiale [9;29;92-96].

Il primo esperimento ha previsto la saturazione del campione in acqua. L'utilizzo del software MatLab permette di creare un grafico caratterizzato da curve, ciascuna delle quali esprime l'intensità del segnale di H in un dato tempo (Fig. 4.12). La prima curva che viene generata si trova nella parte più alta del grafico e corrisponde al tempo zero, ovvero al campione completamente saturo prima che venga attivato il flusso d'aria; il primo punto della curva a sinistra corrisponde al primo volume scansionato nella parte alta del campione e verso destra si arriva alla base del campione; le curve successive corrispondono ai profili di H tracciati dopo l'attivazione del flusso d'aria. Ciascun profilo è stato tracciato a intervalli di 3 ore e 10 minuti.

La velocità di asciugamento è stata gestita modificando l'umidità relativa.

L'esperimento è stato riprodotto due volte con due differenti UR (UR=0%, UR=80%) in modo tale da simulare situazioni in cui è presente una elevata velocità di evaporazione, come per esempio materiali lapidei esposti agli agenti atmosferici, e condizioni di lenta evaporazione come per esempio gli ambienti ipogei in cui la velocità di evaporazione è nettamente ridotta per via dell'alta umidità relativa [36-40]. La temperatura è invece stata mantenuta costante a  $T=20^\circ\text{C}$  durante tutto l'esperimento. La durata complessiva dell'esperimento è stata di due giorni.

Per entrambe le condizioni di asciugamento, UR=0% e UR=80%, le curve rivelano

lo stesso andamento. Come mostrato in Fig. 4.12 dopo l'ottavo profilo (25 ore circa) la curva tende a inclinarsi e le successive curve tendono a infittirsi (freccia rossa). La pendenza e l'infittimento delle curve corrispondono alla seconda fase dell'evaporazione, illustrata nel capitolo I. In questa fase si assiste al trasporto d'acqua in duplice fase, gassosa e liquida. Si può osservare la recessione del fronte di evaporazione che risulta internamente limitato. All'interno del materiale si formano cluster d'acqua isolati e il flusso di evaporazione diventa discontinuo [8;9].

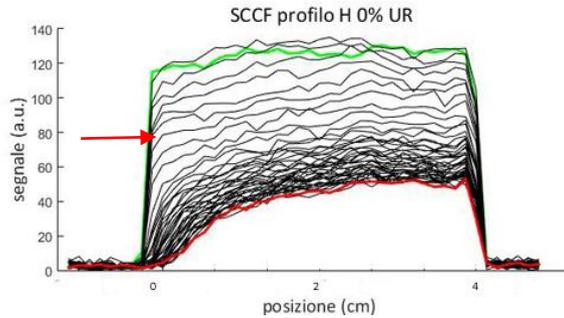


Figura 4.12 Profili delle intensità dei nuclei di idrogeno nel campione sottoposto in immersione in acqua distillata e conseguente asciugamento a UR=0%. — Primo profilo — Ultimo profilo.

Nell'esperimento con UR=80% la velocità di evaporazione è molto più bassa rispetto all'esperimento con UR=0% (Fig. 4.13). Alla fine dell'esperimento l'ultimo profilo rivela che il segnale dell'H leggibile in ordinata è più alto rispetto a quello leggibile nell'esperimento condotto a UR=0%. Questo significa che il contenuto di umidità all'interno del campione è superiore rispetto a quello dell'esperimento precedente. Questo è corroborato anche dal peso del campione che a fine esperimento che è superiore rispetto a quello dell'esperimento precedente.

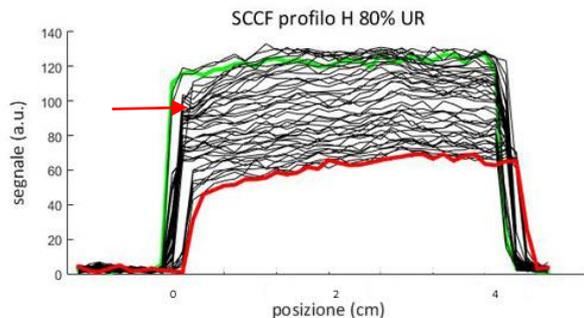


Figura 4.13 Profili delle intensità dei nuclei di idrogeno nel campione sottoposto in immersione in acqua distillata e conseguente asciugamento a UR=80%. — Primo profilo — Ultimo profilo.

La seconda tipologia di esperimento ha previsto la valutazione del trasporto di soluzioni 0,43 M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . È stata utilizzata la stessa concentrazione dei test di cristallizzazione salina della norma UNI 12370-2010 [73]. Anche in questo caso sono stati condotti due esperimenti utilizzando due differenti velocità di evaporazione, UR=0% e UR=80%.

Nell'esperimento con UR=0% può essere individuata una riduzione della velocità di evaporazione della soluzione rispetto al caso dell'acqua: il segnale degli ultimi profili dell'H (Fig. 4.14) può essere comparato al segnale dell'idrogeno dopo due giorni di esperimento (Fig. 4.12). Questo dipende dalla igroscopicità del solfato di sodio che rallenta quindi la velocità di evaporazione nel litotipo. Anche in questo esperimento si può osservare in corrispondenza del decimo profilo la recessione del fronte evaporativo.

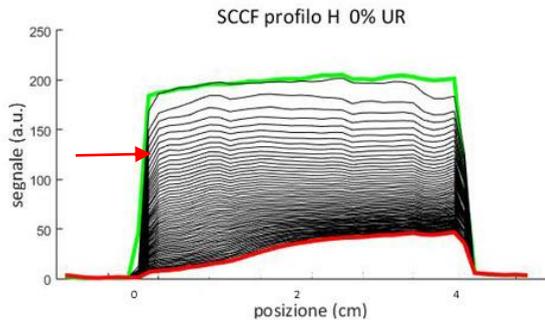


Figura 4.13 Profili delle intensità dei nuclei di idrogeno nel campione sottoposto in immersione in soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e conseguente asciugamento a UR=0%. — Primo profilo — Ultimo profilo.

Analogamente a quanto fatto per l'H sono state ricreate le curve relative alle intensità del Na rilevate nel campione. Come si può osservare in Fig. 4.14 appena si attiva il flusso d'aria sul campione si assiste ad una accumulazione del Na nella parte alta del campione ad una profondità di circa 1 cm.

Alla fine dell'esperimento, dopo sette giorni di asciugamento, nella superficie superiore del campione erano presenti efflorescenze crustiformi molto compatte; dopo la spazzolatura delle efflorescenze è stato osservato che nel perimetro della superficie superiore del campione era presente un leggero fenomeno di erosione. Dividendo il peso delle efflorescenze per quello delle subefflorescenze valutato dopo essiccamento in stufa a  $60^\circ\text{C}$  si trova che il rapporto efflorescenze/subefflorescenze è pari a 1/6.

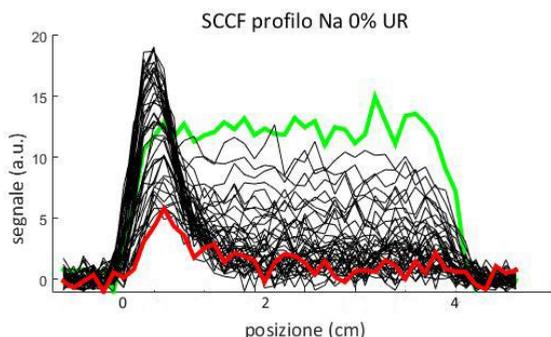


Figura 4.14 Profili delle intensità dei nuclei di sodio nel campione sottoposto in immersione in soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e conseguente asciugamento a UR=0%. — Primo profilo — Ultimo profilo.

L'utilizzo di un riferimento (soluzione 2M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ha permesso poi di relazionare l'intensità di H e Na alla loro concentrazione espressa in M. Dividendo il segnale del Na per quello dell'H è stata poi calcolata la concentrazione della soluzione dentro il materiale. Come si può osservare in Fig. 4.15 nel primo cm di materiale vicino alla superficie esposta all'asciugamento si ha la maggiore accumulazione di ioni Na.

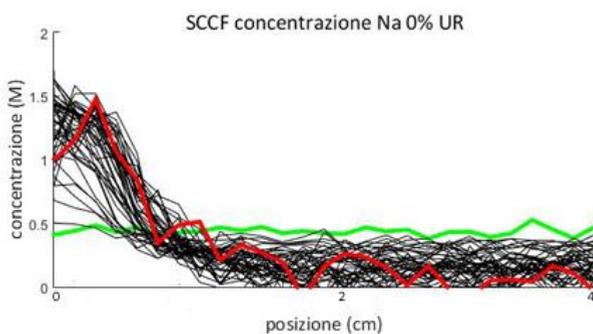


Figura 4.15 Concentrazione della soluzione di solfato di sodio nel campione sottoposto in immersione in soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e conseguente asciugamento a UR=0%. — Primo profilo — Ultimo profilo.

Inserendo la concentrazione più alta nel diagramma M/T per il solfato di sodio, Fig. 4.16, si trova che questa concentrazione è tale da favorire la formazione della mirabilite in condizioni di sovrassaturazione. Pertanto il danneggiamento osservato a fine esperimento, caratterizzato dall'erosione della parte alta del campione, è legato alla cristallizzazione della fase mirabilite. Questa fase del

solfo di sodio presenta una elevata pressione di cristallizzazione a cui è da attribuire il danneggiamento osservabile macroscopicamente sul campione [7;13;17;32;33].

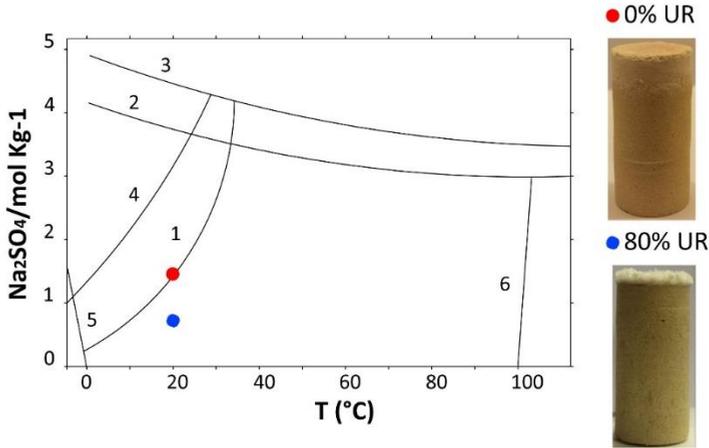


Figura 4.16 Diagramma T(°C)-concentrazione (M) per il  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . ● Concentrazione della soluzione di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nel primo centimetro per l'esperimento in asciugamento a UR=0%; ● Concentrazione della soluzione di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nel primo centimetro per l'esperimento in asciugamento a UR=80%.

Nell' esperimento con UR=80% la velocità di evaporazione è più bassa sia degli esperimenti con l'acqua che del precedente in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con UR=0%. I profili dell'H sono quasi orizzontali (Fig. 4.17). La distanza tra i profili indicata dalla freccia rossa denota un cambiamento della velocità di evaporazione che diventa improvvisamente più veloce.

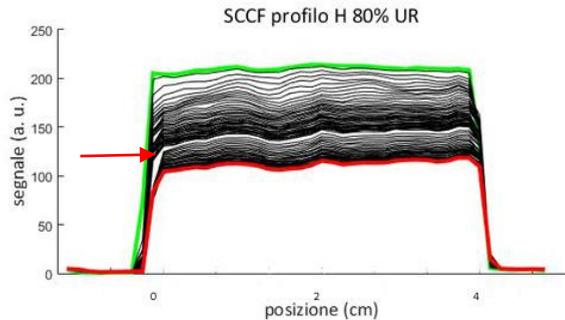


Figura 4.17 Profili delle intensità dei nuclei di idrogeno nel campione SC\_ campione sottoposto in immersione in soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e conseguente asciugamento a UR=80%. — Primo profilo — Ultimo profilo.

I profili del Na rivelano, analogamente all'esperimento in asciugamento a UR=0%, una iniziale accumulazione del Na nel primo cm in superficie (Fig. 4.18).

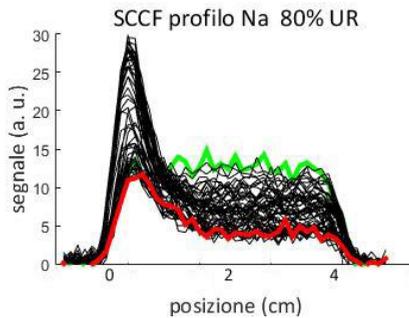


Figura 4.18 Profili delle intensità dei nuclei di sodio nel campione sottoposto in immersione in soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e conseguente asciugamento a UR=80%. — Primo profilo — Ultimo profilo.

Dopo sette giorni di asciugamento il segnale dell'H è più alto rispetto all'esperimento precedente. A fine prova sulla superficie superiore del campione erano presenti numerose efflorescenze soffici di spessore di circa 0,3 mm ma dopo la spazzolatura nessun tipo di degrado è stato osservato sulla superficie superiore. Il rapporto efflorescenze subefflorescenze era di 1/2.

Il grafico della concentrazione, riportato in Fig. 4.19, mostra in un primo periodo l'accumulazione degli ioni di Na nel primo cm del campione in superficie sino a una concentrazione 1,6M, concentrazione alla quale è associata la cristallizzazione della mirabilite; alla fine dell'esperimento la concentrazione si abbassa nuovamente intorno a valori dello 0,8M. Probabilmente lo strato di efflorescenze depositatesi sul campione incrementa la superficie specifica disponibile aumentando la velocità di evaporazione e favorendo la migrazione degli ioni verso la superficie. Risultati analoghi sono stati riscontrati anche da Gupta S. [9].

Questa concentrazione è stata riportata nel grafico in Fig. 4.16 che rivela che durante l'esperimento il sale passa dalla fase mirabilite alla condizione di deliquescenza. Questo spiega anche il minore danneggiamento rispetto al campione dell'esperimento in UR=0%.

Dopo la prova entrambi i campioni sono stati tagliati in quattro fette che sono state polverizzate per poi essere analizzate in cromatografia ionica, secondo le modalità espone nel capitolo 2.

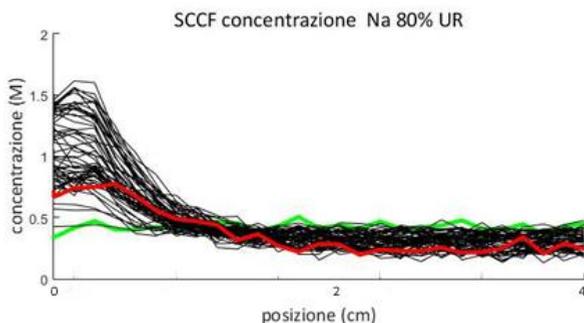


Figura 4.19 Concentrazione della soluzione di solfato di sodio nel campione sottoposto in immersione in soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e conseguente asciugamento a UR=80%. — Primo profilo — Ultimo profilo.

I risultati della cromatografia ionica sono riportati in Fig. 4.20. Come si può osservare per entrambi i campioni la fetta 4, corrispondente alla superficie superiore del campione, è quella con maggiore concentrazione di solfati. Nell'esperienza a UR=0% viene riscontrata una maggiore concentrazione di solfati indicativa del maggiore contenuto di subefflorescenze per questo campione rispetto al campione dell'esperienza in RH=80%. Elevate velocità di evaporazione favoriscono infatti la recessione del fronte di evaporazione con formazione delle subefflorescenze piuttosto che le subefflorescenze [5;8;9;].

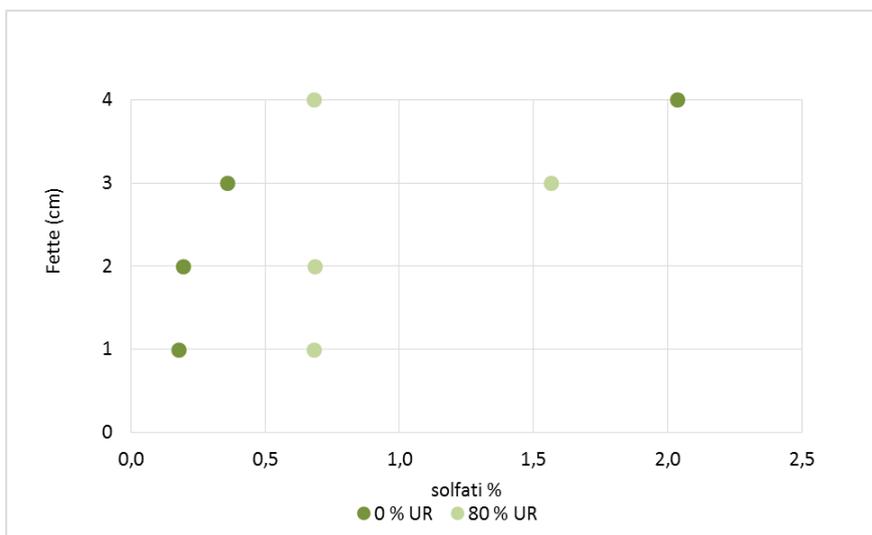


Figura 4.20 Concentrazione % di solfati a varie quote nei campioni degli esperimenti con evaporazione a UR=0% e UR=80%. In ordinate vengono riportate le quote dei volumi analizzati, in ascisse la % di solfati valutata rispetto al peso del campione.

Gli esperimenti condotti con la tecnica NMR permettono di valutare il trasporto di ioni all'interno del litotipo SC. I risultati ottenuti permettono di valutare cosa accade all'interno del materiale.

Dalla letteratura è noto che elevate velocità di evaporazione favoriscono la formazione delle subefflorescenze piuttosto che delle efflorescenze [8;9]. L'innovazione della tecnica NMR permette anche di conoscere a quale fase del solfato di sodio vada attribuito il danneggiamento del materiale. Nel caso dell'asciugamento a UR=0% il danneggiamento va attribuito alla cristallizzazione della mirabilite all'interno dei pori del materiale; nell'esperimento in cui l'asciugamento è condotto a UR=80% non è stato osservato nessun tipo di danneggiamento del campione. La concentrazione del sale nel primo cm di materiale è tale da favorire la cristallizzazione della mirabilite in un primo momento dell'esperimento; questa poi viene trasportata verso l'esterno per l'azione dell'incremento dell'area superficiale specifica generata dalle efflorescenze esterne che permette lo spostamento degli ioni salini verso la superficie. Le condizioni di evaporazione favoriscono la formazione delle efflorescenze saline e alla fine dell'esperimento all'interno del materiale il sale è nelle condizioni di deliquescenza.

In entrambe le condizioni di evaporazione (UR=0%, UR=80%) il sale cristallizza nei pori come mirabilite. Per la legge di Correns [1.9], esposta nel capitolo 1, il rapporto di sovrasaturazione è tale da favorire nei pori di SC la cristallizzazione della mirabilite. Tuttavia per il modello termodinamico esposto da Sherer la [1.9] può direttamente essere messa in correlazione con la [1.10] che esprime la legge di Everett. Pertanto le espressioni [1.11] e [1.12] dimostrano che il rapporto di sovrasaturazione all'interno dei pori può direttamente essere messo in correlazione con il raggio dei pori dimostrando che la preferenziale formazione di mirabilite nei pori del litotipo SC è direttamente connessa alla struttura porosa del litotipo stesso.

## 5. Desalinizzazione e inibizione della cristallizzazione salina mediante inibitori

*“[...] in nessuna cosa è forse tanto difficile l'operare e tanto facile il ragionare quanto in ciò che si riferisce al restauro”*

Camillo Boito, “I restauri in architettura”, 1893

## **5.1. Mitigazione della cristallizzazione salina nei calcari biomicritici siti in ambienti ipogei**

Intervenire su matrici lapidee soggette a cristallizzazione salina rappresenta una sfida ancora aperta. Nonostante i grandi passi in avanti che la scienza della conservazione ha condotto negli ultimi decenni alcune problematiche risultano ancora oggi di difficile risoluzione.

Gli interventi di desalinizzazione sulle matrici porose presentano ancora numerosi limiti operativi. Come illustrato nel capitolo 3, i problemi relativi alla presenza della risalita capillare nelle murature degli edifici storici sono ancora irrisolti [54]. Tale fenomeno rappresenta una potenziale sorgente salina generalmente molto attiva. L'unica strategia conservativa in casistiche simili è quella di effettuare una manutenzione costante ed attuare un rigido controllo microclimatico. Abbassando l'umidità relativa si rischia tuttavia un arretramento del fronte di evaporazione con conseguente formazione di subefflorescenze [8;9]; questo è stato osservato nel capitolo 4 relativo alle sperimentazioni con tecniche NMR. Una umidità relativa troppo elevata comporta invece il rischio dell'innescarsi di fenomeni di colonizzazione biologica nei materiali [40] e l'abbassamento della resistenza meccanica degli stessi [34]. Inoltre, in presenza di sali come il solfato di sodio, che possono subire transizioni di fase in funzione delle condizioni microclimatiche, è molto difficile stabilire quali possano essere le condizioni più adeguate per la conservazione dei manufatti porosi. Il solfato di sodio infatti può cristallizzare in un ampio range di condizioni termoigrometriche. Come illustrato nel capitolo 1 il diagramma di fase del solfato di sodio mostra che la thenardite (fase anidra) cristallizza a partire dal punto  $T=32,4^{\circ}\text{C}$ ,  $UR=85\%$ . Pertanto il controllo microclimatico di un sito contaminato da solfato di sodio e in costante risalita capillare risulta molto complesso; in determinate congiunture può verificarsi anche la cristallizzazione simultanea della due fasi, anidra e idrata [32].

I risultati positivi ottenuti nella sperimentazione di alcuni inibitori salini come i ferricianuri sulla cristallizzazione dell' $\text{NaCl}$  [9;55;56;61;63] suggeriscono la possibilità di poter indirizzare la ricerca su questo fronte individuando soluzioni efficaci anche per la cristallizzazione dell' $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Tuttavia l'aggiuntiva complicazione del rischio dei cambiamenti di fase dell' $\text{Na}_2\text{SO}_4$  fa sì che ancora oggi vengano riscontrate numerose problematiche applicative [55].

Gli esperimenti esposti nel capitolo 3 riguardano l'applicazione degli IN1 (1etil 3 metilimidazolio etil solfato) e IN2 (prodotto commerciale a base di fosfonati) al 5% in soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  condotti in capsule di Petri e su strisce di carta assorbente. Questi esperimenti fanno sperare in una possibile efficacia inibitiva nella cristallizzazione dell' $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sulle matrici lapidee porose prese in considerazione.

IN1 è un liquido ionico e per la prima volta viene sperimentato nella inibizione della cristallizzazione applicata al settore della conservazione dei Beni Culturali;

negli esperimenti preliminari IN1 agisce da inibitore di nucleazione sulla cristallizzazione dell' $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; IN2 favorisce invece la formazione di efflorescenze polverulente e voluminose agendo come modificatore di cristallizzazione.

La sperimentazione di seguito esposta prevede l'applicazione di questi prodotti sul calcare SC caratterizzato nel capitolo 4. Come visto nel capitolo precedente il calcare SC è molto vulnerabile alla cristallizzazione salina.

Al fine di testare l'efficacia degli inibitori sulla cristallizzazione salina sono stati selezionati campioni con caratteristiche simili per peso, tessitura, presenza di fossili e colore.

Per valutare alcune interazioni del sistema "inibitore+lapideo" sono state condotte misure di velocità ultrasonica, di resistenza meccanica a compressione, di porosità MIP e misure colorimetriche sul campione non trattato e trattato con ciascun inibitore.

Per valutare le interazioni "lapideo+sale+inibitore" sono state condotte tre tipologie di esperimenti al fine di valutare l'efficacia dei prodotti selezionati sulla cristallizzazione salina in condizioni di costante risalita capillare. Gli esperimenti hanno previsto:

- risalita capillare di parallelepipedi SC 4x4x12 cm in soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;
- preimmersione di parallelepipedi SC 4x4x12 cm nell'inibitore al 5% P/V in acqua distillata e successiva risalita capillare in soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;
- risalita capillare di parallelepipedi SC 4x4x12 cm in soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e applicazione dell'inibitore al 5% P/V in acqua distillata mediante impacchi di polpa di cellulosa.

Infine verrà presentata la discussione dei risultati ottenuti comparando le due modalità applicative e i differenti effetti dei due inibitori.

## **5.2. Interazioni nel sistema lapideo+inibitore**

La valutazione delle interazioni nel sistema lapideo+inibitore risulta necessaria al fine di caratterizzare il sistema ed individuare le possibili alterazioni indotte sul lapideo della presenzadell'inibitore.

Pertanto verranno di seguito riportate le sperimentazioni effettuate per valutare la variazione delle proprietà fisico-meccaniche e di quelle colorimetriche.

### **5.2.1. Proprietà fisico-meccaniche**

La sperimentazione ha previsto l'utilizzo di campioni cubici 4x4x4 cm sui quali, dopo essiccamento in stufa a 60°C, è stata misurata la velocità di propagazione del suono secondo la UNI EN 14579-2005 [80]. Sono state misurate le velocità in tutte le direzioni, secondo le stesse modalità esposte nel capitolo 4.

I campioni sono stati poi successivamente trattati con l'inibitore, la serie SC\_IN1 è stata imbibita per due ore in una soluzione al 5% P/V di IN1 in acqua distillata e la serie SC\_IN2 in una soluzione al 5% P/V di IN2 in acqua distillata. Dopo l'immersione i campioni sono stati tamponati e lasciati asciugare per 30 giorni in condizioni ambientali stabili ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $UR= 50\%$ ). Dopo l'asciugamento sono state misurate nuovamente le velocità di propagazione del suono secondo le stesse modalità esposte sopra.

I risultati relativi al trattamento con IN1 sono esposti in Tab. 5.1.

Tabella 5.1 Risultati della prova di velocità di propagazione del suono secondo la UNI EN 14579-2005 [80] nel calcare SC non trattato e dopo trattamento con soluzione di IN1 al 5% P/V in acqua distillata.  $v_{ul}$  è la velocità ultrasonica,  $C_a$  (%) è il coefficiente di anisotropia,  $E_D$  (MN/m<sup>2</sup>) è il modulo elastico dinamico,  $m_{IN1}$  la quantità di inibitore assorbita (g),  $\Delta$  la variazione dei parametri dopo il trattamento con l'inibitore.

Serie	$v_{ul}$ (m/s)	$C_a$ (%)	$E_D$ (GPa)	$m_{IN1}$ (g)
SC_nt	3404±340,3	3,5±1,08	12,29± 2,45	-
SC_IN1	3253±235,8	4,7±1,18	11,19± 1,6	0,98
$\Delta$	-151	1,2	-1,1	-

Dopo il trattamento si assiste a un decremento della velocità ultrasonica media, del modulo elastico dinamico ( $E_D$ ) e aumento del coefficiente di anisotropia ( $C_a$ ). La presenza dell'inibitore produce una variazione delle caratteristiche micromeccaniche rispetto a quelle prima del trattamento (SC\_nt). Questo è attribuito alla presenza di una piccola quantità di umidità nei campioni in quanto, per non alterare le caratteristiche degli inibitori, i campioni dopo 30 giorni di asciugamento a temperatura ambiente non sono stati essiccati in stufa prima di effettuare le misure. Come nel caso dei campioni SC imbibiti d'acqua (capitolo 4) la velocità ultrasonica è quindi leggermente ridotta. Tuttavia i valori ricadono all'interno della deviazione standard, pertanto le variazioni prodotte non sono da ritenersi significative.

Alla stregua del trattamento con IN1 anche nel trattamento con IN2 si può assistere a una riduzione dei parametri misurati esposti in Tab. 5.2. Tuttavia, anche in questo caso i valori ricadono all'interno della deviazione standard, pertanto le variazioni non sono da considerarsi significative.

Tabella 5.2 Risultati della prova di velocità di propagazione del suono secondo la UNI EN 14579-2005 [80] nel calcare SC non trattato e dopo trattamento con soluzione di IN2 al 5% P/V in acqua distillata.  $v_{ul}$  è la velocità ultrasonica,  $C_a$  (%) è il coefficiente di anisotropia,  $E_D$  (MN/m<sup>2</sup>) è il modulo elastico dinamico,  $m_{IN2}$  la quantità di inibitore assorbita (g),  $\Delta$  la variazione dei parametri dopo il trattamento con l'inibitore.

Serie	$v_{ul}$ (m/s)	$C_a$ (%)	$E_D$ (GPa)	$m_{IN1}$ (g)
SC_nt	3606±258,8	1,5±0,56	13,75± 1,951	-
SC_IN2	3412±189,4	1,9±0,81	12,29±1,356	0,42
$\Delta$	-194	0,4	-1,46	-

Dopo la prova di valutazione della velocità degli ultrasuoni, i campioni sono stati sottoposti alla misura della resistenza meccanica a compressione uniassiale e i dati sono riportati nella Tab. 5.3.

Tabella 5.3 Risultati della prova di resistenza meccanica a compressione uniassiale ( $R_c$ , MPa) secondo la EN 1926:2007 [86] nel calcare SC non trattato (SC\_nt), trattato con soluzione di IN1 al 5% P/V in acqua distillata e trattato con soluzione di IN2 al 5% P/V in acqua distillata,  $\Delta$  è la variazione dei parametri dopo il trattamento con l'inibitore.

serie	$R_c$ (MPa)	$\Delta$
SC_nt	12,41±1,31	-
SC_IN1	12,9±1,66	0,49
SC_IN2	18,6±1,93	5,7

Comparando il dato con quello dei campioni non trattati si può osservare che IN1 non altera la resistenza meccanica a compressione mentre IN2 produce un incremento significativo.

Al fine di comprendere se le variazioni della resistenza meccanica siano legate all'occlusione di alcune classi di pori o alla formazione di suture inter-granulari in seguito all'applicazione dell'inibitore, sono state effettuate le indagini MIP secondo le stesse modalità esposte nel capitolo 2. I risultati, illustrati in Fig. 5.1, evidenziano una variazione della distribuzione dimensionale dei pori nel caso del trattamento effettuato con IN2.

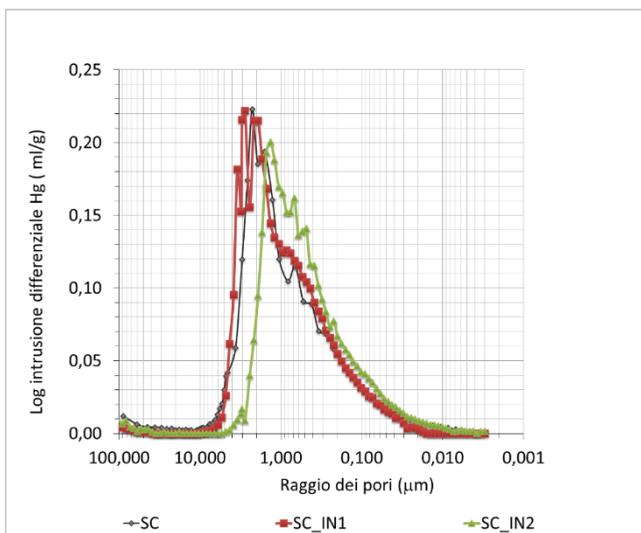


Figura 5.1 Distribuzione dimensionale dei pori per le tre serie di campioni: la curva grigia rappresenta la distribuzione dimensionale dei pori per i campioni non trattati, la curva rossa per i campioni trattati con IN1, la curva verde quella per i campioni trattati con IN2.

Nella serie trattata con IN1 non sono visibili sostanziali differenze rispetto al caso del non trattato, sia per quanto concerne la distribuzione dimensionale dei pori, sia per la porosità totale (Tab. 5.4). Nel caso del trattamento con IN2 si evidenzia una variazione della distribuzione dimensionale dei pori. La classe dei pori di raggio 2-10 µm in cui è compresa la curva della distribuzione dei pori del non trattato, trasla per IN\_2 verso la classe di raggio 1-0,5 µm. Questo significa che IN2 determina la riduzione del raggio dei pori senza però alterare significativamente la porosità totale come visibile nella Tab. 5.4.

Tabella 5.4 Porosità totale  $\phi$  (%) calcolata secondo la tecnica MIP nelle serie SC\_nt, dopo immersione in SC\_IN1 e in SC\_IN2,  $\Delta$  la variazione dei parametri dopo il trattamento con l'inibitore.

serie	$\phi$ (%)	$\Delta$
SC_nt	34,6±3,62	-
SC_IN1	35,3±1,81	0,7
SC_IN2	33,2±0,79	-1,4

### 5.2.2. Proprietà colorimetriche

Le misure colorimetriche sono state condotte prima e dopo il trattamento con gli inibitori al fine di evidenziare eventuali viraggi cromatici sul calcare SC. I campioni sono stati trattati analogamente a quanto fatto nel capitolo

precedente. La serie SC\_IN1 è stata imbibita per due ore in una soluzione al 5% P/V di IN1 in acqua distillata e la serie SC\_IN2 in una soluzione al 5% P/V di IN2 in acqua distillata. Le misure sono state realizzate dopo 30 giorni di asciugamento a temperatura ambiente (T=20°C, UR=50%).

Le analisi sono state condotte mediante lo spettrofotometro Konica Minolta CM-700d con illuminante D65. Le variazioni di colore ( $\Delta E$ ) sono state valutate nei campioni prima e dopo l'applicazione del prodotto, in accordo con il sistema CIELab, usando la seguente equazione [100]:

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

CIELAB è uno spazio colorimetrico dove le coordinate cromatiche sono disposte su tre assi perpendicolari che intersecano la sfera cromatica.  $L^*$ ,  $a^*$ , e  $b^*$  indicano rispettivamente la brillantezza (luminosità, chiaro e scuro alle estremità opposte), componente del colore rosso/verde e quella gialla/blu.

I risultati delle analisi colorimetriche sono esposti nella Tab. 5.5.

Tabella 5.5 Risultati delle analisi colorimetriche prima e dopo il trattamento con gli inibitori.  $L^*$  è la luminosità,  $a^*$  la componente del colore rosso/,  $b^*$  quella gialla/blu.

serie	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$
SC_nt_1	82,89±0,4	0,36±0,28	11,46±0,5	1,6 ±
SC_IN1	81,55±0,62	0,40±0,12	12,36±0,64	0,67
SC_nt2	82,13±0,21	0,41±0,09	10,98±0,5	5,6 ±
SC_IN2	77,47±1,19	0,16±0,45	14,00±0,38	1,2

Il trattamento con IN1 non produce variazioni cromatiche rilevanti in quanto presenta un  $\Delta E < 5$ , valore massimo consentito per i Beni Culturali [101]. Il trattamento con IN2 invece supera questo valore inducendo variazioni cromatiche, in particolare  $L^*$  e  $b^*$  mostrano che il trattamento incrementa la scurezza e induce un viraggio cromatico verso il giallo.

### 5.3. Interazioni nel sistema lapideo+sale+inibitore

Dopo aver constatato le alterazioni indotte sul lapideo dalla presenza dei due inibitori IN1 e IN2, sono stati condotti esperimenti sul sistema lapideo+sale+inibitore al fine di valutare l'azione di IN1 e IN2 sulla cristallizzazione salina nella matrice porosa.

Pertanto è stato prima eseguito lo studio del sistema lapideo+sale senza inibitori. Successivamente è stato valutato il comportamento di IN1 e IN2, veicolati con differenti modalità, nel sistema lapideo+sale+inibitore.

I risultati del sistema lapideo+sale+inibitore sono stati esposti ricorrendo ad una costante comparazione con il sistema semplice lapideo+sale.

### 5.3.1. SC in risalita capillare in soluzione 0,43 M di $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Al fine di simulare la situazione di degrado che si verifica negli ambienti ipogei in cui la muratura è sottoposta a costante risalita capillare, è stato effettuato un test di cristallizzazione salina su provini di forma parallelepipedica 4x4x12 cm, serie SC\_A.

I campioni SC\_A, in numero di 3, sono stati portati a peso costante dopo essiccamento in stufa a ventilazione forzata a 60°C. Dopo raggiungimento del peso costante sono stati sottoposti a risalita capillare in 170 ml di soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Questa soluzione è stata scelta in quanto è quella prevista nel test di “determinazione della resistenza alla cristallizzazione dei sali”, relativo alla UNI EN 12370:2001 [73]. Ciascun campione è stato immerso per metà della sua altezza in un contenitore cilindrico unitamente alla soluzione salina. Tra il fondo del contenitore e la base del campione sono stati interposti 0,3 cm di carta assorbente come mezzo supportante. È stata favorita l’evaporazione del campione solo a partire dalla metà superiore del campione in quanto il sistema è stato sigillato con parafilm come esposto in Fig. 5.2.

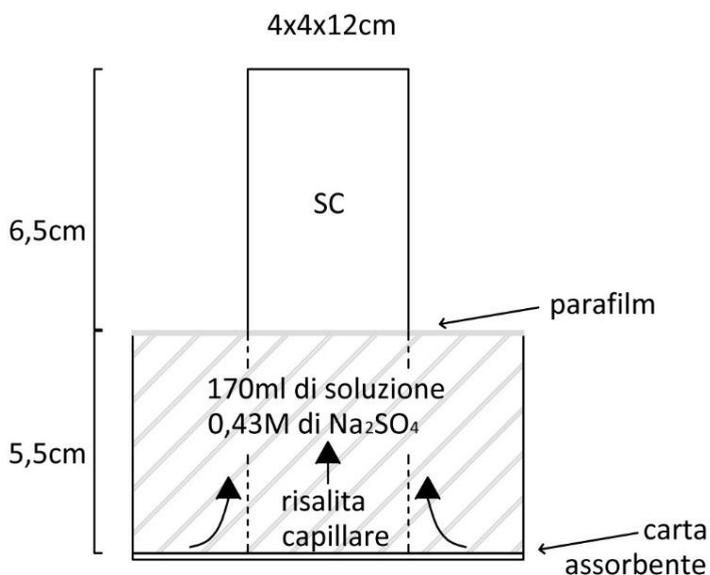


Figura 5.2 Schema del test di cristallizzazione salina in risalita capillare di campioni 4x4x12 cm in soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , serie SC\_A.

Durante la risalita capillare è stata monitorata la variazione di peso giornaliera dei campione ( $\Delta M$ ) da cui è stata ricavata la velocità di evaporazione giornaliera espressa in g/h ( $v_{ev}$ ). Tutto il test è stato supportato dalla documentazione fotografica giornaliera.

Dopo 12 giorni di risalita capillare la soluzione evapora del tutto. Al giorno 30 le efflorescenze sono state spazzolate dai campioni e 170 ml di soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sono stati riforniti al sistema in modo tale da replicare un secondo ciclo di cristallizzazione. Il ciclo pertanto dovrebbe simulare le murature in cui il fenomeno della risalita capillare non è costante ma si verifica un'alternanza di periodi di risalita capillare ed assenza della stessa con conseguente asciugamento delle murature.

Le condizioni microclimatiche durante la prova sono state registrate mediante datalogger miniaturizzati, del tipo esposto nel capitolo 2, e sono riportate nella Tab. 5.6.

Tabella 5.6 Parametri termoigrometrici rilevati durante il test di cristallizzazione salina in risalita capillare di campioni 4x4x12 cm in soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Nome	valore monitorato
Tmax (°C)	30
Tmin (°C)	23,9
Tmed (°C)	27,4
Tmod (°C)	27,3
URmax (%)	79
URmin (%)	44
URmed (%)	63±7
URmod (%)	62

Durante il ciclo I la velocità di evaporazione della soluzione è di 0,33 g/h; questa corrisponde al primo periodo di evaporazione nella pietra, che, come anticipato nel capitolo 1, corrisponde al periodo caratterizzato dal trasporto della soluzione in fase liquida [8;9]. Dopo la completa evaporazione della soluzione dal contenitore (12 giorni dopo l'inizio dell'esperimento), la velocità di evaporazione decrementa a 0,26 g/h e continua a decrementare sino a 0,01 g/h a partire dal giorno 20. Questo corrisponde invece al secondo periodo di evaporazione che, avvenendo sia in fase liquida che gassosa, è nettamente più lento rispetto al precedente [8;9]. Durante il ciclo II si assiste ad una leggera riduzione della velocità di evaporazione per via dell'occlusione dei pori da parte del sale. La velocità media calcolata su entrambi i cicli è di 0,19 g/h.

Le efflorescenze appaiono dopo 3 giorni di risalita capillare e dal decimo giorno sono presenti in copiose quantità. Alla fine del ciclo I (30 giorni) i campioni

mostrano abbondanti efflorescenze di consistenza polverulenta sulle facce esposte all'evaporazione (Fig.5.3 a e b). Dopo spazzolatura delle stesse è visibile una leggera erosione degli spigoli (Fig.5.3 c e d).

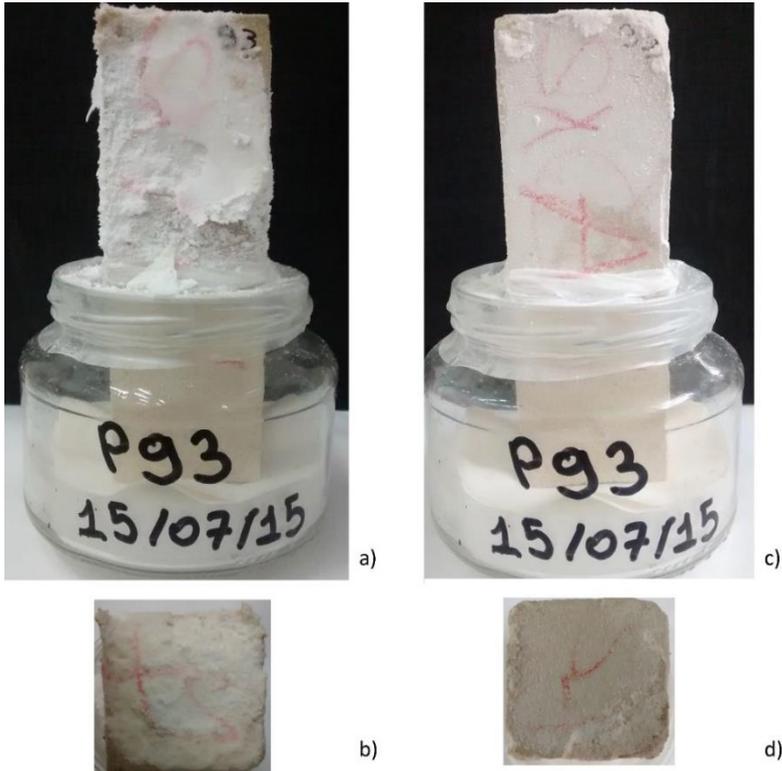


Figura 5.3 Campione SC dopo il ciclo I di cristallizzazione salina in risalita capillare in soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . a) lato lungo del campione prima della spazzolatura delle efflorescenze. b) faccia superiore del campione prima della spazzolatura delle efflorescenze. c) lato lungo del campione dopo la spazzolatura delle efflorescenze. d) faccia superiore del campione dopo la spazzolatura delle efflorescenze.

Alla fine del ciclo II i campioni mostrano abbondanti efflorescenze (Fig.5.4 a e b). Dopo spazzolatura è visibile una forte decoesione degli spigoli superiori (Fig.5.4 a e b). L'analisi XRD delle efflorescenze ha rivelato la presenza di thenardite.

La perdita di peso dei campioni è stata valutata alla fine del test; dopo essiccamento in stufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  dei campioni è stata calcolata una perdita di 2,26% rispetto al peso iniziale secco del campione.

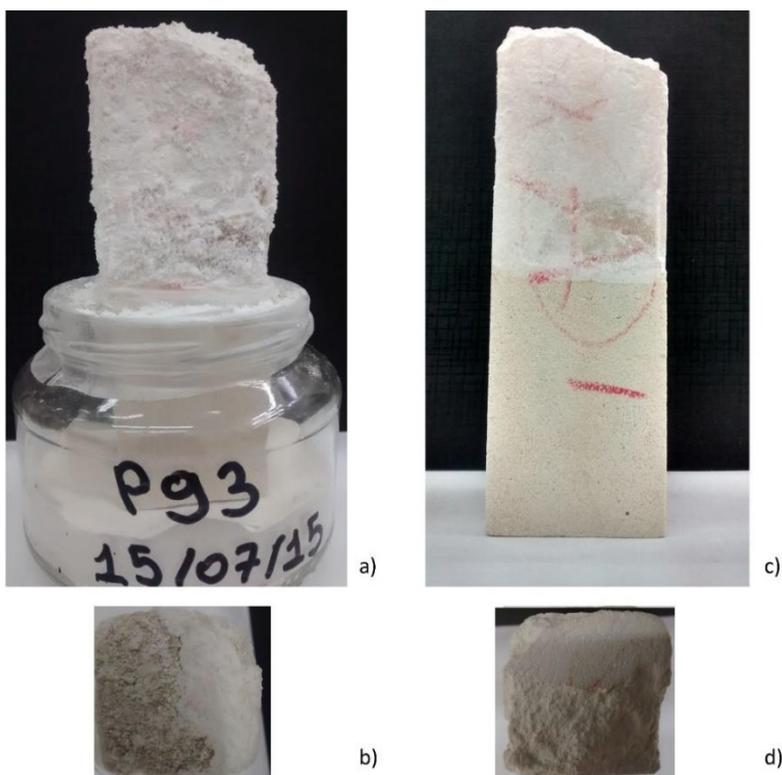


Figura 5.4 Campione SC dopo il ciclo II di cristallizzazione salina in risalita capillare in soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . a) lato lungo del campione prima della spazzolatura delle efflorescenze. b) faccia superiore del campione prima della spazzolatura delle efflorescenze. c) lato lungo del campione dopo la spazzolatura delle efflorescenze. d) faccia superiore del campione dopo la spazzolatura delle efflorescenze.

### 5.3.2. Pre-immersione in soluzione 0,5% di inibitore e risalita capillare in soluzione 0,43M di $\text{Na}_2\text{SO}_4$

La seconda tipologia di esperimenti ha avuto l'obiettivo di valutare il sistema lapideo+sale+inibitore. Lo scopo è quello di valutare se il pre-trattamento del litotipo SC con le sostanze inibitrici influisce sulla cristallizzazione della soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

I campioni sono stati completamente immersi per due ore nella soluzione di inibitore al 5% P/V in acqua distillata e l'apparato è stato sigillato al fine di impedire l'evaporazione. Dopo l'immersione i campioni sono stati tamponati e asciugati a temperatura ambiente per 30 giorni. Dopo l'asciugatura i campioni sono stati sottoposti a costante risalita capillare in soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  secondo le modalità precedentemente esposte e utilizzando l'apparato di Fig.

5.2. Le condizioni termoigrometriche durante gli esperimenti sono state le stesse utilizzate nella sperimentazione descritta nel capitolo precedente (Tab. 5.6).

Per entrambi gli inibitori è stato possibile riscontrare tre diverse velocità di evaporazione per ciascun ciclo analogamente a quanto osservato per la serie SC\_A, test di risalita capillare nella soluzione 0,43M di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Per quanto riguarda i campioni pretrattati con IN1, serie SC\_B, è stato possibile valutare un incremento della velocità di evaporazione nel primo periodo del ciclo I rispetto al sistema caratterizzato dalla soluzione 0,43M di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Lo stesso incremento può essere osservato proporzionalmente negli altri due periodi. Come nel caso dei campioni in risalita capillare in soluzione 0,43M di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nel ciclo II si può osservare una riduzione della velocità di evaporazione in quanto i pori del materiale risultano riempiti da Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> per via dell'assorbimento avutosi nel ciclo precedente. L'evaporazione completa della soluzione avviene dopo due settimane, analogamente alla serie SC\_A in cui si osserva dopo 12 giorni.

Nel caso dei campioni trattati con IN2, serie SC\_C, si può assistere ad un incremento della velocità di evaporazione nel ciclo I ancora superiore a quanto riscontrato per il sistema IN1. I risultati sono mostrati in Tab. 5.7.

Tabella 5.7 Velocità di evaporazione media delle soluzioni  $v_{ev}$  (g/h) negli esperimenti in risalita capillare in soluzione 0,43M di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (SC\_A), esperimenti in risalita capillare in soluzione 0,43M di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dopo pre-trattamento con IN1 al 5% P/V in acqua distillata (SC\_B), esperimenti in risalita capillare in soluzione 0,43M di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dopo pre-trattamento con IN2 al 5% P/V in acqua distillata (SC\_C).

Serie	$v_{ev}$ (g/h) ciclo I			$v_{ev}$ (g/h) ciclo II			$V_{evMED}$
	I	II	III	I	II	III	
SC_A	0,33±	0,26±	0,01±	0,29±	0,23±	0,01±	0,18±
	0,05	0,154	0,011	0,02	0,13	0,04	0,06
SC_B	0,42±	0,14±	0,14±	0,17±	0,12±	0,12±	0,19±
	0,26	0,164	0,153	0,088	0,01	0,002	0,068
SC_C	0,63±	0,24±	0,01±	0,45±	0,29±	0,11±	0,29±
	0,038	0,011	0,013	0,238	0,16	0,014	0,007

Alla fine della prova la perdita percentuale di peso per la serie SC\_B è di  $4,79 \pm 0,425\%$ . Si assiste quindi ad un peggioramento della resistenza alla cristallizzazione salina del materiale, essendo la perdita percentuale di peso maggiore rispetto a quella della serie SC\_A (campioni in risalita capillare in soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

A partire dal settimo giorno di risalita capillare si sono osservate abbondanti efflorescenze accompagnate da fenomeni di fessurazione degli spigoli. In entrambi i cicli le efflorescenze mostrano consistenza polverulenta nella parte bassa delle pareti verticali e crustiformi e docuose dal substrato nella parte alta del campione, (Fig. 5.5). In questa porzione si è osservato un fenomeno di rigonfiamento con relativo distacco della matrice dopo la spazzolatura delle efflorescenze. L'analisi XRD delle efflorescenze ha rivelato la presenza di thenardite.

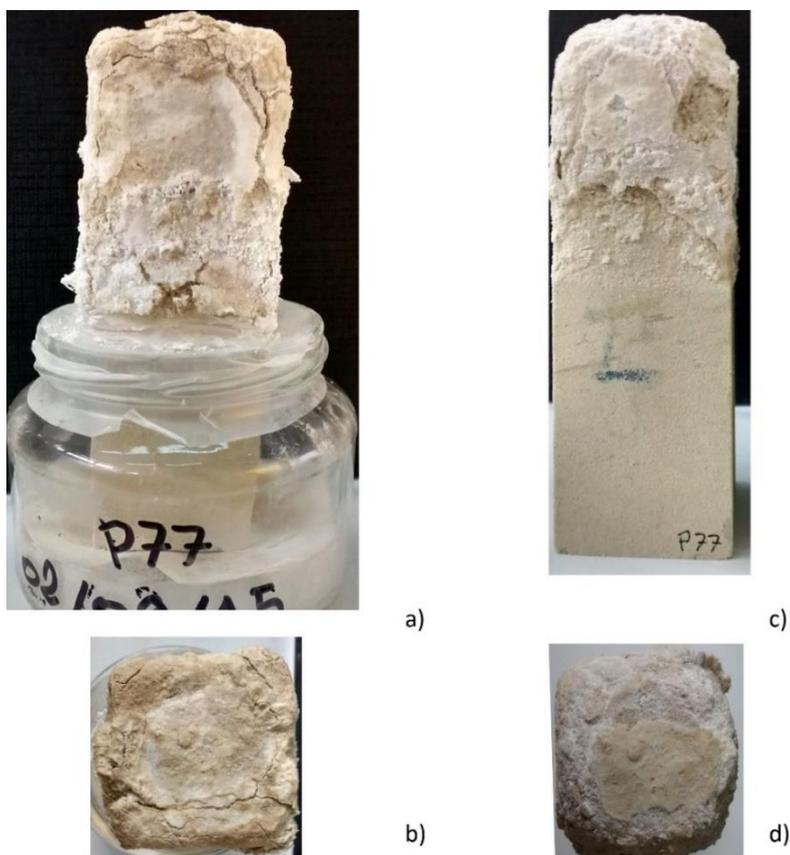


Figura 5.5 Serie SC\_B, campioni in preimmersione in IN1 al 5% P/V in acqua distillata e conseguente cristallizzazione salina in risalita capillare in soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Immagini alla fine del ciclo II di cristallizzazione salina. a) lato lungo del campione prima della spazzolatura delle efflorescenze. b) faccia superiore del campione prima della spazzolatura delle efflorescenze. c) lato lungo del campione dopo la spazzolatura delle efflorescenze. d) faccia superiore del campione dopo la spazzolatura delle efflorescenze.

Alla fine della prova la perdita percentuale di peso per SC\_C è  $1,90 \pm 1,301$ . In questo caso la perdita di peso è minore rispetto alla serie A.

Dopo soli quattro giorni i campioni mostrano abbondanti efflorescenze polverulente. Fenomeni di esfoliazione della parte alta del campione iniziano a verificarsi alla fine del ciclo I. In entrambi i cicli le efflorescenze sono polverulente nella parte bassa delle pareti verticali del campione e ocracee e crustiformi nella parte superiore dello stesso (Fig.5.6). Il substrato lapideo ha subito un fenomeno di ingiallimento e di rigonfiamento superficiale nella parte alta del campione dal quale si sono poi innescati fenomeni di distacco. L'analisi XRD delle efflorescenze ha rivelato la presenza di thenardite.

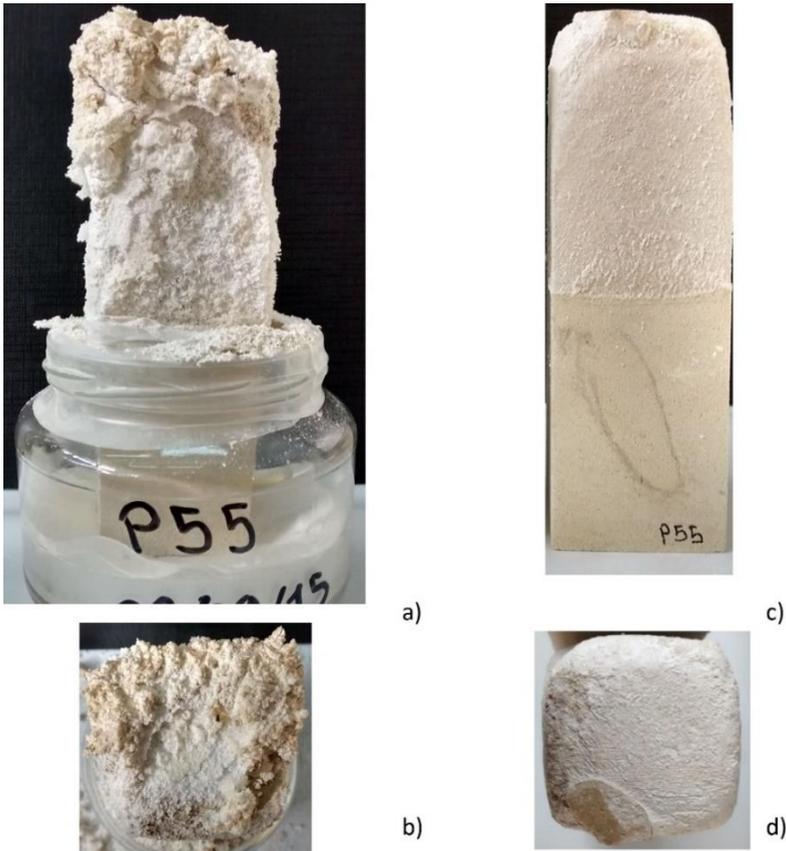


Figura 5.6 Serie SC\_C, campioni in preimmersione in IN1 al 5% P/V in acqua distillata e conseguente cristallizzazione salina in risalita capillare in soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Immagini alla fine del ciclo II di cristallizzazione salina. a) lato lungo del campione prima della spazzolatura delle efflorescenze. b) faccia superiore del campione prima della spazzolatura delle efflorescenze. c) lato lungo del campione dopo la spazzolatura delle efflorescenze. d) faccia superiore del campione dopo la spazzolatura delle efflorescenze.

### 5.3.3. Predegrado di 3 giorni in risalita capillare in soluzione 0,43M di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ed applicazione di inibitore al 0,5% mediante polpa di cellulosa

L'esperimento ha previsto un predegrado del campione di 3 giorni indotto dalla soluzione 0,43M di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, secondo l'apparato mostrato in Fig. 5.7, e la successiva applicazione di inibitore al 0,5% P/V in acqua distillata mediante impacchi di polpa di cellulosa in modo tale da simulare un intervento di restauro in una muratura reale interessata da risalita capillare. L'impacco è stato sigillato con cellophane in modo da impedire l'evaporazione della soluzione dell'inibitore e favorire la contemporanea estrazione del solfato dal campione e la veicolazione dell'inibitore all'interno del campione.

È stata utilizzata la polpa di cellulosa ARBOCEL BC 200 fornita da CTS.

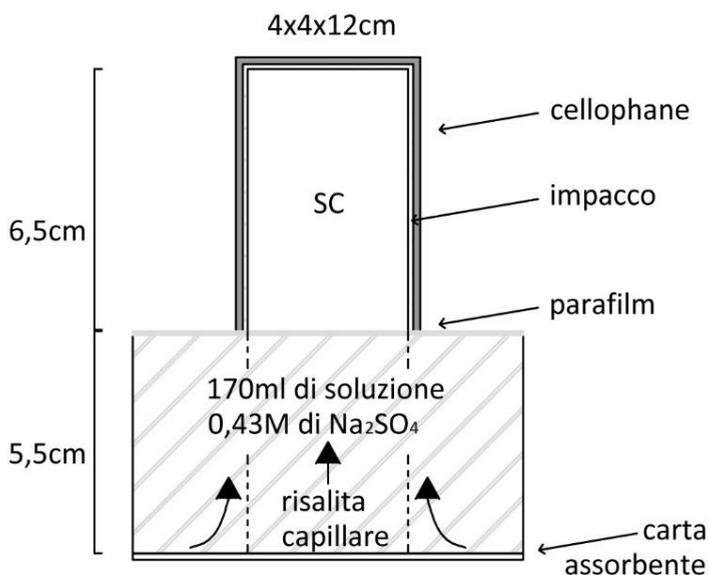


Figura 5.7 Schema del test di predegrado in risalita capillare di campioni 4x4x12 cm in soluzione 0,43M di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e successiva applicazione di inibitore in concentrazione 0,5% P/V in acqua distillata mediante impacchi di polpa di cellulosa.

Come nei precedenti esperimenti dopo 30 giorni è stata rifornita la soluzione nel sistema per replicare un secondo ciclo.

Per ciascun inibitore sono stati utilizzati 3 differenti tempi di contatto.

Per quanto riguarda IN1, serie D, l'andamento della velocità di evaporazione rispecchia l'articolazione in tre periodi come osservato precedentemente. Nel ciclo I la velocità risulta essere inferiore a quella della serie SC\_A dei campioni sottoposti a risalita capillare in soluzione 0,43M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nel ciclo II invece la

velocità di evaporazione aumenta assumendo valori simili a quelli alla serie SC\_A. Tuttavia i valori ricadono all'interno della deviazione standard e la completa evaporazione della soluzione avviene dopo due settimane analogamente alla serie SC\_A. I risultati sono mostrati in Tab. 5.8.

Tabella 5.8 Velocità di evaporazione per ciascun periodo ( $v_{ev}$ ) e velocità di evaporazione media  $v_{evMED}$  delle soluzioni negli esperimenti in risalita capillare in soluzione 0,43M di  $Na_2SO_4$  e successiva applicazione di IN1 al 5% P/V in acqua distillata, serie D, con tre differenti tempi di contatto dell'impacco (SC\_D1 con  $t_c=1$  giorno, SC\_D2 con  $t_c=3$  giorni e SC\_D3 con  $t_c=7$  giorni).

serie	$v_{ev}$ (g/h) ciclo I			$v_{ev}$ (g/h) ciclo II			$v_{evMED}$
	I	II	III	I	II	III	
SC_A	0,33±	0,26±	0,01±	0,29±	0,23±	0,01±	0,18±
	0,05	0,154	0,011	0,02	0,13	0,04	0,06
SC_D1	0,13±	0,12±	0,05±	0,30±	0,23±	0,05±	0,15±
	0,072	0,134	0,010	0,03	0,04	0,009	0,05
SC_D2	0,22±	0,19±	0,09±	0,33±	0,25±	0,04±	0,19±
	0,081	0,125	0,015	0,02	0,02	0,03	0,04
SC_D3	0,25±	0,21±	0,17±	0,31±	0,32±	0,05±	0,22±
	0,079	0,09	0,003	0,02	0,09	0,06	0,06

I campioni trattati con IN2, serie SC\_E, rivelano invece un incremento della velocità di evaporazione nel primo periodo del ciclo I rispetto alla serie SC\_A. Nel ciclo II la velocità di evaporazione si avvicina a quella della serie SC\_A. I risultati sono mostrati in Tab. 5.9.

L'esaurimento della soluzione si osserva a partire dal giorno 13 dopo la rimozione dell'impacco, analogamente alla serie SC\_A in cui si osserva dopo 12 giorni.

Tabella 5.9 Velocità di evaporazione per ciascun periodo ( $v_{ev}$ ) e velocità di evaporazione media  $v_{evMED}$  delle soluzioni in risalita capillare in soluzione 0,43M di  $Na_2SO_4$  e successiva applicazione di IN2 al 5% P/V in acqua distillata, serie SC\_E, con tre differenti tempi di contatto dell'impacco (SC\_E1 con  $t_c=1$  giorno, SC\_E2 con  $t_c=3$  giorni e SC\_E3 con  $t_c=7$  giorni).

serie	$v_{ev}$ ciclo I			$v_{ev}$ ciclo II			$v_{evMED}$
	I	II	III	I	II	III	
SC_A	0,33±	0,26±	0,01±	0,29±	0,23±	0,01±	0,18±
	0,05	0,154	0,011	0,02	0,13	0,04	0,06
SC_E1	0,57±	0,23±	0,1±	0,30±	0,19±	0,12±	0,25±
	0,047	0,089	0,013	0,06	0,094	0,036	0,089
SC_E2	0,48±	0,19±	0,07±	0,33±	0,20±	0,06±	0,22±
	0,036	0,069	0,041	0,07	0,086	0,045	0,008
SC_E3	0,49±	0,17±	0,05±	0,36±	0,23±	0,07±	0,23±
	0,047	0,096	0,001	0,091	0,096	0,036	0,012

La perdita di peso percentuale dei campioni è stata valutata a fine esperimento dopo essiccazione in stufa a 60 °C dei campioni in riferimento al peso iniziale secco del campione ed è illustrata in Tab.5.9.

Tabella 5.9 Perdita di peso percentuale  $\Delta M$  (%) per i campioni trattati con IN1 (SC\_E) ed IN2 (SC\_D) al 5% P/V in acqua distillata con tre differenti tempi di contatto dell'impacco:  $t=1$  giorno,  $t=3$  giorni e  $t=7$  giorni.

tempo di contatto	$\Delta M$ (%)
SC_D1	1,21±0,435
SC_D2	2,41±0,372
SC_D3	3,39±0,965
SC_E1	0,33±0,786
SC_E2	0,86±0,569
SC_E3	1,30±0,584

Negli esperimenti con IN1 la perdita di peso percentuale è proporzionale al tempo di contatto: la maggiore perdita di peso si ha per la serie SC\_D3; le immagini del campione sono mostrate in Fig. 5.8. La minore perdita di peso si ha con  $t=1$  gg. In  $t= 3$  gg e  $t= 7$  gg si osserva una perdita percentuale superiore rispetto alla serie SC\_A in cui era 2,26%.

Dopo l'applicazione dell'impacco le efflorescenze compaiono dopo circa tre giorni ma diventano abbondanti solo dopo due settimane. In entrambi i cicli le efflorescenze sono abbondanti e mostrano una consistenza polverulenta. Fessurazioni degli spigoli compaiono a partire dal ciclo II. L'analisi XRD delle efflorescenze ha rivelato la presenza di thenardite.

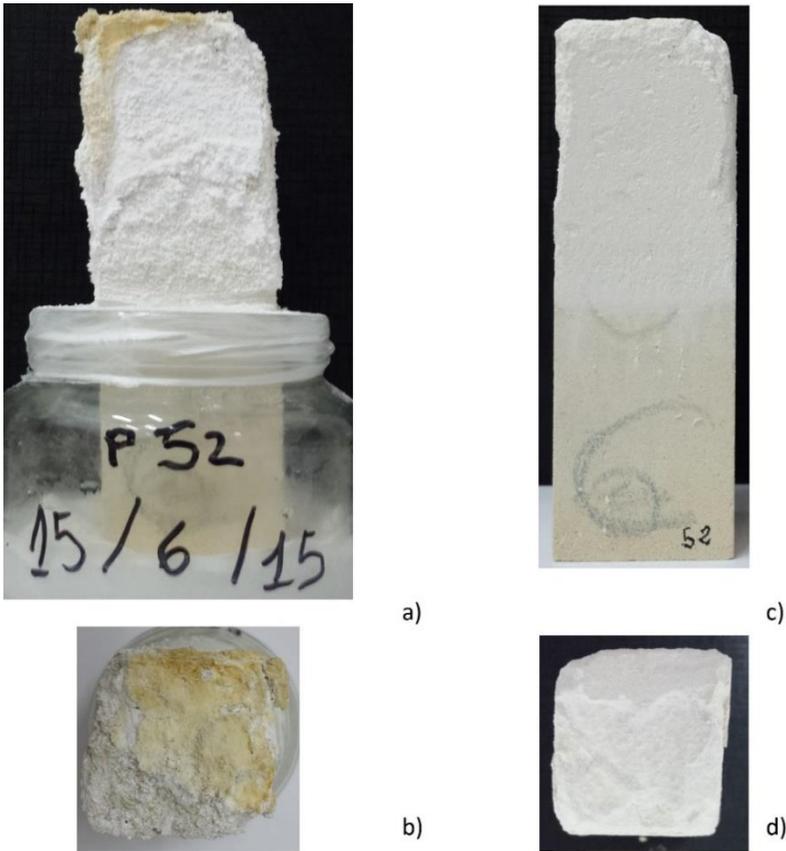


Figura 5.8 Campione SC sottoposto a predegrado in risalita capillare in soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  per 3 giorni con successiva applicazione di impacco imbibito in IN1 al 0,5% P/V in acqua distillata.

Negli esperimenti con IN2 la perdita di peso percentuale è anch'essa proporzionale al tempo di contatto: in SC\_D3 si può osservare la maggiore perdita di peso pari a 1,30% (Fig. 5.9). In tutti gli esperimenti la perdita di peso percentuale è minore rispetto alla serie SC\_A in cui è 2,26%.

Le efflorescenze saline compaiono dopo tre giorni dalla rimozione dell'impacco e diventano abbondanti dopo dieci giorni. La consistenza delle efflorescenze è polverulenta nel ciclo I; nel ciclo II era crustiforme nella parte superiore del campione; dopo 15 giorni le croste si sono distaccate dal supporto lapideo lasciando spazio alla cristallizzazione di abbondanti efflorescenze di consistenza polverulenta. L'analisi XRD delle efflorescenze ha rivelato la presenza di thenardite.

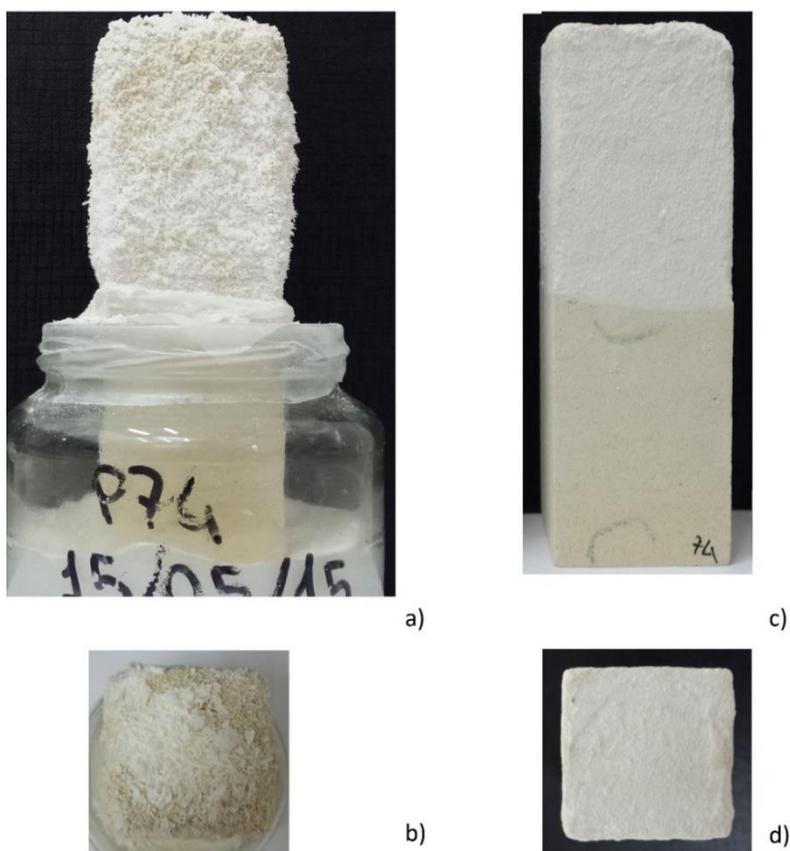


Figura 5.9 Campione SC sottoposto a predegrado in risalita capillare in soluzione 0,43M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  per 3 giorni con successiva applicazione di impacco imbibito in  $\text{IN}_2$  al 0,5% P/V in acqua distillata.

#### 5.4. Discussione dei risultati

Dalle analisi condotte emerge che i due formulati utilizzati con lo scopo di inibire la cristallizzazione del solfato di sodio presentano effetti diversi tra di loro.

### 5.4.1. Effetti di IN1 sul litotipo SC

Nel sistema inibitore+lapideo il composto IN1 non produce sostanziali variazioni delle proprietà fisico+meccaniche e cromatiche.

Nel sistema lapideo+sale+inibitore invece IN1 produce, per tutte le applicazioni, ad eccezione della serie SC\_D1, una perdita di peso superiore a quella che viene prodotta nel caso della serie SC\_A. La serie con la maggiore perdita di peso risulta la SC\_B, quella in cui IN1 viene applicato per immersione. Negli esperimenti in cui il prodotto viene applicato mediante impacchi, la perdita di peso appare proporzionale al tempo di contatto.

Per quanto riguarda invece l'andamento della velocità di evaporazione, negli esperimenti appartenenti alla serie D, essa risulta direttamente proporzionale alla perdita di peso e i valori sono molto vicini a quelli della serie SC\_A (Fig. 5.10).

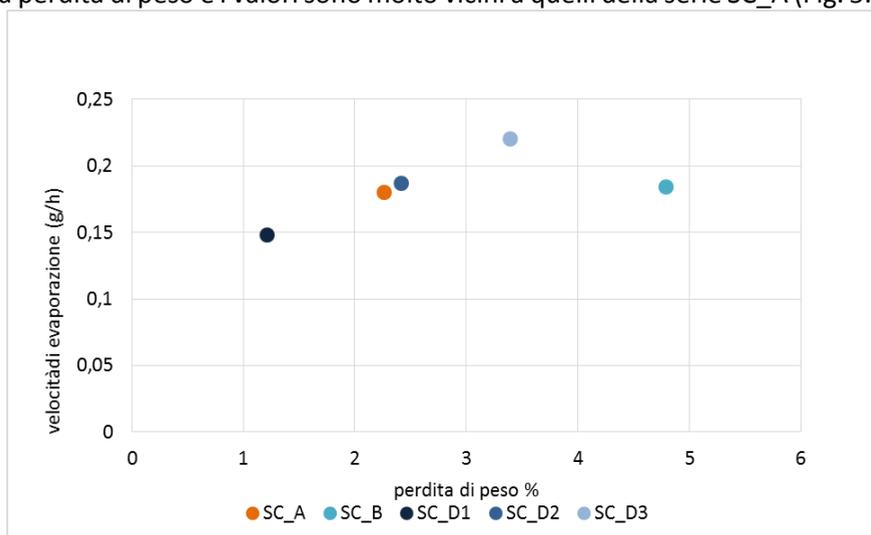


Figura 5.10 Correlazione velocità di evaporazione perdita di peso per le serie SC\_A, SC\_B, SC\_D1, SC\_D2, SC\_D3.

Gli esperimenti condotti evidenziano che, ad eccezione della serie SC\_D1, la veicolazione di IN1 nel litotipo SC produce un peggioramento delle caratteristiche di durabilità del lapideo. Il rallentamento nella formazione delle efflorescenze saline per la serie SC\_D ha effetto solo nel ciclo I e non è in grado di migliorare le caratteristiche di durabilità. Con l'incremento della quantità di prodotto all'interno del campione si osserva un peggioramento delle caratteristiche di durabilità dello stesso; negli esperimenti con gli impacchi infatti la perdita di peso è proporzionale al tempo di contatto e quindi all'incremento del prodotto veicolato all'interno del campione. La serie SC\_B è invece quella in cui l'inibitore è stato veicolato in maggiori quantità per via della tecnica per immersione ed è quella in cui si riscontra la perdita di peso maggiore. IN1 non ha prodotto alterazioni sulla natura delle efflorescenze; l'analisi XRD ha rivelato la presenza di thenardite analogamente alla serie SC\_A.

Per comprendere le variazioni subite dal substrato lapideo a seguito dell'interazione con l'inibitore sono state condotte analisi MIP e SEM. Poiché non sono state riscontrate sostanziali differenze, viene di seguito riportata la comparazione tra la serie SC\_A e la serie D\_3.

Le analisi MIP relative alle serie SC\_A ed SC\_D3 rivelano, rispetto alla serie non trattata SC, un incremento della porosità totale come mostrato in Tab.5.10.

Tabella 5.10 Porosità totale  $\phi$  (%) per le serie SC, SC\_A e SC\_D3.

Serie	$\phi$ (%)
SC	34,6±3,62
SC_A	39,2±0,40
SC_D3	35,4±4,19

Rispetto al campione tal quale, SC, si può osservare per SC\_A un incremento dei pori nel range 1,3-0,76  $\mu\text{m}$  e 3-2,5  $\mu\text{m}$  (Fig.5.11). Non si notano sostanziali differenze tra SC\_A ed SC\_D3 anche se in quest'ultima serie è possibile notare una maggiore presenza di pori nel range 1,3-0,76  $\mu\text{m}$  rispetto ad SC\_A.

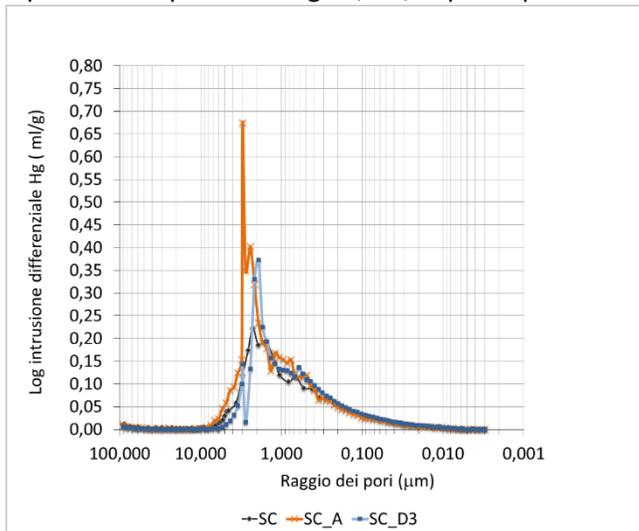


Figura 5.11 Distribuzione dimensionale dei pori per le serie SC, SC\_A, SC\_D3.

Mediante le osservazioni SEM è stato possibile indagare il substrato lapideo. I campioni sono stati metallizzati in oro e sono state indagate sia la superficie che l'interno del campione a una profondità di 0,8 cm ma non sono state riscontrate sostanziali differenze tra superficie e interno del campione. L'immagine 5.13 non rivela sostanziali differenze rispetto al campione SC non trattato illustrato nel capitolo 4. Nonostante la perdita di peso conseguente ai cicli di cristallizzazione salina a cui sono stati sottoposti i provini, il campione non

mostra contaminazione salina e la microstruttura non appare intaccata. L'azione della cristallizzazione salina ha intaccato i primi 0,4 mm di superficie che sono stati erosi durante i due cicli di cristallizzazione ma il resto della superficie, seppur più porosa come rivela l'analisi MIP, non mostra la presenza del sale.

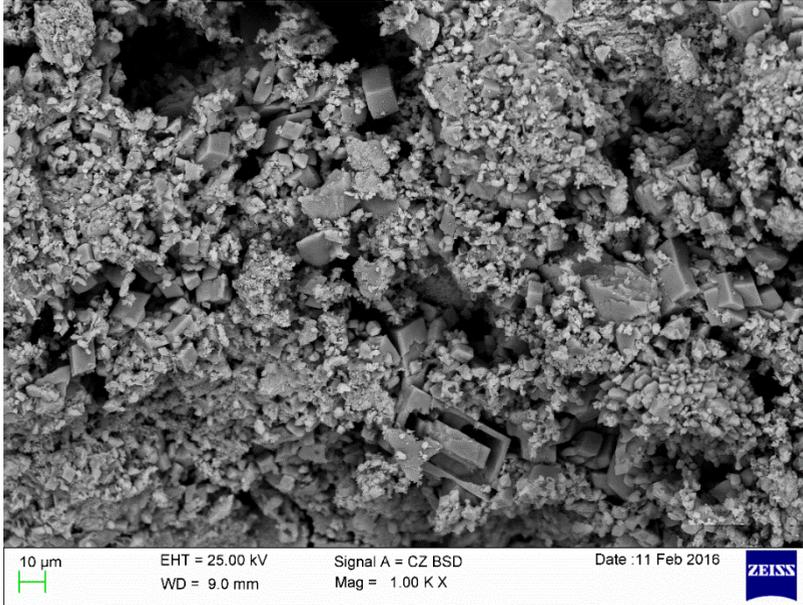


Figura 5.13 Immagine SEM da elettroni elettrodiffusi. Campione superficiale SC\_A.

Le immagini dei campioni provenienti dalla superficie della serie SC\_D3 mostrano che la matrice è completamente contaminata da cristalli di solfato di sodio (Fig.5.14). I cristalli presentano forma prismatica allungata.

Il maggiore danneggiamento della serie D\_3 sembra quindi essere connesso alla presenza di cristalli massivi di solfato di sodio, assenti invece nelle porzioni indagate sul campione SC\_A. La presenza di grandi e spigolosi cristalli all'interno della matrice è quindi responsabile di una maggiore aggressività dell'attacco salino incrementata presumibilmente dalla presenza dell'inibitore. L'effetto di IN1 rallenta la cristallizzazione durante il ciclo I, ma una volta raggiunta la saturazione della soluzione, il sale cristallizza. La presenza di IN1 scioglie il sale svolgendo un'azione solvente all'interno dei pori del materiale. Pertanto trattiene il sale ben più in profondità rispetto al caso della serie SC\_A. Nonostante l'erosione superficiale e la perdita materica, i cristalli di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  continuano ad essere presenti nel substrato lapideo.

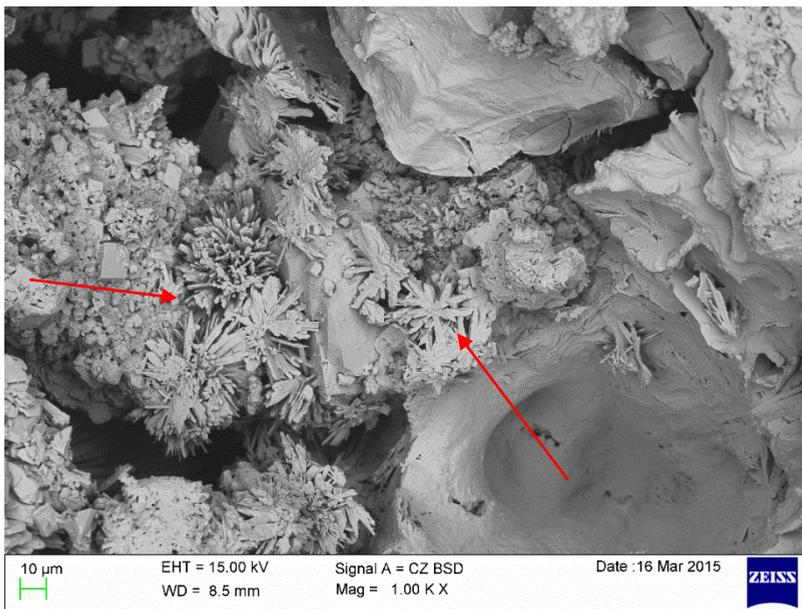


Figura 5.13 Immagine SEM da elettroni elettrodiffusi. Campione superficiale dalla serie SC\_D\_3. La freccia rossa indica i cristalli di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

#### 5.4.2. Effetti di IN2 sul litotipo SC

L'interazione lapideo+inibitore nel caso di IN2 rivela variazioni nelle proprietà meccaniche e cromatiche. La resistenza meccanica a compressione infatti presenta un leggero incremento ( $\Delta=5,7$  MPa) e la colorimetria rivela un  $\Delta E > 5$ , superando quindi il valore di riferimento per i Beni Culturali.

Nel caso di IN2 la perdita di peso è inferiore a quella della serie SC\_A e risulta direttamente proporzionale alla quantità di prodotto veicolata come nel caso di IN1. Infatti la perdita di peso maggiore si può osservare per la serie SC\_C in cui il prodotto è stato veicolato in maggiori quantità per la completa immersione del campione nella soluzione di inibitore. Come osservato nel caso di IN1 anche per IN2 si assiste a una proporzionalità tra perdita di peso e velocità di evaporazione (Fig. 5.14). Questa risulta più alta rispetto alla serie SC\_A e massima nella serie SC\_C, mentre nelle serie E le velocità risultano equivalenti tra di loro.

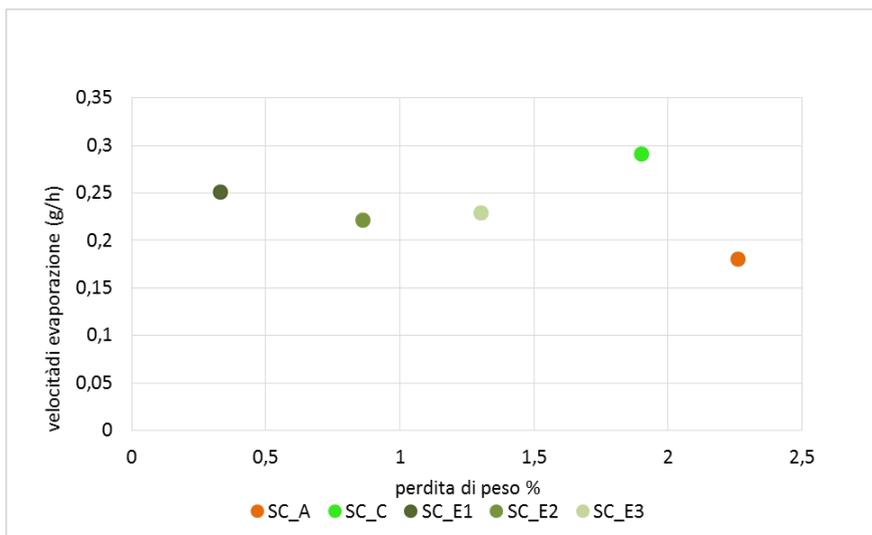


Figura 5.14 Correlazione velocità di evaporazione perdita di peso per le serie SC\_A, SC\_C, SC\_E1, SC\_E2, SC\_E3.

Anche IN2 non ha prodotto alterazioni sulla natura delle efflorescenze; l'analisi XRD ha rivelato la presenza di thenardite analogamente alla serie SC\_A.

Come osservato dai dati MIP relativi all'interazione lapideo+inibitore l'applicazione di IN2 per immersione rivela una modificazione della distribuzione dimensionale dei pori (Fig. 5.1). La classe dei pori di raggio 2-10  $\mu\text{m}$  in cui è compresa la curva della distribuzione dei pori del non trattato, trasla per IN\_2 verso la classe di raggio 1-0,5  $\mu\text{m}$ . Il trattamento per immersione quindi genera una variazione della porosità del materiale con spostamento della distribuzione dimensionale dei pori verso pori più piccoli. Questa variazione è da ritenersi responsabile, per la legge di Everett, del maggiore danneggiamento dei provini di questa serie rispetto a quelli della serie SC\_E. Infatti, secondo l'espressione [1.10] relativa alla legge di Everett, la pressione di cristallizzazione in un poro dipende dalla distribuzione dimensionale dei pori in modo inversamente proporzionale al raggio dei stessi. Si può quindi ragionevolmente ipotizzare che l'applicazione di IN2, producendo una riduzione del raggio dei pori, determini un incremento delle pressioni di cristallizzazione di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  all'interno dei pori della matrice SC.

Analogamente al trattamento con IN1, anche per IN2 vengono riportati i risultati delle porosità effettuate mediante la tecnica MIP per la serie SC\_E3 alla fine del ciclo II. Come nel trattamento con IN1, anche con IN2 si assiste ad un incremento della porosità totale riportata in tabella 5.11.

Tabella 5.11 Porosità totale  $\phi$  (%) per le serie SC, SC\_A e SC\_E3.

Serie	$\phi$ (%)
SC	34,6 $\pm$ 3,62
SC_A	39,2 $\pm$ 0,40
SC_D3	36,4 $\pm$ 2,03

L'influenza del trattamento con IN2 sulla distribuzione dimensionale dei pori genera una traslazione della distribuzione dimensionale dei pori nel range 1,3-0,76  $\mu\text{m}$  ancor più marcata rispetto al caso di IN1. Tuttavia il danneggiamento osservato è inferiore rispetto a quello della serie SC\_A.

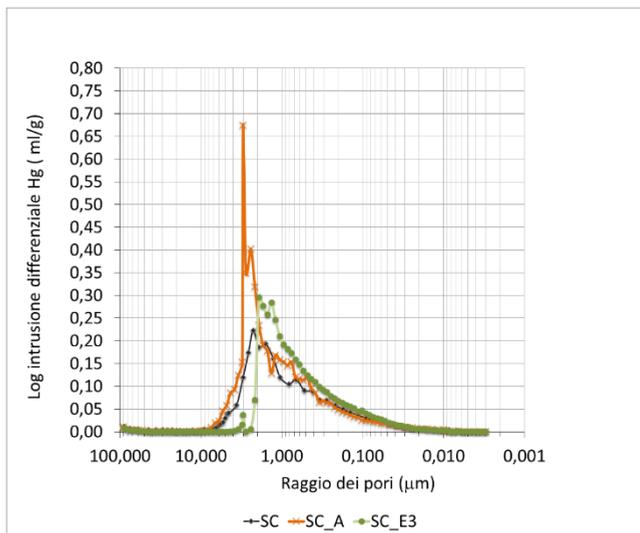


Figura 5.15 Distribuzione dimensionale dei pori per le serie SC, SC\_A, SC\_E3.

Mediante osservazioni SEM è stato possibile indagare il substrato lapideo. I campioni sono stati metallizzati in grafite e sono state indagate sia la superficie che l'interno del campione a una profondità di 0,8 cm ma non sono state riscontrate sostanziali differenze. La Fig. 5.16 riporta un'immagine da elettroni retrodiffusi di un campione superficiale della serie SC\_E3. La microanalisi rivela la presenza di piccoli cristalli di solfato di sodio e sporadicamente i segnali del P caratteristico dell'inibitore. Analogamente al caso di IN1 rispetto alla serie SC\_A è presente una maggiore contaminazione salina ma i cristalli assumono dimensioni molto piccole rispetto a IN1. IN2 svolge quindi un'azione sulla morfologia dei cristalli di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

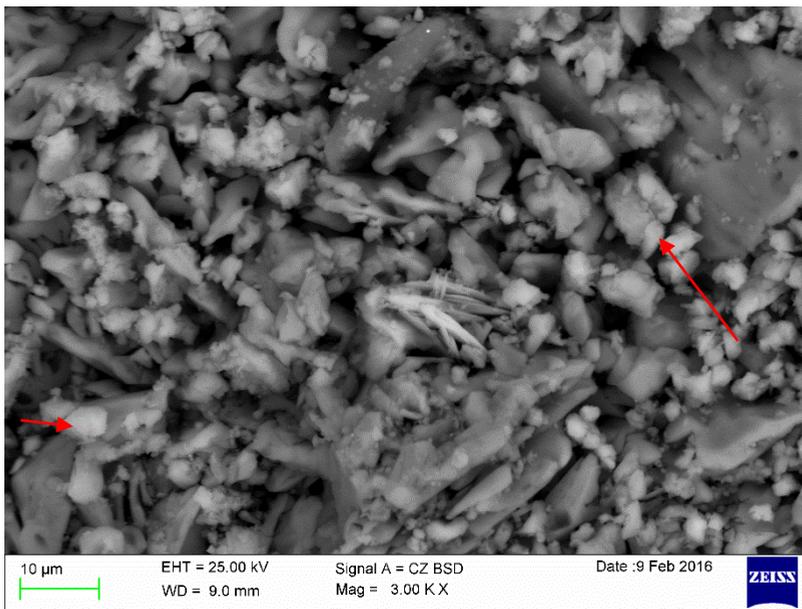


Figura 5.14 Immagine SEM da elettroni elettrodiffusi. Campione superficiale dalla serie SC\_E\_3. La freccia rossa indica i cristalli di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

## 5.5. Considerazioni conclusive

Il liquido ionico IN1 è stato sperimentato per la prima volta sulle matrici porose con lo scopo di inibire la nucleazione del solfato di sodio. Tuttavia gli esperimenti condotti sulla pietra hanno riportato risultati differenti rispetto a quelli riscontrati negli esperimenti preliminari.

I risultati rivelano che IN1 applicato in concentrazione al 5%P/V in acqua distillata rallenta il degrado nel ciclo I ma nel ciclo II la cinetica di danneggiamento incrementa portando ad esiti maggiormente dannosi per le serie SC\_B ed SC\_E rispetto ai campioni della serie SC\_A. I risultati peggiori sono riscontrati nell'applicazione a immersione, SC\_B, probabilmente per la superiore quantità di prodotto veicolata nei campioni. Il maggiore danneggiamento è da ascrivere all'effetto dell'inibitore che, per la sua trascurabile tensione di vapore, non evapora continuando a svolgere all'interno dei pori un'azione solvente nei confronti del sale. Per questo il sale, venendo disciolto da IN\_1, rimane intrappolato nei pori senza poter formare le efflorescenze per le grandi forze elettrostatiche instauratesi con IN\_1. Inizialmente l'inibitore ha la funzione di disciogliere il sale ma il continuo trasporto della soluzione porta alla saturazione

della stessa e alla precipitazione del sale nei pori generando un maggiore degrado rispetto alla serie SC\_A. Il meccanismo di danneggiamento è illustrato in Fig. 2.15.

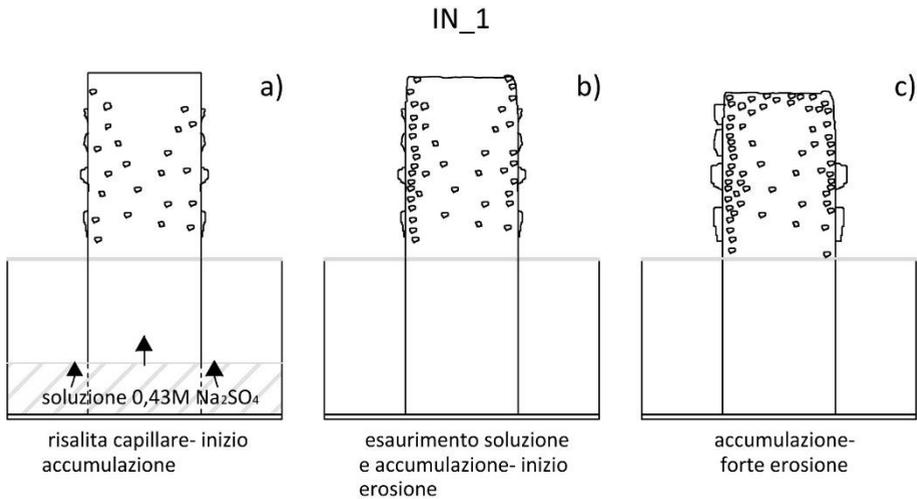


Figura 5.15 Meccanismo di degrado associato all'azione di IN1. a) Risalita capillare con creazione delle efflorescenze e accumulazione degli ioni a pochi mm dalla superficie. b) Esaurimento soluzione, il sale resta bloccato nei pori dall'azione solvente di IN1; continua l'accumulazione del sale a pochi mm dalla superficie e inizia il meccanismo di erosione per via della saturazione della soluzione e la conseguente cristallizzazione del sale. c) La continua evaporazione spinge la restante umidità verso l'esterno continuando il meccanismo di accumulazione del sale danneggiando il campione.

Per quanto riguarda invece il prodotto IN2 si osserva una pesante modificazione del substrato lapideo messa in luce in particolare dalle misure colorimetriche. Si ottiene però un miglioramento delle prestazioni di durabilità del materiale nel trattamento con gli impacchi. Il trattamento di immersione, SC\_C, produce una variazione della distribuzione dimensionale dei pori con riduzione del raggio dei pori che, per la legge di Everett, genera maggiori pressioni di cristallizzazione del sale nei pori e conseguente maggiore degrado rispetto al caso degli impacchi, SC\_E; già a partire dal ciclo I si osserva una forte variazione cromatica superficiale e in seguito il distacco di questa parte. Sembra quindi che IN2 sia stato spinto dal sale verso l'esterno (Fig. 5.16). Questo comportamento è però da ritenersi positivo nell'applicazione ai Beni Culturali in quanto suggerisce la reversibilità del trattamento. IN2 aiuta il trasporto del sale verso l'esterno senza contaminare la matrice porosa, diversamente da IN1. La perdita di peso percentuale è minore rispetto alla serie SC\_A. L'applicazione di questo prodotto è sconsigliata nella conservazione dei Beni Culturali per le forti modificazioni generate sul substrato SC.

## IN\_2

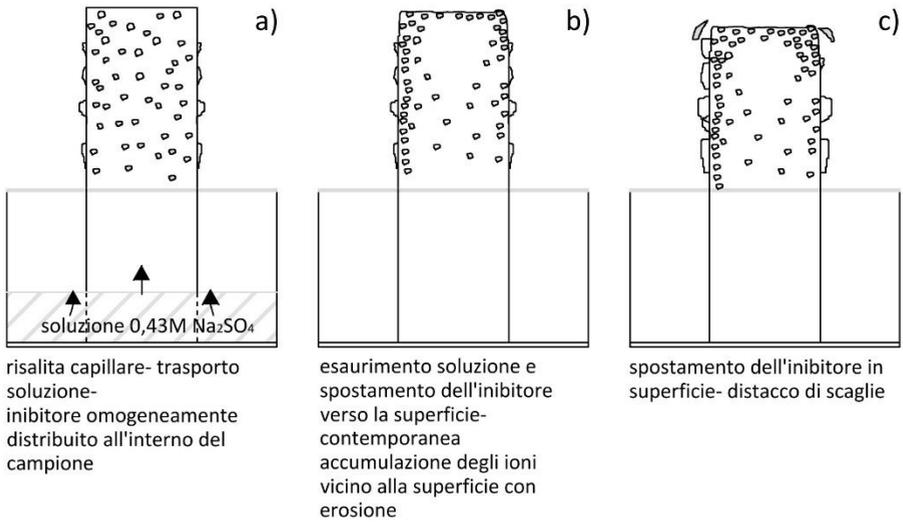


Figura 5.16 Meccanismo di degrado associato all'azione di IN2. a) Risalita capillare con creazione delle efflorescenze e trasporto degli ioni. Inibitore omogeneamente distribuito all'interno del campione. b) Esaurimento soluzione, spostamento dell'inibitore verso la superficie; contemporanea accumulazione degli ioni a pochi mm dalla superficie; leggera erosione. c) Continuo spostamento dell'inibitore verso la superficie; distacco di scaglie di colore giallo scuro.

## Conclusioni

La ricerca condotta ha avuto lo scopo di dare alcune risposte a meccanismi ancora incompresi nel degrado indotto dalla cristallizzazione salina. Numerose sono le questioni ancora irrisolte sia nella comprensione dei meccanismi di degrado che nella mitigazione dello stesso. Pertanto la presente ricerca ha avuto il duplice obiettivo di indagare i meccanismi della cristallizzazione salina sulle matrici porose e contestualmente sperimentare strategie conservative.

Protagonisti di questo studio sono stati i calcari biomicritici. La scelta di questo litotipo è stata dettata dalla grande diffusione di questi materiali nei monumenti del bacino del Mediterraneo. Numerosi sono anche i siti monumentali ipogei realizzati con questo materiale e l'elevata vulnerabilità che esso manifesta quando esposto in questi microclimi estremi ha ispirato la presente ricerca.

Per quanto riguarda il primo obiettivo si è cercato di dare risposta ai meccanismi con cui avviene la cristallizzazione salina con particolare attenzione alla loro variabilità in funzione delle condizioni microclimatiche.

È stato studiato un litotipo tipico della successione miocenica dei calcari di Cagliari comunemente definito *Pietra Cantone*, ed è stato indagato un caso studio rappresentato dal *Cubicolo Paleocristiano di Munazio Ireneo (Cagliari)*. In questo sito la *Pietra Cantone* è caratterizzata da intensi fenomeni di distacco e polverizzazione a causa della cristallizzazione di soluzioni saline multicomponente. La specie salina più frequentemente rilevata nelle efflorescenze e nella parte più superficiale della pietra è il solfato di sodio, a cui viene attribuito il maggiore degrado. Il solfato di sodio può cambiare fase in funzione delle condizioni microclimatiche e proprio per questo è molto dannoso. La risalita capillare costante nel sito rappresenta una continua sorgente salina per lo stesso; essa mobilita i sali che derivano anche da altre sorgenti quali i materiali cementizi e l'inquinamento. Le condizioni microclimatiche nel sito favoriscono inoltre cicli di cristallizzazione e deliquescenza del sale che cristallizza maggiormente nella forma idrata, mirabilite, caratterizzata dal maggiore potere aggressivo. La cristallizzazione del sale all'interno dei pori della matrice porosa è stata invece indagata attraverso la sperimentazione in laboratorio su un calcare biomicritico (SC) molto simile alla *Pietra Cantone*. La tecnica NMR ha permesso di chiarire quale fase del solfato di sodio cristallizzi entro la matrice porosa. Indipendentemente dalle condizioni termoigrometriche esterne gli esperimenti condotti hanno mostrato che, nelle condizioni analizzate, viene favorita la cristallizzazione della mirabilite nelle

porzioni poste a circa 1 cm di profondità, a cui è da imputare il maggior degrado della pietra.

Il secondo obiettivo della ricerca è stato finalizzato ad apportare un contributo al problema della desalinizzazione della matrici porose ed inibizione della cristallizzazione del solfato di sodio nelle stesse. La situazione nel Cubicolo di Munazio Ireneo, interessato da una continua risalita capillare, ha ispirato la progettazione di alcuni esperimenti di laboratorio. Sul calcare biomicritico SC, sono stati sperimentati due differenti inibitori di cristallizzazione. Il primo appartiene alla categoria dei liquidi ionici, che trovano applicazione in numerosi settori. L'innovazione della presente ricerca consiste nell'utilizzo, per la prima volta, di questo prodotto nel settore dell'inibizione della cristallizzazione per la conservazione dei Beni Culturali. Gli esperimenti preliminari hanno rivelato il suo potere inibitore nei confronti del solfato di sodio. Il secondo inibitore è un composto a base di fosfonati, categoria già utilizzata nel settore della inibizione della cristallizzazione nei materiali porosi. Questo prodotto ha dimostrato negli esperimenti preliminari il potere di modificare l'abito cristallino del solfato di sodio.

Gli esperimenti condotti sulla pietra hanno previsto la valutazione dei sistemi lapideo+inibitore e lapideo+sale+inibitore. Dal primo esperimento emerge che il liquido ionico non produce alterazioni fisico-meccaniche né colorimetriche del substrato lapideo; i fosfonati invece incrementano le proprietà meccaniche e producono un viraggio cromatico nel substrato mostrandosi incompatibili per una futura applicazione nel settore della conservazione.

Il sistema lapideo+sale+inibitore è stato monitorato mediante la valutazione macroscopica del degrado, l'uso delle tecniche MIP, SEM e la valutazione della perdita finale di peso. Purtroppo l'applicazione del liquido ionico sulla matrice lapidea ha prodotto risultati differenti rispetto a quelli degli esperimenti preliminari. La perdita di peso è superiore a quella del campione in risalita capillare nel solfato di sodio senza inibitore. L'applicazione del liquido ionico produce quindi un peggioramento delle caratteristiche di durabilità della matrice indagata. Questo viene evidenziato dalle analisi SEM che rivelano l'azione dell'inibitore nei pori: il liquido ionico, per la sua bassa tensione di vapore, tende a restare nei pori della pietra producendo un'azione solvente nei confronti del sale; tuttavia il sale resta intrappolato nei pori per la forte interazione elettrostatica svolta dal liquido ionico; il continuo trasporto della soluzione verso l'esterno produce in breve tempo la sua saturazione con la conseguente cristallizzazione di massivi e spigolosi cristalli di solfato di sodio nei pori.

I fosfonati generano un miglioramento delle caratteristiche di durabilità della pietra soprattutto nell'applicazione per impacco.

“Fare solo un pezzo di strada non significa sbagliarla del tutto” diceva Albert a Sofia a proposito della filosofia di Aristotele (“Il mondo di Sofia”, Jostein Gaarder), pertanto una prospettiva futura nell'applicazione del liquido ionico potrebbe essere quella del suo utilizzo in concentrazioni superiori a quella testata, incrementando così il suo potere solvente nei confronti del solfato di sodio; è necessario valutare che l'incremento della concentrazione non aumenti però il contenuto di umidità nel litotipo per non incombere nei già citati problemi della colonizzazione biologica e nella riduzione della resistenza meccanica della matrice porosa.

I fosfonati hanno avuto un effetto positivo nell'applicazione per impacco modificando l'abito cristallino del solfato di sodio; l'analisi SEM mostra che, rispetto al liquido ionico, i cristalli di solfato di sodio nella matrice porosa sono molto piccoli. L'ingiallimento superficiale rilevato durante i test dimostra che i fosfonati fuoriescono dalla matrice porosa agevolando la fuoriuscita del sale dalla stessa; questo dimostra la reversibilità del trattamento e suggerisce quindi la possibile applicazione di prodotti simili nel settore della conservazione dei Beni Culturali. La prospettiva futura è quindi quella di testare sul substrato lapideo studiato i fosfonati come inibitori di cristallizzazione ricercando però formulati che non alterino le caratteristiche cromatiche della matrice porosa.

## Bibliografia

- [1] **Yourcenar M.**, *Il tempo grande scultore* in “Il tempo grande scultore”, 1983, ristampa Einaudi, Trento, 2011
- [2] **Arnold A., Zehnder K.**, *Salt weathering on monuments*, in “La conservazione dei monumenti nel bacino mediterraneo: influenza dell'ambiente costiero e dello spray marino sulla pietra calcarea e sul marmo”: atti del 1. Simposio internazionale, Bari 7-10 giugno 1989 / editore scientifico Fulvio Zezza. - Brescia: Grafo, 520 p.: ill.; 26 cm, 1990
- [3] *The Conservation of Wall Paintings*, Proceedings of a symposium organized by the Courtauld Institute of Art and the Getty Conservation Institute, London, July 13-16, 1987 Sharon Cather, Editor
- [4] **Steiger M., Charola A. E., Sterflinger K.**, *Chapter 4: Weathering and Deterioration*, in “Stone in Architecture. Properties, Durability”, Siegfried Siegesmund and Rolf Snethlage Editors, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014
- [5] **Scherer G. W.** *Stress from crystallization of salt*, Cement and Concrete Research, 34(9), 1613–1624, 2004
- [6] **Amoroso G. G.**, *Trattato di scienza della conservazione dei monumenti*, Alinea editrice s.r.l., Firenze, 2002
- [7] **Rodriguez-Navarro C., Doehne E.**, *Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern*. Earth Surface Processes and Landforms, 24(3), 191–209, 1999
- [8] **Sawdy A., Heritage A., Pel L.**, *A review of salt transport in porous media: Assessment methods and salt reduction treatments*, Salt Weathering on Buildings and Stone Sculptures, 22–24 October 2008, The National Museum Copenhagen, Denmark, 1–27 (2008), <http://elearn.hawkhg.de/projekte/salzwiki/media/E-Publication/SAwdy-Heritage-Pel-SWBSS-2008.pdf>
- [9] **Gupta S.**, *Sodium chloride crystallization in drying porous media: influence of inhibitor*, 2013, PhD Thesis Printed by Eindhoven University Press, ISBN: [978-90-386-3479-1]
- [10] **Massidda L., Sanna U.**, *La cristallizzazione salina nei materiali da costruzione*, Enco Journal, n. 14, 2000
- [11] **Bala’awi F.**, *Salt Damage at Petra, Jordan: A Study of the Effects of Wind on Salt Distribution and Crystallisation*, 1–7, Ph.D., University of College London, 2006

- [12] **Stefanis N. A., Theoulakis P., & Pilinis C.,** *Dry deposition effect of marine aerosol to the building stone of the medieval city of Rhodes, Greece*, *Building and Environment*, 44(2), 260–270, 2009
- [13] **Carcangiu G., Casti M., Desogus G., Meloni P., Ricciu R.,** *Microclimatic monitoring of a semi-confined archaeological site affected by salt crystallization*, *Journal of Cultural Heritage* 16 113–118, 2015
- [14] **López-Arce P., Fort R., Gómez-Heras M., Pérez-Monserrat E., Varas-Muriel M. J.,** *Preservation strategies for avoidance of salt crystallisation in El Paular Monastery cloister, Madrid, Spain*, *Environmental Earth Sciences*, 63(7), 1487–1509, 2011
- [15] **Moreno F., Vilela S. a G., Antunes,Â. S. G., Alves C. A. S.,** *Capillary-rising salt pollution and granitic stone erosive decay in the parish church of Torre de Moncorvo (NE Portugal)-implications for conservation strategy*, *Journal of Cultural Heritage*, 7(1), 56–66, 2006
- [16] **Cassar J., Galea M., Grima R., Stroud K., Torpiano A.,** *Shelters over the Megalithic Temples of Malta: Debate, design and implementation*, *Environmental Earth Sciences*, 63(7),1849–1860, 2011
- [17] **Steiger M., Asmussen S.,** *Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: The phase diagram Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and the generation of stress*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(17), 4291–4306, 2008
- [18] **Rossi Manresi R., Tucci A.,** *Pore structure and salt crystallization: “salt decay” of Agrigento biocalcarene and “case hardening” in sandstone*, in “La conservazione dei monumenti nel bacino mediterraneo: influenza dell'ambiente costiero e dello spray marino sulla pietra calcarea e sul marmo”: atti del 1. Simposio internazionale, Bari 7-10 giugno 1989 / editore scientifico Fulvio Zezza. - Brescia: Grafo, 520 p.: ill.; 26 cm, 1990
- [19] **La Iglesia A., Gonzalez, López-Acevedo V., Viedma C.,** *Salt crystallization in porous construction materials. II. Mass transport and crystallization processes*, *Journal of Crystal Growth*, 182(1-2), 103–110, 1997
- [20] **Benavente D., del Cura M. a G., Fort R., Ordóñez S.,** *Durability estimation of porous building stones from pore structure and strength*, *Engineering Geology*, 74(1-2), 113–127,2004
- [21] **Novak G. A, Lolville A.,** *Efflorescent mineral assemblages associated with cracked and degraded residential concrete foundations in Southern California*, *Cement and Concrete Research*, n 19, 1989
- [22] **John St.,** *An usual case of ground water sulphate attack on concrete*, *Cement and Concrete Research*, volume 12, 1982

- [23] **Zeza F., Macrì F.,** *Marine aerosol and stone decay*, The Science of the total Environment, 167, 123–143, 1995
- [24] **Camuffo D., Del Monte M., Sabbioni C.,** *Influenza delle precipitazioni e della condensazione sul degrado superficiale dei monumenti in marmo e calcare* in “Bollettino d’arte. Materiali lapidei, Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione”, Istituto poligrafico e Zecca dello Stato P.V., Roma, Dicembre 1987
- [25] **Fassina V.,** *Influenza dell’inquinamento atmosferico sui processi di degrado dei materiali lapidei* in “Bollettino d’arte. Materiali lapidei, Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione”, Istituto poligrafico e Zecca dello Stato P.V., Roma, Dicembre 1987
- [26] **Goudie A., Viles H.,** *Salt Weathering Hazards*, Jhon Wiley & Sons, Chichester, 1997
- [27] **Lewin S.,** *Conservation of historic stone buildings and monuments*, Conservation of historic stone buildings and monuments (Vol. 98), 1982
- [28] **Borgharts J.J.A.M.,** *Solute transport in porous building materials, an NMR study*, PhD Thesis August 2012 TPM
- [29] **Donkers P.,** *Experimental study on thermochemical heat storage materials*, 2015, PhD Thesis Printed by: Proefschriftmaken.nl k Uitgeverij BOXPress, Published by: Uitgeverij BOXPress, 's-Hertogenbosch, ISBN 978-94-91909-26-9
- [30] **Secco M., Stievanin E., Porto F., Modena C., Artioli G., Mazzoli C.,** *Non Destructive and Medium Destructive Analyses on an Early 20th Century Reinforced Concrete Structure: The Case Study of the Victory Monument In Bolzano*, in: “Proceedings of the 10th International Conference on non-destructive investigations and microanalysis for the diagnostics and conservation of cultural and environmental heritage”—ART ‘11, Firenze 13–15 April 2011, CD proceeding NDT21
- [31] **Thaulow N., Sahu S.,** *Mechanism of concrete deterioration due to salt crystallization*, Materials Characterization, 53(2-4), 123–127, 2004
- [32] **Rodriguez-Navarro C., Doehne E., Sebastian E.,** *How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials*, Cement and Concrete Research, 30(10), 1527–1534, 2000
- [33] **Tsui N., Flatt R. J., Scherer G. W.,** *Crystallization damage by sodium sulphate*, Journal of Cultural Heritage, 4(2), 109–115, 2003
- [34] **Meloni P., Massidda L., Floris D., Carcangiu G., Quaresima R., Paba F.,** *Stabilità dimensionale e termica di calcareniti trattate con silicato di etile*, in: “Il consolidamento degli apparati architettonici e decorativi: conoscenze,

orientamenti, esperienze Atti del Convegno di Studi, Bressanone 10–13 luglio” 2007, Arcadia Ricerche, Venezia, pp. 235–244, 2007

[35] **Calvino I.**, *La città e i morti* in “Le città invisibili”, 1972, ristampa Einaudi, Trento, 2013

[36] **Albero S., Giavarini C., Santarelli M. L., Vodret A.**, *CFD modeling for the conservation of the Gilded Vault Hall in the Domus Aurea*, *Journal of Cultural Heritage*, 5(2), 197–203, 2004

[37] **D’ Agostino D., Congedo P. M., Cataldo R.**, *Ventilation Control using Computational Fluid-dynamics (CFD) Modelling for Cultural Buildings Conservation*, *Procedia Chemistry*, 8, 83–91, 2013

[38] **D’Agostino D., Congedo P. M., Cataldo R.** Computational fluid dynamics (CFD) modeling of microclimate for salts crystallization control and artworks conservation. *Journal of Cultural Heritage*, 15(4), 448–457, 2014

[39] **Cardinale N., Ruggiero F. A.**, *A case study on the environmental measures techniques for the conservation in the vernacular settlements in Southern Italy*, *Building and Environment*, 37(4), 405–414, 2002

[40] **Carletti C., Raffellini G., Scurpi F.**, *Ambienti museali ipogei: problematiche conservative e monitoraggi ambientali* in “Tecnologie impiantistiche per i musei Convegno nazionale ACARR”, Roma, 2005

[41] **Benavente D., Sanchez-Moral S., Fernandez-Cortes A., Cañaveras J. C., Elez J, Saiz-Jimenez C.**, *Salt damage and microclimate in the Postumius Tomb, Roman Necropolis of Carmona, Spain*. *Environ. Earth Sci.* 63, 1529–1543, 2011

[42] Atto di indirizzo sui criteri tecnico-scientifici e sugli standard di funzionamento e sviluppo dei musei (D. Lgs. n.112/98 art. 150 comma 6), 2001

[43] **Camuffo D., Bernardi A., Sturaro G., Valentino A.**, *The microclimate inside the Pollaiuolo and Botticelli rooms in the Uffizi Gallery, Florence*, *Journal of Cultural Heritage*, Volume 3, Captolo 2, Aprile-Giugno 2002

[44] **Atzeni C., Sanna U., Spanu, N.**, *Some mechanisms of microstructure weakening in high-porous calcareous stones*, *Mater. Struct.* **39**, 525–531, 2006

[45] **Barroccu G., Crespellani T., Loi A.**, *Caratteristiche geologico-tecniche dei terreni dell’area urbana di Cagliari*, *Monografia*, edizioni STEF, Cagliari, 1979

[46] **Vivanet F.**, *Catacombe cristiane di Cagliari, scoperte nella collina di Bonaria, presso l’attuale cimitero*, in “Notizie degli Scavi”, p. 183-189, 1892

[47] **Pani Ermini L.**, *Note su alcuni cubicoli dell’antico cimitero cristiano di Bonaria in Cagliari*, in “Studi Sardi”, XX, pp. 152-166, 1968

- [48] **Soprintendenza ai Beni Ambientali, Architettonici, Artistici e Storici delle Province di Cagliari e Oristano**, *I Cubicoli di Munazio Ireneo*, di Giona e del Buon Pastore, in “Cagliari, Itinerari urbani tra Archeologia e Arte, Arti grafiche Pisano”, Cagliari, Janus, 1999
- [49] **Bullettino di archeologia cristiana** — 5.Ser. 3.189, tav. V
- [50] UNI 11182:2006 Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Descrizione della forma di alterazione - Termini e definizioni
- [51] UNI EN 16085:2012 Conservazione dei Beni Culturali - Metodologia per il campionamento dei materiali costituenti i Beni Culturali - Regole generali
- [52] UNI 11088:2003 Beni culturali - Malte storiche e da restauro - Caratterizzazione chimica di una malta – Determinazione del contenuto di aggregato siliceo e di alcune specie solubili
- [53] Norma UNI 10829:1999 Beni di interesse storico e artistico - Condizioni ambientali di conservazione. Misurazione e analisi.
- [54] **Franzoni, E.**, *Rising damp removal from historical masonries: A still open challenge*, Construction and Building Materials, 54, 123–136, 2014
- [55] **Lubelli, B., van Hees R. P. J.**, *Effectiveness of crystallization inhibitors in preventing salt damage in building materials*, Journal of Cultural Heritage, 8(3), 223–234, 2007
- [56] **Selwitz C., Doehne E.**, *The evaluation of crystallization modifiers for controlling salt damage to limestone*, Journal of Cultural Heritage, 3(3), 205–216, 2002
- [57] **Erodoto**, *Storie*, Libro, 429 a.C., ristampa Biblioteca universale Rizzoli, Milano 1984
- [58] **Lubelli B., & van Hees R. P. J.** *Desalination of masonry structures: Fine tuning of pore size distribution of poultices to substrate properties*, Journal of Cultural Heritage, 11(1), 10–18, 2010
- [59] **Pel L., Sawdy, A., Voronina V.**, *Physical principles and efficiency of salt extraction by poulticing*, Journal of Cultural Heritage, 11(1), 59–67, 2010
- [60] **Carretero M.I., Bernabé J.M., Galán E.**, *Application of sepiolite–cellulose pastes for the removal of salts*, Applied Clay Science 33 43–51, 2006
- [61] **Rivas T., Alvarez E., Mosquera M. J., Alejano L., Taboada, J.**, *Crystallization modifiers applied in granite desalination: The role of the stone pore structure*, Construction and Building Materials, 24(5), 766–776, 2010
- [62] **Rodriguez-Navarro C., Fernandez L. L., Doehne E., Sebastian E.**, *Influencing Crystallization Damage in Porous Materials through the Use of Surfactants :*

*Experimental Results Using Sodium Dodecyl Sulfate and Cetyltrimethylammonium Chloride*, Langmuir 16, 947–954, 2000

[63] **Rodriguez-Navarro C., Fernandez L. L., Doehne E., Sebastian E.**, *Effects of ferrocyanide ions on NaCl crystallization in porous stone*, Journal of Crystal Growth, 243(3-4), 503–516, 2002

[64] **Ruiz-Agudo E., Rodriguez-Navarro C., Sebastián-Pardo E.**, *Sodium sulfate crystallization in the presence of phosphonates: Implications in ornamental stone conservation*, Crystal Growth & Design 6: 1575–1583, 2006

[65] **Scherer G. W. , Espinosa R., Meg McNall, Aiyejima A.**, *Final report Controlling Salt damage*, November 1 2010, <http://web.me.com/gwscherer1/SchererGroup>

[66] **Cassar J., Marrocchi a, Santarelli M. a, Muscat M.**, *Controlling crystallization damage by the use of salt inhibitors on Malta's limestone*, Materiales de Construcción, 58, 281–293, 2008

[67] **Franceschini M., Broggi A., Bracciale M. P., Sommei L., Santarelli M. L., Marrocchi, A.**, *Effectiveness of Phosphocitrate as Salt Crystallization Inhibitor in Porous Materials: Case Study of the Roman Mosaic of Orpheus and the Beasts (Perugia, Italy)*, International Journal of Architectural Heritage, 9(3), 195–200, 2014

[68] *“BaSO<sub>4</sub> Scaling Inhibition”* disponibile al sito:

<https://baso4scaling.wikispaces.com/Inhibition>

[69] *“Solubility”* in *“Fundamentals of Chemistry”* disponibile al sito: <http://www.chem.wisc.edu/deptfiles/genchem/sstutorial/Text11/Tx112/tx112.html>

[70] *“Solubility of sodium sulfate in gram per 100 g H<sub>2</sub>O versus temperature (°C)”* disponibile al sito:

<http://chemicals.etacude.com/s/more/na2so4.html>

[71] **Johnson K. E.**, *What' s an Ionic Liquid ?*, The Electrochemical Society Interface, (Spring 2007), 38–41. 2007

[72] **ChemFiles**, *Enabling Technologies Ionic Liquids*, Vol. 5 No. 6, 2008

[73] UNI EN 12370:2001 Metodi di prova per pietre naturali - Determinazione della resistenza alla cristallizzazione dei sali

[74] **Levi P.**, *Il sistema periodico*, 1975 ristampa Einaudi, Trento, 2014

[75] *“Carta geologica della Sardegna”*, disponibile al sito:

[http://www.parcogeominerario.eu/images/img\\_contenuti/Carta\\_Geologica\\_Sardegna.jpg](http://www.parcogeominerario.eu/images/img_contenuti/Carta_Geologica_Sardegna.jpg)

- [76] **Strohmeinger C., Wirsing, G.**, *A Proposed Extension of Folk'S (1959, 1962) Textural Classification of Carbonate Rocks*. Carbonates and Evaporites 6, 23–28, 1991
- [77] **Bottero S., Carboni S., Pala A.**, *Studio idrogeologico del bacino del rio di Santa Caterina di Pittinuri (Cuglieri, Sardegna Centro-Occidentale)*, Rendiconti Seminario Facoltà Scienze Università Cagliari Vol. 72 Fasc. 1, 2002
- [78] **Cherchi A., Montadert L.**, *Il sistema di rifting oligo-miocenico del Mediterraneo occidentale e sue conseguenze paleogeografiche sul Terziario sardo*, Mem. Soc. Geol. It., 24, 387-400, 1981
- [79] *Chronostratigraphic chart 2014*, ICS, Global Boundary Stratotype Section and Point (GSSP) of the International Commission of Stratigraphy, Status on 2010
- [80] UNI EN 14579:2005 Metodi di prova per pietre naturali - Determinazione della velocità di propagazione del suono
- [81] **Fort R., Varas M. J., Alvarez de Buergo M., Martin-Freire D.**, *Determination of anisotropy to enhance the durability of natural stone*, J. Geophys. Eng. 8, S132–S144, 2011.
- [82] **Ruedrich, J., Knell, C., Enseleit, J., Rieffel, Y. & Siegesmund S.**, *Stability assessment of marble statuarys of the Schlossbrücke (Berlin, Germany) based on rock strength measurements and ultrasonic wave velocities*. Environ. Earth Sci. 69, 1451–1469, 2013
- [83] **Mameli P. L.**, *Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine*, 2012, doi 10.6092/unibo/amsdottorato/4824.
- [84] **Guydader, J., Denis A.**, *Propagation des ondes dans les roches anisotropies sous contrainte évaluation de la qualité des schistes ardoisiers*, Bull Eng Geo, Vol. 33, 49–55, 1986
- [85] **Mark V.**, *Pundit manual for use with the portable ultrasonic non-destructive digital indication tester*, C.N.S. ELECTRONICS LTD, 61-63 Holmes Road, London, NW5 3AJ, Johnson Matthey, 1989-90
- [86] UNI EN 1926:2007 Metodi di prova per pietre naturali - Determinazione della resistenza a compressione uniassiale
- [87] Normal 7/81 Assorbimento per immersione totale -
- [88] UNI EN 15801:2010 Conservazione dei beni culturali - Metodi di prova - Determinazione dell'assorbimento dell'acqua per capillarità
- [89] UNI EN 1936 – 2007 Metodi di prova per pietre naturali - Determinazione della massa volumica reale e apparente e della porosità totale e aperta

[90] Normal 29/88 Misura dell'indice di asciugamento

[91] “*Colors in Minerals*”, disponibile al sito:

<https://www.enmu.edu/services/museums/miles-mineral/colors.shtml>

[92] **Pel, L., Kopinga, K. & Kaasschieter, E. F.**, *Saline absorption in calcium-silicate brick observed by NMR scanning*, J. Phys. D. Appl. Phys. 33, 1380–1385, 2000

[93] **Gonçalves T., Pel L., Rodrigues J.**, *Drying of salt-contaminated masonry: MRI laboratory monitoring*, Environ. Geol. 52, 293–302, 2007

[94] **Petković J., Huinink H. P., Pel L., Kopinga K., van Hees R. P. J.**, *Salt transport in plaster/substrate layers*, Mater. Struct. 40, 475–490, 2007

[95] **Rijniers L. a., Pel L., Huinink H. P., Kopinga K.**, *Salt crystallization as damage mechanism in porous building materials - A nuclear magnetic resonance study*, Magn. Reson. Imaging 23, 273–276, 2005

[96] **Voronina V.**, *Salt extraction by poulticing: an NMR study*, Ph.D. thesis, Eindhoven University of Technology, the Netherlands, 2011

[97] “*The Basics of MRI, capitolo 3*”, disponibile al sito:

<https://www.cis.rit.edu/htbooks/mri/chap-3/chap-3-i.htm#3.14>

[98] “*The Basics of MRI, capitolo 4*”, disponibile al sito:

<https://www.cis.rit.edu/htbooks/mri/chap-4/chap-4-i.htm#4.3>

[99] **Boito C.**, *I restauri in architettura*, 1893, in “*Camillo Boito. Il nuovo e l’antico in architettura*”, a cura di M.A. CRIPPA, 1° ed. JAcA Book, Milano, 1988

[100] **CIE Publication**, *Colorimetry*, (2<sup>nd</sup> edition), No 15.2, Bureau Central de la Commission Internationale de l’Éclairage, Vienna, 1986

[101] **Palazzi S.**, *Colorimetria: la scienza del colore nell’arte e nella tecnica*, Fiesole, Nardini, 1995

## Appendice A

### Condizioni strumentali

#### ➤ XRD

Raw Data Origin	ASCII-2Theta-Intensity (.ASC)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	3.0000
End Position [°2Th.]	70.0000
Step Size [°2Th.]	0.0200
Scan Step Time [s]	1.0000
Offset [°2Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	1.0000
Irradiated Length [mm]	10.00
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	0.1000
Measurement Temperature [°C]	25.00
Anode Material	Cu
Goniometer Radius [mm]	240.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

#### ➤ MIP

##### Hg Parameters

Adv. Contact Angle: 130.000 degrees Rec. Contact Angle: 130.000 degrees

Hg Surface Tension: 485.000 dynes/cm Hg Density: 13.5335 g/mL

##### User Parameters

Param 1: 0.000 Param 2: 0.000 Param 3: 0.000

Low Pressure:

Evacuation Pressure: 50  $\mu$ mHg

Evacuation Time: 5 mins

Mercury Filling Pressure: 0.0106 MPa

Equilibration Time: 10 secs

High Pressure:

Equilibration Time: 10 secs

➤ Cromatografia ionica

Cromatografo ionico a soppressione, Dionex, modello ICS90. Colonna per anioni e IonPac AS14A (4x250 mm) e la pre-colonna AG14A (4x50 mm).

Eluente AS14A (8.0 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/10.0 mM NaHCO<sub>3</sub>, dil. 100 volte per l'uso). Inj. 10 microl e flusso 1 ml/min

➤ Termografia all'infrarosso

Termocamera IR FLIR B 365

Sensibilità termica/NETD 50 mK a 30 °C

Campo visivo (FOV) /distanza minima di messa a fuoco 25° x 19°/0,4 m

Campo spettrale 7,5 - 13  $\mu$ m

Risoluzione spaziale (IFOV) 2,18 mrad

Frequenza di immagine 9 Hz o 30 Hz

Focal Plane Array (FPA)

Microbolometro non raffreddato

Campo di impiego -20°C e +500°C

Risoluzione termica  $\pm$  0.08°C

➤ Datalogger miniaturizzati

Tynntag ULTRA 2

16 bit

32.000 letture

Campo di misura: T= -25°C ÷ +85°C, UR=0% ÷ 95%

Precisione:  $\pm$ 0.2 °C nel range 0°C-70°C e  $\pm$ 3.0% UR a 25°C

Veloce scarico dei dati

Custodia IP54

➤ Stazione microclimatica

DAVIS Vantage Pro Plus, di una linea ADSL 2+ Telecom Italia per la trasmissione dei dati, di due Web Cam Vivotech, per le immagini in diretta

Lettura da -40 a +65°C

Precisione: +-0,5°C

Aggiornamento: 10 sec

Lettura da 0 a 100%

Precisione: 3%

Aggiornamento ogni min

PRECIPITAZIONI: Lettura giornaliera: fino a 9999mm, Lettura mensile/annuale: 19999mm

Precisione: +-5%

Aggiornamento ogni 10 sec

Campo di misura: T=-40 ÷ +65°C ±0.5°C, UR=3%.

## Allegato 1

Formule chimiche dei composti indicati nella ricerca

Albite:  $\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$

Calcite:  $\text{CaCO}_3$

Clinocloro:  $(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

Gaylussite:  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Gesso:  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Gismondina:  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Halite:  $\text{NaCl}$

Hydromagnesite:  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Illite:  $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$

Microclino:  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$

Mirabilite:  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Muscovite:  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$

Quarzo:  $\text{SiO}_2$

Thenardite:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Trona:  $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Wegscheiderite:  $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 3\text{NaHCO}_3$

PVS:  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OSO}_3\text{K})]_n$

DTPMP:  $\text{C}_9\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{P}_5$

NaFeC:  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

KFeC:  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

1-etil-3-metilimidazolio etil solfato:  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$

## Simboli e sigle

UR: umidità relativa

$UR_{eq}$ : umidità relativa di equilibrio

$P_s$ : pressione di vapore nella soluzione satura

$P_0$ : pressione di vapore nell'aria satura

$J_D$ : flusso evaporativo per l'acqua nella Legge di Darcy

k: permeabilità del mezzo poroso

$\eta$ : viscosità del liquido

$\Delta P_{ab}$ : gradiente di pressione da a verso b

$P_c$ : pressione capillare

$\gamma$ : tensione superficiale all'interfaccia liquido-vapore

$\vartheta$ : angolo di contatto all'interfaccia aria-liquido e aria-solido

r: raggio del poro

$J_F$ : flusso molare del componente a nella direzione z nella Legge di Fick

$D_{ab}$ : coefficiente di diffusione da a verso b

$c_a$ : concentrazione di a

z: distanza di diffusione

$J_{tot}$ : flusso totale ( $J_D + J_F$ )

Pe: numero di Peclet

U: velocità del fluido

L: lunghezza caratteristica del campione

$D_{eff}$ : effettivo coefficiente di diffusione degli ioni salini nel materiale poroso

$D_s$ : coefficiente di diffusione del sale

$\phi$ : porosità del materiale

T: tortuosità nel mezzo poroso

$\Delta P_{cr}$ : gradiente di pressione di cristallizzazione

$p_s - p_l$ : differenza di pressione tra il cristallo solido in crescita e la pressione della fase liquida

$R_g$ : costante universale dei gas

$T_a$ : temperatura assoluta

$V_{mcr}$ : volume molare del cristallo

$C/C_s$ : rapporto tra la concentrazione della soluzione sovrasatura nel poro e quella satura

$R$ : raggio del poro grande connesso al capillare di raggio  $r$

$\gamma_{SL}$ : energia libera all'interfaccia cristallo solido/liquido

$\gamma_{CL}dA$ : incremento nell'energia superficiale

$k_{SL}$ : curvatura per un cristallo sferico con raggio  $r$  ( $k_{SL} = 2/r$ )

$V_{ma}$ : volume molare dell'acqua di cristallizzazione

$P_h$ : pressione di dissociazione del sale idrato alla temperatura  $T$

$P_i$ : pressione di idratazione

$\Delta V$ : incremento del volume di idratazione per alcuni sali

$PM_a$ : peso molecolare del sale anidro

$PM_i$ : peso molecolare del sale idrato

$\rho_a$ : densità del sale anidro

$\rho_i$ : densità del sale idrato

$K_{MX}$ : costante di equilibrio della reazione di dissociazione

$m_M$ : molalità del catione  $M$  nella soluzione satura

$m_X$ : molalità dell'anione  $X$  nella soluzione satura

$\gamma_M$ : coefficienti di attività del catione

$\gamma_X$ : coefficienti di attività dell'anione

$v_M$ : numero degli ioni positivi

$v_X$ : numero degli ioni negativi

$n$ : numero delle molecole d'acqua

$a_w$ : attività dell'acqua

$K$ : costante di equilibrio per la reazione di idratazione

$P_{0,eq}$ : pressione parziale del vapore acqueo in equilibrio

$UR_{eq, lim}$ : umidità relativa di equilibrio per una soluzione mista

$T_{min}$ : temperatura minima

$T_{\max}$ : temperatura massima  
 $T_{\text{mod}}$ : moda della temperatura  
 $T_{\text{med}}$ : temperatura media  
 $UR_{\min}$ : umidità relativa minima  
 $UR_{\max}$ : umidità relativa massima  
 $UR_{\text{mod}}$ : moda dell'umidità relativa  
 $UR_{\text{med}}$ : umidità relativa media  
 $\Delta_{\max}$  gradiente massimo  
US: umidità specifica  
IN1: inibitore di cristallizzazione a base di 1-etil-3-metilimidazolio etil solfato  
IN2: inibitore di cristallizzazione a base di fosfonati  
S1: soluzione composta da  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,43M  
S2: IN1 1% P/V in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,43M  
S3: IN1 5% P/V in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,43M  
S4: IN2 1% P/V in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,43M  
S5: IN2 5% P/V in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,43M  
 $v_{\text{ev}}$ : velocità di evaporazione delle soluzioni  
SC: calcare biomicritico proveniente dalla cava di S. Caterina di Pittinuri (OR)  
 $v_{\text{ul}}$ : velocità delle onde ultrasoniche  
 $C_a$ : coefficiente di anisotropia strutturale  
 $E_D$ : modulo elastico dinamico  
 $R_c$ : resistenza a compressione uniassiale  
CA: coefficiente medio di assorbimento d'acqua per capillarità  
 $M^*$ : coefficiente asintotico medio.  
CI: coefficiente di imbibizione  
 $\phi_{\text{acc}}$ : porosità accessibile  
 $\text{H}_2\text{O}_f$ : acqua superficiale assorbita a fine prova  
 $\Delta M/M$ : variazione di massa  
mo: massa del campione imbibito all'inizio della prova

mi: massa del campione al tempo i  
t: tempo  
IA: indice asciugamento  
Qi: contenuto d'acqua in funzione del tempo  
 $\Delta M$ : Perdita di peso percentuale  
NMR: Nuclear Magnetic Resonance  
RF: impulsi di radiofrequenza  
 $\gamma$ : rapporto giromagnetico del nucleo  
 $B_0$ : intensità del campo magnetico statico  
M: magnetizzazione dell'atomo  
S: trasformata di Fourier  
t1: tempo di rilassamento trasversale  
t2: tempo di rilassamento longitudinale  
tR: tempo di ripetizione  
k: sensitività del nucleo  
 $\rho_s$ : densità di spin nel campione  
tE: tempo di echo  
SC\_nt: serie di cubi SC non trattati  
SC\_IN1: serie di cubi SC trattati con soluzione di IN1 al 5% P/V in acqua distillata  
SC\_IN2: serie di cubi SC trattati con soluzione di IN2 al 5% P/V in acqua distillata  
SC\_nt\_1: serie di cubi SC prima del trattamento con soluzione di IN1 al 5% P/V in acqua distillata  
SC\_nt\_2: serie di cubi SC prima del trattamento con soluzione di IN2 al 5% P/V in acqua distillata  
m\_IN1: massa di IN\_1 assorbita  
m\_IN2: massa di IN\_2 assorbita  
 $\Delta$ : variazione tra due o più parametri  
L\*: componente della luminosità  
a\*: componente del colore rosso/verde  
b\*: componente del colore gialla/blu

$\Delta E$ : variazioni di colore calcolata secondo CIELab

$v_{evMED}$ : velocità di evaporazione media (g/h)

$t_c$ : tempo di contatto

SC\_A: serie di parallelepipedi in risalita capillare in soluzione 0,43M di  $Na_2SO_4$

SC\_B: serie di parallelepipedi in preimmersione in soluzione di IN1 al 5% P/V e conseguente risalita capillare in soluzione 0,43M di  $Na_2SO_4$

SC\_C: serie di parallelepipedi in preimmersione in soluzione di IN2 al 5% P/V e conseguente risalita capillare in soluzione 0,43M di  $Na_2SO_4$

SC\_D: serie di parallelepipedi in predegrdo per tre giorni in soluzione 0,43M di  $Na_2SO_4$  e successiva applicazione di IN1 al 5% P/V mediante impacchi di polpa di cellulosa

SC\_E: serie di parallelepipedi in predegrdo per tre giorni in soluzione 0,43M di  $Na_2SO_4$  e successiva applicazione di IN2 al 5% P/V mediante impacchi di polpa di cellulosa

## Lista delle pubblicazioni

**Gianfranco Carcangiu, Marta Casti, Giuseppe Desogus, Paola Meloni, Roberto Ricciu**, *Methodology to Investigate the Microclimate of a Cultural Heritage Inserted in a Semi-Confined Environment*, International Journal of Mechanics and Control, 2013,

**Paola Meloni, Gianfranco Carcangiu, Francesco Secchi, Giuseppe Desogus, Roberto Ricciu, Marta Casti, Ombretta Cocco**, *Conservation and materials compatibility in the archaeological site of Viale Trieste 105 (CA) – Sardinia*, in «Conservazione e valorizzazione dei siti archeologici: apporti scientifici e problemi di metodo», Bressanone 9-12 Luglio 2013,

**Gianfranco Carcangiu, Marta Casti, Giuseppe Desogus, Paola Meloni, Roberto Ricciu**, *Microclimatic monitoring of a semi-confined archeological site affected by salt crystallisation*, Journal of Cultural Heritage, In Press, Corrected Proof, Available online 4 March 2014,

**Gianfranco Carcangiu, Paola Meloni, Marcella Palomba, Ombretta Cocco, Fabio Sitzia, Arianna Murru, Maura Carboni, Marta Casti, Alessandro Ruggieri**, *Geomaterials and decay forms of the coastal towers of Piscinni and Foghe, Western Sardinia*, Conference: Defensive Architecture of the Mediterranean - XV to XVIII Centuries - International Conference on Modern Age Fortifications of the Western Mediterranean Coast FORTMED2015, At Valencia, Volume: II, Oct 2015,

**Ombretta Cocco, Paola Meloni, Gianfranco Carcangiu, Marcella Palomba, Stefano Enzo, Maura Carboni, Marta Casti, Arianna Murru, Alessio Farci, Alessandro Ruggieri**, *Durability of repair mortars used in restoration of a Sardinian coastal tower: assessment after ten years*, Conference: Defensive Architecture of the Mediterranean - XV to XVIII Centuries - International Conference on Modern Age Fortifications of the Western Mediterranean Coast FORTMED2015, At Valencia, Volume: II, Oct 2015

**Gianfranco Carcangiu, Stefano Columbu, Paola Meloni, Maura Carboni, Marta Casti, Ombretta Cocco, Arianna Murru, Marcella Palomba, Alessandro Ruggieri**, *Methodological approach in the conservation of coastal Fortifications*, Conference: Defensive Architecture of the Mediterranean - XV to XVIII Centuries - International Conference on Modern Age Fortifications of the Western Mediterranean Coast FORTMED2015, At Valencia, Volume: II, Oct 2015

## Ringraziamenti

Ringrazio la Soprintendenza Archeologica per le Province di Cagliari e Oristano e il Comune di Cagliari per avermi concesso di studiare il Cubicolo di Munazio Ireneo.

Ringrazio i miei tutor, Paola Meloni e Giuseppe Desogus, per avermi seguita durante questo percorso e il Prof. Ulrico Sanna, sempre disponibile per chiarimenti. Un ringraziamento speciale a Giorgio Pia che mi ha dato utili consigli per la scrittura della tesi.

Ringrazio Gianfranco Carcangiu, Martina Piredda, Claudio e Alessandro Zara per avermi dato supporto nella realizzazione nelle analisi SEM, cromatografia ionica e per l'allestimento dei campioni per la microscopia ottica.

Grazie a Marcella Palomba, Roberto Licheri e Roberto Ricciu che mi hanno pazientemente aiutata nelle interpretazioni XRD, nelle osservazioni in microscopia ottica e con il controllo microclimatico.

Ringrazio sinceramente Leo Pel e i colleghi di Eindhoven per l'avventura con l'NMR.

Grazie a Nicola Castangia per i sopralluoghi e le fotografie nel Cubicolo.

Grazie ad Alessandro e Vasco per aver risolto i miei dubbi di chimica e fisica e a Fabio per l'aiuto con la parte grafica.

Grazie alle mie fantastiche colleghe Marta, Arianna, Ombretta, Georgia, Maura, Laura, Maddalena, Ludovica, Miriam, Elisabetta, Stefania, Jessica ed Eleonora per avermi sempre aiutata e supportata nelle difficoltà.

Grazie agli amici Annalisa, Ylenia, Leo, Giovanni, Stefania, Vanessa, Noemi, Martina, Sara, Gianfranco, Nicola, Flavia, Mattia, Daiana, Michela, Giovanna e ai compagni di atletica che mi hanno regalato momenti di svago e spensieratezza durante questo percorso.

Grazie a mia madre e mia sorella, sempre presenti.