



Tesi di Laurea Magistrale

Politecnico di Torino

Collegio di Architettura

Corso di Laurea Magistrale in Architettura per il restauro e valorizzazione del
patrimonio esistente

**IL DEGRADO DEI MATERIALI LAPIDEI NATURALI:
CONFRONTO FRA SOLUZIONI CONSOLIDANTI E
CONTESTUALIZZAZIONE DEI REQUISITI
DELL'INTERVENTO DI CONSOLIDAMENTO TRAMITE
L'ANALISI CRITICA DI CASI STUDIO**

candidata Martina Avenoso matricola 263195

relatore Prof.ssa Paola Palmero

correlatore Prof.ssa Monica Naretto

Anno Accademico 2020-2021

Alla mia famiglia,

a Luca, a Lulù.

Sommario

INTRODUZIONE	6
PARTE PRIMA	8
1.1 I MATERIALI LAPIDEI NATURALI: origine, classificazione, caratteristiche	8
1.1.1 Struttura e classificazione dei minerali.....	8
1.1.2 Classificazione e proprietà delle rocce	10
1.1.3 Estrazione e produzione	13
1.2 IL DEGRADO DEI MATERIALI LAPIDEI NATURALI.....	14
1.2.1 Classificazione dei fenomeni di degrado dei materiali lapidei secondo la normativa UNI 11182:2006 ed il glossario ICOMOS-ISCS	15
1.2.2 Il legame tra sollecitazioni ambientali e caratteristiche intrinseche come cause del degrado: acqua, idrofilia e porosità.....	24
1.2.3 Pietre compatte e pietre porose: alcuni esempi di meccanismi di degrado in marmi, calcari e graniti.....	27
1.2.4 Il biodeterioramento	31
1.2.5 L'inquinamento atmosferico e l'influenza delle precipitazioni nella formazione di croste nere	35
1.2.6 Degrado generato dalla presenza di umidità e cristallizzazione dei sali	49
PARTE SECONDA	54
2.1 RESTAURO E FASI PRELIMINARI DI CONOSCENZA DEL MANUFATTO	54
2.1.1 Il restauro della pietra come problematica nella sfera della conservazione e della valorizzazione dei beni architettonici	54
2.1.2 Diagnostica	62
2.2. INTERVENTO DI CONSERVAZIONE: TRATTAMENTI PER MATERIALI LAPIDEI	67
2.2.1 Pulitura.....	67
2.2.2 Trattamenti di consolidamento e protezione.....	71
2.2.3 Prodotti inorganici con funzione consolidante	75
2.2.4 Prodotti organici con funzione consolidante: innovazione tecnologica nell'utilizzo di silicato di etile TEOS	83
2.2.5. Prodotti organici polimerici con funzione consolidante e protettiva	94

2.2.6 Sostenibilità degli interventi e problematiche connesse all'uso di solventi ..	103
2.2.7 Considerazioni	106
2.2.8 Analisi critica dell'efficacia, compatibilità e durabilità di prodotti consolidanti	108
2.2.9 Confronto	133
PARTE TERZA	137
3.1 IL CONSOLIDAMENTO DELLA PIETRA: VALUTAZIONE DEL TRATTAMENTO NEL RISPETTO DEI PRINCIPI DEL RESTAURO	137
3.1.1 Discussione critica del rapporto fra contributi teorici e pratici	138
3.1.2 Contestualizzazione dei principi del restauro e coerenza nei trattamenti di consolidamento.....	142
3.1.3 Analisi critica di interventi di consolidamento.....	147
3.2 PROPOSTA DI UN INTERVENTO DI CONSOLIDAMENTO.....	163
3.2.1 Breve inquadramento del caso studio: il Sacro Monte di Varallo.....	163
3.2.2 La Basilica	165
3.2.3 Le pietre	171
3.2.3 Fenomeni di degrado	176
3.2.4 Proposta d'intervento	188
CONCLUSIONE.....	196
BIBLIOGRAFIA	198
RINGRAZIAMENTI.....	209

INTRODUZIONE

L'impiego delle pietre naturali come materiale da costruzione è diffuso in tutto il mondo, sin dall'antichità, sia per funzioni strutturali che ornamentali. In origine, l'utilizzo di pietre calcaree, arenarie, graniti o marmi era strettamente legato alla loro disponibilità sul territorio locale, nonché alla facilità di estrazione e lavorabilità, senza tenere conto dell'influenza delle proprietà intrinseche di ciascuna di esse. Con il passare del tempo e grazie all'innovazione tecnologica, si ha la possibilità di caratterizzare e distinguere le tipologie di pietre in base alla loro origine geologica ed alla loro natura mineralogica per ottenere migliori prestazioni ed un impiego più efficiente. Al giorno d'oggi difficilmente si utilizza la pietra in blocchi per la realizzazione di strutture portanti a secco o con malte d'allettamento, ad esclusione di casi specifici legati ad architetture rurali e a condizioni ambientali, paesaggistiche e climatiche ben definite. Molto più frequente è l'impiego delle pietre naturali per la realizzazione di finiture, pavimentazioni, manti di copertura, rivestimenti, elementi d'arredo o come aggregati per il confezionamento di malte e calcestruzzi. Considerando però l'ampia diffusione dei lapidei naturali, oltre ai laterizi, come materiali da costruzione impiegati nella maggior parte del patrimonio edilizio storico, è fondamentale conoscerne le caratteristiche intrinseche e le cause dei meccanismi di degrado cui sono soggetti per la realizzazione di interventi di conservazione e restauro coerenti, nel rispetto dei requisiti di compatibilità, efficacia e durabilità. Nella *Parte prima* della tesi si compie un'introduzione teorica rispetto all'origine, alle caratteristiche intrinseche e proprietà della pietra, cui si legano inevitabilmente i meccanismi di degrado cui è soggetta. Si individua come causa prima dell'insorgere di fenomeni di degrado, la presenza di acqua; quest'ultima crea l'ambiente adatto alla proliferazione di microorganismi ed agenti biodeteriogeni ma è anche causa della formazione di incrostazioni superficiali di diversa entità, in concomitanza con agenti inquinanti sempre più presenti nell'atmosfera. Inoltre, l'abbondante presenza d'acqua sottoforma di umidità, all'interno dei materiali può provocare la migrazione, evaporazione e rideposito di sali dannosi per la pietra. Una volta individuate le cause del degrado, tramite l'analisi delle sue manifestazioni, è necessario proporre un intervento di restauro. Nella *Parte seconda* si pone molta attenzione alla definizione di restauro, agli obiettivi e requisiti richiesti dalle operazioni di diagnostica, pulitura, protezione e soprattutto consolidamento. Quando il materiale lapideo naturale mostra evidenti ed estese forme di decoesione, disgregazione e disomogeneità strutturale è necessario intervenire mediante l'impregnazione profonda di un prodotto consolidante, in grado di ristabilire l'equilibrio, la resistenza meccanica e la coesione al materiale. Nell'ambito dell'intervento di consolidamento, numerosi sono i prodotti utilizzati e sperimentati nel corso dei decenni. Si procede all'analisi di casi studio bibliografici, riguardanti tre classi di

prodotti fra i più utilizzati e documentati nell'intervento di consolidamento: prodotti inorganici (idrossido di calcio), metallorganici (silicato di etile) e polimerici (resine acriliche) e le rispettive trasformazioni che hanno subito nel corso dei decenni, grazie all'innovazione tecnologica e alla ricerca. Si compie una contestualizzazione dei principi del restauro attraverso una lettura critica dei casi studio; come è possibile valutare l'efficacia, la durabilità e la compatibilità di questi prodotti con il substrato? Quali sono i parametri da considerare e quali sono i limiti e le incertezze ritenute tollerabili? È opportuno ricordare che nessun materiale naturale o prodotto artificiale è infinitamente resistente o esente da invecchiamento e degrado; la scelta del miglior prodotto consolidante deve essere guidata dalla necessità di ottenere l'intervento più efficace, compatibile e duraturo possibile. Oltre alla lettura critica di sperimentazioni dei materiali consolidanti, nella *Parte terza*, si considera l'intervento di consolidamento nel suo complesso attraverso la definizione dei suoi obiettivi e dei suoi requisiti. Questo lavoro di tesi ha, dunque, l'obiettivo di analizzare la complessità del dibattito attorno al tema del restauro dei materiali lapidei naturali, sia nell'ambito teorico-scientifico che pratico sottolineando proprio il divario che spesso emerge fra questi due contributi. L'analisi di casi studio di interventi di consolidamento permette di comprendere le procedure e le scelte alla base di un progetto di restauro tenendo presente che ogni intervento è a sé stante, influenzato dalla tipologia di materiali utilizzati, dai fenomeni di degrado coinvolti, dalle condizioni ambientali cui è esposto il manufatto, dalla presenza di interventi precedentemente realizzati. Tutte queste particolarità, però, devono essere tenute in conto per il raggiungimento di obiettivi comuni a tutti gli interventi di restauro adeguatamente realizzati: efficacia, compatibilità e durabilità. Nonostante la tesi abbia un carattere teorico ed analitico, con l'obiettivo di riassumere i vari e complessi aspetti trattati, dedica un'ultima parte all'analisi di un caso studio reale, con una proposta preliminare di un intervento sulla scalinata d'accesso ed elementi del basamento marmoreo della facciata della Basilica dell'Assunta del Sacro Monte di Varallo Sesia.

PARTE PRIMA

1.1 I MATERIALI LAPIDEI NATURALI: origine, classificazione, caratteristiche

1.1.1 Struttura e classificazione dei minerali

I materiali lapidei o pietre naturali si considerano come un agglomerato naturale formato da uno o più minerali. Questi ultimi sono dei composti di origine naturale, solidi, inorganici¹, aventi una composizione chimica ben definita ed una distribuzione degli atomi ordinata e regolare chiamata *struttura cristallina* generata da un processo geologico. Questo tipo di struttura è costituita da atomi o molecole legate da legami chimici forti, a natura ionica e covalente. La disposizione di questi atomi nello spazio si ripete ad intervalli regolari lungo tutte e tre le direzioni, creando una struttura tridimensionale complessa definita *reticolo cristallino*.

Le principali proprietà fisico-meccaniche del minerale sono dipendenti sia dal legame chimico (forza e distanza di legame) che dalla struttura cristallina. Queste caratteristiche, insieme alla composizione chimica, rendono ciascun minerale distinguibile dagli altri.

- Le principali proprietà fisiche dei minerali sono: La temperatura *di fusione*;
- La *densità* (kg/m^3), cioè il rapporto fra la massa del minerale ed il suo volume, che dipende sia dalla distribuzione degli atomi nella struttura che dal peso atomico degli atomi costituenti;
- La *durezza* ovvero la capacità del minerale di resistere all'abrasione o alla scalfittura. È strettamente dipendente dalla forza dei legami reticolari e si misura utilizzando scale assolute come la scala Rosiwal, Knoop o vickers, ottenute tramite test di laboratorio o tramite una scala empirica come quella di Mohs²;
- La *sfaldabilità* cioè la tendenza del minerale a rompersi, in seguito ad un urto e ad un'azione meccanica, secondo superfici piane o parallele. A livello strutturale, la sfaldatura si verifica nelle direzioni lungo le quali i legami interatomici sono più deboli;
- La *lucentezza* che misura la capacità di un minerale di riflettere la luce sulla sua superficie. Questa proprietà dipende dal rapporto fra la quantità di luce riflessa e quella che viene rifratta o assorbita dal minerale. Si distingue in lucentezza metallica e non metallica. In base alla quantità di luce riflessa, assorbita o rifratta i minerali si distinguono in: opachi, trasparenti e traslucidi;

¹ *Inorganico*: composto privo di atomi di carbonio;

² La scala di Mohs, con valori da 1 a 10, misura la durezza delle pietre in funzione della possibilità di graffiarsi a vicenda; ad esempio il talco presenta valore di durezza più basso mentre il diamante presenta il valore più alto poiché graffia tutti gli altri; (Matteo GASTALDI, Luca BERTOLINI, *Introduzione ai materiali per l'architettura*, Novara: Deagostini, 2011, p.111);

- Il *colore* che è definito dall'assorbimento di varie lunghezze d'onda fra quelle comprese nello spettro della luce bianca;

Numerosissime sono le varietà di minerali presenti in natura, risulta quindi necessario ricorrere ad una classificazione elaborata considerando sia la composizione chimica che le caratteristiche strutturali dei minerali stessi.

Il gruppo più diffuso di minerali è quello dei silicati, che compongono circa l'80% dei materiali della crosta terrestre. Questi minerali sono formati da atomi di silicio e ossigeno che si legano chimicamente fra loro generando dei gruppi tetraedrici SiO_4^{4-} i quali, a loro volta, si uniscono formando strutture differenti (figura 1). I cationi³ che più frequentemente si legano e completano le strutture silicatiche sono il sodio, potassio, calcio, magnesio, ferro mentre si comporta in maniera differente l'alluminio, in quanto può sostituire parte del silicio originando *alluminosilicati*.

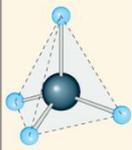
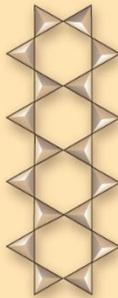
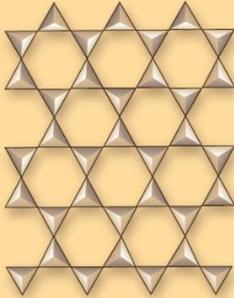
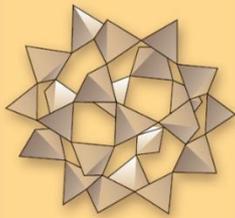
NESOSILICATI	SOROSILICATI	INOSILICATI		FILLOSILICATI	TECTOSILICATI
tetraedri separati	tetraedri uniti a gruppi	catena singola indefinita	catena doppia indefinita	strato indefinito	intelaiatura tridimensionale
					

Figura -1 tabella esemplificativa della classificazione dei silicati in base alla disposizione dei gruppi tetraedrici (Franco Bagatti, *Chimica, Capitolo 3 Silicati*, Zanichelli Editore, 2012);

I minerali non silicatici, chiamati carbonati, sono meno diffusi ma non per questo meno importanti nella costituzione delle rocce, come ad esempio la *calcite* CaCO_3 e la *dolomite* $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ che sono i componenti primari delle rocce sedimentarie carbonatiche. Meno numerosi ma sempre importanti sono il *solfo di calcio idrato* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gesso) e la *salgemma* NaCl .

³ *cationi*: ioni carichi positivamente, quelli carichi negativamente sono chiamati anioni;

1.1.2 Classificazione e proprietà delle rocce

Come detto nel capitolo precedente, le rocce sono aggregati naturali composti da uno o più minerali; nel primo caso sono dette rocce omogenee (gesso o calcare) mentre nel secondo caso sono definite eterogenee. Aldilà di questa distinzione è possibile individuare tre processi litogenetici, cioè generatori di rocce, che ne determinano la diversa struttura e quindi una differente classificazione in:

- Rocce eruttive;
- Rocce sedimentarie;
- Rocce metamorfiche;

Le *rocce eruttive* (o ignee) sono generate da processi di solidificazione e cristallizzazione di una massa fusa fluida, chiamata magma, proveniente dagli strati più profondi della terra e composta prevalentemente da silicati. Risalendo dal centro verso la superficie terrestre, il magma risente della diminuzione della temperatura e, raffreddandosi, cristallizza. Proprio in base alla velocità di raffreddamento della materia, le rocce eruttive si distinguono in intrusive ed effusive, caratterizzate da strutture e quindi proprietà differenti. Le *rocce intrusive*, o plutoniche (graniti, sieniti, dioriti), si formano all'interno della crosta terrestre, ad elevate profondità in camere magmatiche; in queste condizioni il magma si raffredda lentamente generando una roccia nella quale ogni minerale ha tempo di acquisire la propria forma e struttura cristallina. Quando il magma fuoriesce dalla superficie terrestre, traboccando come lava, il raffreddamento avviene con maggiore rapidità poiché vi è una variazione di temperatura e pressione abbondante (da circa 700°-1000° a quelli superficiali). Queste condizioni determinano un raffreddamento molto rapido della massa magmatica che cristallizza con struttura molto fine, in quanto la nucleazione dei cristalli non è seguita dalla fase di crescita. In taluni casi, il rapido raffreddamento non consente la formazione di strutture cristalline, con atomi disposti in maniera regolare sia a corto che a lungo raggio, e pertanto si assiste alla formazione di strutture amorfe. È così che si ottengono le *rocce effusive* (basalti, porfidi, pomice).

Le *rocce sedimentarie*, generate nel ciclo sedimentario, derivano dalla deposizione, accumulo e successivo consolidamento di materiali e detriti generati dall'azione disgregante di rocce preesistenti (rocce clastiche). I detriti sono trasportati dall'azione degli agenti atmosferici esogeni come acqua, ghiaccio e vento. Vi sono poi le rocce sedimentarie di origine chimica ovvero che derivano dalla precipitazione di sostanze disciolte in acqua (sali) o da sostanze organiche (gusci, scheletri, parti inorganiche di organismi). L'insieme dei processi fisici e chimici che convertono un sedimento in roccia (litificazione) è chiamato *diagenesi*. La litificazione avviene tramite *compattazione*, dovuta al peso dei materiali che mano a mano si sovrappongono l'uno all'altro, e *cementazione*

che avviene per la presenza d'acqua ricca di sostanze, nelle porosità. Queste rocce, immediatamente riconoscibili grazie alla presenza di strati, possono essere di tipo calcareo (calcare e dolomite), siliceo (arenaria, breccia), solfatico (gesso) e misto (argille, tufi).

Le *rocce metamorfiche* derivano dalla trasformazione di rocce ignee o sedimentarie in seguito ad azioni chimiche, fisiche e meccaniche che ne causano la ricristallizzazione e la cementazione. Questo processo di modifica della tessitura e composizione mineralogica della roccia è definito *metamorfismo* ed è influenzato da cambiamenti delle condizioni ambientali di temperatura e pressione. Esso avviene nelle profondità della crosta terrestre, senza giungere alla fusione del materiale coinvolto, e si può distinguere in metamorfismo di contatto o regionale. Il primo interessa porzioni di roccia entrate in contatto con magma mentre il secondo interessa grandi aree in profondità nella crosta. Le rocce metamorfiche (ardesie, lavagne, gneiss, marmi) presentano cristalli orientati che ne caratterizzano la tessitura scistosa grazie alla quale è possibile dividerle lungo specifiche direzioni.

In ambito architettonico ed ingegneristico, la classificazione delle rocce in base alla genesi risulta poco esaustiva in quanto fornisce indicazioni troppo generali riguardo al loro comportamento fisico, meccanico e chimico. Per questa ragione si decide di classificare i materiali lapidei anche per composizione, ovvero per tipi di sostanze e struttura delle quali sono composte o per classificazione commerciale. La classificazione per composizione si basa sul raggruppamento di rocce in base al tipo di minerale di cui sono composte: rocce *solfatiche* (solfato di calcio biidrato), rocce *carbonatiche* (carbonato di calcio e di magnesio, fra cui calcari, marmi e travertini ampiamente usati in edilizia per la produzione di leganti) ed infine le rocce *silicatiche* (silice e silicati, i più importanti sono i graniti, arenarie e argille).

La classificazione commerciale, descritta nella norma UNI EN 12670:2019⁴, suddivide le rocce naturali in differenti categorie in base alle caratteristiche geologiche e petrografiche utilizzando particolari e specifiche terminologie:

⁴ UNI EN 12670:2019- Pietre naturali- Terminologia / BS EN 12670:2019 – Natural stones- Terminology;

classe	caratteristiche	struttura	alcune tipologie
graniti	Roccia cristallina, compatta e lucidabile, da decorazione e costruzione, di natura silicatica, prevalentemente costituita da minerali di durezza Mohs dell'ordine 6-7	Fanero-cristallina con cristalli evidenti ad occhio nudo	Granito, gneiss, granulite, diorite, gabbro, sienite...
pietre	Si presentano sia compatte che porose con composizione mineralogica vastissima ma riferita a due classi: rocce tenere e/o poco compatte e rocce dure e/o compatte, non lucidabili	Differente in base alle caratteristiche mineralogiche e petrografiche	Basalto, ardesia, argille, tufo, calcare tenero, dolomia, quarzite...
marmi	Roccia cristallina, compatta, lucidabile, origine carbonatica, prevalentemente costituita da minerali con durezza Mohs dell'ordine 3-4	Diverse tipologie	Marmo, calcare compatto, calcescisto.
travertini	Rocce calcaree sedimentarie di deposito chimico	Struttura vacuolare	travertini

Tabella 1: schematizzazione della classificazione commerciale, descritta nella norma UNI EN 12670:2019

Indipendentemente dal tipo di classificazione cui ci si rivolge, è indispensabile conoscere le peculiarità e le proprietà dei singoli materiali per la buona riuscita di un progetto di costruzione ex-novo o di un intervento di restauro adeguato alle esigenze. Le proprietà possono essere raggruppate in: fisiche e meccaniche.

Tra le principali *proprietà fisiche*, dipendenti direttamente dalla genesi delle rocce, ricordiamo la porosità, la densità, il coefficiente di dilatazione termica, la conducibilità termica, l'igroscopicità e la durezza. La porosità è un parametro determinante poiché influenza la maggior parte delle proprietà di una pietra (densità, resistenza meccanica, durabilità...). Il livello di porosità nei materiali lapidei, così come in altri materiali, determina la possibilità di assorbimento d'acqua che è il principale fattore scatenante il degrado delle strutture. Le *proprietà meccaniche*, come la resistenza a compressione, flessione, urto e all'usura, descrivono il comportamento delle rocce quando su di esse è

applicata una forza di entità nota. Avendo un'elevata resistenza a compressione, i materiali lapidei sono utilizzati sin dall'antichità come materiale di base per la realizzazione di strutture portanti.

1.1.3 Estrazione e produzione

Le pietre utilizzate in architettura sono estratte da cave in blocchi molto grandi mentre, per i materiali usati come aggregati nel confezionamento di calcestruzzi e malte, si effettua il prelevamento dai corsi d'acqua o la frantumazione dei blocchi da cava. Le tecnologie usate per l'estrazione delle pietre da cava, scelte in base al tipo di materiale, esigenze economiche e praticità, sono: il *taglio esplosivo* che, nonostante sia una tecnica economica e flessibile, può causare microlesioni nel materiale; la *perforazione continua* con la realizzazione di fori ravvicinati ed allargati, l'impiego di *cunei meccanici o idraulici* e infine il taglio con il *filo diamantato*. Una volta estratto il blocco di pietra si procede con la riduzione in forme regolari e più piccole attraverso il processo di taglio (segazione o water jet) e la realizzazione della finitura superficiale per risaltare la tessitura della pietra stessa.

1.2 IL DEGRADO DEI MATERIALI LAPIDEI NATURALI

In generale, con fenomeni di degrado⁵, si intende l'insieme di quei fattori che agiscono nell'alterare l'aspetto, la consistenza, le dimensioni, le proprietà ed il comportamento del materiale, sia nei suoi elementi individuali sia come parti nell'insieme della struttura. La variazione di queste caratteristiche originali avviene in seguito allo scatenarsi di cause ambientali, temporali, biologiche, chimiche, fisiche ed antropogeniche che ne compromettono, irreversibilmente, la durabilità e la funzionalità. L'intensità e la rapidità di questi processi dipendono dalla combinazione di fattori esterni, legati alle condizioni ambientali, e fattori interni connessi alla resistenza fisica e meccanica del materiale lapideo. Per questa ragione il processo di degrado, qualunque sia la sua origine, si innesca e produce effetti differenti a seconda della struttura stessa dei materiali presi in analisi. Spesso risulta complicato individuare le cause ed i meccanismi di deterioramento poiché possono essere numerosi ed agire in modo concomitante, con modalità e tempistiche differenti. Alcune delle cause di accelerazione del processo naturale di decadimento⁶ o invecchiamento dei materiali per l'architettura sono da ricercare nella scelta inadeguata della pietra e nei metodi d'estrazione, nei metodi di lavorazione e finitura che possono provocare microfratture superficiali ed aumento della superficie di esposizione agli agenti esterni, in errori di progettazione ed esecuzione delle opere, in interventi non coerenti di manutenzione o restauro mediante utilizzo di materiali non compatibili, nel cambio di destinazione d'uso degli edifici, in atti di vandalismo, incuria ed abbandono degli stessi. Ai fenomeni che interessano direttamente i materiali lapidei, si sommano quelli che coinvolgono le malte d'allettamento, utilizzate nella realizzazione di alcune tipologie di murature, che ne influenzano la tenuta e l'adesione dei materiali lapidei, la distribuzione dei carichi meccanici, la quantità di umidità presente nelle murature. È comunque opportuno ricordare che non esiste nessun materiale, naturale o artificiale, esente o infinitamente resistente all'azione degli agenti atmosferici naturali o prodotti dall'uomo; l'inesorabile trasformazione cui è sottoposto il mondo materiale colpisce anche gli edifici ed i monumenti se non sottoposti ad interventi di manutenzione adeguati.

⁵ con questo termine, in riferimento alla norma UNI 11820:2006 si intende la modificazione di un materiale che comporta il peggioramento delle sue caratteristiche sotto il profilo conservativo;

⁶ Dal glossario ICOMOS-ISCS, con il termine *decadimento* si intende ogni modificazione fisica o chimica delle proprietà intrinseche della pietra che comporta perdita di valore o compromissione nell'utilizzo;

1.2.1 Classificazione dei fenomeni di degrado dei materiali lapidei secondo la normativa UNI 11182:2006 ed il glossario ICOMOS-ISCS

Prima di analizzare nello specifico alcune delle tipologie e delle cause di degrado dei materiali lapidei più comunemente diffuse, è necessario fare riferimento alla normativa di base per il riconoscimento e la descrizione di questi fenomeni: la norma UNI 11182:2006 che ha come obiettivo quello di descrivere i termini utili per indicare le differenti forme di alterazione e degradazione, visibili ad occhio nudo, cui sono soggetti i materiali lapidei naturali ed artificiali; ed il glossario ICOMOS-ISCS⁷, utile qualora si debba consultare documenti di ricerca scritti in inglese o francese, ed è specifico sul tema dei materiali lapidei naturali. A tal proposito, è di fondamentale importanza sapere distinguere, all'interno della famiglia dei materiali lapidei, quelli naturali da quelli artificiali: con materiali lapidei naturali, che sono l'oggetto di studio di questa tesi, ci si riferisce ai marmi, graniti, pietre e qualsiasi tipo di roccia impiegata in architettura mentre con materiali lapidei artificiali ci si riferisce ai materiali artificiali (malte, stucchi, prodotti ceramici...) impiegati in architettura che derivano dalla lavorazione e trasformazione di materie prime di origine naturale. Ai fini della presente norma si adottano le seguenti definizioni, con fotografia esemplificativa correlata:

NOME	DEFINIZIONE UNI 11182:2006	NOMENCLATURA o DEFINIZIONE ICOMOS:ISCS	FOTOGRAFIA (dalle fonti)
Alterazione cromatica	variazione naturale, a carico dei componenti del materiale, dei parametri che definiscono il colore. È generalmente estesa a tutto il materiale interessato; nel caso in cui l'alterazione di manifesti in modo localizzato è preferibile utilizzare il termine <i>macchia</i>	<i>Discolouration</i>	

⁷ ICOMOS-ISCS: *Illustrated glossary on stone deterioration patterns – Glossaire illustré sur les formes d'altération de la pierre*, monuments and sites, XV; per la lettura delle definizioni complete, delle immagini e sinonimi correlati si rimanda al testo originale

Alveolizzazione	Presenza di cavità di forma e dimensioni variabili, dette <i>alveoli</i> , spesso interconnesse e con distribuzione non uniforme;	<i>Alveolization</i>	 <p>Da ICOMOS-ISCS: <i>Illustrated glossary on stone deterioration patterns – Glossaire illustré sur les formes d'altération de la pierre, monuments and sites, XV</i></p>
Colatura	Traccia ad andamento verticale. Frequentemente se ne riscontrano numerose ad andamento parallelo;		
Colonizzazione biologica	Presenza riscontrabile macroscopicamente di micro e/o macro organismi (alghe, funghi, licheni, muschi, piante superiori);	<i>Biological colonization</i> <i>Alga</i> <i>Lichen</i> <i>Moss</i> <i>Mould</i>	 <p>Da ICOMOS-ISCS: <i>Illustrated glossary on stone deterioration patterns – Glossaire illustré sur les formes d'altération de la pierre, monuments and sites, XV</i></p>
Crosta	Modificazione dello strato superficiale del materiale lapideo. Di spessore variabile generalmente dura, la crosta è distinguibile dalle parti sottostanti per le caratteristiche morfologiche e spesso per il colore. Può distaccarsi anche spontaneamente dal substrato che, in	<i>Crust</i>	 <p>Da ICOMOS-ISCS: <i>Illustrated glossary on stone deterioration patterns – Glossaire illustré sur les formes d'altération de la pierre, monuments and sites, XV</i></p>

	genere, si presenta disgregato e/o polverulento;		
Deformazione:	Variazione della sagoma o della forma che interessa l'intero spessore del materiale;	<i>Deformation:</i> cambiamento della forma senza perdita d'integrità manifestato tramite flessione, instabilità o torsione;	 <p>Da ICOMOS-ISCS: <i>Illustrated glossary on stone deterioration patterns – Glossaire illustré sur les formes d'altération de la pierre, monuments and sites, XV</i></p>
Degradazione differenziale	Perdita di materiale dalla superficie che evidenzia l'eterogeneità della tessitura e della struttura;		
Deposito superficiale	Accumulo di materiali estranei di varia natura, quali polvere, terriccio, guano, ecc. Ha spessore variabile, generalmente scarsa coerenza e scarsa aderenza al materiale sottostante;	<i>Deposit</i> <i>Soiling</i>	 <p>Da ICOMOS-ISCS: <i>Illustrated glossary on stone deterioration patterns – Glossaire illustré sur les formes d'altération de la pierre, monuments and sites, XV</i></p>
Disgregazione	Decoesione con caduta del materiale sotto forma di polvere o minutissimi frammenti. Talvolta viene utilizzato il termine <i>polverizzazione</i> ;	<i>Disintegration:</i> distacco di singoli grani o loro aggregati; <i>Fragmentation</i> (frammentazione): la completa o parziale rottura	

		della pietra in porzioni di dimensione variabile ed irregolare;	Da ICOMOS-ISCS: <i>Illustrated glossary on stone deterioration patterns – Glossaire illustré sur les formes d'altération de la pierre</i> , monuments and sites, XV
Distacco	Soluzione di continuità tra strati di un intonaco, sia tra loro che rispetto al substrato, che prelude, in genere, alla caduta degli strati stessi;		
Efflorescenza	Formazione superficiale di aspetto cristallino o polverulento o filamentoso, generalmente di colore biancastro;	<i>Efflorescence</i>	 <p>Da ICOMOS-ISCS: <i>Illustrated glossary on stone deterioration patterns – Glossaire illustré sur les formes d'altération de la pierre</i>, monuments and sites, XV</p>
Erosione	Asportazione di materiale dalla superficie che nella maggior parte dei casi si presenta compatta;	<i>Erosion</i>	
Esfoliazione	Formazione di una o più porzioni laminari, di spessore molto ridotto e sub-parallele tra loro, dette <i>sfoglie</i> ;	<i>Delamination</i> (in italiano letteralmente si traduce <i>delaminazione</i>): processo di distacco che agisce principalmente su rocce sedimentarie ed alcune rocce metamorfiche. Corrisponde alla separazione fisica	

		<p>in uno o più livelli in corrispondenza delle lamine della pietra. Lo spessore, la forma e l'orientamento sono differenti;</p> <p><i>Scaling</i> (presenza di <i>squame</i>): distacco di piccolissime porzioni di strato superficiale con forma di scaglie/squame;</p>	<p>Da ICOMOS-ISCS: <i>Illustrated glossary on stone deterioration patterns – Glossaire illustré sur les formes d'altération de la pierre, monuments and sites, XV</i></p>
Fratturazione/ fessurazione	<p>Soluzione di continuità nel materiale che implica lo spostamento reciproco delle parti;</p>	<p><i>Crack</i>: fessura individuale, chiaramente visibile ad occhio nudo, risultante dalla separazione di due parti;</p>	 <p>Da ICOMOS-ISCS: <i>Illustrated glossary on stone deterioration patterns – Glossaire illustré sur les formes d'altération de la pierre, monuments and sites, XV</i></p>
Fronte di risalita	<p>Limite di migrazione dell'acqua che si manifesta con la formazione di efflorescenze e/o perdita di materiale. È generalmente accompagnato da variazioni della saturazione del colore nella zona sottostante</p>		
Graffito vandalico	<p>Apposizione indesiderata sulla</p>	<p><i>Graffiti</i></p>	

	superficie di vernici colorate.		
Incrostazione	Deposito stratiforme compatto e generalmente aderente al substrato. Si definisce <i>concrezione</i> quando il deposito è sviluppato preferenzialmente in una sola direzione non coincidente con la superficie lapidea e assume forma stalattitica o stalagmitica;	<i>Encrustation</i>	
Lacuna	Perdita di continuità di superfici (parte di un intonaco e di un dipinto, porzione di impasto o di rivestimento ceramico, tessere di mosaico, ecc.);		
Macchia	Variazione cromatica localizzata della superficie, correlata sia alla presenza di determinati componenti naturali del materiale (concentrazione di pirite nei marmi) sia alla presenza di materiali estranei (acqua, prodotti di ossidazione di materiali metallici, sostanze organiche, vernici,		

	microrganismi per esempio);		
Mancanza	Perdita di elementi tridimensionali (braccio di una statua, ansa di un'anfora, brano di una decorazione a rilievo, ecc.);	<i>Missing parts</i>	
Patina	Modificazione naturale della superficie non collegabile a fenomeni di degrado e percepibile come una variazione del colore originario del materiale;	<i>Patina</i>	
Patina biologica	Strato sottile ed omogeneo, costituito prevalentemente da microrganismi, variabile per consistenza, colore e adesione al substrato;		 <p>Da A.Z.Miller <i>Bioreceptivity of building stones: A review</i>, «Science of the total Environment», 2012, pp.1-12;</p>
Pellicola	Strato superficiale trasparente o semi-trasparente di sostanze coerenti fra loro ed estranee al materiale lapideo (pellicola protettiva, pellicola con funzioni estetiche, pellicola ad ossalati, ecc.);	<i>Film</i>	
Pitting	Formazione di fori ciechi, numerosi e	<i>Pitting</i>	

	ravvicinati. I fori hanno forma tendenzialmente emisferica con diametro massimo di pochi millimetri;		
Presenza di vegetazione	Presenza di individui erbacei, arbustivi o arborei;		
Rigonfiamento	Sollevamento superficiale localizzato del materiale di forma e consistenza variabili;	<p><i>Blistering</i> (in italiano letteralmente si traduce <i>vescicatura</i>): rigonfiamento emisferico e pieno d'aria che si presenta sulla superficie come risultato del distacco dello strato più esterno. Il distacco non è legato alla struttura della pietra;</p>	 <p>Da ICOMOS-ISCS: <i>Illustrated glossary on stone deterioration patterns – Glossaire illustré sur les formes d'altération de la pierre, monuments and sites</i>, XV</p>
Scagliatura	Presenza di parti di forma irregolare, spessore consistente e non uniforme, dette scaglie, generalmente in corrispondenza di soluzioni di continuità del materiale originario;		

		<p><i>Bursting</i> (in italiano letteralmente si traduce <i>scoppio</i>): perdita locale superficiale di materiale a causa di pressioni interne.</p> <p>Manifestato con la forma di un cratere irregolare;</p>	 <p>Da ICOMOS-ISCS: <i>Illustrated glossary on stone deterioration patterns – Glossaire illustré sur les formes d’altération de la pierre, monuments and sites, XV</i></p>
		<p><i>Peeling</i> (abrasione): spargimento o parziale distacco di uno strato superficiale, dallo spessore submillimetrico o millimetrico, che ha l’aspetto di una patina o di un rivestimento superficiale;</p>	 <p>Da ICOMOS-ISCS: <i>Illustrated glossary on stone deterioration patterns – Glossaire illustré sur les formes d’altération de la pierre, monuments and sites, XV</i></p>
		<p><i>Mechanical Damage</i>: perdita di materiale dovuta a stress meccanici;</p> <p>Perforation: singole o un insieme di punture, buchi o gradini prodotti dall’uomo o da animali;</p>	

Tabella 2: schematizzazione delle tipologie di degrado descritte nella norma UNI 11182:2006 e glossario ICOMOS:ISCS

1.2.2 Il legame tra sollecitazioni ambientali e caratteristiche intrinseche come cause del degrado: acqua, idrofilia e porosità

1.2.2.0 Sollecitazioni ambientali e caratteristiche intrinseche

La maggior parte dei processi di deterioramento e degrado dei materiali derivano da fenomeni di scambio, generati dal disequilibrio nell'interazione fra oggetto ed ambiente che lo circonda. Queste relazioni di scambio, siano esse di energia, materia o calore, sono influenzate e dipendenti da *caratteristiche e sollecitazioni ambientali* legate alle condizioni microclimatiche di temperatura, umidità dell'aria, ventilazione, esposizione e precipitazioni, oppure da *caratteristiche intrinseche* del materiale come la composizione chimica e mineralogica, le caratteristiche fisiche e strutturali ed il tipo di lavorazione dei manufatti che ne determinano la resistenza agli agenti esterni. Per rallentare il processo di degrado è necessario procedere, prima di proporre degli interventi conservativi, con una fase preliminare di conoscenza e studio del bene definita *diagnosi*. Durante questa fase è opportuno individuare quelle *caratteristiche del materiale* che ne hanno determinato non solo la disponibilità in un preciso luogo geografico ma anche l'impiego da parte dell'uomo come, ad esempio, la lavorabilità, il colore, la resistenza a compressione, la porosità e conseguente capacità d'assorbimento dell'acqua. Queste caratteristiche, come citato in precedenza, sono correlate a quelle petrografiche, chimiche e mineralogiche infatti, nel processo di caratterizzazione dei lapidei, è importante riconoscere che pietre aventi composizione mineralogica simile possono avere comportamenti differenti che dipendono dalla porosità, dalle dimensioni, forma e distribuzione dei pori, dalla rugosità ed altre proprietà. Non è quindi possibile, né corretto, generalizzare il comportamento di resistenza al degrado della pietra solo in base alla sua composizione ma è necessario valutare a fondo, caso per caso. A questo proposito, chiaro è l'esempio della pietra d'Istria e del marmo di Carrara, spesso utilizzati congiuntamente nella realizzazione di edifici veneziani, entrambi composti da carbonato di calcio cristallizzato come calcite ma, dalla loro differente origine sedimentaria e metamorfica, ne deriva una struttura interna molto differente dunque una risposta alle sollecitazioni altrettanto diversificata. Più nello specifico, i cristalli di calcite che compongono le rocce calcaree sono relativamente grandi (0,02-0,1 mm) e tenuti insieme da depositi cristallini di dimensioni notevolmente ridotte ($\leq 2 \mu\text{m}$) che formano un cemento intergranulare particolarmente sensibile all'attacco acido. È il caso della struttura della Pietra d'Istria che ha origine sedimentaria con struttura compatta e granulometria molto fine che ne conferisce ampia resistenza al degrado anche in ambiente salino; i meccanismi di degrado si manifestano tramite fenomeni di gessificazione, esfoliazione e scagliatura. Per quanto riguarda i marmi, sono formati da una struttura priva di cemento intergranulare ma molto compatta che, tuttavia, presenta sensibilità all'acqua dovuta alla solubilizzazione della

calcite, generando decoesione intergranulare che, in superficie, si manifesta tramite polverizzazione mentre in profondità genera un aumento della porosità⁸.

Con *sollecitazioni ambientali* si indicano quei fattori che concorrono a determinare gli squilibri alla base dei processi di trasformazione e deterioramento subiti dal materiale, quali: fattori microclimatici, già precedentemente elencati, fattori relativi agli agenti inquinanti presenti in atmosfera che accelerano significativamente il degrado e, infine, fattori causanti sforzi meccanici per applicazione non corretta dei carichi o dilatazioni e contrazioni connesse a variazioni termiche. Così come materiali di caratteristiche diverse reagiscono diversamente ad una stessa sollecitazione, è anche noto che lo stesso tipo di materiale assume uno stato di deterioramento differente in base alle sollecitazioni ambientali cui è sottoposto. Per ottenere una visione più completa dello stato attuale in fase diagnostica, è fondamentale conoscere la *risposta del materiale* alle sollecitazioni, ovvero la variazione delle proprietà fisico-meccaniche, influenzata dall'interazione fisica e chimica tra i componenti originali ed ambientali. L'interdipendenza dei fattori sin ora elencati evidenzia la complessità del fenomeno di degrado dei materiali lapidei e la difficoltà nel separarne e quantificarne le cause⁹.

1.2.2.1 Acqua, porosità e rugosità

È ormai confermato che la presenza d'*acqua* rappresenta il maggior fattore scatenante, sia in forma diretta che indiretta, meccanismi di degrado. Si osservano manifestazioni di degrado negli edifici realizzati con materiali lapidei e porosi, attraverso infiltrazioni da impianto idrico, umidità di risalita capillare dal terreno, umidità di condensazione superficiale o interstiziale; tutti questi fattori possono causare una parziale dissoluzione superficiale (erosione), il deposito di agenti contaminanti, la colonizzazione biologica e precipitazioni di soluzioni saline. I materiali lapidei, quali carbonati, silicati ed ossidi, sono *idrofil*⁴, hanno cioè un'elevata affinità chimica con l'acqua che ne determina la capacità di legarla e trattenerla in superficie. L'effetto dell'acqua sul materiale è, inoltre, strettamente connesso alle sue caratteristiche microstrutturali, prima fra tutte la *porosità*. Con questo termine si indica il rapporto fra il volume degli spazi vuoti presenti nel materiale ed il suo volume totale (V_p/V_s); gli spazi vuoti si definiscono pori e sono distinti in aperti e chiusi. I pori aperti, cioè connessi con la superficie esterna del materiale, determinano il comportamento del materiale nei confronti dell'ambiente esterno e ne determinano la durabilità; possono essere anche interconnessi quando, oltre a

⁸ Giovanni AMOROSO, Mara CAMAITI, *Il degrado dei monumenti in Trattato di scienza della conservazione dei monumenti. Etica della conservazione, degrado dei monumenti, interventi conservativi, consolidanti e protettivi*, Firenze: Alinea editrice, 2002, pp.48-50;

⁹ Marisa LAURENZI TABASSO, *La conservazione dei materiali lapidei: aspetti scientifici e tecnici*, in *Materiali lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione*, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.I supplemento al n.41/1987, 1988, p.3;

comunicare con l'ambiente esterno comunicano fra loro. I pori chiusi, cioè isolati, determinano le caratteristiche di resistenza meccanica o altre proprietà fisiche del materiale, come la conducibilità termica ed il fonoassorbimento. Dal range dimensionale dei pori e dalla loro distribuzione si definisce il fenomeno della risalita capillare e i fenomeni di degrado ad essa connessi; infatti i pori capillari hanno un diametro nell'ordine dei micron (0,1-10 micron), di struttura variabile e costituenti una canalizzazione continua interconnessa. La porosità dei materiali lapidei dipende dalla loro genesi ma non è esente da variazioni causate dal tipo di lavorazione e finitura o dalla realizzazione di trattamenti conservativi che ne modificano la struttura originaria¹⁰. Lo studio e la conoscenza della porosità nei materiali lapidei sono importanti poiché connesse alla relazione che intercorre fra la presenza d'acqua nei materiali ed il loro deterioramento. A tal proposito si specifica che i mezzi porosi possono essere penetrati sia da mezzi liquidi (acqua, soluzioni, solventi organici), che da molecole allo stato gassoso o di vapore (ossigeno, anidride carbonica, valore acqueo), mediante meccanismi di diffusione molecolare, cioè attraverso piccoli spazi interstiziali, o permeabilità, attraverso pori di grandi dimensioni. La *permeabilità* descrive la capacità dei materiali di essere attraversati da un fluido quando è sottoposto a variazione di pressione ed è determinata dalla struttura dei pori stessi e del materiale. I parametri usati per definire la struttura del materiale sono: la porosità, la distribuzione ed il volume dei pori¹¹ e la superficie specifica¹². A questi tre parametri si aggiunge la forma dei pori, considerata entro limiti ben definiti al di fuori dei quali non si registra un ruolo significativo nell'effetto capillare¹³ e nella permeabilità. Esistono molteplici tecniche di studio delle caratteristiche strutturali dei materiali porosi ma, nell'ambito della conservazione dei materiali lapidei, solo alcune rispondono all'esigenza di correlazione fra queste caratteristiche e l'osservazione dei fenomeni macroscopici che innescano i processi di deterioramento incentivati dalla presenza d'acqua, in fase liquida o gassosa. Le analisi che consentono un'osservazione diretta delle caratteristiche morfologiche del materiale poroso sono: osservazioni al microscopio elettronico a scansione (SEM) ed osservazioni al microscopio ottico con sezioni sottili. Altri metodi sono invece basati sulla misura delle proprietà macroscopiche in funzione della struttura porosa come, ad esempio, la *porosimetria a mercurio*. Essa si basa sul principio

¹⁰ Paola ROTA-DOSSI DORIA, *Il problema della porosità in rapporto al degrado ed alla conservazione dei materiali lapidei*, in *Materiali lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione*, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.I, supplemento al n.41/1987, 1988, pp. 11-13;

¹¹ distribuzione e volume dei pori definita tramite la relazione: $dV = f(r)dr$, rappresenta la frazione di pori rispetto al volume totale dei pori aperti, aventi determinato raggio;

¹² superficie specifica che indica la superficie delle pareti dei pori aperti;

¹³ effetto capillare, o capillarità, è l'insieme dei fenomeni d'interazione fra le molecole di un fluido ed un solido, attraverso la loro superficie di separazione, grazie alle forze di coesione ed adesione che sono coinvolte.

che la pressione necessaria per intrudere un liquido in un poro del materiale, è inversamente proporzionale alle dimensioni del poro stesso. Il modello che si utilizza è quello di una struttura in cui i pori sono costituiti da capillari cilindrici di dimensioni differenti e sezione continua, all'interno dei quali viene intruso un liquido (il mercurio) sotto pressione. Si osserva che, nei confronti dei materiali lapidei, l'acqua è un liquido *bagnante* cioè che penetra spontaneamente nei pori del materiale e bisogna esercitare una pressione per estrarla, al contrario del mercurio che è un liquido *non bagnante* e quindi necessita di pressione per essere introdotto nei pori. Grazie a questo metodo è possibile risalire, a partire dal valore di pressione esercitata e dal volume di mercurio intruso, al volume di pori aperti nel materiale, ed alla loro distribuzione dimensionale.

Un'altra componente fondamentale nella comprensione della relazione fra materiale e presenza d'acqua è rappresentata dalla *rugosità*. Con questo termine si indica una proprietà relativa alla presenza di microimperfezioni superficiali, siano esse intrinseche, generate da lavorazioni successive del materiale o da eventuali meccanismi di deterioramento. Questa grandezza si esprime in micrometri (μm) come rugosità media (Ra) e corrisponde all'altezza media delle irregolarità rispetto ad una superficie ideale, posta centralmente rispetto alla linea media delle cavità e delle emergenze; rappresenta un indice della struttura superficiale.

1.2.3 Pietre compatte e pietre porose: alcuni esempi di meccanismi di degrado in marmi, calcari e graniti

Una prima distinzione fra pietre compatte o porose è molto utile nel campo della conservazione dei materiali lapidei, poiché l'acqua agisce in modi differenti sulla loro alterazione: i materiali compatti, avendo valori di porosità totale bassi (per graniti e marmi compresi fra 0-10%)¹⁴, sono impermeabili dunque l'attacco deteriorante agisce principalmente sulla superficie o in eventuali fessure localizzate a differenza dei materiali porosi, dove il degrado riguarda tutta la massa del materiale poiché permeabile. È quindi possibile affermare che a bassi valori di porosità (fig.2), misurati con metodo comparativo, corrisponde una maggiore durabilità del materiale poiché, tanto più un materiale è compatto maggiore è la sua resistenza meccanica e minore è la possibilità che sia aggredito da agenti degradanti dissolti in acqua. Tuttavia, l'azione combinata di diverse cause di deterioramento ed una lunga esposizione a variazioni termiche può produrre alterazioni consistenti e nocive anche in materiali originariamente compatti, come marmi e graniti, con conseguenze deleterie.

¹⁴ Charles R.FITT, *Physical Properties*, «Groundwater Science», 2013;

Material	n (%)
Narrowly graded silt, sand, gravel	30–50
Widely graded silt, sand, gravel	20–35
Clay, clay–silt	35–60
Sandstone	5–30
Limestone, dolomite	0–40
Shale	0–10
Crystalline rock	0–10
Massive granite	0–0.5

Figura -2 Tabella che mostra i valori, espressi in %, di porosità totale in alcune tipologie di rocce. In ordine: limo, sabbia, ghiaia granulometria fine e grossa, argille, arenaria, calcari e dolomite, scisto, rocce cristalline (marmi), granito (Charles R.Fitt, *Physical Properties*, «Groundwater Science», 2013;)

I *marmi* sono calcari, di origine metamorfica, composti da grani cristallini di calcite (CaCO_3) che creano una struttura cristalloblastica priva di depositi intergranulari, tipici dei calcari. La struttura originaria del materiale si presenta compatta, impermeabile e resistente ad attacchi da agenti inquinanti ma, nel caso di materiali esposti ad agenti atmosferici e sollecitazioni termiche, la suscettibilità all'acqua per solubilizzazione della calcite è rilevante. Infatti, i cristalli di calcite sono dotati di coefficiente di dilatazione termica anisotropo che, in seguito a variazioni termiche, genera delle deformazioni e tensioni che provocano polverizzazione superficiale ed aumento della porosità interna del materiale (figura 3). Nelle zone dove il marmo è divenuto poroso, l'acqua può penetrare più facilmente in profondità e dilavare i granuli di calcite aumentando la decoesione; inoltre, in fase di evaporazione dell'acqua, i sali in soluzione migrano lentamente verso l'esterno precipitando nei pori. Il carbonato di calcio (CaCO_3) ed il solfato di calcio (CaSO_4) depositandosi sulla superficie divenuta più porosa, sottoforma di cristalli finissimi di gesso e calcite, cementano nuovamente i grani cristallini superficiali dando origine ad incrostazioni. La causa principale del degrado è quindi innescata da dissoluzione di carbonati presenti nel materiale, aggrediti da soluzioni di acqua e anidride carbonica e solfatica¹⁵.

¹⁵ Raffaella ROSSI MANARESI, *Pietre porose:alterazione e conservazione*, in *Materiali lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione*, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.II, supplemento al n.41/1987, 1988, pp. 136;

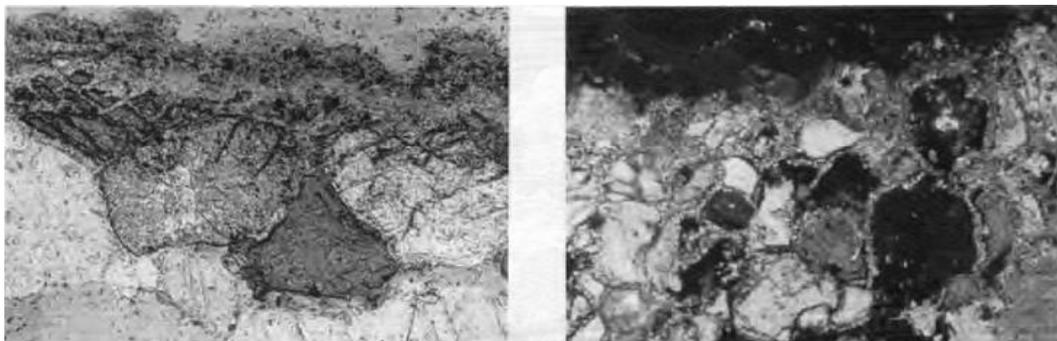


Figura -3: microfotografie di sezioni sottili di campioni di marmo. A sx, effetti attacco acido superficiale dove granoblasti soggetti a microfratture. A dx, effetti attacco acido profondo con calcite e gesso nuova formazione (Raffaella Rossi Manaresi, 1985, p.137);

Differente è il comportamento osservato in materiali, sempre di origine calcarea come i marmi, ma con struttura molto porosa (fino al 45%), come le calcareniti o tufi: le analisi petrografiche, compiute in alcune ricerche realizzate su campioni da cava e da monumenti, indicano assenza di variazione delle caratteristiche di composizione, struttura e porosità nonostante la presenza di processi di deterioramento indotti da cristallizzazione dei sali. In generale, tenendo presente la grande varietà di rocce che rientrano in questa classificazione, i *calcari* sono rocce sedimentarie formate da carbonati (calcite CaCO_3 e dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). I cristalli di calcite, dalle dimensioni relativamente grandi, sono tenuti insieme da altri depositi cristallini calcarei che formano un cemento intergranulare particolarmente sensibile agli attacchi dell'acido carbonico, solforico e solforoso (H_2CO_3 , H_2SO_4 , H_2SO_3) e solubili in acqua¹⁶. Dalla reazione di questi composti chimici con il materiale si generano dei sali che precipitando, si depositano e ricristallizzano nelle porosità della superficie generando pressioni e tensioni che divengono causa di microfratture e de coesione. Caso differente si registra per i *graniti*, rocce eruttive intrusive silicatiche, con basso contenuto di sodio, potassio e magnesio. La loro struttura cristallina molto compatta e l'assenza di carbonato di calcio, conferiscono maggiore resistenza al degrado sia per la qualità dei singoli minerali che le costituiscono sia per minore porosità (0,0 – 1,0%). Le trasformazioni chimiche che si generano nelle rocce silicatiche, prodotte dalla presenza di acqua, danno luogo ad una riduzione della silice e degli alcali a favore di ferro ed alluminio, dunque, le alterazioni dei graniti riguardano la trasformazione dei feldspati in argille che, per loro natura, assorbono e cedono facilmente acqua causando contrazioni o dilatazioni dei minerali e tensioni meccaniche. Così come per il marmo, anche i processi di degrado chimico e biologico del

¹⁶ Giovanni AMOROSO, Mara CAMAITI, *Il degrado dei monumenti in Trattato di scienza della conservazione dei monumenti. Etica della conservazione, degrado dei monumenti, interventi conservativi, consolidanti e protettivi*, Firenze: Alinea editrice, 2002, pp.48-50;

granito agiscono simultaneamente incrementando microfratture e porosità superficiale facilitando la penetrazione di soluzioni aggressive.

In virtù di queste osservazioni e ricerche si può affermare che, nonostante la composizione mineralogica simile di marmi e calcareniti suggerirebbe una risposta simile alle sollecitazioni da parte di entrambe le tipologie di materiali, le loro caratteristiche strutturali e la porosità ne influenzano notevolmente il comportamento ed il tipo di deterioramento cui sono soggette. Marmi e graniti, formati da composizione mineralogica differente che ne determina risposta agli agenti chimici diversa, sono caratterizzati da struttura compatta, bassa porosità ed impermeabilità all'acqua che dovrebbe garantirne una maggiore resistenza al degrado. In realtà, più deleterie sono le conseguenze di variazioni termiche sulle strutture e composizione chimica delle pietre compatte che ne aumentano la porosità e quindi l'attacco da agenti esterni.

1.2.4 Il biodeterioramento

Con il termine biodeterioramento si intende raggruppare quei fenomeni di degrado del materiale riconosciuti come colonizzazione e patina biologica. La colonizzazione biologica indica «*la presenza riscontrabile macroscopicamente di micro e/o macro organismi (alghe, funghi, licheni, muschi...)*»¹⁷; mentre con patina biologica ci si riferisce ad uno «*strato*

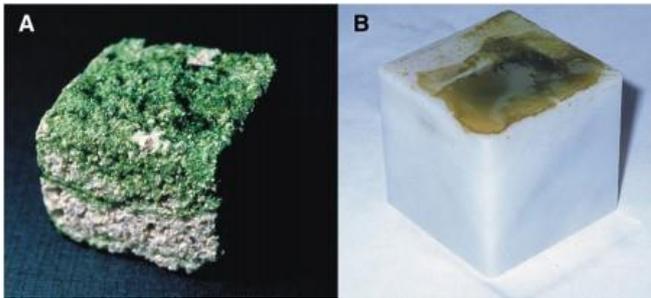


Figura 4 Immagine che mostra gli esiti del test della biorecettività primaria eseguita su campioni di calcarenite (a) e marmo (b) (a.Z. Miller, 2013)

*sottile ed omogeneo, costituito prevalentemente da microorganismi, variabile per consistenza, colore e adesione al substrato*¹⁸». In generale, ci si riferisce a qualsiasi tipo di alterazione dello stato originario del manufatto, provocata dall'attività

metabolica di una o più popolazioni di organismi e microrganismi, definiti *biodeteriogeni*. Condizione favorevole all'innescò di questo meccanismo è l'*aerosol biologico* che indica la dispersione, il trasporto ed il deposito su di una superficie, di cellule vive e particelle anemofile¹⁹ di microrganismi biodeteriogeni per azione del vento. La caratteristica intrinseca, propria dei materiali lapidei, che entra in gioco in questo tipo di deterioramento è la *bioricettività* che indica, da una definizione di Guillite del 1995, l'attitudine del materiale ad essere colonizzato da uno o più esseri viventi. Non è una proprietà statica ma è differente per ogni tipo di roccia in base alle sue caratteristiche fisiche, chimiche e meccaniche; per questa ragione, è possibile individuarne tre livelli differenti a seconda del potenziale di colonizzazione biologica su di una pietra sana, intaccata o soggetta a trattamenti conservativi. Si verificano, però, delle situazioni particolari in cui la bioricettività è modificata da fattori estrinseci che alterano le condizioni originarie della superficie stessa, come il deposito di polveri e residui. In generale, la bioricettività di una pietra è definita dalle sue caratteristiche mineralogiche e strutturali come la porosità, la permeabilità, la capillarità e la rugosità superficiale ma anche da particolari condizioni microclimatiche legate all'umidità, all'esposizione solare, al vento, all'inquinamento e, soprattutto, alla presenza d'acqua (fig.4). Più nello specifico, l'igroscopicità²⁰ del materiale, strettamente legata alla porosità, riveste un ruolo

¹⁷ Definizione da UNI 11182:2006 - Beni culturali – Materiali lapidei e artificiali- Descrizione della forma di alterazione – Termini e Definizioni; p.4;

¹⁸ Definizione da UNI 11182:2006 - Beni culturali – Materiali lapidei e artificiali- Descrizione della forma di alterazione – Termini e Definizioni; p.26;

¹⁹ Particelle anemofile: pollini, spore, protozoi, virus, batteri, alghe;

²⁰ igroscopicità: proprietà di un materiale di assorbire l'acqua presente nell'ambiente circostante;

fondamentale nel processo di biodeterioramento in quanto, maggiore è la percentuale di umidità relativa (UR) dell'ambiente esterno e maggiore è il livello di assorbimento d'acqua del materiale; si generano, così, le condizioni favorevoli allo sviluppo di microflora sulla superficie soprattutto in materiali aventi dimensioni dei pori ridotte²¹.

Seppur in molti ambienti naturali le trasformazioni indotte dallo svilupparsi di microflora colonizzante siano considerate un fattore positivo, nell'ambito dei beni culturali la situazione è opposta: la presenza di *biofilm* sulla superficie dei materiali genera processi negativi e distruttivi sia dal punto di vista culturale che economico. I materiali lapidei, utilizzati nella realizzazione di edifici o apparato decorativo, dimostrano elevata attitudine ad essere colonizzati da microflora sottoforma di patine o incrostazioni superficiali, in differenti situazioni microclimatiche e qualsiasi sia la loro composizione mineralogica e struttura. Per molto tempo si è ritenuto che il processo di biodeterioramento fosse solo un meccanismo di degrado secondario manifestato attraverso la semplice alterazione estetica e cromatica della superficie; solo recentemente si è dimostrato che la presenza superficiale di microrganismi provoca alterazioni fisico-chimiche molto complesse che comportano, a loro volta, suscettibilità ad ulteriori processi di degrado come la corrosione da agenti inquinanti presenti in atmosfera. Il *biofilm*, inteso come un sistema complesso di cellule mono o pluristratificato, è formato da microrganismi differenti incorporati in una matrice polimerica idratata (70-95% di acqua) ed arricchita da sostanze organiche ed inorganiche. Gli organismi pionieri della colonizzazione, che costituiscono la principale causa d'innescio di processi di degrado, sono definiti *autotrofi* e si distinguono in base alla loro capacità di fissare il carbonio presente in atmosfera, ai fini della respirazione cellulare, utilizzando la radiazione solare (fotoautotrofi) o processi chimici (chemiosintetici). Questi organismi, come licheni e cianobatteri, hanno la capacità di variare la loro temperatura ed il loro metabolismo in base alla presenza o scarsità d'acqua, divenendo molto resistenti a differenti tipi di condizioni microclimatiche. I biofilm fotoautotrofi, formati da numerose varietà di essere viventi, divengono uno strato ricco di elementi nutritivi per lo sviluppo e crescita di altri tipi di organismi definiti *eterotrofi*. Inoltre, esistono specie di organismi (*endolitici*) che, a causa di ridotta sopravvivenza a condizioni superficiali avverse, si insediano nelle profondità del materiale sfruttando microfessure o irregolarità, causandone alterazioni fisiche; è il caso delle alghe ife che, in risposta a cicli di essiccamento ed umidificazione indotti da variazione della temperatura, modificano il loro volume generando tensioni meccaniche sulla superficie dei pori, alterandone la struttura originaria. La presenza di biofilm, in generale, può alterare

²¹ A.Z. MILLER, P. SANMARTIN, L. PEREIRA PARDO, A. DIONISIO, C. SAIZ-JIMENEZ, M.F. MACEDO, B. PRIETO, *Bioreceptivity of building stones: A review*, «Science of the total Environment», 2012, pp.1-12;

fisicamente le caratteristiche originarie del materiale aumentandone lo stress fisico per aumento della temperatura superficiale, fenomeni di espansione termo-idrici ed aumento della ritenzione idrica, compromettendone la sua durabilità e funzionalità nel corso del tempo. Dal punto di vista chimico, il processo di alterazione è indotto dall'attività metabolica dei microrganismi presenti sul substrato che, rilasciando acidi corrosivi organici, come l'acido ossalico $C_2H_2O_4$ e l'acido carbonico H_2CO_3 , solubilizzano i minerali di cui è composta la pietra e corrodono la superficie contribuendo alla formazione di sali. Queste sostanze possono reagire con gli agenti inquinanti presenti in atmosfera, trasformandosi in solfati e nitrati altamente corrosivi per i materiali lapidei. Le soluzioni saline penetrate all'interno della struttura tendono a precipitare e cristallizzarsi, in seguito a cicli di evaporazione e condensazione, con conseguente aumento di volume che genera stress fisico, tensioni meccaniche all'interno dei pori generando fessure, esfoliazioni, alveolizzazioni e disgregazione del materiale.

Gli effetti dannosi legati alle attività dei singoli biodeteriogeni sono, dunque, di natura chimico-fisica; ogni gruppo colonizzatore (batteri, alghe, licheni, muschi e piante) è responsabile di danni specifici. I *batteri chemio sintetici*, tra cui i batteri del ciclo dello zolfo, dell'azoto e del ferro, svolgono diverse reazioni chimiche nella sintesi del carbonio; in particolare i batteri del ciclo dello zolfo possono ridurre i solfiti e solfati in solfuri, e possono produrre acido solforico in seguito ad ossidazione dei solfuri. Questi prodotti

Figura--5 fotografia del reperto marmoreo dello scavo di Ostia che mostra la presenza di patina biologica composta da alghe (C.Giacobini, 1985, p.57)



intaccano, sottoforma di incrostazioni nere, ogni tipo di roccia. Per quanto riguarda i *licheni*, (figura 6) essi esercitano i loro processi di degrado per produzione di acidi generati da composizioni chimiche, sia su pietre carbonatiche che silicee, in ambienti ricchi di ossigeno. Le *alghe*, (figura 5) siano esse corrosive, perforanti o ricoprenti, producono differenti effetti sui manufatti: le alghe ricoprenti si sviluppano su superfici già corrose dagli agenti atmosferici grazie alla loro capacità di assorbimento del pulviscolo; le alghe corrosive, sviluppate grazie alla presenza d'acqua nelle irregolarità delle superfici, esercitano un danno dovuto all'emissione di acidi generati nei processi metabolici infine, le alghe perforanti come le ifa, generano meccanismi di degrado fisico dovuto alla penetrazione delle stesse nelle cavità del materiale²².

²² Clelia GIACOBINI, Anna Maria PIETRINI, Sandra RICCI, Ada ROCCARDI, *Problemi di biodeterioramento*, in *Materiali lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della*

Nonostante siano numerose le tipologie di manifestazione di attacco biologico, ampiamente discusse in ricerche specifiche sul tema, le *patine biologiche* (film, biofilm subarereo, tappeti, croste, efflorescenze) rappresentano la manifestazione più evidente di colonizzazione delle superfici da parte di biodeteriogeni, che ne alterano le caratteristiche estetiche, fisiche e chimiche. In particolar modo, le *croste nere* rappresentano perfettamente la complessità del riconoscimento ed individuazione di un'unica causa scatenante il processo di deterioramento: queste manifestazioni di degrado sono prodotte dalla presenza congiunta di azione corrosiva generata da agenti inquinanti presenti in atmosfera in concomitanza alla colonizzazione biologica incentivata da fattori intrinseci del materiale e condizioni microclimatiche favorevoli ²³.



Figura-6 fotografia della statua marmorea del giardino del Palacio Nacional de Queluz con estesa colonizzazione di licheni (A.Z.Miller, 2012)

conservazione, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.I, supplemento al n.41/1987, 1988, pp. 53-63;

²³ A.Z. MILLER, P. SANMARTIN, L. PEREIRA-PARDO, A. DIONISIO, C. SAIZ-JIMENEZ, M.F. MACEDO, B. PRIETO, *Bioreceptivity of building stones: A review*, «Science of the total Environment», 2012, pp.1-12;

1.2.5 L'inquinamento atmosferico e l'influenza delle precipitazioni nella formazione di croste nere

1.2.5.1 Agenti inquinanti e reazioni chimiche con i materiali lapidei

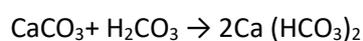
Con il termine *inquinamento atmosferico* si intende la presenza o l'aumento esponenziale di sostanze che alterano la naturale composizione dell'aria (78% azoto, 21% ossigeno, 1% argon, 0,03% anidride carbonica e percentuali più piccole di altri elementi) rendendola tossica e nociva per la salute degli esseri viventi e per l'equilibrio degli ecosistemi ma anche per lo stato di conservazione del patrimonio architettonico, culturale, storico ed artistico. Gli agenti inquinanti possono avere *origine naturale* come i prodotti della fotosintesi clorofilliana, della macerazione vegetale, dell'erosione eolica, dell'autocombustione delle foreste o delle eruzioni vulcaniche, oppure *origine antropica* sottoforma di prodotti generati da processi di combustione, dall'attività produttiva, dai sistemi di riscaldamento domestici, dai mezzi di trasporto e concentrazione del traffico urbano²⁴. L'emissione di queste sostanze e la progressiva alterazione della composizione atmosferica si registra, soprattutto nel nord Europa, già a partire dalla metà del XIX secolo con l'avvento della Rivoluzione Industriale che, ad un sorprendente progresso tecnologico, affianca fenomeni di urbanizzazione di grandi porzioni di territorio che innescano processi di alterazione degli ambienti naturali e degli ecosistemi. A partire dagli anni Settanta del Novecento, numerose sono le ricerche svolte per la comprensione degli effetti negativi delle emissioni non solo sulla salute degli esseri viventi e l'equilibrio degli ecosistemi ma anche sul loro ruolo nell'innescare meccanismi di degrado del patrimonio architettonico. Ad oggi, i danni più consistenti provocati dall'azione delle sostanze inquinanti sui manufatti si registrano nei paesi più industrializzati fra cui Europa, Cina, India, Russia e Stati Uniti. È ormai dimostrato che l'inquinamento atmosferico, insieme ai cambiamenti climatici che ne conseguono, è uno dei principali fattori di innesco dei meccanismi di deterioramento nell'ambito dei manufatti lapidei che si manifesta tramite azioni di dilavamento o corrosione delle superfici generate da gas acidi presenti in atmosfera, la formazione di patine o incrostazioni prodotte da reazioni chimiche delle componenti ed aumento dei danni provocati dal biodeterioramento²⁵. Dal punto di vista della conservazione, si considera inquinante qualsiasi elemento costituente

²⁴ Vasco FASSINA, *Influenza dell'inquinamento atmosferico sui processi di degrado dei materiali lapidei*, in *Materiali lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione*, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.I, supplemento al n.41/1987, 1988, pp. 37-52 e e Fabio VIDAL, Romeu VICENTE, J. Mendes SILVA, *Review of environmental and air pollution impacts on built heritage: 10 questions on corrosion and soiling effects for urban intervention*, «Journal of Cultural Heritage », vol.37, 2019, pp.273-295

²⁵ Eric DOEHNE, Clifford A.PRICE, *Stone conservation. An overview of current research. Second edition*, Los Angeles: the Getty conservation Institute, 2010;

dell'atmosfera, naturale o antropico, che può provocare alterazioni chimiche, fisiche o meccaniche del materiale o dell'edificio nella sua interezza. Si è osservato che i materiali lapidei più suscettibili a questa tipologia di meccanismi di degrado sono quelli calcarei, a causa della loro composizione mineralogica e, talvolta, del livello di porosità che ne incentivano l'attacco. Ruolo principale è giocato, ancora una volta, dall'acqua che favorisce il contatto e la permanenza delle sostanze aggressive sulla superficie del materiale oltre alla migrazione dei sali solubili all'interno dei pori, con conseguenze legate alla cristallizzazione. Sono numerose le ricerche svolte per individuare il *grado di pericolosità* o soglia limite della concentrazione di agenti inquinanti oltre alla quale si innescano dei processi di deterioramento molto invasivi; la risposta dei materiali all'aggressività dei composti acidi dell'atmosfera è molto diversa rispetto a quella degli esseri viventi poiché non sono dotati di meccanismi di autodifesa e rigenerazione ma, al contrario, accumulano sostanze lasciandole in circolo senza possibilità di smaltimento. I principali agenti inquinanti di origine antropica, presenti in atmosfera sotto forma di particelle solide, gas o gocce, e nocivi per i manufatti lapidei, sono: anidride carbonica (CO₂), ossidi di azoto (NO_x), ossidi di zolfo (SO_x), ozono (O₃), acido cloridrico e fluoridrico e particolato atmosferico (PM).

L'*anidride carbonica* è un costituente naturale dell'atmosfera generalmente non inquinante ma, a causa dell'elevata produzione antropica per processi di combustione, la sua concentrazione è tale da divenire nociva. I manufatti calcarei come marmi, calcari e arenarie, composti da carbonato di calcio (CaCO₃), sono sensibili alla presenza di acqua acidificata con anidride carbonica (CO₂) che trasforma i bicarbonati solubili in carbonati insolubili secondo la reazione di *carbonatazione*:



La trasformazione del carbonato di calcio in bicarbonato di calcio comporta sia la parziale asportazione del materiale calcareo attraverso dilavamento sia la parziale ricristallizzazione della calcite in seguito ad evaporazione dell'acqua. Il carbonato di calcio di nuova formazione è caratterizzato da una struttura polverosa, incoerente e porosa che risulta più suscettibile agli attacchi da acidi dello zolfo. Il processo di deterioramento per reazione di carbonatazione è molto lento ma corrode la superficie del materiale lasciandola esposta ad attacchi da parte di altri fattori di degrado²⁶.

²⁶ Vasco FASSINA, *Influenza dell'inquinamento atmosferico sui processi di degrado dei materiali lapidei*, in *Materiali lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione*, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.I, supplemento al n.41/1987, 1988, pp. 37-52 e e Fabio VIDAL, Romeu VICENTE, J. MENDES SILVA, *Review of environmental and air pollution impacts on built heritage: 10 questions on corrosion and soiling effects for urban intervention*, «Journal of Cultural Heritage », vol.37, 2019, pp.273-295;

Gli *ossidi dell'azoto*, in particolare l'ossido nitroso N₂O prodotto dal terreno per azione microbiologica, l'ossido nitrico NO ed il biossido di azoto NO₂, prodotti nei processi di combustione, si ossidano in atmosfera reagendo con l'ozono (O₃) e formando l'*acido nitrico* (2HNO₃) che esercita un'azione molto corrosiva sia sui materiali silicei che calcarei. Nel caso specifico di quest'ultimi, dalla combinazione di carbonato di calcio ed acido nitrico si forma nitrato di calcio, prodotto a maggiore solubilità rispetto al carbonato di partenza, che – analogamente a quanto descritto sopra – subiscono processi di dilavamento da parte dell'acqua, con conseguente disgregazione del materiale originale, e successiva ricristallizzazione per evaporazione di acqua²⁷.

I *composti dello zolfo* sono prodotti da sorgenti naturali come le eruzioni vulcaniche che formano anidride solforosa (SO₂), gli aerosol marini che producono solfati (SO₄²⁻) e riduzioni da parte di agenti biologici che generano acido solfidrico (H₂S); quest'ultimo, in presenza di alcuni batteri, può essere molto pericoloso per i materiali calcarei poiché si può trasformare in acido solforico (H₂SO₄) e reagire con il carbonato di calcio, producendo gesso. I composti dello zolfo, prodotti naturalmente, tendono a non accumularsi in atmosfera grazie ad un ciclo naturale che ne bilancia l'immissione e la deposizione sulla

superficie terrestre. Le principali sorgenti di zolfo atmosferico prodotto da attività antropica sono i combustibili fossili come il carbone ed il petrolio e, a causa della crescita esponenziale di queste emissioni, la loro concentrazione in atmosfera ha superato la soglia di tollerabilità. Dal punto di vista del degrado subito dai materiali lapidei, le pietre calcaree

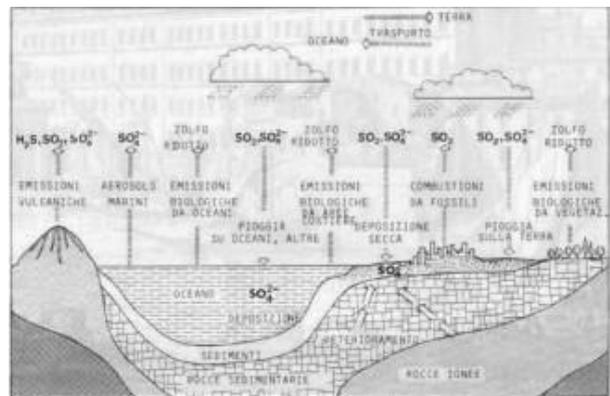
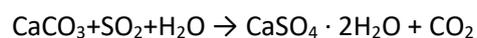


Figura -7 Schematizzazione dei cicli di produzione di composti dello zolfo (V.Fassina, 1985, p.45)

sono suscettibili all'attacco dell'acqua acidulata con anidride solforosa (SO₂) che trasforma il carbonato di calcio in solfato di calcio biidrato o gesso, attraverso la reazione di *solfatazione*:



²⁷ Vasco FASSINA, *Influenza dell'inquinamento atmosferico sui processi di degrado dei materiali lapidei*, in *Materiali lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione*, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.I, supplemento al n.41/1987, 1988, pp. 37-52 e e Fabio VIDAL, Romeu VICENTE, J. MENDES SILVA, *Review of environmental and air pollution impacts on built heritage: 10 questions on corrosion and soiling effects for urban intervention*, «Journal of Cultural Heritage », vol.37, 2019, pp.273-295;

Se il materiale è molto poroso, l'attacco può avvenire in profondità causando, in breve tempo, la disgregazione del materiale poiché il gesso è altamente solubile. Se il materiale è compatto, come ad esempio il marmo, il deterioramento interessa la superficie che è soggetta a dissoluzione per dilavamento o alla formazione di incrostazioni. La trasformazione del carbonato in gesso è il fenomeno che presiede alla formazione delle croste nere, che saranno trattate dettagliatamente nel paragrafo successivo²⁸.

L'*ozono* (O₃) è prodotto in atmosfera inquinata per ossidazione fotochimica, catalizzata dall'ossido nitrico (NO) e dal biossido di azoto (NO₂), degli idrocarburi provenienti dai gas di scarico delle automobili. Le fluttuazioni diurne di ozono costituiscono una delle caratteristiche dello smog e si concentrano in atmosfera quando la radiazione solare è massima. Sui materiali lapidei esercita un'azione di degrado indiretta poiché, essendo un forte agente ossidante, trasforma gli ossidi di azoto in acido nitrico e l'anidride solforosa in acido solforico.

L'*acido cloridrico* è emesso da processi di lavorazione industriale ed è caratterizzato da elevata solubilità in acqua generando soluzioni acide che attaccano i materiali calcarei trasformando il carbonato di calcio (calcite) in cloruro di calcio esaidratato (antarcticite) che, essendo molto solubile, migra nelle porosità. Infine l'*acido fluoridrico*, (HF) formato da processi industriali di fabbricazione di alluminio, acciaio, vetro e mattoni, è l'unico acido ad esercitare un'azione corrosiva sia sui silicati²⁹.

²⁸ Vasco FASSINA, *Influenza dell'inquinamento atmosferico sui processi di degrado dei materiali lapidei*, in *Materiali lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione*, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.I, supplemento al n.41/1987, 1988, pp. 37-52 e e Fabio VIDAL, Romeu VICENTE, J. MENDES SILVA, *Review of environmental and air pollution impacts on built heritage: 10 questions on corrosion and soiling effects for urban intervention*, «Journal of Cultural Heritage», vol.37, 2019, pp.273-295;

²⁹ Vasco FASSINA, *Influenza dell'inquinamento atmosferico sui processi di degrado dei materiali lapidei*, in *Materiali lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione*, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.I, supplemento al n.41/1987, 1988, pp. 37-52

1.2.5.2 Effetti delle precipitazioni atmosferiche: croste nere

Come sottolineato più volte, la presenza di acqua sottoforma di gas, liquido o solido, è da considerarsi come la maggior causa scatenante meccanismi di degrado nei materiali lapidei più o meno porosi. Nel caso specifico del legame fra inquinamento atmosferico e deterioramento, le precipitazioni atmosferiche e i processi di condensazione ne influenzano particolarmente lo sviluppo. Con il termine *pioggia acida* si indica quel particolare fenomeno che consiste nell'aumento o nelle variazioni innaturali dell'acidità delle precipitazioni atmosferiche a causa dell'assorbimento da parte della pioggia di gas o particelle acide di origine antropogenica. L'acqua acidificata reagisce a contatto con i materiali lapidei, soprattutto di origine calcarea, attraverso processi chimici di solfatazione e carbonatazione, descritti in precedenza, generando sali di calcio o gesso, particolarmente solubili ed asportabili per dilavamento, alterando la struttura originaria del materiale³⁰. L'acidità della pioggia (pH) è un parametro importante nella valutazione della corrosione delle superfici e rappresenta con 7 il valore di neutralità, con valori maggiori la basicità e con quelli minori l'acidità. La pioggia, avente differenti valori di pH, agisce sulla superficie calcarea attraverso processi di *solubilizzazione* e *corrosione* diretta del carbonato di calcio³¹; in sperimentazioni del CNR eseguite nel 1988, si osserva che l'acidità della pioggia, qualora contenuta in livelli superiori a 4, non ha un effetto corrosivo particolarmente pericoloso anzi, si ritiene competitivo con quello della pioggia naturale (pH 5,6). Tuttavia, se si supera questa soglia, l'effetto corrosivo è devastante. Inoltre si evidenzia che, fino ad un valore di acidità di 4,5 la solubilizzazione è l'unico responsabile dell'asportazione di carbonato di calcio e quindi non vi sono effetti corrosivi. Altri meccanismi di azione della pioggia, anche se indiretta, si ritrovano nell'asportazione meccanica del materiale calcareo incoerente e successivo deposito superficiale da cui ne deriva l'imbibizione del materiale con esposizione ai rischi legati ai cicli di gelo e disgelo. La solubilizzazione di composti presenti sulla superficie ed il loro trasporto all'interno del materiale con successiva ricristallizzazione indotta dall'evaporazione graduale dell'acqua nei pori, è un meccanismo che si verifica per effetto della condensazione. Il diverso effetto dell'acqua piovana sui materiali lapidei non è solo vincolato al suo livello di acidità ma è legato, soprattutto, al modo in cui la superficie è bagnata: per ruscellamento, tramite pioggia battente o per l'interazione di piccole gocce trasportate dal vento. Con

³⁰ Vasco FASSINA, *Influenza dell'inquinamento atmosferico sui processi di degrado dei materiali lapidei*, in *Materiali lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione*, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.I, supplemento al n.41/1987, 1988, pp. 37-52

³¹ Federico GUIDOBALDI, *Piogge acide e piogge naturali: analisi dell'interazione diretta con i monumenti in marmo o pietra calcarea*, in *Materiali lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione*, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.I, supplemento al n.41/1987, 1988, pp. 73-86

ruscellamento si intende quel fenomeno che si registra nel momento in cui la velocità di deposizione dell'acqua piovana sulla superficie è nettamente maggiore rispetto alla capacità di assorbimento della stessa. In questo caso l'acqua in eccesso migra e scorre lungo la superficie secondo meccanismi diversi in base alla natura del materiale stesso. In generale, l'acqua ruscellante ha un effetto diretto sulla superficie agendo nell'idrolisi e solubilizzazione dei sali costituenti il materiale originario mentre, l'acqua fornita da eventi atmosferici diversi come la nebbia, la rugiada o la brina non è in grado di attivare le reazioni chimiche che porterebbero in soluzione il carbonato di calcio. In numerosi studi³² si osserva che, sulle facciate di alcuni edifici presi in esame, sono presenti situazioni di notevole contrasto fra le zone soggette a forte dilavamento e quelle che sono interessate da lievi contatti con l'acqua e riparate dal ruscellamento; le prime appaiono molto più chiare ed apparentemente non deteriorate mentre le altre sono caratterizzate dalla formazione di incrostazioni superficiali di colore nero, chiamate *croste nere*. Questa tipologia di incrostazione si genera in zone esposte all'azione degli agenti atmosferici riceventi acqua in quantità sufficiente a formare, in loco, una soluzione chimicamente attiva, ma sono protette da un intenso dilavamento da parte dell'acqua piovana. Grazie allo studio in sezioni sottili dello strato di alterazione (figure 8,9,10,11), è possibile affermare che le croste nere sono principalmente formate da cristalli di gesso prodotto da reazioni di solfatazione tra l'anidride solforosa ed il carbonato di calcio presente nella pietra sottostante, secondo quanto descritto al paragrafo precedente. Questi cristalli si presentano molto porosi, capaci di inglobare al loro interno delle particelle carboniose che sono le dirette responsabili sia della colorazione scura dell'incrostazione sia dell'ossidazione dell'anidride solforosa con conseguente produzione di acido nitrico e solforico, a causa degli ioni metallici catalizzatori di cui sono composte, che aggrediscono il carbonato di calcio trasformandolo in gesso. I sali prodotti dalle reazioni chimiche, trovandosi in zone protette dal dilavamento, una volta precipitati non sono disciolti ed asportati ma si accumulano formando l'incrostazione. Con il progredire del processo di degrado, la crosta aumenta il suo spessore fino a divenire incoerente rispetto al substrato carbonioso, distaccandosi e lasciando esposta una superficie altamente porosa e rugosa, che sarà facilmente aggredibile dagli agenti atmosferici.

³² Dario CAMUFFO, Marco DEL MONTE, Cristina SABBIONI, *Influenza delle precipitazioni e della condensazione sul degrado superficiale dei monumenti in marmo e calcare*, in *Materiali lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione*, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.I, supplemento al n.41/1987, 1988, pp. 15-35



Figura -8 Micrografie in sezione sottile di aree nere osservate a nicols incrociati, eseguite trasversalmente alla superficie del materiale lapideo. Evidente presenza di strato superficiale di cristalli di gesso aghiformi perpendicolari alla superficie (Dario Camuffo, 1985)



Figura-9 Micrografie in sezione sottile di aree nere osservate a nicols incrociati, eseguite trasversalmente alla superficie del materiale lapideo, mostra il formarsi di cristalli di gesso anche all'interno di fratture e crepe del materiale (Dario Camuffo, 1985)

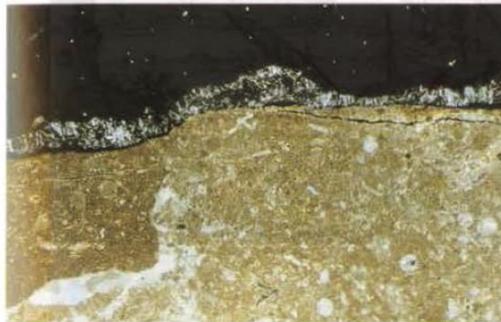


Figura -10 Micrografie in sezione sottile di aree nere osservate a nicols incrociati, eseguite trasversalmente alla superficie del materiale lapideo. A sinistra si evidenzia la presenza di microfrattura superficiale parallela alla superficie, indotta da tensioni meccaniche per la presenza di gesso. (Dario Camuffo, 1985)



Figura -11 Micrografie in sezione sottile di aree nere osservate a nicols incrociati, eseguite trasversalmente alla superficie del materiale lapideo, si mostra la presenza di frammenti di materiale originale inglobati nella crosta di gesso a dimostrazione del fatto che il gesso costituente questo strato superficiale deriva da un processo di solfatazione del carbonato di calcio (Dario Camuffo, 1985)

Differente è la situazione che si osserva nelle superfici direttamente esposte al dilavamento poiché i prodotti del deterioramento sono costantemente dilavati ed asportati; la formazione di incrostazioni è inesistente. La superficie risulta apparentemente inalterata ed intatta ma, in realtà, è fortemente erosa dalla solubilizzazione del carbonato di calcio ed è caratterizzata dalla presenza di un sottile strato bianco di calcite ricristallizzata e da piccole quantità di gesso, ragion per cui si individuano come *aree bianche*. Dall'osservazione più accurata in sezione sottile di frammenti prelevati nelle zone più esposte (figure 12-13), si evidenzia che la pietra carbonatica è fortemente dilavata dall'azione dell'acqua piovana ruscellante che origina un flusso sufficiente a portare in soluzione il carbonato di calcio ed asportarne i prodotti. L'evaporazione del velo d'acqua che permane in queste aree porta alla precipitazione di calcite e successiva ricristallizzazione superficiale ma, l'intenso dilavamento cui sono soggette non ne consente l'accumulo.



Figura-12 micrografia in sezione sottile di un frammento appartenente all'area bianca. La pietra ha subito forte dissoluzione superficiale ma i bioclasti di calcite, più resistenti all'attacco chimico, appaiono in rilievo. Assenza di cristalli di calcite secondaria (D.Camuffo, 1985)

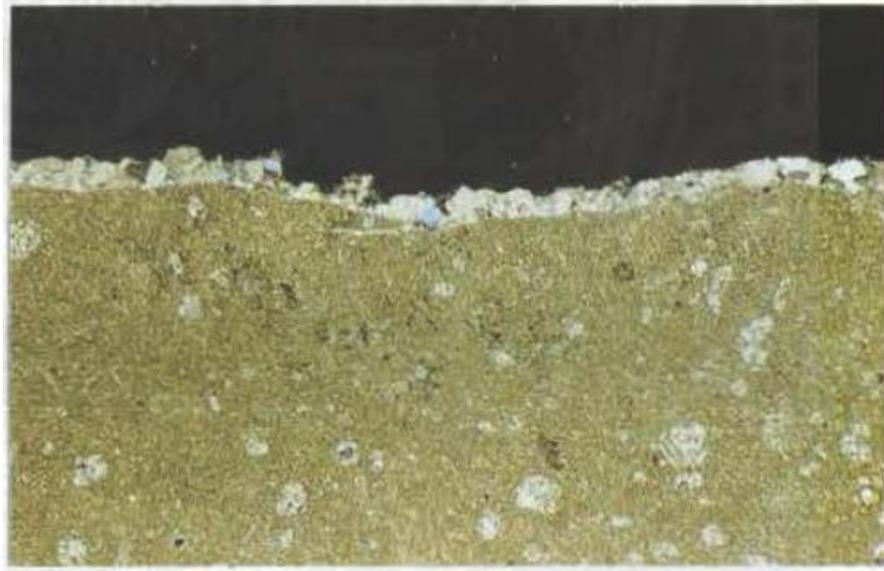


Figura -13 micrografia in sezione sottile di un frammento appartenente all'area bianca. Si osserva la riprecipitazione di calcite secondaria in cristalli di grosse dimensioni (D.Camuffo, 1985)

Si osservano poi delle aree intermedie, definite *grigie*, in cui l'acqua non raggiunge la superficie e che risultano coperte da uno strato superficiale incoerente di particelle di natura, composizione e dimensioni differenti, debolmente vincolate fra loro; possono essere di origine naturale o prodotte dall'inquinamento atmosferico. Queste aree grigie si ritrovano in zone protette dalle precipitazioni atmosferiche ma non dai fenomeni di umidità, nebbia, rugiada e brina infatti, la soluzione acida che si genera durante questi eventi è la principale responsabile del deterioramento per corrosione poiché la concentrazione di agenti inquinanti è alta rispetto alla quantità di acqua. La roccia sottostante, comunque, appare inalterata da fenomeni di dissoluzione della calcite o formazione di gesso, rimanendo intatta.



Figura-14 Padova, Palazzo del Podestà. Fotografia della facciata dove si evidenzia l'alternanza fra croste nere e porzioni soggette a dilavamento (D.Camuffo, 1985)

Differente è il caso dei graniti; La loro composizione mineralogica è caratterizzata, al contrario dei calcari e marmi, da basse percentuali di carbonato di calcio considerato come il diretto responsabile delle reazioni di carbonatazione e solfatazione alla base dei meccanismi di deterioramento dei materiali stessi. Ne deriva che, in presenza dei prodotti di queste reazioni, l'origine dei processi di degrado non è dovuta alle reazioni delle componenti del materiale ma deve essere ricercata altrove. Uno studio interessante³³ si concentra sull'esame di patine e croste nere rilevate da campioni di granito prelevati dai rivestimenti di alcuni monumenti situati ad Aberdeen (Scozia) e Dublino (Irlanda): *York Street Nursery School* di Aberdeen e *Regent's House* del *Trinity College* di Dublino. Nel primo caso, l'edificio risale al XIX secolo, situato in prossimità del porto ed incluso in un programma di ricerca e sperimentazione sui metodi di pulitura dei monumenti realizzati in granito. Sono stati prelevati dei campioni di lamine di granito con depositi superficiali o presenza di rigonfiamenti e scheggiature, in porzioni di rivestimento compresi fra 1,50 e 3,00 metri di altezza. A livello petrografico, il materiale è costituito da quarzo, plagioclasio, apatite, ossidi del ferro e altre componenti minori. Le condizioni ambientali e climatiche registrano precipitazioni medie annue intorno ai 789 mm/anno e la concentrazione di SO₂, registrata nel decennio precedente a questa ricerca, si aggira intorno al 29 µg/m³. Nel caso della *Regent's House* del *Trinity College* di Dublino sono stati prelevati dei campioni di incrostazioni nere dalle canne fumarie dei camini dell'edificio. Il granito utilizzato per la costruzione, chiamato *Leinster Granite*, deriva da cave locali ed è

³³ N.SCHIAVON, G.CHIAVARI, D.FABBRI, G.SCHIAVON, *Nature and decay effects of urban soiling on granitic building stones*, «the Science of the Total Environment »1995, pp. 87-101;

ricco di quarzo, ortoclasio, plagioclasio e altri minerali. Il college è situato in un'area centrale della città soggetta a concentrazioni medio-alte di inquinamento atmosferico causato da traffico veicolare; la media annua di concentrazione di SO₂ registrata negli anni precedenti allo svolgersi della ricerca è di circa 38 µg/m³. I campioni di entrambi i casi studio sono stati successivamente esaminati tramite microscopia elettronica a scansione (SEM) e altri tipi di osservazioni in laboratorio: nel caso dei campioni prelevati dal Trinity College di Dublino si osserva una patina superficiale, dallo spessore di 0.50 cm, formata da una rete di cristalli di gesso aciculari e lamelle. Si osserva, inoltre, una diffusa microframmentazione del granito e la presenza, all'interno della crosta superficiale, di frammenti di minerali derivati dal materiale stesso e di particolato atmosferico di origine antropica (Figura 15).

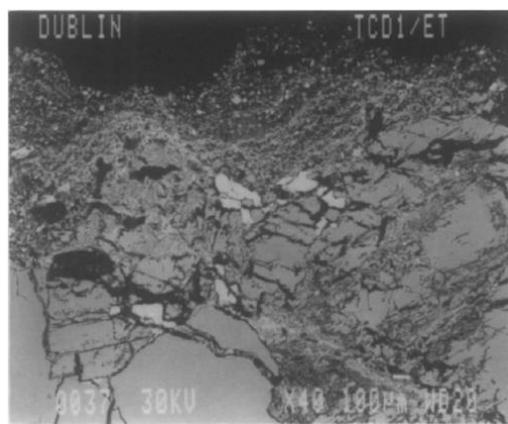


Figura -15 microfotografia di sezioni sottili di una porzione di granito ricoperto da patina ricca di gesso. Si evidenzia la presenza di cristalli aciculari e lamelle di gesso nella patina con frammenti di materiale disgregato e particelle di prodotti dell'inquinamento da combustione fossile (N.Schiavon, 1995)

Si riscontra un'interazione chimica, nell'interfaccia fra la patina ed il materiale, tra il gesso presente all'interno della patina che sostituisce parte dei silicati presenti naturalmente nel granito (figura 16). Si evidenzia la presenza di micro particelle di composti alluminosilicati sferiche, regolari e lisce tipiche dei prodotti antropici di combustioni fossili (figura 17).

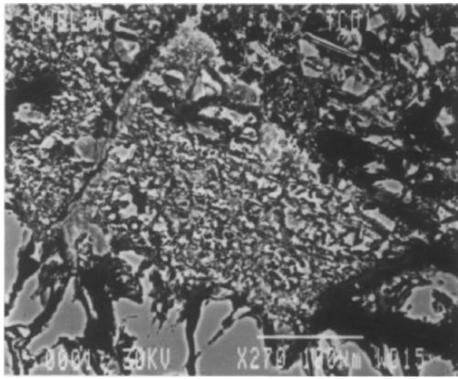


Figura -16 microfotografia di sezioni sottili di una porzione di granito ricoperto da patina ricca di gesso. Si evidenzia porzione di contatto tra la patina ed il materiale lapideo mostrando il feldspato sostituito dal gesso. (N.Schiavon, 1995)

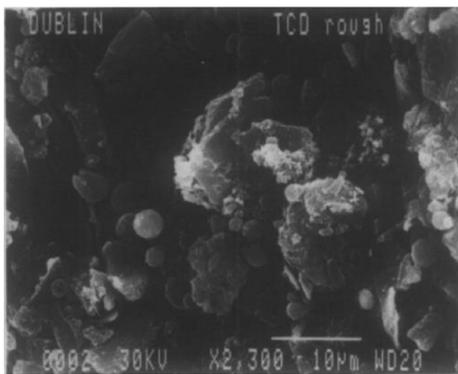


Figura -17 microfotografia di sezioni sottili di una porzione di granito ricoperto da patina ricca di gesso. Si evidenzia l'incrostazione di gesso e la presenza di particelle sferiche e regolari dei prodotti della combustione fossile (N.Schiavon, 1995)

Nel caso di Aberdeen, invece, lo spessore della patina superficiale è compreso fra 0 e 20 μm , molto ridotto rispetto a quello dei campioni prelevati a Dublino e si presenta come un rivestimento discontinuo sulla superficie dell'edificio oggetto di analisi. Laddove ben sviluppata, la patina mostra una struttura spugnosa e con cristalli a lamelle. La presenza di questi cristalli genera dei fenomeni di degrado nel substrato del materiale, attraverso il formarsi di micro fratture e crepe, le quali si sviluppano parallelamente alla superficie raggiungendo profondità di diversi millimetri (figura 18).

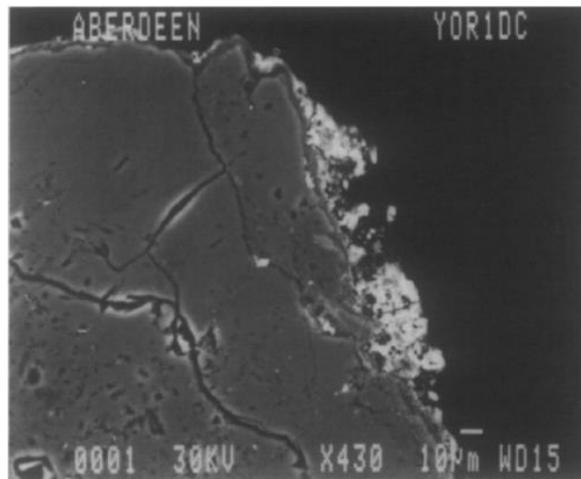


Figura 18 microfotografia di sezioni sottili di una porzione di granito ricoperto da patina fine e discontinua ricca di ferro. Si evidenzia la presenza delle microfrazture parallele alla superficie (N.Schiavon, 1995)

La presenza di queste micro fratture conduce alla disgregazione e al distacco di frammenti e detriti che rimangono inglobati all'interno della patina insieme a particelle di ossidi di ferro e microparticelle sferiche derivate da prodotti della combustione fossile (figura 19).

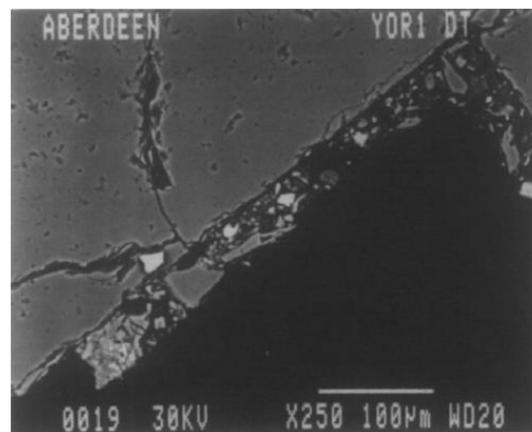


Figura -19 microfotografia di sezioni sottili di una porzione di granito ricoperto da patina fine e discontinua ricca di ferro. Si evidenzia la presenza di microfrazture e di detriti di materiale inglobati all'interno della patina insieme a particolato atmosferico e depositi. (N.Schiavon, 1995)

Da altre osservazioni in laboratorio si evince che la composizione della patina superficiale, laddove lo strato di materiale sottostante non è intaccato, è formata da particelle di ferro, fosforo, calcio, zolfo e cloro mentre, in altre porzioni si registra maggiore concentrazione di alluminosilicati sempre a contatto con particolato atmosferico prodotto dall'inquinamento. La differenza sostanziale fra i due casi studio risiede nella natura e nella composizione della patina superficiale stessa: nel caso del Trinity College di Dublino si ha maggiore presenza di gesso mentre, nel caso della Nursery School di Aberdeen si ha

elevata concentrazione di ferro. La presenza di gesso, nel primo caso, è da attribuire a fattori ambientali esterni e alla presenza di questi composti all'interno delle malte di allettamento utilizzate e non a caratteristiche mineralogiche del materiale. La presenza di gesso all'interno della patina a contatto con il materiale genera dei fenomeni di disgregazione e distacco di frammenti di granito inglobati all'interno della patina stessa. All'interno delle fratture il gesso penetra sempre più in profondità generando tensioni meccaniche e corrosione del feldspato. Nel caso della patina ricca di ferro, la composizione è attribuibile a fattori legati alle caratteristiche mineralogiche del granito preso in esame e alla presenza di inquinamento atmosferico prodotto da combustione fossile. I danni provocati dalla presenza di questi elementi sono principalmente associati a fenomeni di dissoluzione del substrato.

Un altro studio condotto da Benita Silva et al.³⁴, riguarda l'analisi dello stato di conservazione di alcuni monumenti realizzati in granito situati in Galizia, regione nord-occidentale della Spagna, in ambienti rurali, suburbani ed urbani. Il clima della regione è atlantico, con umidità elevata, temperature miti, precipitazioni annue intorno ai 1500 mm di pioggia ed un livello di inquinamento non elevato. Le condizioni ambientali e climatiche sono favorevoli alla proliferazione di microorganismi. Negli edifici presi in analisi si è osservata la formazione di incrostazioni e patine di natura differente rispetto a quelle osservate nei materiali di origine calcarea. La presenza di gesso nelle incrostazioni non è causata dalla reazione del granito con fattori esterni ma, bensì, dalla reazione del carbonato di calcio presente nelle malte di allettamento o in residui di intonaco con cui il materiale è stato ricoperto in origine. La pressione indotta dalla crescita dei cristalli di gesso all'interno dei pori incrementa la formazione di microfratture ed instabilità meccanica del materiale che è interessato da scagliatura superficiale, facilitando l'esposizione e la penetrazione da parte di soluzioni acide. In alcuni campioni di materiale degradato è registrata la presenza di fosforo, sottoforma di minerali, derivato da residui di materiali usati per la pulitura ed il trattamento delle superfici degradate oppure da deposizione di particelle atmosferiche, di origine animale o metabolica da parte di microorganismi. Tenendo presenti le particolari condizioni climatiche e microclimatiche nei quali si trovano gli edifici oggetto di studio, la formazione di incrostazioni e patine nere nei graniti è da attribuirsi all'azione biologica di microorganismi.

³⁴ Benita SILVA, Noelia AIRA, Antonio MARTINEZ-CORTIZAS, Beatriz PRIETO, *Chemical composition and origin of black patinas on granite*, «Science of the total Environment», 2009, pp.130-137;

1.2.6 Degrado generato dalla presenza di umidità e cristallizzazione dei sali

I processi di degrado innescati dalla presenza di umidità sono molto ricorrenti e, oltre una determinata soglia, sono ritenuti pericolosi per la durabilità e la resistenza delle strutture degli edifici. Le cause dell'origine di questo evento sono numerose e riconoscibili grazie a manifestazioni particolari di alterazione delle superfici lapidee per effetto di fenomeni fisici legati a variazioni di temperatura giornaliere o stagionali, cicli di gelo-disgelo ed azione del vento. In generale, l'umidità può essere causata dalla presenza di acqua di origine esterna derivante dal sottosuolo e attratta dalle murature per effetto della capillarità; può essere assorbita allo stato gassoso o liquido quando si generano fenomeni di condensa; può derivare da errori di progettazione, costruzione o manutenzione o dalla rottura dell'impianto di smaltimento delle acque meteoriche, fognature o infiltrazioni. Una delle maggiori cause di degrado è individuata nel fenomeno *dell'umidità di risalita capillare* dal terreno, manifestato tramite la comparsa di macchie, incoerenza della superficie del materiale con distacco degli strati di finitura e comparsa di muffe o sali; può interessare sia gli edifici più antichi sia quelli di recente costruzione laddove privi di adeguati sistemi di impermeabilizzazione³⁵. L'acqua può provenire da numerose fonti siano esse inesauribili, come la falda freatica³⁶, oppure temporanee generate dalla presenza di un ristagno di acqua piovana o da perdite dalla rete idrica. In caso di presenza di una falda freatica a contatto con l'edificio, l'umidità si presenta distribuita uniformemente nello spessore del muro e l'altezza del fronte di risalita è costante nel tempo mentre, nel caso di acque disperse, le manifestazioni sono localizzate in punti precisi dell'edificio ed il fronte di risalita è caratterizzato da oscillazioni annue (figura 20). L'umidità di risalita è strettamente connessa al fenomeno della capillarità e della tensione superficiale in base ai quali si dimostra l'altezza di risalita capillare è inversamente proporzionale alla dimensione dei pori capillari. Nei materiali altamente igroscopici, come i materiali lapidei, il contenuto dell'acqua trattenuta per capillarità può superare il 30% del volume (1 mc di muratura può trattenere 300 kg di acqua). La velocità e l'intensità dell'assorbimento capillare sono influenzate da particolari condizioni di temperatura ambientale e concentrazione di sali solubili ed igroscopici all'interno delle murature. I carbonati ed i silicati, che compongono gli elementi utilizzati per la realizzazione delle murature, sono caratterizzati da elevata idrosolubilità che determina suscettibilità all'attacco da parte di soluzioni saline altamente corrosive. L'acqua penetrata all'interno

³⁵ Tiziana FAVARO, *L'umidità di risalita capillare a Venezia: problematiche e criticità delle tecniche d'intervento tradizionali e casi applicativi del sistema elettrofisico a neutralizzazione di carica per la deumidificazione muraria*, in atti del convegno *Metodo scientifico ed innovazione tecnologica per la salvaguardia e recupero del patrimonio storico edilizio*, Ragusa 5-6 ottobre, 2012, pp.163-186

³⁶ falda freatica: strato continuo di acqua che scorre nel sottosuolo e risale gli strati superficiali in base al loro grado di impermeabilità e composizione geologica;

delle murature tende a migrare verso le superfici esterne dove, in presenza di condizioni ambientali specifiche, evapora, causando la riprecipitazione dei sali. In particolare, a seguito a cicli di evaporazione ed essiccamento ripetuti, tali sali cristallizzano nei pori capillari (subfiorescenze) o superficialmente (efflorescenze). Nella maggior parte dei casi, i sali cristallizzano in forma idrata, che comporta un notevole aumento volumico, che a sua volta – nel caso delle subfiorescenze - inducono tensioni interne e causano disgregazione, distacco e polverizzazione. Esistono differenti tipologie di sali dannosi per i materiali lapidei che agiscono tramite la presenza di inquinamento atmosferico³⁷ (solfati e nitrati), tramite l'azione trasportatrice del vento (in particolare i cloruri, presenti in ambienti costieri) e l'utilizzo di prodotti di pulitura e trattamento incompatibili. I sali che si ritrovano nelle murature sono di origine differente poiché possono essere:

- contenuti nei materiali da costruzione stessi e nelle materie prime utilizzate per produrli;
- prodotti da reazioni di scambio fra materiale e atmosfera;
- contenuti nel terreno sia a causa di agenti inquinanti o elementi naturali;
- prodotti dalla corrosione dei materiali;
- prodotti dell'azione metabolica di alcuni microorganismi che proliferano sulle superfici dei materiali;
- generati dall'utilizzo di prodotti per pulitura e trattamenti non compatibili con i materiali lapidei;

I solfati, principali componenti delle efflorescenze, assorbono quantità elevate di acqua ed hanno un grado di solubilità tale che a temperatura ambiente passano rapidamente dalla forma solida, cristallina a quella ionica, solubile, con variazioni continue del volume, altamente nocive per i materiali porosi. Nelle zone rurali gli inquinanti presenti nel terreno a causa dell'utilizzo dei fertilizzanti a base di acido nitroso e nitrico, sono assorbiti dagli edifici non solo tramite umidità di risalita capillare ma anche per effetto della condensa superficiale che genera nitrati molto aggressivi. Altra manifestazione di degrado è generata *dall'umidità di condensazione* che si rileva quando l'acqua presente nell'aria, sotto forma di vapore, condensa a contatto con una superficie di temperatura minore³⁸.

³⁷ Vedi capitolo 1.2.4.1 *Agenti inquinanti e reazioni chimiche con i materiali lapidei*

³⁸ Simona LOMBARDI, *Umidità nelle murature: diagnosi e recupero*, tesi di dottorato di ricerca in conservazione integrata dei beni culturali ed ambientali, ciclo XVIII, Università degli Studi di Napoli Federico II, relatore Pietro Mazzei, 2002-2005

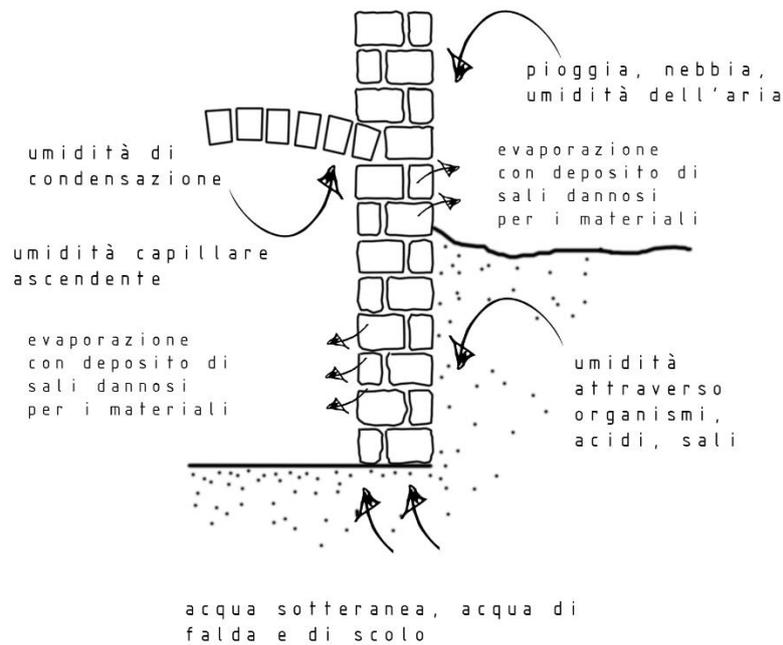


Figura 20 – schema realizzato dalla tesista per mostrare l'origine dell'umidità nelle murature

Nel corso dei decenni numerosi sono gli avanzamenti nello studio e nella comprensione dell'azione corrosiva dei sali in concomitanza con fenomeni di umidità e della risposta dei materiali alla presenza di composti solubili differenti. Uno di questi, particolarmente interessante, è stato svolto sul tema del *tempio di Angkor Wat*, in Cambogia³⁹, per analizzare le tipologie di sali presenti nella struttura, la loro distribuzione ed il ruolo che rivestono nel processo di deterioramento. Il complesso del tempio di Angkor Wat, costruito nel XII secolo, è formato da un santuario centrale di 60 metri di altezza, circondato da tre file di gallerie a loro volta attorniate da una doppia fila di cinta murarie, fossati, torri ed edifici minori per un totale di 2 kmq di superficie. Ai fini di comprendere le cause dei meccanismi di deterioramento è stata effettuata un'analisi dettagliata dei materiali da costruzione, del microclima e dell'ambiente circostante e sono stati documentati gli interventi di restauro, conservazione e consolidamento operati in precedenza. Le strutture sono realizzate con laterizi e blocchi di pietra arenaria, attraverso tecnologia a secco, quindi senza l'utilizzo di malte di allettamento o altri leganti, scolpita e finemente lavorata per la creazione di basso rilievi rappresentanti eventi mitologici, storici o semplici motivi ornamentali e nei quali si osservano manifestazioni di degrado. Il clima è tropicale, nel quale si alternano stagioni molto umide e piovose a periodi di estrema siccità ma i livelli di umidità relativa dell'aria sono sempre elevati e compresi fra il 70-95%; il tempio è collocato vicino a Siem Reap, un'area non industrializzata

³⁹ H.SIEDEL, E. VON PLEHWE-LEISEN, H.LEISEN, *Salt load and deterioration of sandstone at the temple of Angkor Wat, Cambodia*, in *Proceedings of the 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, 2008, pp.267-274

caratterizzata da livelli di inquinamento atmosferico, in particolare di SO₂, molto bassi e quindi inconsistenti ai fini dello studio. Si documentano numerosi interventi di restauro, con applicazione del metodo dell'*anastilos*⁴⁰, promossi dall'*Ecole Francaise d'Extreme-Orient* a partire dal 1908 mentre, tra il 1986 ed il 1993, si eseguono degli interventi di consolidamento strutturale e pulitura delle superfici mediante l'utilizzo di agenti biocidi.

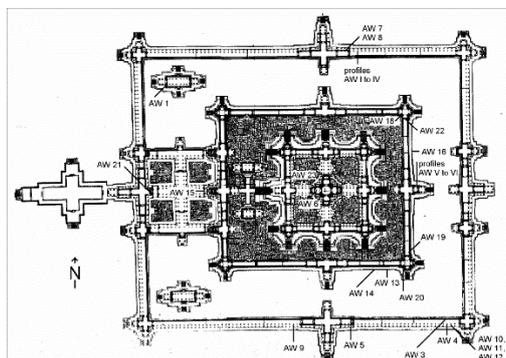


Figura 21 pianta della struttura del complesso di Angkor Wat con evidenziazione dei luoghi in cui sono stati prelevati i campioni (H.Siedel, 2008)

Una volta effettuata l'analisi dello stato di fatto del complesso si è proceduto con il prelievo di campioni di materiali da porzioni di edificio soggette a deterioramento per studiarne la composizione e la presenza di sali e quindi comprenderne le cause. I campioni sono stati prelevati in diverse parti del complesso, caratterizzate da esposizione solare e manifestazione di degrado differenti (figura 21). Dagli esiti di queste analisi chimiche si evidenzia la presenza di numerose tipologie di sali in quantità, distribuzione ed azione differenti: il gesso è il sale che ricorre con maggiore frequenza seguito dal fosfato di calcio, nitrato di sodio e cloruro di sodio che si manifestano attraverso la formazione di efflorescenze o incrostazioni. Nel caso del pilastro della galleria settentrionale del terzo anello di fortificazione, la distribuzione dei sali si manifesta attraverso umidità di risalita capillare e registra un'elevata concentrazione di gesso in prossimità della superficie della pietra ad un'altezza non superiore a 45 centimetri dal terreno dove la pietra è fortemente degradata e soggetta a distacco e disgregazione del materiale stesso mentre, al di sopra di 1 metro, la concentrazione di solfati è molto bassa al contrario di quella dei cloruri che raggiunge livelli medi (figura 22). La parte inferiore del pilastro risente maggiormente dei cicli di umidificazione ed essiccazione a causa di fenomeni di risalita dell'acqua piovana dal terreno che, durante i periodi di siccità, evapora attraverso la superficie con

⁴⁰ « [...] identifica una modalità di restauro, propria in specie dell'ambito archeologico, che mira a rialzare edifici, disfatti per cause naturali o per l'azione dell'uomo, i quali presentino le caratteristiche: di essere costruiti in conci di pietra murati senza malta, della contiguità e non tanto della completezza, dei pezzi superstiti, i quali potranno anche risultare incompleti ma non in modo tale da impedirne una sicura ricollocazione, basata non su ipotesi e confronti ma su concreti dati materiali. A questo fine i singoli pezzi andranno rilevati con cura, catalogati e analizzati [...]. » Marco DEZZI BARDESCHI, *Abbecedario minimo, Ananke, Cento voci per il restauro*, Firenze: altralinea edizioni, 2017, pp.7-8;

precipitazione dei sali disciolti in base al loro comportamento igroscopico e alla percentuale di umidità relativa dell'atmosfera, sempre piuttosto elevata. I solfati sono altamente igroscopici, quindi assorbono molta acqua prodotta dall'umidità e cristallizzano frequentemente mentre i nitrati ed i cloruri sono caratterizzati da una bassa deliquescenza. In queste particolari condizioni ambientali e di umidità atmosferica elevata, cloruri e nitrati risultano poco dannosi poiché rimangono sempre in soluzione e cristallizzano in condizioni di temperature molto elevate ed insolazione come quelle registrate esclusivamente nei campioni prelevati dalla torre sud esposta a temperature che



Figura-22 fotografia del basamento del pilastro (H.Siedel, 2008)

raggiungono i 45°; in questo caso i nitrati ed i cloruri precipitano e cristallizzano sottoforma di incrostazioni molto scure altamente dannose per l'arenaria. Ulteriori analisi sono effettuate su campioni prelevati da blocchi di pietra disgregati e porzioni circostanti apparentemente inalterate; entrambi presentano percentuali di calcio e solfati elevate e molto simili mentre la concentrazione di fosforo, magnesio, cloruro di sodio e nitrato di sodio è inferiore del livello di concentrazione critica e quindi ignorabile. Il gesso è concentrato ad una profondità di 1,5-2 centimetri al di sotto delle superfici soggette a distacco ma è presente in percentuali molto simili anche nelle zone stabili e inalterate, si esclude quindi che la presenza di solfati sia la causa prima del distacco del materiale nonostante comporti una significativa accelerazione dei meccanismi di deterioramento. Prima degli interventi di pulizia e manutenzione ordinaria realizzati nel tempio, alcune aree delle gallerie nord del complesso sono state infestate dai pipistrelli che hanno trovato un ambiente favorevole al loro insediamento; i loro escrementi (*bat goano*) sono la fonte da cui derivano solfati, nitrati ed altri elementi, ritrovati nelle analisi chimiche delle parti degradate dell'edificio perché, nonostante successivi interventi di pulizia, gli escrementi dilavati dalle piogge sono assorbiti dalla pietra. In conclusione, i meccanismi di deterioramento dell'arenaria del tempio di Angkor Wat sono connessi alla presenza e concentrazioni di soluzioni saline. Insieme alle proprietà intrinseche della pietra stessa, le alte concentrazioni di gesso in superficie sono causa di erosione e disgregazione del materiale mentre, per quanto riguarda i nitrati ed i cloruri, la loro azione è altamente corrosiva solo nel momento in cui la pietra è soggetta a fenomeni di forte soleggiamento che ne aumentano la temperatura causando la precipitazione di questi sali ed il loro contributo nel degrado. Negli ambienti più bui ed ombreggiati i nitrati rimangono costantemente in soluzione senza mai precipitare, grazie alle particolari condizioni di umidità.

PARTE SECONDA

2.1 RESTAURO E FASI PRELIMINARI DI CONOSCENZA DEL MANUFATTO

2.1.1 Il restauro della pietra come problematica nella sfera della conservazione e della valorizzazione dei beni architettonici

Ogni elemento, materiale o essere vivente presente sulla Terra è soggetto all'azione inesorabile del tempo che ne modifica l'immagine e o la consistenza originaria. Edifici e monumenti, nonostante la loro spiccata durabilità nel corso dei secoli, non ne sono esenti e sono interessati da fenomeni, ampiamente descritti nei capitoli precedenti, che accelerano il loro processo di decadimento. Il restauro e la manutenzione ordinaria assumono, dunque, un ruolo di primaria importanza nella tutela del patrimonio culturale in nostro possesso; il termine indica l'insieme dei beni culturali mobili ed immobili che presentano interesse storico, artistico, archeologico, etnoantropologico, archivistico e bibliografico quali testimonianza avente valore di civiltà (art.2, comma 2 del *D.lgs 42/2004, Codice dei Beni Culturali*). I beni culturali sono soggetti a tutela e valorizzazione con l'obiettivo di conservazione della memoria storica per la fruizione da parte delle generazioni future. L'intervento di restauro, dunque, diviene il mezzo principale per il raggiungimento della conservazione attuata tramite la tutela e la valorizzazione. Il dibattito sulla conservazione è molto articolato, ma se dobbiamo riassumerne il senso possiamo citare la recente definizione che si deve a Dezzi Bardeschi:

«[...]il verbo conservare risponde all'esigenza di preservare (= salvare dal decadimento, dalla rovina e, alla lunga, dalla perdita) le risorse primarie per l'uomo [...] identificandosi con l'impegno di tutelare, rispettare, proteggere, custodire e trasmettere un patrimonio collettivo o personale di cui si reclama la (pur sempre relativa) permanenza [...] »⁴¹.

Ma che cos'è, dunque, il restauro? Si può descrivere come un approccio transdisciplinare che affonda le sue radici in Europa, nel corso dell'Ottocento, in seguito agli eventi distruttivi della Rivoluzione Francese che minano la sicurezza e la conservazione del patrimonio culturale, riconosciuto come tale secondo i principi del tempo. Il dibattito per l'individuazione di una definizione universale è molto acceso e produce numerosi e diversificati approcci al tema, nel corso dei secoli. Nella metà del Novecento, in Italia, lo storico dell'arte e accademico italiano Cesare Brandi (1906-1988) porta un contributo fondamentale per la maturazione il dibattito. Della sua teoria, ai fini di questa tesi, è necessario sottolineare l'importanza di saper riconoscere la *patina nobile* del manufatto,

⁴¹ Marco DEZZI BARDESCHI, voce Restauro in Marco Dezzi Bardeschi, *Abbecedario minimo. Cento voci per il restauro*, a cura di Chiara Dezzi Bardeschi, Firenze: Altra linea edizioni, 2017, p.37;

considerata come il lento deposito sulle antiche superfici che merita d'essere conservata poiché rappresenta una testimonianza del tempo trascorso ed arricchisce esteticamente il manufatto, e la *lacuna* considerata come la mancanza di figuratività o materia dell'opera.

*"[...] si intende generalmente per restauro qualsiasi attività svolta per prolungare la conservazione dei mezzi fisici ai quali è affidata la consistenza e la trasmissione dell'immagine artistica, e si può anche estenderne il concetto fino a comprendere la reintegrazione, quanto più possibile approssimativa, di mutila immagine artistica [...]"*⁴²

Nello specifico, oggi, affinché si proponga e si attui un intervento di restauro coerente, è necessario conoscere i principi più concertati attualmente:

- Durabilità: *«[...] capacità di resistere agli effetti del tempo [...]. La durabilità è stata definita come la capacità di conservare le caratteristiche fisiche e meccaniche dei materiali nel tempo, in modo da garantire il mantenimento dei necessari livelli di sicurezza durante l'intera vita dell'opera, con la scelta dei materiali appropriati [...]"*⁴³. Con questo termine si indica la necessità di effettuare un intervento tramite l'utilizzo di materiali che non si degradino facilmente, in maniera tale da non dover ripetere l'operazione in tempi ravvicinati. In particolare, la durabilità dell'intervento di consolidamento (analizzato nei capitoli successivi) non è determinata esclusivamente dalla stabilità dei materiali consolidanti ma anche dalla resistenza alle sollecitazioni esterne cui è soggetto il materiale trattato. Il trattamento consolidante ha come obiettivo quello del miglioramento della resistenza agli agenti di degrado⁴⁴. La durabilità dell'intervento di restauro risiede nella capacità del materiale utilizzato di durare nel tempo, resistendo all'azione aggressiva di agenti atmosferici e garantendo le prestazioni per le quali è stato scelto;
- Reversibilità: *«[...] nasce immediatamente nella cultura del restauro inteso nel senso moderno del termine come operazione finalizzata alla permanenza del documento storico e al suo recupero, comunque esso sia stato concepito [...]. »*⁴⁵.

⁴² Cesare BRANDI, *Il restauro: Teoria e pratica*, Roma: Editori Riuniti, 2005, p.5;

⁴³ Ippolita MECCA, voce *Durabilità* in Marco Dezzi Bardeschi, *Abbecedario minimo. Cento voci per il restauro*, a cura di Chiara Dezzi Bardeschi, Firenze: Altra linea edizioni, 2017, p.66;

⁴⁴ G.BORSOI, *Nanostructured lime-based materials for conservation of calcareous substrates*, n.8, «Architecture and the Built environment»,n.8, 2017;

⁴⁵ Amedeo BELLINI, voce *Reversibilità* in Marco Dezzi Bardeschi, *Abbecedario minimo. Cento voci per il restauro*, a cura di Chiara Dezzi Bardeschi, Firenze: Altra linea edizioni, 2017, p.168;

Ogni intervento di restauro deve necessariamente essere reversibile, cioè potenzialmente rimovibile, con poco o nulla sacrificio di materia. Nella pratica, però, si è osservato che sono pochi quei trattamenti conservativi interamente reversibili. In particolar modo per i beni realizzati con l'ausilio di materiali lapidei naturali, la reversibilità è un concetto più ideale che realistico poiché, nella pratica, è particolarmente difficile rimuovere anche il più solubile dei trattamenti. È quindi impossibile raggiungere la reversibilità totale dell'intervento; il concetto è stato integrato dal principio di compatibilità⁴⁶;

- *Compatibilità: con questo termine si indicano «[...] le cose che possono stare insieme, che possono coesistere, che possono accordare a qualcos'altro. Nel caso specifico dell'architettura, la parola c. non si limita a descrivere semplicemente un'attitudine ma esprime un giudizio di valore sia sulla "qualità di relazione" che gli interventi stabiliscono con l'architettura, sia sulle caratteristiche intrinseche [...] degli interventi. [...]»⁴⁷. Si intende che, l'intervento di restauro attuato tramite l'utilizzo di specifici materiali, non deve causare danno al supporto sul quale è effettuato, deve mantenere inalterate le proprietà fisiche, chimiche e meccaniche del manufatto senza diventare motore d'innescio di degrado. Il materiale degradato, una volta consolidato, deve avere delle caratteristiche il più simile possibile al substrato sano;*
- *Sostenibilità: «il concetto di s. è recente [...] per definire il pensiero vasto dell'equilibrio ottenuto con il soddisfacimento delle esigenze presenti, senza compromettere la possibilità delle generazioni future di sopperire alle proprie. [...] la s. pare accrescere le premesse dottrinali della conservazione. [...]»⁴⁸. Il restauro, per sua stessa definizione, è volto alla conservazione, per le generazioni future, del patrimonio esistente e quindi considerabile come un bene appartenente alla collettività; è dunque per sua natura un intervento sostenibile;*

⁴⁶ Eric DOEHNE, Clifford A.PRICE, *Stone conservation. An overview of current research. Second edition*, Los Angeles: the Getty conservation Institute, 2010

⁴⁷ Antonello PAGLIUCA, voce *Compatibilità* in Marco Dezzi Bardeschi, *Abbecedario minimo. Cento voci per il restauro*, a cura di Chiara Dezzi Bardeschi, Firenze: Altra linea edizioni, 2017, p.32;

⁴⁸ Maria Rita VITIELLO, voce *Sostenibilità* in Marco Dezzi Bardeschi, *Abbecedario minimo. Cento voci per il restauro*, a cura di Chiara Dezzi Bardeschi, Firenze: Altra linea edizioni, 2017, p.186;

Spesso, si riscontrano difficoltà nel riuscire a far coesistere tutti questi principi all'interno dello stesso intervento; per questa ragione si tende a ridurre l'intervento di restauro seguendo il criterio del *Minimo intervento* in base al quale si cerca di limitarlo al minimo indispensabile per il conseguimento degli obiettivi, limitando gli stress e mantenendo la lettura del manufatto. È un principio attuabile nell'intervento di restauro sia di edifici storici che di rovine ma che, comunque, presenta delle limitazioni pratiche; conservare così come si trova l'edificio, attuando il minimo intervento talvolta, è di difficile applicazione poiché occorre considerare le complessità del manufatto ed i meccanismi di collasso cui potrebbe essere soggetto, nel caso di una rovina⁴⁹. L'intervento "minimo" va dunque ponderato.

Se si guarda al patrimonio architettonico realizzato in materiali lapidei naturali, l'attenzione al tema della conservazione è relativamente recente. In passato, infatti, la riparazione di questi manufatti avveniva in maniera sistematica tramite l'applicazione di tecniche che ad oggi si considerano invasive, e l'uso di materiali (intonaco, cemento, malte, silicati di sodio, gomme...) senza considerarne la compatibilità con il supporto stesso. Questo approccio sottolinea la mancanza di conoscenza del manufatto e dell'elaborazione di una strategia d'intervento consona all'oggetto di restauro. L'inadeguatezza di questi interventi, con effetti controproducenti sui beni, incoraggia la ricerca e lo studio di nuovi materiali e nuove procedure per la conservazione di manufatti realizzati con la pietra. Negli ultimi quarant'anni si assiste alla pubblicazione di numerosissimi studi condotti con l'obiettivo di proporre un metodo di trattamento adeguato, consapevole e sostenibile. Si riconosce, dunque, l'importanza di questi beni, in quanto costituiscono una grande parte del patrimonio culturale perciò meritevoli di tutela e conservazione. Anche in questo ambito non si è esenti da mutamenti nell'approccio in base a epoche e contesti; per esempio fino ad un secolo fa, in Inghilterra, si sostituivano le sculture lapidee degradate con delle copie mentre oggi si predilige un approccio di conservazione differente. È un dibattito molto acceso e in continua evoluzione, portando alla maturazione di diverse idee, metodologie e protocolli, tenendo comunque presenti quei principi di base comuni a tutti gli interventi, come la compatibilità, efficacia, sostenibilità e reversibilità. Come detto in precedenza, il raggiungimento della reversibilità completa dell'intervento su materiali lapidei naturali è pressoché irraggiungibile in quanto, nella pratica, è difficile ottenere la rimozione completa anche del prodotto più solubile. Sulla base di queste conoscenze, è necessario tenere a mente

⁴⁹ John ASHURST, Colin BURNS, *Philosophy, technology and craft* in John Ashurst, *Conservation of ruins*, Burlington: Elsevier, 2007, pp. 83-145;

che il trattamento applicato lascerà delle tracce che dovranno essere il meno invasive possibili. Si sottolinea l'importanza di compiere scelte ponderate, basate su una conoscenza approfondita ed adeguata del manufatto, affinché il trattamento sia giustificato. Tuttavia, questa problematica appare irrilevante qualora ci si trovi ad intervenire su manufatti precedentemente trattati da generazioni di restauratori con approcci diversi, probabilmente oggi ritenute meno caute e responsabili, ed ottimistiche. Bisogna, perciò, fare i conti con un patrimonio già intaccato da trattamenti realizzati con materiali e tecniche spesso difficili da rintracciare, poiché non documentati. Tutte le ricerche, o comunque la maggioranza, compiute sull'indagine e valutazione dell'efficacia di un trattamento (sia esso di pulitura, consolidante o protettivo) si basano sulla certezza che non vi siano dei trattamenti realizzati precedentemente. In sintesi, la problematica nella conservazione dei beni architettonici realizzati in pietra non riguarda solo la creazione di un protocollo d'interventi validi, bensì riguarda la formulazione di un intervento che sia compatibile con quelli precedenti di cui si ha conoscenza limitata⁵⁰. Altre problematiche si riconoscono nelle distanze fra il contributo dato dai ricercatori, con la scoperta di pratiche innovative, con il lavoro degli operatori che spesso, per cause economiche o di tempo, si affidano alle tecniche tradizionali. Questi limiti strutturali sono attribuibili alla mancanza di risorse investite per la costruzione di un supporto al trasferimento della conoscenza su larga scala e nel lungo termine; rendendo il processo lacunoso. Le problematiche non riguardano solo gli edifici antichi ma coinvolgono un sistema molto più ampio e diversificato di beni culturali che comprende apparati decorativi ed ornamentali appartenenti ad edifici, luoghi di estrazione e lavorazione della materia prima (ad esempio le cave, come testimonianza di un tipo di protoindustria e industria per l'archeologia industriale), elementi d'arte d'incisione o pittura su supporti lapidei (pictografia e petroglifia) ma anche un sistema molto complesso di rovine. Su questo tema, particolarmente complesso, si è indagato sull'approccio più efficace ed adeguato da perseguire. Le rovine si trovano ovunque, sono resti di città o piccoli nuclei perduti, di sistemi di difesa militare, di industrie non più utilizzabili poiché obsolete rispetto ai nuovi sistemi di produzione; in sostanza rappresentano una parte considerevole del patrimonio. Esse affascinano, facendo emergere quel sentimento romantico del piacere nell'osservare il progredire della patina del tempo e nel vedere la natura riappropriarsi dei suoi spazi⁵¹. Aldilà di queste ragioni sentimentali, le rovine generano interesse, soprattutto negli addetti al settore, poiché rendono visibili e comprensibili molti aspetti meccanici e strutturali degli edifici (o meglio, di ciò che ne

⁵⁰ Eric DOEHNE, Clifford A.PRICE, *Stone conservation. An overview of current research. Second edition*, Los Angeles: the Getty conservation Institute, 2010

⁵¹ E.ROMEO, *Alcune riflessioni sull'utilità dell'essere "rovina" nel paesaggio*, IPSAPA, 2012;

resta), solitamente nascosti dalle finiture. La complessità di questi beni, riflette la necessità d'individuare delle linee guida generali per l'intervento di conservazione mettendo in discussione il concetto stesso di restauro; la rovina, infatti, non può essere restaurata nel senso di "riportata al suo stato originale" sia per problematiche relative alla scarsità o assenza di informazioni sul quale basarsi per questo tipo d'intervento, sia perché costituirebbe la creazione di un falso storico. Tuttavia, è possibile intervenire preservando la rovina, al suo stato attuale, per rallentare quei processi di degrado che porterebbero alla sua scomparsa totale. In che modo? Ci si interroga, ad esempio, sulla correttezza di integrare delle parti che, pur non facendo parte della sua configurazione attuale, hanno ruolo di consolidamento statico/strutturale e quindi ne limitano il collasso; e queste parti integrate devono essere immediatamente riconoscibili oppure devono mimetizzarsi?⁵². In particolare, la conservazione della rovina è un tema molto complesso e diversificato rispetto a quello degli edifici storici, i quali sono spesso rifunzionalizzati con destinazioni d'uso compatibili per darne nuova vita e valore aggiunto⁵³. Seppur gli interventi si basano sempre sugli stessi principi, in realtà la rovina ha delle caratteristiche diverse dall'edificio antico infatti, il comportamento strutturale delle rovine, intese come parti di un tutto ormai perduto, è differente rispetto ad un edificio integro; le rovine sono prive di una copertura che possa preservare o costituire un minimo riparo agli agenti atmosferici o all'esposizione agli agenti di degrado, infine, non sono soggette a manutenzione ordinaria o monitoraggio in quanto, il più delle volte, sono abbandonate. La loro conservazione non richiede un intervento isolato ma un sistema complesso ed articolato di operazioni; descrizione e conoscenza delle strutture e dei materiali da costruzione, individuazione delle parti inaccessibili e quelle accessibili, descrizione delle varie parti che compongono la rovina (murature, pavimentazioni, coperture), descrizione e conoscenza del sito e del sistema ambientale (presenza di piante e vegetazione, drenaggio del sito, impatto dei visitatori), schematizzazione dei degradi, rilievo fotogrammetrico (fig.23) e rilievo geometrico, secondo un approccio aggiornato⁵⁴.

⁵² Gionata RIZZI, *Preface*, in John Ashurst, *Conservation of ruins*, Burlington: Elsevier, 2007, pp. XIX-XXIII;

⁵³ John ASHURST, *Introduction-continuity and truth*, in John Ashurst, *Conservation of ruins*, Burlington: Elsevier, 2007, pp. XXV-XXIX;

⁵⁴ Graham ABREY, *Condition surveys of masonry ruins*, in John Ashurst, *Conservation of ruins*, Burlington: Elsevier, 2007, pp. 45-81;



Figura-23 esempio di rilievo fotogrammetrico, utile per rappresentare i prospetti qualora vi siano complicazioni nella raccolta di misure sufficienti. (Graham Abrey, *Condition surveys of masonry ruins*, in John Ashurst, *Conservation of ruins*, Burlington: Elsevier, 2007, p.75);

Particolare attenzione è data, sia nel caso di rovine che di edifici storici integri, alle murature. Queste ultime possono essere realizzate con tecniche e materiali molto differenti e, talvolta, possono essere interessate da parziali o totali interventi di consolidamento precedentemente realizzati, manifestando problematiche relative all'utilizzo di materiali incompatibili che innescano processi di degrado; fino a qualche decennio fa si riteneva consono l'utilizzo di malte a base cementizia da applicare per interventi di consolidamento o semplice rappezzatura di muratura, senza considerare che il cemento ha un comportamento meccanico e delle proprietà fisiche molto diverse rispetto ai materiali tradizionali. Le murature possono presentare manifestazioni di degrado puntuale, sul quale intervenire puntualmente, oppure manifestazioni di degrado più complesse, come fratture, collassi e presenza di vuoti (fig.24). Affinchè un intervento di consolidamento di questi elementi strutturali sia ben riuscito è necessario saper individuare e riconoscere, tramite analisi in situ ed in laboratorio, i tipi di materiali utilizzati ed il loro comportamento oltre alla tecnica costruttiva e lo stato di conservazione dello stesso tramite monitoraggi⁵⁵.

⁵⁵ John ASHURST, Colin BURNS, *Philosophy, technology and craft* in John Ashurst, *Conservation of ruins*, Burlington: Elsevier, 2007, pp. 83-145;

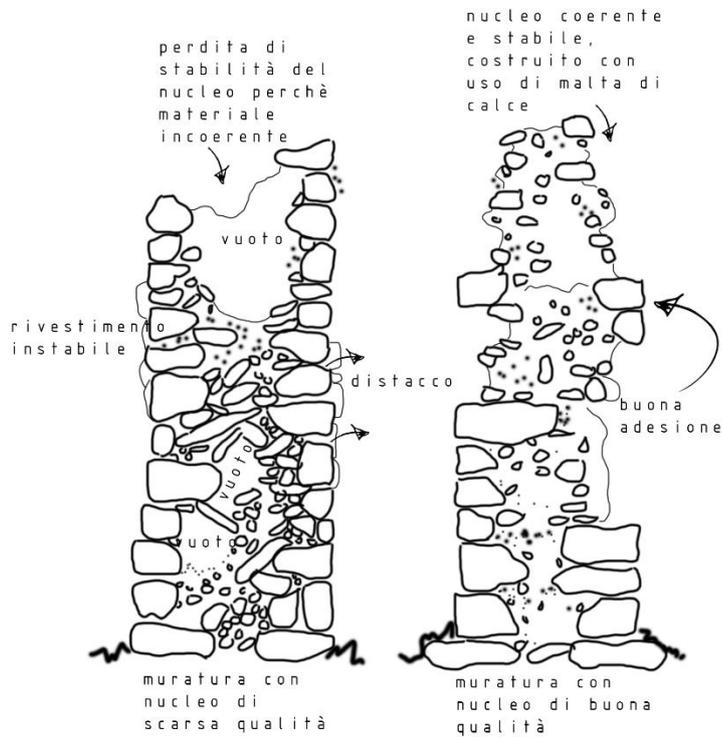


Figura-24 schema di due diverse murature in cui il riempimento/nucleo della muratura è incoerente e con presenza di vuoti, la problematica si manifesta esternamente tramite rigonfiamenti e distacco dei blocchi della muratura (a sx); il riempimento è coerente, compatto e ben realizzato attraverso malta di calce (a dex) (rielaborazione J.Ashurst&C.Burns, 2007);

Vi sono molti interrogativi che riguardano il complesso mondo dell'intervento di restauro di beni architettonici realizzati in pietra e, ancora una volta, tutti trovano risposta nel non considerare efficace l'applicazione di un'unica metodologia d'intervento universalmente valida poiché si devono tenere in considerazione molti aspetti legati al singolo bene, alla sua storia, al luogo in cui è situato, ai materiali ed alle tecniche costruttive impiegate nella realizzazione e ad eventuali trattamenti subiti nel corso del tempo col fine di proteggerlo dal decadimento. Ciò che deve necessariamente riguardare ogni singolo intervento è la profonda conoscenza del manufatto, nel suo complesso ed in ogni sua singola parte, affinché l'intervento sia giustificato, mirato ed efficace.

2.1.2 Diagnostica

Il primo passo da compiere per poter realizzare un intervento di restauro coerente ed efficiente è l'esecuzione dell'attività di diagnostica. Il concetto affonda le sue radici in ambito medico, riferendosi alla necessità di conoscere a fondo il paziente e la sua malattia prima di imporre una terapia d'intervento e cura. Questa prassi è valida anche per gli edifici ed i monumenti ammalorati poiché la conoscenza dello stato di fatto, delle condizioni ambientali cui sono esposti, dei materiali utilizzati per la costruzione o per eventuali interventi di restauro precedenti e la tipologia di meccanismi di degrado cui sono soggetti diventano essenziali per la buona riuscita e la durabilità dell'intervento. A partire dalla *Carta del Restauro* del 1972 la diagnostica è considerata un processo fondamentale nell'intervento di restauro grazie al contributo oggettivo delle analisi strumentali e la collaborazione fra numerose discipline. A partire dagli anni Ottanta, grazie alle ricerche effettuate sul campo, si assiste ad un uso sempre più diffuso di tecniche d'indagine non distruttive, oggi divenute ricorrenti anche su richiesta esplicita della Soprintendenza, che risultano poco invasive per il manufatto. Le indagini rappresentano l'insieme dei metodi di individuazione, prove e controlli non distruttivi, eseguibili in cantiere e in laboratorio sull'intero edificio, su parte di esso, sui materiali in opera; queste tecniche sono di fondamentale importanza poiché evidenziano la realtà non apparente della fabbrica, rivelando consistenza e problematiche che ad occhio nudo e con esecuzione di un semplice rilievo, non si noterebbero. Si definiscono non distruttive poiché non compromettono l'integrità funzionale della fabbrica né l'integrità fisica dei materiali, garantendone la conservazione e si suddividono in tecniche non distruttive, quando non si entra in contatto con il manufatto, e minimamente invasive, le quali sacrificano una quantità di materia trascurabile in relazione alla dimensione degli oggetti indagati, attraverso la realizzazione di piccoli prelievi di campione o fori di pochi millimetri. L'applicazione di queste tecniche d'indagine fornisce una conoscenza generale sullo stato di fatto dell'edificio e dei degradi/dissesti, permettendo una notevole riduzione di imprevisti nella fase di cantiere e proponendo i trattamenti conservativi, di consolidamento e protezione, più consoni ed efficienti. Di seguito sono illustrate alcune delle tecniche di indagine più utili per conoscenza della consistenza reale delle murature ed individuazione dei degradi nelle stesse.

Indagine endoscopica

L'endoscopia è una tipologia d'indagine minimamente invasiva (messa in atto di fori di diametro variabile fra 8-12 mm) e puntuale, realizzata tramite l'uso di uno strumento, chiamato endoscopio, che consente l'ispezione ed esplorazione di condotti, cavità e parti interne di una sezione inaccessibile. L'endoscopio è una sonda costituita da un tubo metallico rigido con lunghezza massima di 8 metri (baroscopio) oppure formata da un tubo flessibile composto da fibre ottiche (fibroscopio); ad un'estremità presenta un oculare o una fotocamera per la registrazione di immagini mentre nell'altra presenta un sistema di specchi e lenti integrati ad una fonte luminosa. È una tecnica usata per ispezionare cavità inaccessibili, intercapedini, strutture di solai nascosti da controsoffittature o finte volte, impianti e sistemi di deflusso idrici, teste delle travi per verifica dello stato di conservazione del legno.

Termografia

La termografia è una tecnica d'indagine non distruttiva che opera nella banda delle radiazioni elettromagnetiche infrarossi ed è basata sul principio di emissività dei materiali in base al quale: un corpo emette con continuità un'energia sottoforma di radiazioni elettromagnetiche in funzione della temperatura superficiale condizionata da conducibilità termica e calore specifico. Questa tecnica è attuata mediante la ripresa di oggetti attraverso una videocamera ad infrarossi che registra le diverse emissività dei materiali restituendone il calore prodotto; le riprese sono trasferite e rielaborate da un computer che le restituisce con falsi colori in relazione alla temperatura. È una tecnica applicata per la lettura delle diverse consistenze delle murature, qualora rivestite e non ispezionabili ad occhio nudo, evidenziando presenza di materiali diversi, cavità, fessure, tamponature; è utilizzata per evidenziare l'esatta demarcazione della linea del fronte di risalita dell'umidità capillare o concentrazione di umidità anomala negli edifici e la mappatura delle dispersioni termiche.

Indagine ultrasonica

L'indagine ultrasonica si avvale dell'utilizzo dell'apparecchiatura per il rilievo ultrasonico costituita da una centralina di rilevazione collegata a sonde piezoelettriche emittenti e riceventi. È una tecnica che analizza la consistenza interna e le caratteristiche meccaniche di un materiale omogeneo (pietra, laterizio, legno, acciaio, calcestruzzo) studiando il comportamento e la modalità di diffusione di onde elastiche ultrasoniche emesse con frequenza 20.000 Hz. Il metodo si basa sulla determinazione della velocità di propagazione di queste onde, all'interno della superficie del materiale, e fornendo indicazioni sull'omogeneità e compattezza dell'oggetto analizzato. È utile per rilevare la presenza di

vuoti, cavità, fessure ed imperfezioni all'interno delle sezioni resistenti, nonché a fornire informazioni qualitative sulla resistenza meccanica e rigidità (modulo elastico) del materiale.

Indagine sclerometrica

L'indagine sclerometrica rientra nell'ambito delle prove non distruttive e si basa sul principio per cui il rimbalzo di una massa elastica dipende dalle caratteristiche di resistenza e rigidità della superficie sulla quale urta; è conosciuta anche con il termine di *prova dell'indice di rimbalzo*, che misura l'energia elastica assorbita dalla massa in seguito ad un impatto. È una tecnica utilizzata soprattutto nell'analisi della resistenza del calcestruzzo ma impiegata per la valutazione dell'uniformità dei materiali lapidei e delineare le zone di scarsa qualità delle murature. Per effettuare l'indagine si utilizza lo sclerometro, uno strumento costituito da una massa battente in acciaio azionata da una molla che contrasta un'asta di percussione, a diretto contatto con la superficie del materiale da indagare (Fig.25).



Figura -25 Fotografia che mostra l'utilizzo dello sclerometro su pilastro in calcestruzzo armato (progettosp.com)

Vi sono altre tipologie di indagini *in situ* come la *magnetometria* che consente l'individuazione di corpi metallici di varia natura occlusi all'interno di murature; *radiografia ai raggi X* impiegata per conoscere la struttura interna di un corpo opaco; *indagini soniche*, basate su principi simili a quelle ultrasoniche, ma applicabili su elementi composti da materiali disomogenei come le murature.

Prove di laboratorio

Oltre alle indagini condotte *in situ*, esistono tutta una serie di procedure d'indagine da effettuare in laboratorio su campioni prelevati direttamente dal manufatto. In queste tipologie di prove sono comprese:

Determinazione del coefficiente di assorbimento d'acqua per capillarità, riferendosi alla norma BS EN 1925:1999- *Natural stone test methods- Determination of water absorption coefficient by capillarity*, ci si riferisce ad una prova puntuale, non distruttiva per il campione prelevato e che consente di valutare la quantità d'acqua assorbita dal materiale lapideo per unità di superficie. La prova prevede che, dopo un periodo di essiccazione a massa costante avvenuto in un forno ventilato alla temperatura di 70 C° circa (grazie al quale si ottiene il valore del peso in aria m_d), il campione di materiale sia posizionato su di un supporto sottile all'interno di un contenitore e la superficie non lavorata sia immersa in un livello d'acqua costante di circa 3 mm. Per evitare alterazioni dell'esito della prova, è necessario sigillare il contenitore affinché non avvenga l'evaporazione dell'acqua. Ad intervalli di tempo regolari e predefiniti si estrae il campione, si asciuga e si pesa, riponendolo successivamente all'interno del contenitore per continuare la sperimentazione. Il valore del rapporto fra la massa d'acqua assorbita (espresso in grammi) e l'area della base immersa in acqua (espressa in metri quadrati) in funzione della radice quadrata del tempo (espresso in secondi) si riporta in un grafico. Il coefficiente di assorbimento è rappresentato dalla pendenza della corrispondente retta di regressione.

$$C_1 \text{ or } C_2 = \frac{m_i - m_d}{A \cdot \sqrt{t_i}}$$

Figura 26 La formula descrive con m_i il valore della massa del campione misurata durante la sperimentazione, m_d indica il valore della massa del campione misurata in seguito all'essiccazione, A rappresenta la superficie della base immersa e t_i il tempo trascorso tra l'inizio della sperimentazione e la misurazione della massa successiva;

Questa prova è utile per valutare la capacità di resistenza ai processi di degrado legati all'azione di risalita capillare, fenomeni di condensa, dilavamento superficiale da acque meteoriche, processi di gelo-disgelo;

misura dell'assorbimento d'acqua per immersione totale del campione, è una prova che consente la misurazione del tempo di assorbimento dell'acqua sino a raggiungere saturazione del campione immerso totalmente in acqua deionizzata a pressione ambientale. Grazie a questa prova è possibile costruire la curva di assorbimento dell'acqua e definire il valore della sua capacità d'imbibizione;

indagini sui fenomeni di biodeterioramento, è un'indagine utile per l'individuazione delle macro e micro specie di organismi, vegetali o animali, responsabili di numerosi processi di deterioramento chimico, fisico e meccanico dei materiali lapidei;

indagini microscopiche, tramite microscopio ottico ed osservazione dei provini in cross section e sezioni sottili, consiste nella preparazione di campioni di materiale per la realizzazione di esami stratigrafici, mineralogici e petrografici;

diffrazione dei raggi X, è una tipologia di analisi che permette di identificare la composizione di materiali a natura cristallina (come i materiali lapidei), permettendo di identificare le fasi costituenti e la composizione minerale del materiale originale, nonché di alcuni prodotti di alterazione chimica, ad esempio croste nere, depositi superficiali, patine a base di ossalato di calcio, ecc.;

analisi granulometriche, insieme dei procedimenti per la valutazione della distribuzione dimensionale dei granuli nei materiali;

microscopia elettronica a scansione (SEM), consente l'osservazione microscopica della morfologia e della microstruttura dei campioni prelevati, per evidenziare la presenza di alterazioni fisiche-microstrutturali. Se equipaggiata con sonda EDS (cioè, a dispersione di energia) è possibile eseguire simultaneamente l'analisi chimica elementare, per determinare la composizione dei materiali e di eventuali prodotti di alterazione dei materiali originali.

2.2. INTERVENTO DI CONSERVAZIONE: TRATTAMENTI PER MATERIALI LAPIDEI

2.2.1 Pulitura

Il primo passo nell'operazione di salvaguardia del manufatto architettonico, dopo aver effettuato le indagini diagnostiche del caso, è la pulitura. Con questo termine si indica la rimozione di depositi superficiali e sostanze dannose per i materiali lapidei, sottoforma di sali, incrostazioni o infestazioni, che ne compromettono l'integrità fisica e la durabilità nel tempo; è un'operazione che risulta ancor più efficace quando è seguita da trattamenti di consolidamento e protezione, laddove ritenuti necessari. Non è quindi realizzata per scopi meramente estetici ma per assicurare la preservazione dei materiali e della loro integrità fisica e mira alla conservazione delle finiture superficiali, dell'identità chimico-mineralogica del materiale lapideo e, soprattutto, la conservazione della patina nobile. Riguardo quest'ultimo punto, bisogna saperla distinguere dal deposito superficiale di prodotti del deterioramento, per realizzare un intervento di restauro coerente ed efficiente. Come già accennato, infatti, la patina nobile deve essere conservata poiché testimonianza di memoria storica, a differenza dei prodotti dell'alterazione che devono essere rimossi perché costituiscono dei fattori di instabilità o di possibile accelerazione di meccanismi di degrado. Già a partire da alcune ricerche compiute nel secondo Ottocento, particolare attenzione è rivolta alla conservazione delle pellicole di ossalato di calcio (CaC_2O_4) presenti sulle superfici lapidee, soprattutto calcaree, esposte all'esterno. L'ossalato di calcio, nella fase monoidrata e biidrata, rappresenta la fase cristallina caratterizzante queste patine superficiali che, tuttavia, contengono altre sostanze fra cui quarzo, gesso e fillosilicati. Le ragioni che supportano l'interesse e lo studio di queste patine si riferiscono soprattutto alle caratteristiche di composizione e prestazione (colore, insolubilità in acqua, resistenza ad ambienti acidi, buon coefficiente di traspirabilità al vapore) oltre alla compatibilità con i supporti lapidei. Nel corso del tempo, la ricerca scientifica⁵⁶ si è concentrata molto nell'individuazione dell'origine di queste pellicole che, inizialmente, era attribuita all'azione metabolica di licheni epilitici e altri organismi e poi individuata nel risultato della mineralizzazione della componente organica presente nei prodotti dei trattamenti superficiali protettivi. Escludendo, dunque, che si tratti di una forma di degrado naturale del supporto lapideo questo dato permette di attribuire alle pellicole un valore di memoria storica legata all'evoluzione del manufatto e delle tecniche di finitura, combinato all'azione protettiva che genera al supporto.

⁵⁶ Marco FRANZINI, Corrado GRATZIU, *Patine sulle superfici marmoree dall'antichità al XIX secolo: proprietà e caratteristiche delle patine ad ossalato di calcio*, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.II, supplemento al n.41/1987, 1988, pp. 17-21;

Una volta riconosciuta e distinta, laddove presente, la patina nobile dal deposito superficiale deteriorante, è possibile intervenire con l'operazione di pulitura. È necessario non ignorare che si tratta di un intervento irreversibile e molto delicato, soprattutto quando attuato su superfici altamente degradate e disgregate ma, proprio grazie alla diagnostica ed allo studio attento del manufatto, si ottiene un intervento selettivo ed efficace poiché controllabile. La pulitura, infatti, accentua le scabrosità e la superficie esposta dei materiali rendendola vulnerabile ad ulteriori attacchi da agenti degradanti. Numerosi sono i metodi applicabili, continuamente raffinati grazie a ricercatori ed operatori, che devono essere scelti in seguito ad un'attenta valutazione delle condizioni dello stato di fatto. Ciò riflette la consapevolezza che un inappropriato intervento di pulitura può innescare nuovi meccanismi di degrado causati dalla perdita di superficie sana del materiale, dalla perdita della colorazione originale del materiale a causa dell'utilizzo di prodotti inadeguati, dal deposito di sali solubili dovuto ad incompatibilità e residui dei prodotti utilizzati per la pulitura, dalla presenza di microfratture e discontinuità prodotte dalla forte abrasione che ne compromette la resistenza. In generale, le tecniche d'intervento si distinguono in: procedimenti fisico-meccanici (con utilizzo di spazzole, pennelli, bisturi, sabbature, micro sabbature e gommage), procedimenti fisici (laser, ultrasuoni), procedimenti chimico-fisici (idrosabbature, acqua nebulizzata, acqua vapore, spazzole e pennelli con solventi, sabbatura a bassa pressione ed a umido, con sistema jos) e procedimenti chimici (impacchi con solventi, enzimi, immersione). Di seguito sono illustrati, più nello specifico, alcune delle tecniche maggiormente utilizzate per la pulitura di manufatti lapidei.

Spray acqua ad alta o bassa pressione: Sono dei procedimenti di asportazione fisico-meccanica del deposito superficiale. In particolare, la tecnica dello spray ad alta pressione è molto utilizzata per la sua convenienza e per la velocità di realizzazione ma è molto invasiva in quanto, maggiore è la pressione applicata sulla superficie, maggiore sarà l'asportazione meccanica con distacco di frammenti di pietra. Il getto ad alta pressione è applicato sul deposito superficiale per un periodo variabile necessario ad ottenere il rigonfiamento dello strato di sporcizia. Una volta che la materia solubile è dilavata, è possibile rimuovere la crosta mediante utilizzo di spazzole o spugne. Non è un metodo da usare durante la stagione invernale in quanto può causare congelamento di particelle di acqua o insufficiente evaporazione. Risulta efficace per la rimozione di sali solubili sul calcare ma non per rimozione di incrostazioni profonde. Lo spray a bassa pressione ha un'azione più mite e controllata ma, per ottenere queste condizioni, è necessaria un'applicazione più prolungata e quantità maggiori di acqua che possono innescare processi di degrado causati per effetto del ruscellamento sulle superfici sottostanti.

Acqua nebulizzata: è un procedimento chimico-fisico con azione solvente ed emolliente dell'acqua. Le finissime goccioline d'acqua penetrano all'interno del deposito superficiale, per caduta e non per azione meccanica. La nebulizzazione permette di aumentare la superficie di contatto tra l'acqua e la superficie da trattate, consentendo la rimozione efficace dei depositi con un impiego di quantitativi di acqua nettamente inferiori rispetto alle tecniche sopra citate. È molto efficace quando applicato su pietre silicatiche e carbonatiche compatte e quando si nebulizza una soluzione acquosa di carbonato d'ammonio per accelerare il processo di dissoluzione dei solfati delle croste nere.

Acqua vapore: procedimento chimico-fisico particolarmente indicato per superfici irregolari dove la rimozione meccanica risulterebbe incontrollabile e troppo invasiva. Prima di procedere con l'intervento bisogna effettuare delle prove su aree campione, variando i parametri ed osservando gli effetti ed effettuando dei test preliminari, validi anche per le altre tipologie di intervento, affinché si assicuri la resistenza del materiale a temperature molto elevate e un assorbimento controllato del vapore che, altrimenti, causerebbe efflorescenze e degradi per presenza di umidità. Il metodo è sconsigliato per materiali teneri e fortemente degradati.

Sabbie: fa parte di queste tipologie di interventi la *sabbatura a secco* che è un procedimento fisico-meccanico che sfrutta l'azione abrasiva di polveri sospese in un getto di aria compressa emesso a pressioni variabili contro la superficie da pulire. Per controllare l'operazione, gli effetti abrasivi devono essere lenti e la sezione del getto abrasivo deve essere minima. È applicabile su incrostazioni, croste nere, substrati in buono stato di conservazione e manufatti di scarso valore culturale in quanto rappresenta un'operazione molto invasiva. La *microsabbatura* ha potere abrasivo diversificabile rispetto alla normale sabbatura a secco, grazie all'impiego di abrasivi a base di carbonato o microfibre di vetro. Ulteriore evoluzione nei procedimenti di sabbatura è la *microsabbatura jos* che prevede l'emissione di una miscela d'aria e abrasivi a umido in cui la traiettoria delle particelle è elicoidale. In questo modo, le particelle colpiscono la superficie da pulire tangenzialmente riducendo l'impatto sulla superficie ed agendo per strofinio. È un metodo utilizzabile per la rimozione di croste nere, depositi coerenti in presenza di patine ed ossalato, alghe e specie fungine. Infine, l'*idrosabbatura* è una tecnica che prevede la proiezione, sulla superficie da pulire, di una sospensione di sabbia in acqua a pressione di 5 atm. Non può essere utilizzata su paramenti lucidi o levigati e non deve essere impiegata in caso di intervento su monumenti d'importanza artistica a causa delle grandi quantità d'acqua impiegate.

Laser: il laser è un dispositivo che produce radiazioni luminose monocromatiche altamente energetiche capaci di interagire con i materiali grazie alle proprietà di assorbimento e riflessione di un fascio luminoso da parte delle superfici. Quando le croste nere sono raggiunte dal laser, assorbono l'energia prodotta dallo stesso e la loro temperatura sale tra i 4000 e 5000 °C e le componenti dello sporco vaporizzano velocemente. Quando il laser raggiunge la superficie bianca, sottostante le croste nere, l'energia viene riflessa senza provocare alcun danno alla stessa poiché non si surriscalda. La potenza del laser è uno dei parametri cruciali da controllare, per evitare che anche materiali riflettenti assorbono la radiazione, raggiungendo temperatura di fusione ed evaporazione, e alterando in maniera irreversibile la superficie.

Ultrasuoni: in questo procedimento è utilizzato un apparecchio che genera delle vibrazioni prodotte da un emettitore in forma di spatolina. Le vibrazioni prodotte sono a loro volta trasmesse, tramite una pellicola d'acqua molto conduttiva, alla crosta che si distacca con un lieve strofinio. È un metodo usato per finiture di pregio, laddove i metodi ad acqua non consentono una rimozione profonda delle incrostazioni.

Puliture con impacchi: con questa operazione, il solvente è posto a contatto con la superficie da pulire tramite un impacco di argilla ad elevata superficie specifica che permette l'assorbimento di grandi quantità d'acqua. L'impacco deve essere mantenuto costantemente umido ricoprendolo con un foglio di polietilene al fine di limitare l'evaporazione d'acqua. I componenti solubili dello sporco, come il gesso, sono assorbiti dall'argilla unitamente ai prodotti di corrosione del manufatto. L'impacco, dallo spessore di pochi centimetri, è lasciato agire per 24-48 ore ed è rimosso con spatole quando comincia a fessurarsi. Un'altra tipologia di impacco è quella ottenuta mediante l'utilizzo di carbonato d'ammonio avente azione desolfatante ovvero che agisce con il gesso presente nelle incrostazioni dando luogo a solfato di ammonio e carbonato di calcio. L'impacco agisce sullo strato da rimuovere ammorbidendolo, rigonfiandolo e distaccandolo dal substrato. È usato per la rimozione di incrostazioni su marmi ed intonaci.

2.2.2 Trattamenti di consolidamento e protezione

Una volta che si è proceduto con i trattamenti di pulitura, laddove necessari, è possibile eseguire le operazioni di consolidamento e protezione dei materiali lapidei. Ogni trattamento è eseguito in base alle tipologie di meccanismi di deterioramento presenti, manifestati attraverso danni di differente entità ed estensione, distacco, sollevamento, fratture, polverizzazione, scagliatura, rigonfiamenti, e alle caratteristiche intrinseche dei materiali stessi; si ricorda, infatti, che a caratteristiche mineralogiche e petrografiche differenti corrisponde una risposta altrettanto diversificata dei materiali non solo alle sollecitazioni ambientali ma anche all'utilizzo di determinate tipologie di prodotti, le quali devono essere compatibili con il supporto. Queste due operazioni sono analizzate insieme poiché, in taluni casi, è auspicabile realizzarle contemporaneamente.

Più nello specifico, il trattamento di consolidamento agisce sul materiale degradato mediante l'utilizzo di sostanze che, penetrando in profondità ed impregnando le porosità, ne risaldano i legami strutturali. È, dunque, un'operazione volta al miglioramento delle caratteristiche di coesione ed adesione tra i costituenti del materiale lapideo, agendo direttamente sulla porosità, in maniera da rendere il manufatto meno permeabile ed accessibile all'acqua, nella sua struttura più interna. L'impregnazione⁵⁷ si basa sul principio fisico della capillarità che si ricorda essere la proprietà dei fluidi di penetrare, per adesione, attraverso lo spazio intercluso tra due pareti molto vicine di una cavità come avviene nei capillari dei corpi porosi. Il prodotto consolidante penetra all'interno del corpo in modalità differenti infatti, in una prima fase, sfrutta il principio della capillarità e, successivamente, si distribuisce all'interno attraverso la diffusione, un processo lento che deve avvenire senza che il consolidante si solidifichi o polimerizzi troppo velocemente, generando una distribuzione disomogenea dello stesso e quindi l'inefficacia del trattamento; il consolidante deve quindi essere fluido, come nel caso di un polimero a basso peso molecolare, ovvero un monomero allo stato liquido con l'aggiunta di un catalizzatore che ne consenta la polimerizzazione all'interno delle porosità. La difficoltà nella scelta del prodotto da utilizzare, dunque, risiede nel riuscire a conciliare una viscosità sufficientemente bassa e una concentrazione sufficientemente alta della soluzione consolidante per facilitare la penetrazione del prodotto entro la struttura porosa. Una volta avvenuta la solidificazione del prodotto consolidante, tramite evaporazione del solvente o l'assorbimento da parte del solido, indurimento del materiale fluido a seguito del suo raffreddamento o reazione chimica di polimerizzazione, le caratteristiche fisiche

⁵⁷ I parametri da considerare nell'impregnazione, sono: la viscosità del fluido, cioè del prodotto consolidante, il diametro dei pori e dei capillari, la distribuzione dei pori e la bagnabilità del materiale lapideo in oggetto.

e meccaniche del litoide risultano nettamente migliorate. Tenendo conto del principio di compatibilità chimica tra consolidante e substrato lapideo, i prodotti utilizzati per questo tipo di trattamento devono ridurre solo parzialmente le porosità al fine di diminuire l'assorbimento dell'acqua ma assicurare la traspirabilità del vapore acqueo presente all'interno della struttura porosa; devono assicurare la reversibilità e l'assenza di residui che potrebbero reagire con le componenti del materiale stesso, generando prodotti aggressivi.

Nel corso del XX secolo è data maggiore importanza all'intervento di consolidamento rispetto a quello protettivo; tuttavia la volontà di proteggere le superfici dei materiali dal degrado, dagli agenti atmosferici e dall'azione dell'acqua, si è registrata sin dai tempi antichi nelle civiltà greco-romane le quali applicavano cere ed oli naturali sulle superfici dei manufatti, riprese in epoche successive ed affiancate da altri metodi come la stesura di strati di pittura o stucco sul materiale stesso. In generale, la protezione del supporto lapideo è considerata un intervento preventivo poiché produce una barriera per l'ingresso dell'acqua meteorica o di condensazione che, come già ampiamente discusso nella prima parte della tesi, è la causa principale del deterioramento a seguito dei ripetuti fenomeni di gelo e disgelo, il trasporto e la cristallizzazione dei sali idrosolubili che derivano dal materiale stesso o che sono originati dall'inquinamento atmosferico. Per comprendere al meglio l'obiettivo del trattamento di protezione è necessario conoscere i principi su cui si basa ed i meccanismi che sono coinvolti. Il fenomeno grazie al quale due oggetti in contatto si attraggono reciprocamente e hanno la tendenza a rimanere uniti è detta adesione. Quest'ultima si genera da interazioni intermolecolari ed è sfavorita dalla presenza di irregolarità o impurezza delle superfici; affinché avvenga è importante che vi sia un contatto, solitamente fra superficie solida e liquida.

La capacità del liquido di mantenere il contatto con il substrato solido è definita bagnabilità. Questa proprietà si definisce tramite l'energia specifica delle superfici, detta tensione superficiale (γ), che si genera nell'interfaccia fra le varie fasi. Supponendo di depositare su di una superficie ideale (liscia e chimicamente omogenea) una goccia d'acqua, si genera un angolo di contatto θ definito come l'angolo interno compreso fra la superficie e il piano tangente al punto di contatto. Da un punto di contatto, appartenente alla linea di contatto, si generano le tre tensioni superficiali nell'interfaccia solido-liquido γ_{SL} , solido-gas γ_{SV} , liquido-gas γ_{LV} (fig.27)

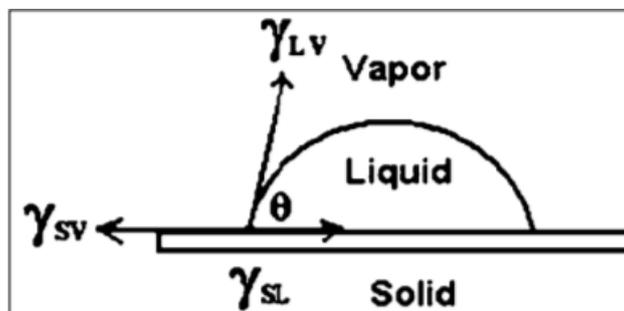


Figura 27 Schema rappresentante i vettori delle tensioni delle tre fasi (F.Dorighet, *implementazione di un metodo per la determinazione di angoli di contatto mediante risalita capillare in letti impaccati*, 2011-2012)

proiettando sul piano le diverse tensioni superficiali che si generano si ottiene l'equazione di Young-Duprè, che consente di determinare l'angolo di contatto come parametro fisicamente misurabile per definire la bagnabilità di una superficie da parte di un liquido

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

L'angolo di contatto (fig.28) che si genera fra le due superfici può essere maggiore o minore di 90°: se è minore il liquido bagna il solido se è maggiore allora la superficie è idrorepellente. θ

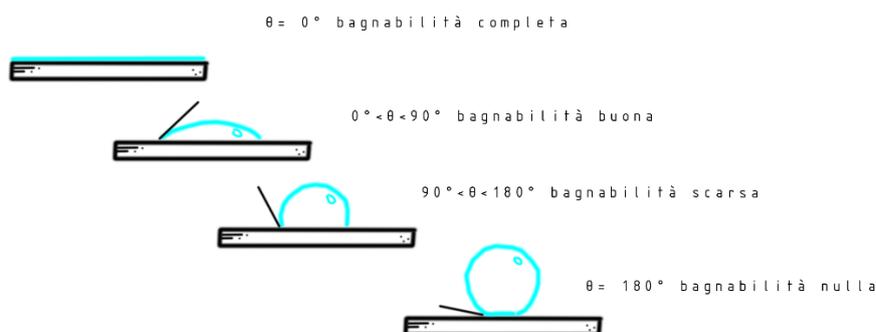


Figura -28 Schema tipologie di angolo di contatto che determinano il livello di bagnabilità della superficie (rielaborazione prodotta sulla base dello schema di G.Fioravanti, *Chimica delle superfici ed interfasi*, 2018)

L'intervento di protezione è un'operazione che non agisce in profondità, a contrario del consolidamento, ma sull'interfaccia a contatto con l'ambiente, riducendone l'idrofilia superficiale e capillare limitando, in questo modo, l'innesco di fenomeni di deterioramento generati dalla presenza di acqua. Tuttavia, questo tipo di trattamento non deve costituire una barriera occludente ma deve assicurare la traspirabilità al vapore acqueo, già presente all'interno del materiale, favorendo il naturale e graduale processo di evaporazione senza provocare un lento accumulo di sali dannosi ed il formarsi di

fessurazioni e degradi dovuti alla pressione di evaporazione dell'acqua in presenza di una barriera occludente. Nello specifico, l'intervento di protezione consiste nell'impregnazione della superficie lapidea con un protettivo liquido ed idrorepellente⁵⁸ che, dopo l'evaporazione del solvente o in seguito a reazioni chimiche, solidifichi. Uno degli effetti indesiderati nell'applicazione di un film superficiale protettivo è l'alterazione cromatica ed estetica del materiale.

In sostanza, la buona riuscita di un intervento di consolidamento o protezione è determinata da alcuni fattori importanti, quali: la compatibilità chimica fra il prodotto utilizzato per eseguire il trattamento e le caratteristiche intrinseche del litoide stesso; la capacità di penetrazione o diffusione del prodotto; la garanzia di mantenere permeabilità e traspirabilità e, infine, reversibilità e durabilità dell'intervento stesso. In letteratura sono presenti numerose ricerche e sperimentazioni, condotte negli ultimi trent'anni, incentrate sullo sviluppo di nuove tecniche di esecuzione e sulla ricerca di nuovi materiali sempre più performanti. È comunque importante sottolineare che non esiste un metodo ed una tipologia di prodotto universalmente efficace su qualsiasi tipo di materiale lapideo, proprio in relazione alle caratteristiche mineralogiche e petrografiche dello stesso. Ad esempio, l'efficacia di un determinato tipo di prodotto applicato su una pietra carbonatica è differente rispetto all'esito registrato dall'impiego dello stesso prodotto su di una pietra silicea e, ugualmente, può avere efficacia differente su una pietra di stessa composizione mineralogica ma differente struttura cristallina e porosità. È evidente che, nel campo della conservazione dei materiali lapidei, e non solo, le tipologie di trattamento e i prodotti che si utilizzano sono numerosi e la loro efficacia dipende da molteplici fattori. Ogni tecnica, nel corso del tempo, è stata affinata per migliorarne le prestazioni e gli effetti, grazie all'innovazione tecnologica ed al contributo sperimentale di differenti campi scientifici. In questa sede si sceglie di analizzare l'evoluzione e l'applicazione solo di alcune tecniche descritte in letteratura, quelle che consentono di fare dei ragionamenti che sintetizzino il complesso mondo dei materiali lapidei e della loro conservazione. Nello specifico, l'utilizzo di composti inorganici dell'idrossido di calcio risulta efficiente per l'esecuzione di trattamenti di consolidamento delle pietre carbonatiche mentre, i composti inorganici a base di silicio hanno il vantaggio di essere efficaci sia come consolidanti sia come protettivi per pietre carbonatiche e silicee. Infine, nell'analisi di composti organici, l'impiego di prodotti ibridi a base di TEOS e polimeri sia come consolidanti che protettivi, è molto efficace.

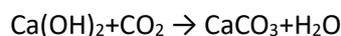
⁵⁸Un materiale è idrorepellente quando l'angolo di contatto tra la sua superficie e l'acqua è superiore a 90°.

2.2.3 Prodotti inorganici con funzione consolidante

2.2.3.1 Introduzione generale ai consolidanti inorganici

Il consolidamento di materiali lapidei realizzato attraverso l'utilizzo di composti inorganici, avviene tramite la formazione di precipitati insolubili all'interno del materiale. Questa tipologia di prodotti, da scegliere in base al tipo di litoide su cui intervenire, presenta elevata compatibilità fisica, chimica e meccanica con la superficie lapidea e durabilità maggiore se comparata con quella dei composti organici. Tuttavia, questa tipologia di materiali non è utilizzata per interventi protettivi in quanto non garantiscono adeguata idrorepellenza alla superficie. In generale, il trattamento consiste nella precipitazione, all'interno dei pori capillari, di un composto scarsamente solubile esito della reazione delle componenti del materiale con l'anidride carbonica o l'acqua presente al suo interno. Il composto di nuova formazione aderisce alle pareti dei capillari e delle porosità aumentando la coesione del materiale. Fra i consolidanti inorganici vi sono:

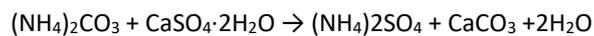
- *idrossido di calcio* che, attraverso il processo di carbonatazione, genera carbonato di calcio secondo la reazione:



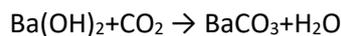
La calce aerea (Ca(OH)_2) è uno dei più antichi prodotti utilizzati per il consolidamento, già a partire dall'età greco-romana, ed è ottenuta a partire dalla macinatura e polverizzazione di rocce carbonatiche (CaCO_3) e successiva cottura a temperature elevate (800-900 °C). Durante questa, il calcare disperde anidride carbonica, trasformandosi in ossido di calcio (CaO , o calce viva), che è successivamente idrato (Ca(OH)_2 , calce spenta). Il composto fa presa ed indurisce a contatto con aria. Il prodotto tradizionale utilizzato per interventi di consolidamento è conosciuto come *acqua di calce*, dotata di forte compatibilità chimica con il substrato calcareo ed inizialmente utilizzata anche come biocida grazie all'elevata alcalinità. In generale, nell'applicazione di questo prodotto si è osservata scarsa efficacia soprattutto legata all'incapacità di penetrare profondamente all'interno della porosità del materiale; la bassa solubilità dell'idrossido di calcio in acqua (1,17 g/l a $T=20$ °C) rende necessarie numerose applicazioni per ottenere un aumento della resistenza meccanica del materiale lapideo. Inoltre, il processo di carbonatazione avviene lentamente⁵⁹.

⁵⁹ G.BORSOI, *Nanostructured lime-based materials for conservation of calcareous substrates*, n.8, «Architecture and the Built environment», n.8, 2017;

- *idrossido di bario*, è un prodotto utilizzato come consolidante già a partire dal XIX secolo grazie alla sua durabilità e compatibilità con il substrato calcareo. Quando l'idrossido di bario è applicato sul substrato, genera un rivestimento di carbonato di bario, molto più resistente all'azione delle piogge acide rispetto al carbonato di calcio. La maggiore solubilità dell'idrossido di bario (56 g/L) rispetto all'idrossido di calcio (1,17 g/L) consente di ottenere una penetrazione profonda del prodotto all'interno della porosità del materiale conferendo maggior potere consolidante. L'idrossido di bario è principalmente impiegato nel consolidamento e conservazione di dipinti murari, attraverso il metodo Ferroni-Dini che consente di ottenere la conversione del gesso in carbonato ed il consolidamento della superficie intaccata da solfati. In una prima fase, l'applicazione di carbonato di ammonio trasforma il gesso in solfato di ammonio e carbonato di calcio, secondo la reazione:



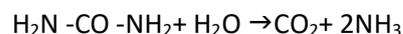
Successivamente, si applica una soluzione di idrossido di bario che reagisce con il solfato di ammonio, formando il solfato di bario (barite), molto meno solubile del gesso, consolidando la struttura. Infine, l'ammonio volatile e l'acqua evaporano mentre l'idrossido di bario in eccesso è soggetto a carbonatazione, formando carbonato di bario secondo la reazione:



- *bicarbonato di calcio* generato dalla carbonatazione del carbonato di calcio, secondo la reazione:

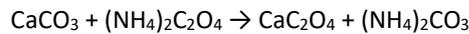


Il processo di carbonatazione di questi consolidanti inorganici è facilitato dall'aggiunta del 10% di urea⁶⁰ alle loro soluzioni. Essa facilita il processo di carbonatazione e la precipitazione della calcite nei pori, aumentandone la capacità di diffusione all'interno dei pori capillari. L'urea si decompone in situ, a contatto con acqua, sviluppando anidride carbonica ed ammoniaca, secondo la reazione:



⁶⁰ L'urea è un composto chimico azotato di formula CH₄N₂O. Si presenta come un solido cristallino incolore idrosolubile ed è il normale prodotto del metabolismo delle proteine negli organismi urotelici;

- *ossalato di calcio*, è un composto non solo riconosciuto come parte di pellicole superficiali ma è stato anche utilizzato come prodotto consolidante, a partire dal XIX secolo, sottoforma di acido ossalico. Il metodo d'intervento sul substrato calcareo prevede l'applicazione di un impasto di soluzione di ossalato di ammonio che reagisce con il carbonato presente nel substrato lapideo, formando ossalato di calcio, secondo la reazione:



Il carbonato di ammonio, generato dalla reazione, promuove la conversione e la rimozione del gesso o la sua spontanea decomposizione in ammonio volatile, acqua e anidride carbonica. La formazione di uno strato di ossalato di calcio è molto efficace in ambienti molto aggressivi ma la scarsa penetrazione limita l'utilizzo di questo composto al consolidamento di sole pietre compatte (marmi) soggette a degrado superficiale. Un'applicazione scorretta può produrre un'incrostazione bianca superficiale e quindi alterare il manufatto⁶¹.

- *Fosfato ammonico dibasico (DAP)*, è un sale acido di ammonio dell'acido fosforico. Il suo impiego come prodotto consolidante è ancora in fase sperimentale ma mostra particolare affinità e compatibilità chimica con substrati carbonatici e particolare stabilità e durabilità. Ha una buona impregnazione profonda (3-5 mm) agendo all'interno della porosità del materiale assicurando, comunque, l'evaporazione dell'acqua. Gli effetti negativi che si sono osservati e che attualmente ne limitano l'utilizzo solo in campo sperimentale, sono relativi alla formazione di un'incrostazione superficiale, in seguito alla precipitazione dell'idrossiapatite. Si sta indagando sulle cause e sui metodi per minimizzare queste alterazioni cromatiche della superficie lapidea⁶² con l'obiettivo di utilizzare questo prodotto come consolidante. Seppur anche l'idrossido di calcio, come visto, può presentare queste problematiche, la ricerca ha sviluppato diverse tecniche per superarne i limiti.

⁶¹ G.BORSOI, *Nanostructured lime-based materials for conservation of calcareous substrates*, n.8, «Architecture and the Built environment», n.8, 2017;

⁶² Eduardo MOLINA, Caterina FIOL, Giuseppe CULTRONE, *Assessment of the efficacy of ethyl silicate and dibasic ammonium phosphate consolidants in improving the durability of two building sandstones from Andalusia (Spain)*, «Environmental Earth Sciences», n.77, 2018;

2.2.3.2 Le nanocalci: caratteristiche, sperimentazioni e sostenibilità

Percorrendo a ritroso gli sviluppi scientifici in tema di conservazione e restauro dei materiali lapidei, i composti inorganici, seppur abbandonati per un certo periodo in favore di quelli organici, sono da considerarsi più promettenti nell'esecuzione di trattamenti di consolidamento, grazie alla loro elevata compatibilità chimica e meccanica con i materiali lapidei, in particolare con le pietre carbonatiche, quali marmi, tufi e calcari. L'impiego di composti inorganici è stato abbandonato, per poi essere riscoperto recentemente, a causa di alcuni fattori che compromettevano l'efficacia del trattamento consolidante fra cui la scarsa impregnazione e penetrazione dei composti altamente viscosi. La ricerca si è concentrata sullo sviluppo di nuove tecniche d'intervento in grado di sopperire ai limiti degli interventi di consolidamento realizzati tramite l'ausilio di tecniche tradizionali a base di acqua di calce: la nanocalce. Le particelle di calcite, ottenute attraverso alcuni metodi di sintesi tradizionali, hanno forma sferica o esagonale e dimensioni comprese fra 5 e 600 μm (in base al processo di sintesi usato e alle condizioni ambientali) che consentono di penetrare in piccoli pori (tendenzialmente, nei materiali lapidei, la dimensione è maggiore di 500 μm). Inoltre, l'utilizzo di solventi alcolici come l'etanolo o l'isopropanolo garantisce una maggiore concentrazione di nanoparticelle di calce (> 80 g/l) disperse nella soluzione, rispetto all'acqua di calce (1,17 g/l)⁶³.

Alcuni studi, come quello condotto dall'Università di Firenze⁶⁴ sviluppano delle tecniche innovative, per ovviare queste problematiche e migliorare le prestazioni di questi consolidanti, basate sulla sperimentazione delle nanotecnologie, sempre più in voga nel campo della conservazione dei beni culturali. Infatti la riduzione della taglia dell'idrossido di calcio a livelli sub-micrometrici (<1 μm) e poi nanometrici ($\leq 100 \text{ nm}$) permette di ottenere delle sospensioni più stabili, una maggiore capacità di penetrazione nelle porosità, e l'assenza di effetti di superficie (patine biancastre) indesiderati. Il metodo si incentra sulla dispersione di nanoparticelle di idrossido di calcio in alcol alifatico, che ne conferisce maggiore stabilità cinetica; la dimensione nanometrica delle particelle del composto inorganico consente di colmare le microporosità attraverso il raggiungimento di un'impregnazione profonda, conferendo stabilità e coesione alla struttura. Per ottenere una riduzione alla scala nanometrica delle particelle di idrossido di calcio, si effettua l'idrolisi del cloruro di calcio in un solvente (1,2 etanolo) con aggiunta di idrossido di sodio alla temperatura di 150°C con conseguente peptizzazione delle particelle; la dispersione

⁶³ G.BORSOI, *Nanostructured lime-based materials for conservation of calcareous substrates*, n.8, «Architecture and the Built environment», n.8, 2017;

⁶⁴ Luigi DEI, Barbara SALVADORI, *Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay*, «Journal of Cultural Heritage», vol.7, 2006, pp.110-115;

ottenuta è testata sia in laboratorio che in situ su campioni di materiali calcarei (pietra gallina e pietra alberese) degradati, con grado di porosità differenti, di alcuni edifici storici del nord Italia. Dall'osservazione dei risultati di queste sperimentazioni (fig.29) si è verificata l'efficacia dell'applicazione di questo nano-composto ottenendo una notevole riduzione dell'assorbimento dell'acqua, il rinforzo delle strutture dei campioni presi in analisi ed assenza di alterazioni fisico-chimiche del supporto.

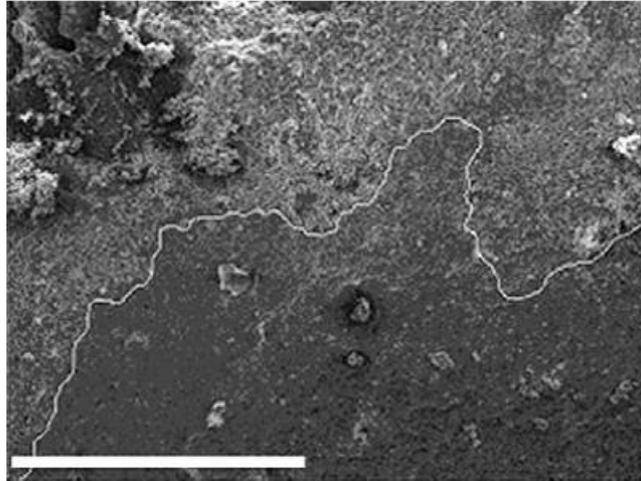


Figura-29 Immagine SEM che mostra la zona non trattata (al di sopra della linea bianca) e quella trattata (al di sotto della linea bianca) con dispersione di diossido di calcio (Dei & Salvadori, 2006). Barra = 400 μm

L'efficienza nell'utilizzo delle nanocalci è controversa in quanto in alcuni casi si osserva adeguata penetrazione e moderata azione consolidante mentre, in altri casi, si riporta scarsa penetrazione e consolidamento, con formazione di patina biancastra in superficie. Una campagna sperimentale⁶⁵ è stata avviata per lo studio e la comprensione del processo di penetrazione e deposizione di nanocalci laddove applicate a substrati molto porosi, con diversa granulometria. Lo studio presenta differenti sperimentazioni che hanno l'obiettivo di comprendere i limiti nell'impiego di questi composti migliorandone le proprietà. L'oggetto di studio è la pietra di Maastricht, talvolta comparata con la pietra di Migné. Il calcare di Maastricht è una pietra morbida (1.3/5 MPa), composta dal 95% di CaCO_3 , con livello di porosità elevato intorno al 50%, distribuzione dei pori è unimodale (30-50 μm) e densità di 1,25 g/cm^3 e granulometria grossolana mentre il calcare di Migné è composto dal 98% di CaCO_3 , ha densità pari a 1,96 g/cm^3 e ha granulometria più fine che la rende più compatta rispetto alla pietra di Maastricht. Nella prima parte della ricerca, si studiano le proprietà di assorbimento, trasporto e deposito di dispersione di nanocalce (50-250 nm) in etanolo. Dalle osservazioni SEM dei campioni presi in analisi si riscontra un'elevata concentrazione di nanoparticelle, delle dimensioni di 30-100 nm, a profondità

⁶⁵ G.BORSOI, *Nanostructured lime-based materials for conservation of calcareous substrates*, n.8, «Architecture and the Built environment»,n.8, 2017;

molto ridotta (0,5-1 mm) rispetto alla superficie e a profondità di circa 20 mm si riscontra la presenza sporadica di nanoparticelle di 100-300 nm (fig.30). L'accumulo di nanoparticelle di dimensioni ridotte in prossimità della superficie avviene durante la fase di essiccamento, dovuto al parziale ritorno in superficie delle particelle in seguito ad evaporazione del solvente. Da queste analisi si evidenzia la scarsa efficacia del trattamento in quanto lo strato denso accumulato al di sotto della superficie influenza negativamente la qualità del consolidamento, limitando la penetrazione profonda.

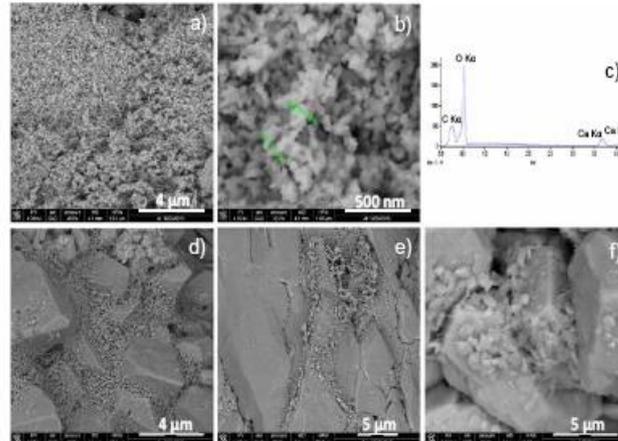


Figura -30 microfotografie dei campioni analizzati a) b) accumulo di cristalli di nanocalce a profondità di 0,5 mm c) d) accumulo a profondità di 10 mm e) accumulo a profondità di 20 mm f) presenza sporadica a profondità di 35 mm

La scarsa penetrazione e la scarsa deposizione profonda sono causate dalla precipitazione superficiale dovuta all'evaporazione in superficie del solvente altamente volatile (quale l'etanolo assoluto o altri alcoli a basso peso molecolare) e dall'elevata stabilità cinetica delle dispersioni. Una volta individuata la causa dell'inefficacia del trattamento, è possibile agire per migliorare e modificare le proprietà⁶⁶ delle nanocalci e l'ottimizzazione del solvente, per alterare la stabilità cinetica.

L'ottimizzazione delle proprietà delle nanocalci, tramite la modifica del solvente sulle basi delle proprietà di trasporto del substrato, si è dimostrata efficace nell'aumentare la profondità di deposizione delle nanoparticelle di calcite. Nello specifico, considerando che l'accumulo superficiale non avviene durante la fase di assorbimento ma in quella di essiccamento, si attribuisce la causa all'elevate volatilità e stabilità cinetica del solvente che non ottimizza la precipitazione dalle nanoparticelle in profondità, facilitandone la migrazione in superficie. I solventi presi in analisi, nei quali sono disperse nanoparticelle di calcite (25 g/L) in questa parte dello studio, sono: etanolo (E25), isopropanolo (IP25), butanolo (B25) e acqua (H25).

⁶⁶ velocità di evaporazione e stabilità cinetica;

Dall'osservazione del modello emergono due considerazioni:

- Le nanocalci disperse in solventi in cui i livelli di volatilità e stabilità cinetica sono bassi (acqua e butanolo), presentano buona penetrazione profonda in sistemi altamente porosi a granulometria grossolana, come la pietra di Maastricht;
- Le nanocalci disperse in solventi con livelli di volatilità e stabilità cinetica alti (etanolo ed isopropanolo), hanno efficacia in sistemi compatti (pietra di Migné);

Nello specifico, l'utilizzo di etanolo (E25) come solvente della dispersione crea forte deposito superficiale di nanoparticelle, ad una profondità di circa 0,5-1,00 mm, e accumulo sporadico a profondità di circa 20 mm, non distaccandosi dagli esiti dell'analisi precedente. Migliore efficacia è ottenuta dall'utilizzo di butanolo (B25) con deposito superficiale ridotto, a profondità di 1 mm, e presenza di grappoli di cristalli di dimensioni comprese fra i 50 e 800 nm che riempiono i pori conferendo maggiore consolidamento alla struttura (fig.31)

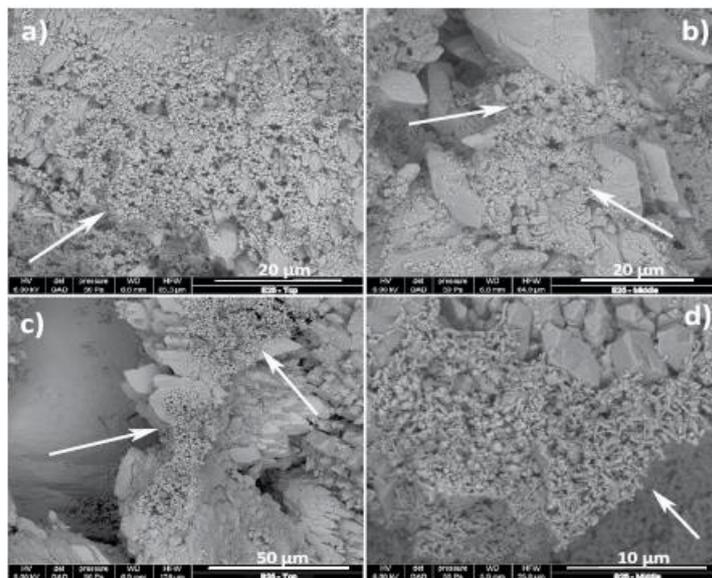


Figura 31 Risultati delle scansioni SEM del campione della pietra di Maastricht trattata con dispersione di nanocalce in E25 a) accumulo a 0,5 mm b) accumulo a 20 mm; trattata con dispersione di nanocalce in B25 c) accumulo a 1 mm d) accumulo a 22 mm di profondità dalla superficie di essiccazione.

In entrambi i casi, comunque, si registra deposito superficiale dovuto alla migrazione delle nanoparticelle. Un ulteriore miglioramento nell'applicazione di questa tecnologia è dato dall'utilizzo di miscele di solventi; in particolare la diluizione del solvente (etanolo) con diverse percentuali di acqua. L'etanolo ha maggiore stabilità cinetica e maggiore volatilità mentre l'acqua ha minor stabilità cinetica ed alto punto di ebollizione; dall'unione di questi due solventi è possibile ottenere una moderata stabilità cinetica garantendo un miglior assorbimento e deposito profondo delle nanoparticelle, senza rischio di

migrazione superficiale e creazione di patine superficiali. Si indaga l'efficacia di solventi a base di solo etanolo (E100); del 95% di etanolo e 5% di acqua (E95H5) e 80 % etanolo e 20% acqua (E80H20); l'E100 mostra buona penetrazione profonda ma elevato deposito superficiale in fase di essiccamento mentre l'E80H20 forma un deposito superficiale lieve durante la fase di assorbimento e separazione del solvente dalle particelle d'acqua in superficie. Si considera quindi più efficace la riduzione della percentuale d'acqua nel solvente E95H5, caratterizzato da elevata penetrazione profonda in fase di assorbimento e, grazie alla bassa stabilità, la migrazione superficiale è limitata quindi le nanoparticelle si depositano in profondità (fig.32). L'applicazione di questi composti avviene tramite assorbimento capillare (in laboratorio) o nebulizzazione (in situ).

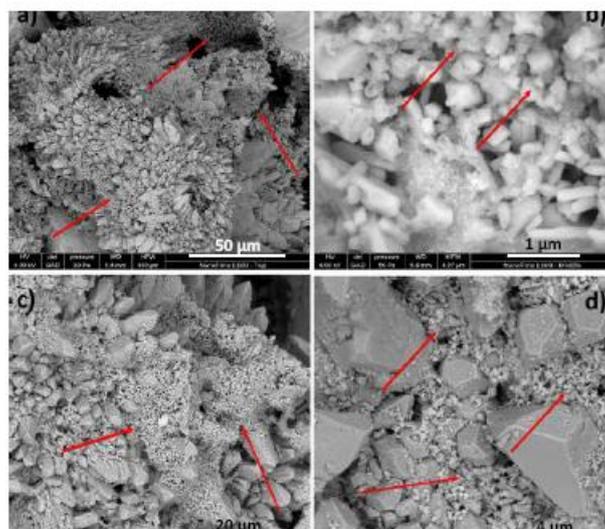


Figura -32 microfotografie a scansione SEM del campione di pietra di Maastricht trattata con E100 a) accumulo di cristalli a profondità di 0.4 mm, b) accumulo di cristalli a 18 mm ; trattamento con E95H5 c) accumulo a 0.5 mm, d) accumulo a 18 mm di profondità;

Un altro studio recente⁶⁷ è stato condotto per confermare l'elevata compatibilità dell'idrossido di calcio impiegato come consolidante, riconoscendo che i trattamenti tradizionali, realizzati tramite acqua di calce, hanno limiti notevoli relativi alla bassa impregnazione e al processo di carbonatazione molto lento. Anche in questo caso, l'uso di nano particelle di idrossido di calcio disperse in soluzione alcolica aumentano l'efficacia del trattamento migliorando la profondità di impregnazione. Per quanto riguarda l'accelerazione del processo di carbonatazione, sono aggiunte diverse percentuali d'acqua alla soluzione per osservarne gli effetti. Tuttavia, l'efficacia del trattamento può essere compromessa dalla concentrazione della soluzione, dal tipo di solvente utilizzato, dalla

⁶⁷ Giuliana TAGLIERI, Jorge OTERO, Valeria DANIELE, Gianluca GIOIA, Ludovico MACERA, Vincenzo STARINIERI, Asuncion Elena CHAROLA, *The biocalcarene stone of Agrigento (Italy): Preliminary investigations of compatible nanolime treatments*, «Journal of Cultural Heritage», vol.30, 2018, pp.92-99

porosità del substrato e dai valori di umidità relativa ambientale. Per sospensioni alcoliche a bassa concentrazione (circa 5 g/L), si osserva una ridotta presenza di consolidante vicino alla superficie ed un aumento della resa della carbonatazione nei pori. Il numero dei cicli di trattamento ha un'influenza significativa nell'azione consolidante in relazione alla porosità. Sono comunque evidenziati dei fattori negativi relativi alla risalita della calce in superficie in seguito ai cicli di evaporazione dei solventi.

2.2.4 Prodotti organici con funzione consolidante: innovazione tecnologica nell'utilizzo di silicato di etile TEOS

2.2.4.1 Introduzione generale ai consolidanti a base di silicio

L'impiego di consolidanti inorganici è stato abbandonato, intorno alla fine dell'Ottocento, in favore di prodotti sintetici derivanti dal forte sviluppo tecnologico, anche in ambito chimico; sono stati sin da subito considerati molto competitivi ed efficaci. In particolare, è presente una classe molto vasta di prodotti a base di silicio, comprendente sia composti organici che inorganici e ibridi, che sfruttano la capacità dei silicati di formare silice idrata all'interno della porosità del materiale lapideo in presenza di acqua (sempre presente all'interno delle pietre sottoforma di umidità). Le reazioni chimiche coinvolte in questi processi sono quelle del sol-gel, ovvero l'idrolisi e la condensazione che favoriscono la precipitazione di silice idrata che si lega ai gruppi ossidrilici presenti. Tutti i consolidanti silicatici sono formati da un'unità che si ripete lungo tutte e tre le dimensioni, precisamente un'unità tetraedrica di silice (SiO_4) costituita da un atomo centrale di silicio legato da quattro atomi di ossigeno, posti ai vertici (fig.33). La silice ha proprietà consolidanti e di coesione e il legame Si-O, alla base di tutti i prodotti di questa famiglia, è molto stabile e resistente all'invecchiamento⁶⁸.

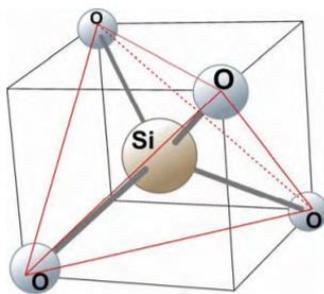


Figura -33 Tetraedro di silicio (G.C. Perosino, *Scienze della Terra*, cap.3 mod. II, 2012,p.2)

⁶⁸ Eric DOEHNE, Clifford A.PRICE, *Stone conservation. An overview of current research. Second edition*, Los Angeles: the Getty conservation Institute, 2010

Nella classe di consolidanti inorganici, a base di silicio, si ricordano:

- *Silicati alcalini*, in particolare di magnesio, potassio e sodio. Quando applicati sul substrato lapideo formano un reticolo tridimensionale, in seguito al processo sol-gel, interno alle porosità. L'idrolisi di questi silicati inorganici forma idrossidi alcalini che possono produrre sali solubili o insolubili con rischio di efflorescenze ed innesco di meccanismi di degrado nocivi al materiale stesso;
- *Fluosilicati*, in particolare a base di zinco o magnesio, sono stati impiegati principalmente negli anni Sessanta ed oggi abbandonati poiché formano un'incrostazione superficiale che altera le proprietà estetiche del materiale;

Nella classe di consolidanti organici a base di silicio, i più diffusi e conosciuti sono:

- *alchil-alcossi-silani*, corrispondono a monomeri o oligomeri che possono facilmente idrolizzare, grazie alla presenza del legame Si-O-C, e polimerizzare generando strutture silossaniche lineari più o meno ramificate. Hanno elevata capacità di impregnazione profonda ma scarso potere consolidante. L'alcossilano maggiormente utilizzato per il consolidamento di materiali lapidei è il silicato di etile o etraetossilano (TEOS);
- *alchil-aril-polisilossani*, sono sostanze già polimerizzate, lineari o ramificate, applicati con l'ausilio di solventi organici. Hanno capacità consolidante e protettiva. La loro struttura è basata sul legame silossanico Si-O-Si e la presenza di gruppi alchilici conferisce potere idrorepellente;

2.2.4.2 Il silicato di etile TEOS

Già a partire dalla fine dell'Ottocento, il silicato di etile TEOS ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) è proposto come principale prodotto consolidante per materiali lapidei naturali, sia di origine carbonatica che silicatica. Grazie alla sua capacità di impregnazione profonda all'interno delle porosità del materiale, determinata dal basso peso molecolare, e la forte stabilità chimica, supera i limiti riscontrati nell'utilizzo di consolidanti inorganici come l'idrossido di calcio. Ha l'importante vantaggio di non creare dei sottoprodotti nocivi, come nel caso dei silicati inorganici, per il substrato o per l'ambiente circostante in quanto l'etanolo e l'acqua prodotti durante le reazioni chimiche coinvolte evaporano spontaneamente e velocemente senza lasciare residui indesiderati. Tuttavia, presenta scarsa compatibilità chimica e meccanica con i substrati calcarei, formati da calcite, ed è interessato dal formarsi di microporosità e cricature non trascurabili. Il prodotto mostra affinità con l'acqua e per questa ragione non ha proprietà protettive o idrorepellenti, se non additivato con siliconi o altri composti. Per comprendere meglio vantaggi e svantaggi legati all'impiego di questo particolare prodotto, è necessario indagare le sue caratteristiche chimiche e le reazioni alla base del suo potere consolidante⁶⁹.

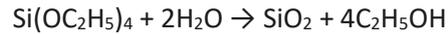
La formazione di reticoli tridimensionali di silice all'interno del materiale lapideo avviene attraverso il meccanismo sol-gel⁷⁰ in base al quale, in presenza di acqua, l'alcolossido idrolizza e condensa generando un polimero tridimensionale di silice che è caratterizzato da forte potere consolidante, poiché si lega ai minerali silicatici presenti nel materiale (quando di origine silicatica e non carbonatica; per questa ragione vi è maggiore compatibilità quando applicato a materiali silicei come l'arenaria o il granito). In fase sol, il silicato di etile, è caratterizzato da elevata capacità penetrante grazie al basso peso molecolare ed alla bassa viscosità che ne facilitano l'impregnazione profonda, alla base di un efficace e ben riuscito intervento di consolidamento⁷¹.

⁶⁹ Chiara DONA', *Studio di prodotti consolidanti a base di silice per supporti lapidei*, tesi di laurea magistrale, Università Ca'Foscari Venezia, Scienze chimiche per la conservazione e il restauro, relatore Alvisè Benedetti, correlatori Loretta Storaro, Laura Falchi, a.a.2011/2012;

⁷⁰ Con il termine *sol* si intende la sospensione colloidale di particelle solide nel liquido mentre, con *gel*, ci si riferisce alla sostanza formata dalla fase solida continua (reticolo tridimensionale) che racchiude e sostiene una fase liquida continua. Il meccanismo sol-gel genera dei materiali partendo dalla sospensione colloidale (sol), ottenuta da idrolisi e iniziale condensazione del precursore, che si trasforma in gel attraverso il processo di polimerizzazione per condensazione e successiva evaporazione spontanea del solvente;

⁷¹ Ramón ZAGARRA, Jorge CERVANTES, Carmen SALAZAR-HERNANDES, George WHEELER, *Effect of the addition of hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane to TEOS-based stone consolidants*, «Journal of Cultural Heritage», n.11, 2010, pp.138-144;

In seguito alla polimerizzazione (in situ), che avviene grazie alla presenza di umidità, si crea un gel di silice stabile che ha funzione di nuova matrice cementante, la quale conferisce coesione e resistenza meccanica alla struttura, secondo la reazione:



Il silicato di etile, dunque, si converte facilmente in biossido di silicio, o anidride silicica (SiO_2), ed etanolo in presenza di acqua. Nonostante il gel si presenti denso, compatto e stabile in realtà origina un network microporoso che lo rende particolarmente fragile e sensibile alla formazione di cricche causate da diversa pressione capillare interna ai pori del gel stesso, durante l'essiccamento. Infatti, la diversa pressione capillare che si genera attraverso il gel è influenzata dalla presenza di tensioni differenziali fra i diversi strati dello stesso: gli strati più esterni si contraggono maggiormente e più velocemente di quelli interni, a causa della maggiore tensione del liquido. La rottura si manifesta quando tale sforzo di trazione supera la resistenza meccanica del reticolo⁷².

⁷² Federica GERINI, *Il sol gel per i materiali ceramici. Produzione e applicazioni*, tesi di laurea triennale in ingegneria gestionale, Università degli Studi di Padova, Facoltà di Ingegneria, Dipartimento di tecnica e gestione dei sistemi industriali, relatore Prof. Mirto Mozzon, A.A. 2015-2016;

2.2.4.3 Innovazione tecnologica per il superamento dei limiti nell'utilizzo di silicato di etile

Con l'obiettivo di risolvere le problematiche connesse all'utilizzo di silicato di etile come prodotto consolidante, si sono avanzate delle metodologie d'intervento per migliorarne l'efficacia. Grazie all'avvento di nuove tecnologie si propone la creazione di composti ibridi a base di TEOS e particelle colloidali (o nanoparticelle) di ossidi, nuovi polimeri perfluorurati, poliuretani e catene organiche. La finalità è quella di diminuire il coefficiente di espansione termica, aumentando il modulo di elasticità e la dimensione media dei pori del gel (struttura mesoporosa), ottenendo un prodotto più resistente e più efficace. Tuttavia, insorgono delle problematiche relative all'aumento della viscosità, che limita la profondità dell'impregnazione, e che sono superate mediante l'utilizzo di alcuni solventi. Anche in questo caso, però, particolare attenzione deve essere rivolta al tipo di solvente ed alla quantità per evitare fenomeni di ritorno superficiale delle particelle di materiale consolidante. Si propongono anche delle nuove strategie di sintesi, in cui il meccanismo sol-gel è condotto in presenza di tensioattivi (per esempio l'ammina), ottenendo gel mesoporosi⁷³.

Alcuni dei composti maggiormente utilizzati e studiati in letteratura sono quelli a base di TEOS e componenti organici quali PDMS-OH (polidimetilsilossano OH terminato), che conferisce anche proprietà protettive, o GLYMO (glicidossopropiltrimetossisilossano) e composti ibridi organici-inorganici in cui, a questi composti organici, si aggiungono delle nanoparticelle di silice. Di seguito sono illustrate alcune sperimentazioni che racchiudono le innovazioni tecnologiche nel campo.

Composti TEOS con aggiunta di tensioattivo (n-octalammina), PDMS-OH e nanosilice

Il composto definito ORMOSIL (Organical Modified Silica) è progettato in laboratorio e mostra grandi potenzialità nell'azione consolidante. In alcune sperimentazioni⁷⁴ il prodotto è ottenuto dalla reazione sol-gel in cui il precursore, costituito da TEOS, è miscelato con polidimetilsilossano terminato da gruppi idrossilici (PDMS-OH) in presenza di tensioattivo (n-octalammina); il solvente utilizzato è l'etanolo (TEOS:EtOH 1:7). Il tensioattivo previene la fessurazione e la cricatura del gel grazie all'aumento della dimensione media dei pori (struttura mesoporosa) e conseguente diminuzione della pressione capillare. Inoltre, ha un ruolo fondamentale nella condensazione del TEOS e

⁷³ Chiara DONA', *Studio di prodotti consolidanti a base di silice per supporti lapidei*, tesi di laurea magistrale, Università Ca'Foscari Venezia, Scienze chimiche per la conservazione e il restauro, relatore Alvise Benedetti, correlatori Loretta Storaro, Laura Falchi, a.a.2011/2012

⁷⁴ Maria J. MOSQUERA, Desiree' M. DE LOS SANTOS, Antonio MONTES, and Lucila VALDES-CASTRO, *New Nanomaterials for Consolidating Stone*, «Langmuir», 2008, pp.2772-2778;

PDMS-OH, creando un composto ibrido inorganico-organico omogeneo in cui la fase organica del polidimetilsilossano che termina con gruppi ossidrilici OH, e ben si lega con la struttura silicea del substrato. L'elasticità di questo composto è determinata dalla presenza di una microstruttura in cui le unità silicee sono sfere congiunte a quelle adiacenti, tramite le catene organiche del PDMS-OH. Si forma un composto nanostrutturato non soggetto a cricche e fessurazioni con struttura mesoporosa. Inoltre, la catena organica del PDMS-OH conferisce importanti proprietà idrofobiche che permette di avere una doppia azione consolidante e protettiva del materiale lapideo naturale sul quale è applicato il composto ibrido. In particolare, in questa ricerca, si indaga l'efficacia dell'applicazione di questo composto consolidante su substrato lapideo (calcare di El Puerto di Santa Maria, utilizzato frequentemente nel sud-ovest della Spagna, caratterizzato da porosità del 15% e formato da 48% di quarzo e 51% di calcite) evidenziando l'efficacia nella diminuzione della porosità del materiale (15 % per la pietra non trattata e 8% per quella trattata) e riduzione della taglia dei pori (fig.34); entrambi i fattori generano effetti positivi nell'aumento della sua resistenza meccanica a compressione (circa 31 MPa per non trattata e circa 41 MPa per quella trattata).

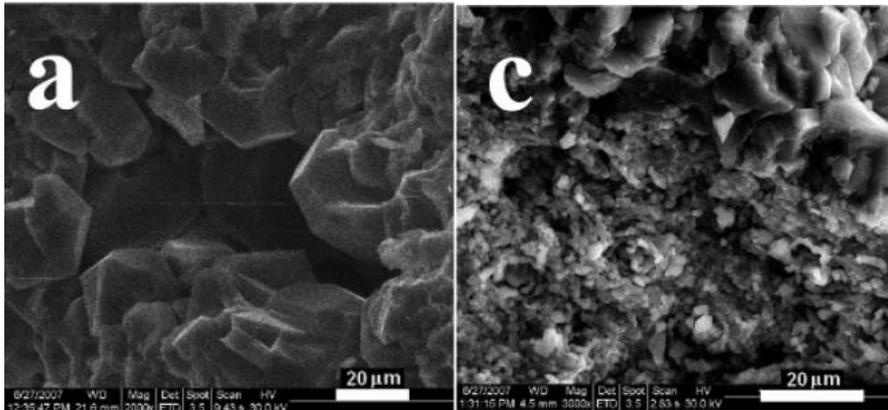


Figura -34 micrografie SEM del campione di biocalcare non trattata (a sinistra) e trattata con TEOS+PDMS-OH con utilizzo di etanolo come solvente (a destra). Il campione non trattato evidenzia la presenza di cristalli tipici della pietra mentre, in quello trattato, si evidenzia la presenza di un rivestimento mesoporoso, privo di criccate e fessurazioni, all'interno delle porosità.

Un'altra ricerca⁷⁵ mostra l'efficacia del composto TEOS mescolato con PDMS-OH in presenza di catalizzatore DBTL (Dibutiril-dilaurato). Il tipo di materiale lapideo naturale preso in analisi è il *pink tuff*, i cui campioni sono stati prelevati da un monumento situato all'interno del sito UNESCO di Guanajuato in Messico, composto principalmente da feldspato (46%). Sono state effettuate delle analisi della formazione del gel, in vetro, di composti differenti evidenziando che, il prodotto migliore è quello ottenuto da TEOS+1% DBTL + 5% PDMS-OH poiché non presenta nessuna fessurazione o cricatura grazie all'elasticità conferita dalla fase organica del PDMS-OH (fig.35).

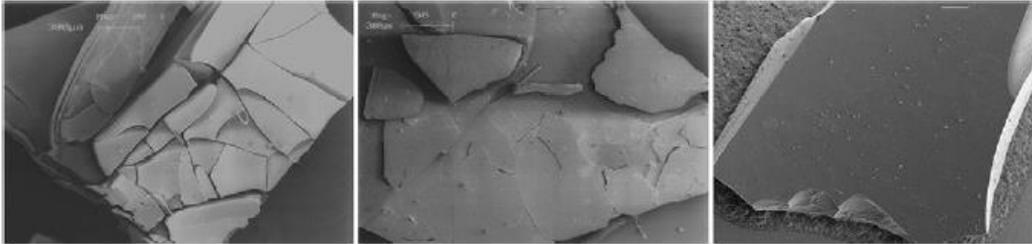


Figura -35 Immagini SEM di tre differenti gel ottenuti da Conservare OH (una miscela composta da TEOS, solventi chetonici e DBTL (75:24:1 w/w), TEOS + 1% DBTL, TEOS + 1% DBTL + 5% PDMS-OH. Quest'ultimo non presenta alcun tipo di microfrattura. (Zagarra, Wheeler, 2010);

Stessi risultati si riscontrano nell'osservazione al SEM dei campioni di pietra prelevati (fig.36). I materiali non trattati mostrano cristalli di feldspato parzialmente disgregati, mentre nei campioni trattati si evidenzia la presenza di un film continuo ed omogeneo privo di microfessurazioni. Si misura, inoltre, una diminuzione del valore di assorbimento capillare di acqua, conferendo proprietà idrofobiche alla pietra trattata e quindi azione protettiva oltre che consolidante, che solitamente si registra nell'utilizzo di silicani. I valori di diffusione del vapore, invece, rimangono pressoché invariati (18% circa) assicurando la traspirabilità.

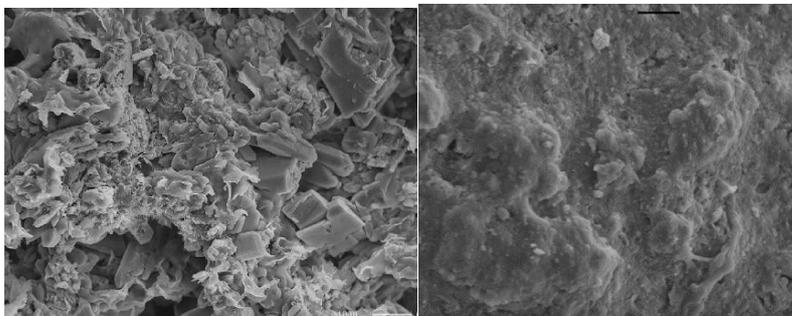


Figura -36 Micrografie SEM del campione non trattato (a sinistra) e trattato con TEOS+1%DBTL+5%PDMS-OH (a destra)

⁷⁵ Ramón ZAGARRA, Jorge CERVANTES, Carmen SALAZAR-HERNANDES, George WHEELER, *Effect of the addition of hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane to TEOS-based stone consolidants*, «Journal of Cultural Heritage », n.11, 2010, pp.138-144;

Oltre all'utilizzo del polidimetilsilossano come additivo nel sistema TEOS, per migliorarne l'efficacia nei trattamenti di consolidamento, si indaga sugli esiti nell'impiego di composti ibridi in cui la componente organica ed inorganica giocano un ruolo fondamentale. È il caso di composti a base TEOS additivati con nanoparticelle di silice e composti organici quali PDMS o GLYMO (glicidossopropiltrimetossisilano). Si indaga sul ruolo e sul contributo delle nanoparticelle di silice nel miglioramento delle proprietà consolidanti dei composti⁷⁶. In generale, i composti ibridi TEOS + nanoparticelle SiO₂+ PDMS-OH sono caratterizzati da ottime proprietà d'impregnazione profonda e, in particolare, la catena organica del silicato di etile, che costituisce la matrice del composto, ha effetti positivi sul riempimento dei pori, le nanoparticelle di silice agiscono principalmente sull'aumento della resistenza meccanica ed, infine, la catena organica del polidimetilsilossano agisce sull'elasticità del composto diminuendo il formarsi di cricature e fessurazioni, come ampiamente descritto nelle trattazioni precedenti (fig.37).

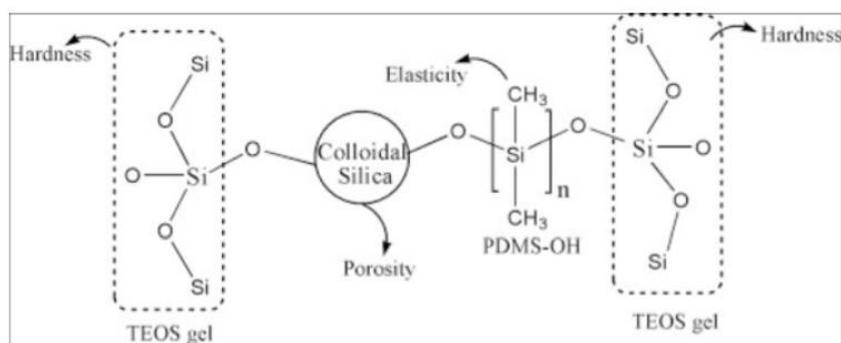


Figura -37 struttura idealizzata per il prodotto TEOS + nanoparticelle di silice + PDMS-OH (C.Salazar, 2010)

Altre ricerche⁷⁷ sono state condotte, come quella precedente, su campioni di *pink tuff* per analizzare l'efficacia del trattamento dello stesso composto TEOS+ PDMS-OH (20%) ma con l'aggiunta di differenti percentuali di nanoparticelle di SiO₂ (200 nm di diametro) sintetizzate con il metodo Strober. I campioni di materiale lapideo sono trattati con composto TEOS tradizionale e con due diversi composti ibridi, aventi percentuali di nanoparticelle di silice del 30% e del 5% per studiarne i diversi effetti e le proprietà. Sia per i composti ibridi che per quello tradizionale si registrano bassi livelli di viscosità ($\eta < 2$ mPas) ma differente tempo di gelificazione che, nei composti ibridi diminuiscono notevolmente. L'aggiunta di nanoparticelle di silice ha efficacia nell'aumento del volume

⁷⁶ Chiara DONA', *Studio di prodotti consolidanti a base di silice per supporti lapidei*, tesi di laurea magistrale, Università Ca'Foscari Venezia, Scienze chimiche per la conservazione e il restauro, relatore Alvise Benedetti, correlatori Loretta Storaro, Laura Falchi, a.a.2011/2012

⁷⁷Carmen SALAZAR-HERNANDEZ, Maria Jesus PUY ALQUIZA, Patricia SALGADO, Jorge CERVANTES, *TEOS-colloidal silica- PDMS OH hybrid formulation used for stones consolidation*, «Applied Organometallic Chemistry», 2010, pp.481-488;

dei pori, dando vita ad una struttura microporosa nel caso del composto con il 5% di nanoparticelle di silicio e mesoporosa in quella con il 30% di silice; quest'ultima più adatta per evitare il formarsi di cricature nella fase gel.

	Sol properties		Gel properties		
	Viscosity, η (25 °C, m Pa s)	Gel time (25 °C, h)	ABET surface area (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Pore diameter (nm)
H1-ME	1.6	96	436.9	0.229	2.1
H2-ME	1.8	96	557.4	0.4296	3.6
T-ME ^[26]	1.2	168	4.1	0.0033	–

Figura -38 tabella dei valori delle proprietà del sol e gel (viscosità, tempo di gelificazione, volume dei pori e diametro dei pori) del composto ibrido. H1-ME (TEOS + 5% SiO₂ + 20% PDMS-OH), H2-ME (TEOS + 30% SiO₂ + 20% PDMS-OH) T-ME (composto TEOS tradizionale) (Salazar, 2010)

Tuttavia, si è osservato che dalla diversa quantità di nanoparticelle di silice nel composto, dipende la differente colorazione e trasparenza del gel. Si considera migliore il composto con il 30% di nanosilice il quale diminuisce la porosità del materiale lapideo dell'80% (da 20% circa a 3,7%) conferendo proprietà idrorepellenti. Il gruppo organico -Si (CH₃)₂ del polidimetilsilossano si lega allo scheletro inorganico della silice, formando una struttura resistente all'acqua.

Altre ricerche sono state condotte per comprendere la funzione protettiva indotta dall'utilizzo di composti a base di silicato di etile e polidimetilsilossano OH terminato. La ricerca⁷⁸ ha affinato le metodologie d'intervento sulle superfici grazie all'applicazione di nanotecnologie in grado di conferire determinate proprietà geometriche nella creazione di una superficie superidrofobica. Alla base di queste sperimentazioni vi è l'osservazione e lo studio del comportamento di alcuni elementi naturali a contatto con le gocce d'acqua e delle loro caratteristiche fisiche e geometriche. Con il termine *effetto loto*, coniato da Barthlott e Neinhuis, si indica una superficie superidrofobica con potere anti-adesivo in quanto, una volta raggiunta la superficie, le gocce d'acqua rimbalzano sulla stessa allontanandosi; al contrario di quelle superfici ad *effetto petalo* dotate di un comportamento altamente adesivo che incolla le gocce d'acqua alla superficie. La loro

⁷⁸ M.J. NINE, Tran THANH THUG, Faisal ALOTAIBI, Diana N. H. TRAN, and Dusan LOSIC, *Facile Adhesion-Tuning of Superhydrophobic Surfaces between "Lotus" and "Petal" Effect and Their Influence on Icing and Deicing Properties*, «ACS Applied Materials & Interfaces», 2017, pp.8393-8402;

differenti bagnabilità può essere espressa dalle teorie di Cassie-Baxter e Wenzel, in base alle quali sostanzialmente, l'acqua può sia penetrare nelle asperità della superficie che rimanere sospesa al di sopra, in base al tipo di ruvidità della superficie con cui entra in contatto. In questa ricerca si è osservato che agendo direttamente sulla superficie del supporto lapideo modificandone la struttura, mediante l'utilizzo di nano e micro particelle di polidimetilsilossano (PDMS) può avere dei riscontri negativi, dal punto di vista dell'azione protettiva e non di quella consolidante, e delle limitazioni dovute alla perdita delle proprietà anti-adesive nel corso del tempo, seppur inizialmente l'efficacia si è notevolmente. Per ovviare a queste problematiche, si propone una modifica della sospensione che può essere facilmente applicata su tutte le superfici per controllarne la bagnabilità ottimizzando il volume dei pori ed il livello di ruvidità della superficie. La sospensione è ottenuta da nano e micro particelle di ossido di titanio e alluminio modificate con polidimetilsilossano, in diverse concentrazioni. L'efficacia di questo composto è dimostrata negli effetti dei cicli di gelo e disgelo che interessano la porosità dei materiali presi in analisi. In particolare, l'impiego di rivestimenti superficiali a base di ossido di titanio è ampiamente diffuso, proprio grazie alle loro proprietà auto-pulenti e di prevenzione nella formazione di depositi superficiali ⁷⁹.

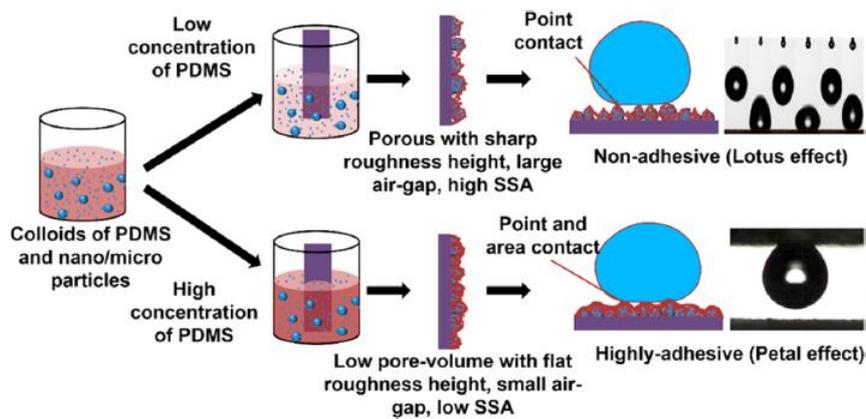


Figura -39 schema riassuntivo delle dispersioni con diverse concentrazioni di PDMS, per ottenere superficie con effetto loto o effetto petalo;

Dalla ricerca di Divyan Kumar et al.⁸⁰ del 2015 si sottolinea, inoltre, che le superfici superidrofobiche dotate dell'effetto loto hanno notevoli proprietà autopulenti, anche senza utilizzo di ossido di titanio, eliminando qualsiasi residuo superficiale che, depositandosi, genererebbe meccanismi di degrado legati alla corrosione ed al gelo. Per

⁷⁹ Enrico QUAGLIARINI, Lorenzo GRAZIANI, Daniela DISO, Antonio LICCIULLI, Marco D'ORAZIO, *Is nano-TiO2 alone an effective strategy for the maintenance of stones in Cultural Heritage?*, «Journal of cultural heritage», n.30, 2018, pp.81-91;

⁸⁰ Divya KUMAR, Xinghua WU, Qitao FU, Jeffrey WENG CHYEY HO, Pushkar D. KANHERE, Lin LI, Zhong CHEN, *Hydrophobic sol-gel coatings based on polydimethylsiloxane for self-cleaning applications*, «Materials and Design», n.86, 2015, pp.855-862;

raggiungere questa performance, i prodotti protettivi devono avere un'elevata durabilità meccanica e resistenza all'erosione ed agli agenti atmosferici. Con l'obiettivo di ottenere un rivestimento con ottime prestazioni di auto pulitura, sono richiesti un basso angolo di scivolamento e basso valore di energia interfacciale accanto ad un angolo di contatto statico maggiore di 150° . In questa ricerca si studia una tipologia di rivestimento avente una struttura sol-gel ibrida (organica e inorganica), utilizzando tetraetilortosilicato (TEOS) e polidimetilsilossano (PDMS) e nano-particelle di silice, in rapporto 70:30: il rivestimento mostra un angolo di scorrimento basso minore di 8° nonostante abbia un angolo di contatto statico relativamente basso intorno ai 112° . Inoltre, è stata aggiunta una differente percentuale di un particolato di riempimento a base di nano-silice per stabilire e comparare il comportamento e le variazioni del rivestimento stesso. Il composto TEOS:PDMS 70:30 senza aggiunta di silicio mostra ottime proprietà di self-cleaning proprio grazie alla sua azione protettiva.

Oltre all'uso del polidimetilsilossano come additivo nel sistema TEOS, per migliorarne le prestazioni e creare un consolidante più elastico, si è sperimentato anche l'utilizzo di composti ibridi formati da TEOS e nanoparticelle di idrossiapatite (HA) che migliora notevolmente la resistenza agli agenti atmosferici e riduce ancor di più la formazione di crepe e fratture nella fase di solidificazione del prodotto. Anche in questo caso, l'utilizzo di nanoparticelle rappresenta il livello di efficienza massima del trattamento.

2.2.5. Prodotti organici polimerici con funzione consolidante e protettiva

2.2.5.1 Generalità sui polimeri

I materiali polimerici sono costituiti da macromolecole, cioè molecole formate da una successione di unità ripetenti (o monomero⁸¹), unite fra loro tramite processi di polimerizzazione. Le proprietà del polimero ottenuto dipendono dal tipo di unità ripetente, dalla lunghezza delle macromolecole (maggiore è la lunghezza e maggiore è la resistenza ed il peso molecolare del polimero), dalla struttura ramificata, lineare o reticolata delle macromolecole e, infine, dalla loro disposizione nello spazio (amorfo o semicristallino). Le proprietà dei polimeri possono variare notevolmente quando esposti a lievi variazioni della temperatura d'esposizione: nel caso di un materiale con struttura cristallina, quando riscaldato, raggiunge un punto in cui avviene il passaggio dallo stato solido a quello liquido ed è in corrispondenza della *temperatura di fusione*. Nel caso di polimeri amorfi, invece, al di sotto di una determinata temperatura, detta *temperatura di transizione vetrosa* T_g , il materiale assume un comportamento rigido e fragile, tipico di un materiale vetroso. Al di sopra di questa temperatura, il materiale si presenta inizialmente morbido e flessibile per poi divenire – per ulteriore aumento di temperatura – gradualmente liquido, con viscosità che diminuisce all'aumentare della temperatura. In molti casi, i polimeri termoplastici usati nel consolidamento hanno una T_g prossime alla temperatura ambiente. Se il polimero ha una T_g inferiore alla temperatura di utilizzo, il polimero avrà natura duttile e flessibile, ma con scarse proprietà meccaniche. Al contrario, la scelta di un polimero che abbia una T_g maggiore della temperatura ambiente farà sì che possa essere sfruttata la sua natura rigida e meccanicamente resistente, seppur fragile. Sulla base di questo parametro, i polimeri possono assumere ruolo adesivo o consolidante. La presenza di reticolazioni, che contraddistingue invece i polimeri termoindurenti, riduce gli effetti associati al raggiungimento della temperatura di transizione vetrosa⁸². La gamma di polimeri commercialmente disponibili è estremamente ampia, con la possibilità di selezione tra numerosissime proprietà e caratteristiche ma, ve ne sono alcuni che sono impiegati nel campo della conservazione e restauro dei materiali lapidei naturali grazie al loro elevato potere adesivo, in grado di saldare i granuli decorsi del materiale lapideo degradato. Nello specifico, l'intervento di adesione si differenzia da quello di consolidamento, in quanto agisce sulle masse discrete e compatte (scaglie) o particolari deformazioni dello strato superficiale che risente di variazioni termiche manifestate tramite separazione di strati paralleli alla superficie con

⁸¹ monomero: piccole molecole che presentano un gruppo carbossilico e un doppio legame di carbonio C=C;

⁸² Matteo GASTALDI, Luca BERTOLINI, *Materiali polimerici*, in *Introduzione ai materiali per l'architettura, terza edizione*, Novara: De Agostini, 2011, pp.204-211;

formazione di “tasche”. Sia nel consolidamento che nell’adesione si ha l’obiettivo di incollare, ma variano le caratteristiche e le dimensioni dei frammenti su cui agire. Il consolidante, infatti, non ha potere adesivo e non è in grado di far aderire o collegare fenditure o scaglie nell’ordine di grandezza dei centimetri. Per questi danni, si utilizzano prodotti adesivi capaci di formare una struttura di collegamento nello spazio delle fessure e delle cavità più larghe e profonde⁸³; alcuni consolidanti organici, però, possono avere proprietà adesive. Nella maggior parte dei casi, i consolidanti organici sono dotati di caratteristiche idrorepellenti che ne consentono l’impiego anche come protettivi. L’applicazione di questi materiali avviene sottoforma di soluzioni acquose o emulsioni, allo stato puro quando i prodotti sono sufficientemente fluidi e aventi bassa viscosità; attraverso spray, pennello, tecnica delle saturazioni successive, contatto diretto, carta giapponese, impregnazione sottovuoto, impregnazione totale, impacchi di cellulosa. Una prima suddivisione dei polimeri organici, o materie plastiche, è effettuata sulla base della struttura molecolare che si presenta come lineare o reticolare tridimensionale.

Nello specifico, i prodotti utilizzati nel campo del restauro, si raggruppano in due grandi aree:

- *polimeri termoplastici*: formati da una struttura macromolecolare lineare o ramificata che garantisce flessibilità e solubilità in particolari solventi. A temperatura ambiente sono flessibili e resistenti (in funzione della T_g) ma, esposti a temperature elevate (temperatura di fusione), rammolliscono consentendo nuova formatura. Questa caratteristica conferisce un certo grado di reversibilità dell’intervento a scapito, però, dell’adesione al supporto lapideo che diminuisce;
- *resine termoindurenti*: costituite da polimeri con struttura macromolecolare reticolata che conferisce elevato potere adesivo ma scarsa flessibilità e ridotte proprietà meccaniche, tra cui un certo grado di fragilità;

In generale, i materiali organici sono caratterizzati da scarsa resistenza chimica e durabilità. Il degrado, cui possono essere soggetti per differenti cause, può portare ad una variazione delle caratteristiche e delle proprietà meccaniche, all’alterazione del colore (in particolare ingiallimento o variazione cromatica) o alla formazione di cricche. L’invecchiamento fisico è un fenomeno che interessa soprattutto i polimeri amorfi, al di sotto della temperatura di transizione vetrosa; è un fenomeno dovuto al rapido raffreddamento cui sono soggetti questi materiali in fase di produzione, ostacolando il

⁸³ Cinzia CONTI e Giangiacomo MARTINES, *Conservazione, integrazione, sostituzione*, in Giovanni CARBONARA, *Trattato di restauro architettonico*, Vol.II, Torino: UTET, 1996, p.180;

raggiungimento di condizioni di equilibrio. Queste condizioni di equilibrio sono raggiunte nel corso del tempo dal materiale stesso, producendo un addensamento ed una leggera diminuzione del volume con conseguente aumento di rigidità e fragilità. Inoltre, i polimeri sono soggetti a meccanismi di degrado irreversibili, per opera dell'ossigeno e delle radiazioni UV, che portano alla rottura dei legami interni fra macromolecole e causando ingiallimento o perdita di colore (fotodegradazione), in genere accompagnati da infragilimento. In relazione ai supporti lapidei sui quali dovrebbero agire, i materiali polimerici sono caratterizzati da coefficiente di dilatazione termica superiore di ben 5-10 volte a quello dei materiali lapidei naturali, causando stress meccanici e tensioni al loro interno. Per risolvere queste problematiche di incompatibilità fisico-meccanica tra consolidante/protettivo e materiale lapideo, si possono utilizzare delle miscele polimeriche (co-polimeri) oppure dei polimeri elastomerici⁸⁴ che posseggano una temperatura di transizione vetrosa vicina alla temperatura ambiente ed elevata flessibilità elasticità. Inoltre, alcuni composti, sono formati da strutture macromolecolari che ne compromettono la penetrazione in profondità; ragion per cui si predilige l'utilizzo di monomeri a basso peso molecolare la cui polimerizzazione avvenga in situ.

Attualmente, i consolidanti più utilizzati nei trattamenti di consolidamento sono di natura organica polimerica, anche grazie alla loro duplice funzione di protettivi idrorepellenti. Si possono individuare diverse tipologie di composti:

- *Polimeri e monomeri acrilici*: sono materiali utilizzati principalmente come consolidanti ed il loro impiego è molto vasto. Nonostante il polimetilmetacrilato (PMMA) sia il polimero acrilico maggiormente diffuso e con resistenza chimico-fisica notevole, a causa della sua elevata temperatura di transizione vetrosa non è adatto a funzione di consolidante o adesivo; per questa ragione si ricorre all'uso di altri copolimeri dell'acido acrilico o metacrilico in modo da ottenere dei prodotti aventi temperatura di transizione vetrosa più bassa. Le resine acriliche più utilizzate come consolidanti e protettivi sono copolimeri tra etilmetacrilato e metilacrilato (Paraloid B72) o polibutilmetacrilato (Bedacril 122X). Tra questi prodotti ed il supporto lapideo sul quale sono applicati non si generano reazioni chimiche quindi i polimeri rimangono solubili ed eventualmente asportabili, conferendo reversibilità al trattamento. Tuttavia sono caratterizzati da scarsa,

⁸⁴ polimeri elastomerici: sono polimeri dotati di elevata elasticità e flessibilità, che consente di ottenere elevate deformazioni elastiche. Sono, quindi, in grado di subire trasformazioni ritornando poi alla loro forma originale. Anche in questo caso, gli elastomeri si dividono in termoindurenti (prodotti legando le catene del polimero mediante uso di reagenti chimici in un processo chiamato vulcanizzazione; la modifica della loro struttura comporta la comparsa di proprietà termoindurenti) e termoplastici (una volta stampati, se portati alla temperatura di transizione vetrosa, possono essere rimodellati);

se non assente, idrofobicità ed elevata bagnabilità che causa assorbimento di acqua e rigonfiamento, sono perciò considerati inadatti all'impiego per funzione protettiva;

- *I composti fluorurati*: sono caratterizzati dal più alto grado di idrorepellenza e quindi particolarmente adatti nell'applicazione di trattamenti protettivi sulle superfici lapidee. I polimeri perfluoropolieterei PFPE sono polimeri con struttura eterea contenenti fluoro, carbonio e ossigeno e hanno la caratteristica fondamentale di non reticolare durante l'applicazione e quindi possono essere ripetutamente disciolti conferendo reversibilità all'intervento. Tuttavia, la limitazione di questi prodotti è quella di perdere, con il passare del tempo, la loro efficacia per dislocazione dell'acqua ed assenza di ancoraggio al litoide. Per ancorare i perfluoropolieterei al substrato lapideo e ridurne lo spostamento, sono stati introdotti dei gruppi terminali reagenti, a discapito della reversibilità dell'intervento;

- *Resine epossidiche*: questa tipologia di prodotti rientra nella classe dei polimeri termoindurenti con reazione a freddo. Sono, infatti, dotate di una temperatura di transizione vetrosa molto bassa. Questi prodotti sono stati ampiamente utilizzati, soprattutto negli anni Ottanta ma, nel lungo periodo, la loro applicazione mostra esiti negativi soprattutto legati ai livelli di viscosità, fragilità ed alterazione cromatica dovuta alla lunga esposizione ai raggi solari;

2.2.5.2 Consolidanti e protettivi a base di resine acriliche: applicazioni del Paraloid B72

Nel corso degli anni Settanta si è sperimentato l'impiego di diversi prodotti, come siliconi parzialmente polimerizzati, silicato alchilico e resine epossidiche, per realizzare trattamenti consolidanti e protettivi. In particolare, uno dei prodotti più utilizzati nel consolidamento di materiali lapidei naturali, ma anche legno e carte antiche, è il Paraloid B72 (PB72). E' un materiale organico polimerico (fig.40) facente parte della famiglia delle resine acriliche. I polimeri acrilici sono costituiti da due soli monomeri, l'acido acrilico e metacrilico, anche esterificati da catene alchiliche come metile, etile, butile. I polimetacrilati sono più duri rispetto ai poliacrilati che si presentano più gommosi ed appiccicosi. Il PB72 è ampiamente utilizzato negli interventi di consolidamento di materiali lapidei e non solo; la sua composizione è Etilmetacrilato:Metilacrilato 70:30. La fase disperdente maggiormente utilizzata per la sua applicazione è il tricloroetilene, grazie alla sua bassa tossicità, con concentrazioni di PB72 comprese tra il 5-10%. Quest'ultimo si presenta in grani trasparenti ed incolore da dissolvere in un solvente (acetone, acetato di etile, toluene, xilene, tricloroetilene). La temperatura di transizione vetrosa è circa 40 °C ed il punto di fusione è intorno ai 150 °C⁸⁵.

⁸⁵ Orlando CIALLI, *Fluidi nanostrutturati per il dewetting di film polimerici da superfici di interesse per i beni culturali*, corso di laurea in Chimica, Università degli Studi di Firenze, Scuola

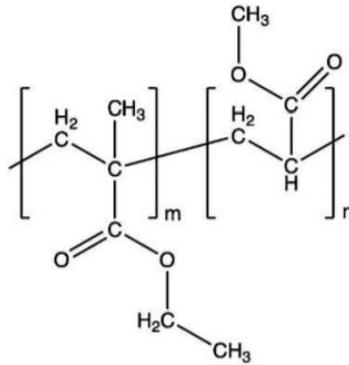


Figura -40 struttura del Paraloid b72

Il grande utilizzo di questo prodotto, registrato soprattutto alla fine del Novecento, si riconduce all'idea che mantenesse elevati livelli di reversibilità anche in seguito all'applicazione; infatti il PB72, quando isolato, è solubile in numerosi solventi. Gli effetti del trattamento con questo prodotto riducono le microporosità e l'assorbimento d'acqua. Nonostante presenti elevata stabilità, non è esente da fenomeni di degrado, dovuti ad esposizione prolungata a variazioni di temperatura ed umidità o esposizione all'inquinamento atmosferico, che ne possono limitare l'impiego; i processi di degrado riguardano principalmente le trasformazioni chimiche quali la reticolazione delle catene (*cross-linking*), la loro rottura (*chain-scissioning*) e l'ossidazione della catena principale o dei gruppi laterali legati⁸⁶. Queste alterazioni chimiche nella struttura del materiale sono indotte dall'assorbimento di energia, soprattutto dei raggi UV. L'energia assorbita è sufficiente a rompere i legami delle catene polimeriche e, inoltre, si presenta la possibilità di un'azione ossidativa da parte dell'O₂, presente in atmosfera, con cui si formano gruppi perossidici per interazione con l'ossigeno provocando ossidazione delle catene polimeriche che promuove effetti di reticolazione o rottura. Questo tipo di meccanismo di degrado è definito foto-ossidazione e la sua principale manifestazione è l'ingiallimento del polimero. Come detto in precedenza, seppur inizialmente l'impiego di Paraloid B72 negli interventi di consolidamento si considerasse infallibile, con il passare del tempo e lo sviluppo di nuovi strumenti d'indagine, se ne riconoscono alcuni limiti legati al degrado del consolidante e del substrato su cui è stato applicato. In particolare, oltre al fenomeno dell'ingiallimento, si osservano fenomeni di degrado relativi alla transizione vetrosa, perdita di solubilità, cross-linking e diminuzione della traspirabilità. Per quanto riguarda la transizione vetrosa, corrisponde al rammollimento del polimero, alla perdita di azione

di Scienze Matematiche fisiche e Naturali, relatore prof.ssa Debora Berti, corelatore dott. Michele Baglioni, a.a.2015/2016;

⁸⁶ O.CHIANTORE, M.LAZZARINI, *Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers*, «polymer» 2001, pp.17-27;

consolidante a causa della formazione di una componente amorfa; la T_g del Paraloid B72 è intorno ai 40 °C, lontana dalla temperatura ambiente di esercizio del materiale e quindi non è soggetto a rammollimento o perdita di azione consolidante; a differenza, però, dei prodotti del suo degrado che hanno valori di temperatura di transizione vetrosa più bassi e vicini alla temperatura ambiente. L'allungamento delle catene polimeriche, raggiunto tramite i processi chimici prima descritti, porta ad una progressiva insolubilità in solventi organici e conseguente irreversibilità dell'intervento consolidante. D'altra parte il cross-linking, promosso dal degrado foto-ossidativo, porta ad un aumento del peso molecolare del polimero, con struttura reticolare anziché lineare, ingiallimento ed opacizzazione. Infine, il PB72 per sua natura organica ha un certo grado di incompatibilità chimica con alcuni supporti lapidei sui quali è applicato; questi ultimi sono dotati di determinate caratteristiche fisico-morfologiche come la porosità e la traspirabilità, fondamentali per assicurare l'evaporazione dell'umidità presente naturalmente all'interno dei materiali. L'applicazione di un film polimerico sulla superficie esterna crea uno strato con caratteristiche di porosità e traspirabilità assai diverse da quelle del litoide, producendo un'occlusione e conseguente deposito di sali interni ai pori (subfiorescenze) con innesco di meccanismi di degrado ad essi legati⁸⁷.

Con l'obiettivo di migliorare le prestazioni offerte dal polimero e sopperire ad alcuni limiti, ci si orienta nella sperimentazione di composti ibridi. Uno dei più famosi e maggiormente utilizzati è, senza dubbio, il *Bologna Cocktail*, in cui il copolimero acrilico Paraloid B72 è miscelato ad una resina siliconica, Drifilm 104. Il composto ibrido prende il nome dal primo cantiere su cui è stato sperimentato, negli anni Settanta, cioè la facciata di San Petronio di Bologna⁸⁸. La basilica è stata costruita fra il 1390 ed il 1663 e si affaccia sulla Piazza Maggiore della città di Bologna; la facciata è rivestita solo per metà tramite impiego di differenti tipologie di marmo fra cui il marmo di Carrara e marmo di Candoglia. La facciata è stata soggetta ad interventi di restauro ed il primo documentato risale al 1972, condotto da Ottorino Nonfarmale, in cui è applicato il composto a base di Paraloid B72 e DriFilm 104. In un'importante ricerca⁸⁹ si analizzano campioni di materiale calcareo prelevato

⁸⁷ Orlando CIALLI, *Fluidi nanostrutturati per il dewetting di film polimerici da superfici di interesse per i beni culturali*, corso di laurea in Chimica, Università degli Studi di Firenze, Scuola di Scienze Matematiche fisiche e Naturali, relatore prof.ssa Debora Berti, corelatore dott. Michele Baglioni, a.a.2015/2016;

Eric DOEHNE, Clifford A. PRICE, *Stone conservation. An overview of current research. Second edition*, Los Angeles: the Getty conservation Institute, 2010

⁸⁹ Susanna BRACCI, Monica GALEOTTI, Daniela PINNA, *Marble statues and panels of San Petronio facade in Bologna- state of conservation after 40 years since restoration*, in 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone Columbia University, New York, 2012;

prima del trattamento del 1972, con campioni prelevati successivamente al trattamento ed altri prelevati nel 2010. Il confronto fra questi campioni permette di comprendere l'efficacia del trattamento. È osservata la presenza di uno strato fine (30-60 μm) e continuo di origine organica, a diretto contatto con il marmo, nei campioni prelevati pre e post intervento del 1972; questo strato è da ricondursi a trattamenti a base di caseina che si effettuavano per azione protettiva sui manufatti. Un secondo strato a base di ossalato di calcio è stato individuato, con uno spessore intorno ai 40-50 μm , e riconducibile ad altri trattamenti effettuati con sostanze organiche. Nell'analisi dei provini prelevati nel 2010 (fig.41) si riscontra la presenza di uno strato a base di silossani e resine acriliche, dovuto al trattamento con *Bologna Cocktail*, che impregna lo strato a diretto contatto con il marmo e penetra nelle microfratture del litoide conferendo azione consolidante e protettiva. Gli effetti positivi ottenuti in seguito all'applicazione del trattamento riguardano soprattutto la diminuzione dell'assorbimento dell'acqua e delle microporosità, conseguite dall'utilizzo del consolidante Paraloid B72 ed un aumento delle proprietà idrorepellenti della superficie ottenute dall'impiego di DriFlim 104. La buona riuscita del trattamento è dovuta all'applicazione contemporanea dei due prodotti che agiscono simultaneamente sul supporto e, soprattutto, al miglioramento della capacità d'impregnazione profonda della resina acrilica grazie alla presenza della resina siliconica. Il solo impiego di Paraloid B72 causerebbe il formarsi di una pellicola superficiale particolarmente spessa, generata dalla scarsa capacità di penetrazione, con alterazione cromatica ed estetica della superficie oltre alla difficoltà di manutenzione in seguito allo scrostamento. Rispetto ad alcune ricerche sperimentali in cui si mostrano evidenti perdite di proprietà idrorepellenti del composto, riduzione del contenuto dei silossani e formazione di composti con diverso peso molecolare per processi di *cross-linking* o *chain scissioning* delle catene polimeriche della resina acrilica, in questa ricerca⁹⁰, dopo oltre 40 anni dall'applicazione del trattamento, i risultati di durabilità del trattamento e di assenza di degrado da foto-ossidazione ed invecchiamento, sono confermati. La risposta può risiedere nel tipo di applicazione del trattamento, prediligendo la formazione di uno strato più spesso di rivestimento a diretto contatto con il supporto lapideo. Inoltre, la presenza di depositi superficiali ne favoriscono la protezione dal massiccio assorbimento di raggi UV e dall'inquinamento atmosferico che innescano meccanismi di foto-ossidazione.

⁹⁰ Susanna BRACCI, Monica GALEOTTI, Daniela PINNA, *Marble statues and panels of San Petronio facade in Bologna- state of conservation after 40 years since restoration*, in 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone Columbia University, New York, 2012;

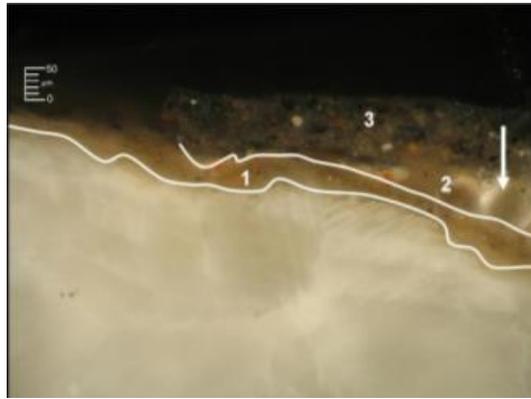


Figura -41 Campione prelevato nel 2010 dalla statua di S.Ambrogio in cui è visibile un primo strato continuo (1) a diretto contatto con il marmo, di colore marroncino e dallo spessore di circa 30 μm da ricondurre a trattamenti eseguiti ante 1972, il secondo strato (2) incolore e discontinuo presenta gesso, residui di resine acriliche e silossani da attribuire all'intervento del 1972 ed infine, un ultimo strato (3) costituito da depositi superficiali (S.Bracci et al., 2010)

Una ricerca precedente⁹¹ sull'applicazione di Paraloid B72 e Drifilm 104 presi singolarmente, è stata effettuata per testare la modifica delle performance dei prodotti quando soggetti ad invecchiamento, simulando le condizioni d'esercizio. I prodotti sono testati su campioni di marmo di Carrara e Proconnesium, quindi litoidi molto compatti, sono applicati con metodologie differenti e tutti soggetti a cicli di invecchiamento e foto-ossidazione in laboratorio. Al termine della sperimentazione si evidenzia che i polimeri presi in esame mostrano cambiamenti strutturali importanti che ne influenzano la reversibilità. Il processo idrolitico che si osserva nei siliconi aumenta la reticolazione mentre le reazioni indotte dalla foto ossidazione nelle resine acriliche genera una riduzione della solubilità limitandone la reversibilità. I cambiamenti strutturali, inoltre, generano alterazioni cromatiche e perdita del potere consolidante. Successivamente, gli stessi autori conducono una ricerca simile per studiare il degrado del *Bologna Cocktail* quando esposto a determinate condizioni ambientali⁹². Il deterioramento indotto dalla foto ossidazione aumenta quando il prodotto è applicato, sulla superficie marmorea, come un sottile film mentre è limitato quando è applicato come un rivestimento di spessore rilevante. Questo differente comportamento è attribuibile alla bassa penetrazione di O_2 nella massa del rivestimento; i processi di foto-ossidazione sono limitati alla superficie del polimero. Il degrado foto ossidativo della componente acrilica

⁹¹ M.FAVARO, R.MENDICHI, F.OSSOLA, U.RUSSO, S.SIMON, P.TOMASIN, P.A.VIGATO, *Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part I: Photo-oxidative weathering*, «Polymers Degradation and stability », vol.91, 2006, pp.3083-3096;

⁹² M.FAVARO, R.MENDICHI, F.OSSOLA, U.RUSSO, S.SIMON, P.TOMASIN, P.A.VIGATO, *Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part II: Photo-oxidative and salt-induced weathering of acrylic-silicone mixture*, «Polymers Degradation and stability », vol.92, 2007, pp.335-351;

(PB72) del prodotto è causato dalla forte reticolazione e rottura delle catene polimeriche, con la formazione di ossidi. Tutte queste trasformazioni chimiche e strutturali rendono il prodotto non reversibile.

2.2.6 Sostenibilità degli interventi e problematiche connesse all'uso di solventi

In generale, nell'ambito della sostenibilità applicata al mondo dei materiali per il restauro, la ricerca volge lo sguardo nel trovare valide sostituzioni dei solventi tradizionali, impiegati nei processi di sintetizzazione delle nanoparticelle, con materiali naturali (acqua, prodotti derivati da piante e fiori, o zuccheri naturali) così da ottenere un'ottimizzazione dei processi di produzione, minore rischio per la sicurezza e la salute degli operatori ed un minore impatto ambientale. Ciò comporta il dispendio di risorse economiche ed energetiche per l'uso di quantità elevate di prodotti ma anche effetti indesiderati sulla salute e sull'ambiente. Tutti i solventi si definiscono tossici oltre una certa soglia di concentrazione, stimabile con il parametro CMA (concentrazione media nell'acqua). È espressa in ppm ed è la massima concentrazione tollerabile di vapori di solventi nell'aria per un lavoro di 8 ore giornaliere per 40 settimanali. Oltre a problematiche relative all'inalazione di vapori tossici, è necessario tenere presente anche l'assorbimento attraverso la pelle, l'infiammabilità e la causticità⁹³. Tali effetti si differenziano in base all'impiego di solventi organici o soluzioni acquose acide/basiche o polveri di natura organica naturale o sintetica, infine polveri di natura inorganica. Importante è considerare il rischio chimico e l'impatto ambientale derivato dall'impiego di queste sostanze e rilasciate in atmosfera, nel suolo e nell'acqua⁹⁴. Queste sono le ragioni che hanno portato ad un progressivo abbandono dei solventi organici in favore di metodi acquosi, laddove possibile; gli interventi di consolidamento e, in parte, anche quelli di protezione sono interventi strutturali che devono rispettare requisiti fondamentali per la loro efficacia, ragion per cui a volte non è possibile sostituire i solventi organici con altre tipologie. Di seguito si riporta una tabella descrittiva delle tipologie di solventi organici utilizzati nel campo del restauro, sia come prodotti utilizzati nel consolidamento e nella protezione, sia in interventi di pulitura; ad esempio: l'etanolo, il butanolo e l'isopropanolo sono utilizzati nei processi di sintesi delle nanoparticelle di idrossido di calcio e silice per interventi di consolidamento, mentre il tricloroetilene, l'acetone ed il toluene sono utilizzati in percentuali differenti nelle soluzioni a base di resine acriliche per il consolidamento di materiali lapidei naturali.

⁹³ Orlando CIALLI, *Fluidi nanostrutturati per il dewetting di film polimerici da superfici di interesse per i beni culturali*, corso di laurea in Chimica, Università degli Studi di Firenze, Scuola di Scienze Matematiche fisiche e Naturali, relatoreprof.ssa Debora Berti, corelatore dott.Michele Baglioni, a.a.2015/2016;

⁹⁴ Legambiente, *Chimica del Restauro*, a cura di Tiziano Granata, Federica Sacco, 2010;

prodotto	impiego
Alcool isopropilico denaturato	Solvente
Acetone	Diluente e solvente
Diluente nitro	Miscela di vari solventi per vernici nitro e sintetiche
Etanolo	Diluente
Ragia minerale o white spirit	Miscela di idrocarburi con circa il 19% di aromatici-solubilizza resine
Xilolo o xilene	Diluente, solvente per etilcellulosa, gomma, olio di lino.
Toluolo o toluene	Diluente, solvente per etilcellulosa, mastice e gomma
Cloroformio o tricolorometano	Solventi per oli, resine e grassi
Ammoniaca	Azione pulente
Acetato di ammile	Solvente
Acetato di butile	Solvente
Acetato di etile	Solvente
Acqua ragia	Solvente
Butanolo o acido butilico	Solvente per grassi, oli, gomme, cere
Alcool iso-butilico	Solvente e pulente
Alcool iso-propilico	Di scioglimento della gomma lacca
Dimetilformaldeide	Solvente per polimeri vinilici, poliuretani, resine epossidiche, poliammide ecc.
Trielina o tricoloetilene	Solvente per oli, grassi, cere, bitumi. Sgrassaggio di tessuti e pelli.
Trementina	Prodotto naturale ricavato dalla distillazione della trementin. Il componente principale è il pinene. Solvente per pitture, vernici.
Carbonato di ammonio	Utilizzato per la pulitura di dipinti murali in soluzione satura. Si applica con pennello mediante carta giapponese.

Tabella 3: schematizzazione delle tipologie di prodotti chimici impiegati come solventi, diluenti, pulenti rielaborata dalla fonte Legambiente, *Chimica del Restauro*, a cura di Tiziano Granata, Federica Sacco, 2010;

- L'*acetone* è un composto chimico organico che si presenta sottoforma di un liquido incolore, infiammabile. Evapora facilmente a temperatura ambiente e si scioglie in acqua; È utilizzato come solvente per solubilizzare altre sostanze (es: Paraloid B72 oppure nei consolidanti a base TEOS, quali *CONSERVARE OH* e *CONSERVARE H*). Dal punto di vista dell'impatto ambientale, una volta immesso in atmosfera per evaporazione, può essere veicolato dalla pioggia ed assorbito dal suolo, ma il tempo di degradazione del prodotto una volta immesso in atmosfera è piuttosto rapido. L'esposizione a breve termine può portare a fenomeni di irritazione cutanea, naso, bocca, polmoni mentre l'esposizione a lungo termine non causa cancro;
- Il *metiletilchetone* (MEK) è un altro solvente chetonico, utilizzato in miscela con l'acetone in molti consolidanti commerciali a base di silicato di etile (quale ad esempio *CONSERVARE OH*). E' un prodotto chimico infiammabile, irritante per gli occhi, ed in alte concentrazioni può portare a danni al sistema nervoso periferico.
- *Tricloroetilene* è un composto organoclorurato che a temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore non infiammabile; è un composto insolubile in acqua. A causa della sua elevata tossicità e sospetto di azione cancerogena se ne è limitato notevolmente l'utilizzo. Una volta immesso in ambiente, non si degrada facilmente, persistendo anche per alcune settimane;
- L'*etanolo* ha un rischio chimico di reazione lenta con l'ipoclorito di calcio, l'ossido d'argento e l'ammoniaca; generando rischio di incendio ed esplosione. Reagisce violentemente con i forti ossidanti fra cui l'acido nitrico, nitrato d'argento, nitrato mercurico e perclorato di magnesio. Per quanto riguarda gli effetti sulla salute, può essere assorbito dall'organismo per inalazione dei suoi vapori o per ingestione e può avere effetti irritanti per gli occhi, il tratto respiratorio e conseguenze sul sistema nervoso centrale qualora ne siano inalate quantità eccessive. A livello ambientale, non si riportano valori sul danno per inquinamento atmosferico da etanolo;
- il *butanolo*, ha reattività esotermica con metalli alcalini, alluminio, cloruri di acidi con rischio di incendi ed esplosioni. Ha effetti tossicologici acuti sul tratto orale, oculare e cardiovascolare. Anche in questo caso, i dati di tossicità ambientale non sono disponibili.
- Il *toluene* è un solvente impiegato in alcuni consolidanti commerciali a base di silicato di etile, quale il prodotto RC90. E' infiammabile, irritante e tossico a lungo termine.

2.2.7 Considerazioni

L'individuazione di tre tipologie differenti di prodotti o composti, utilizzati per trattamenti di consolidamento e/o protezione, consente di fare una prima valutazione sulla loro efficacia e comprenderne le cause dei limiti nella loro applicazione, connessi a numerosi fattori. Così facendo, è possibile compararne le proprietà, caratteristiche, potenzialità, efficacia, limitazioni e contro indicazioni per individuare la strategia d'azione migliore, in base al supporto lapideo sul quale è necessario intervenire. Dall'analisi del consolidante inorganico a base di idrossido di calcio o organico a base di silicato di etile e prodotti con duplice funzione come il composto di siliconi-resine acriliche, è evidente che, ancora una volta, non esiste una metodologia d'intervento universalmente corretta. L'efficacia del trattamento, sia esso di consolidamento o di protezione del supporto, è strettamente legata alle caratteristiche intrinseche del materiale lapideo naturale (porosità, composizione mineralogica, struttura ecc...), che influenzano la compatibilità, la reversibilità e la buona riuscita dell'intervento. Per esempio, nel caso delle pietre carbonatiche come marmi, tufi, calcari, a causa delle loro caratteristiche intrinseche legate alla componente mineralogica, risultano inadatte ad essere trattate con composti organici, molto utilizzati negli ultimi trent'anni, fra cui TEOS: l'alcolossilano contenuto nel consolidante ha un'elevata compatibilità con il silicio, presente ad esempio nell'arenaria, creando un legame chimico molto forte che non si genera con il carbonato di calcio presente nelle pietre carbonatiche. Inoltre, alcuni autori sostengono che la polimerizzazione dell'alcolossilano è parzialmente inibita dal calcare. Particolare attenzione è data al tema della sostenibilità; le criticità dei prodotti analizzati si individuano soprattutto nell'utilizzo di solventi chimici/organici nei processi di sintesi e dispersione, oltre all'applicazione in interventi di pulitura (non approfonditi poiché non oggetto di questa tesi). Dalle analisi di alcune ricerche e sperimentazioni si indaga sull'ottimizzazione nella produzione dei solventi, nella loro maggiore sostenibilità ambientale in quanto derivati da prodotti naturali, e nella conseguente sicurezza per la salute degli operatori. Tuttavia, per alcuni prodotti è necessario stabilirne la compatibilità con il supporto lapideo naturale sul quale è applicato, lasciando aperte molte ipotesi. Nella tabella seguente (tabella 4) si confrontano e riassumono le caratteristiche di alcuni prodotti appartenenti alle classi dei consolidanti organici, metallo-organici ed organici, rispettivamente, come approccio teorico di partenza per un intervento di restauro su materiali lapidei naturali. Successivi approfondimenti saranno affrontati nell'analisi e contestualizzazione dei principi del restauro tramite lettura critica di casi studio.

Tabella 4: prodotta dalla tesista, raggruppa alcune considerazioni per il confronto tra consolidanti

PRODOTTO o COMPOSTO Nome e classe	IMPIEGO	COMPOSIZIONE CHIMICA	REAZIONE CHIMICA	ASPETTI POSITIVI	ASPETTI NEGATIVI
Idrossido di calcio, inorganico ↓ Innovazione con nanocalce	consolidante	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂ +CO ₂ → CaCO ₃ +H ₂ O Carbonatazione (in presenza di anidride carbonica)	-Elevata compatibilità chimica, fisica e meccanica con i supporti calcarei; -Bassa tossicità, se comparato a prodotti organici; - migliore impregnazione e controllo migrazione/deposito nanoparticelle con impiego solventi;	-Assenza di azione protettiva per mancanza di idrorepellenza; -scarsa reversibilità; -in alcuni casi presenta deposito superficiale biancastro;
Silicato di etile o Tetraetossisilano (TEOS), organico ↓ Innovazione con TEOS + tensioattivi o PDMS-OH o nanosilice	consolidante	Si(OCH ₂ CH ₃) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄ + 2H ₂ O → SiO ₂ + 4C ₂ H ₅ OH Sol-gel (idrolisi e condensazione in presenza di acqua)	-Elevata stabilità chimica e resistenza all'invecchiamento; - reversibilità ed assenza di sottoprodotti (evaporazione completa dell'etanolo e dell'acqua); -impregnazione profonda; -azione protettiva dovuta a aggiunta tensioattivi e altri prodotti;	-scarsa compatibilità chimica con rocce carbonatiche; -senza utilizzo di tensioattivi o altri prodotti organici, il gel presenta cricche e struttura microporosa;
Paraloid B72 resina acrilica, Polimeri organici ↓ Innovazione con aggiunta alcossisilano prepolimerizzato DriFilm 104 Bologna Cocktail	Consolidante	Copolimero etilmetacrilato- metilacrilato	polimerizzazione	-Temperatura di transizione vetrosa (40 °C); - miglioramento impregnazione profonda e azione protettiva con aggiunta DriFilm 104;	-degrado per foto-ossidazione (ingiallimento) e reticolazione o rottura delle molecole (cross-linking o chain scissioning), -diminuzione traspirabilità

2.2.8 Analisi critica dell'efficacia, compatibilità e durabilità di prodotti consolidanti

In virtù delle considerazioni fatte nei capitoli precedenti, riferendosi ad alcuni casi studio presenti in letteratura, non è corretto assumere un approccio approssimativo e generico ma è fondamentale tenere un atteggiamento critico ed analitico; è necessario comprendere se i limiti propri dei materiali consolidanti oggetto di studio sono stati ottimizzati, raggiungendo una migliore efficienza e compatibilità, in base al substrato sul quale intervenire. I materiali consolidanti descritti e riassunti nella *Parte seconda* di questa tesi, sono i più studiati a livello teorico e i più utilizzati a livello pratico. Grazie alla vasta diffusione ed applicazione dell'idrossido di calcio, del silicato di etile e delle resine acriliche, si sono compiute sperimentazioni per il miglioramento delle loro proprietà e prestazioni. I casi studio presenti in letteratura sono numerosissimi ma, in questa sede, si decide di riportare quelli ritenuti più significativi per la formulazione di un parere critico in riferimento alla coerenza con i principi del restauro. L'obiettivo non è quello di creare un confronto fra questi consolidanti ma si cerca di individuarne le problematiche generate dal rapporto teoria-pratica, le carenze riscontrate nella consultazione della letteratura e il raggiungimento dei requisiti di efficacia, compatibilità e durabilità.

2.2.8.1 Nanocalce

L'idrossido di calcio ha avuto grande impiego come prodotto per il consolidamento di materiali lapidei naturali, successivamente abbandonato in favore dei prodotti organici (considerati più prestanti) per poi essere riscoperto grazie allo sviluppo della ricerca scientifica che ne ha prodotto un'alternativa in grado di superare alcune problematiche relative alla scarsa impregnazione profonda, al deposito disomogeneo all'interno del materiale e al deposito superficiale con formazione di patine biancastre: la nanocalce. Inizialmente, l'utilizzo di nanoparticelle di idrossido di calcio disperse in alcool, è destinato al consolidamento di opere pittoriche murali e solo in un secondo momento si sperimenta l'uso nel consolidamento di pietre calcaree o intonaci a base di calce, come alternativa ai consolidanti a base di silicato di etile, caratterizzati da scarsa efficacia e compatibilità con questi tipi di substrati lapidei. La riduzione della dimensione delle particelle consente di ottenere una migliore impregnazione all'interno dei sistemi porosi, migliorando la coesione della struttura. Tuttavia, l'efficienza della nanocalce è incerta e contrastante a causa degli esiti di diverse sperimentazioni. È necessario, quindi, riassumere ed analizzare alcuni casi studio per formulare un pensiero critico sull'utilizzo di questo prodotto consolidante⁹⁵.

⁹⁵ G.BORSOI, *Nanostructured lime-based materials for conservation of calcareous substrates*, n.8, «Architecture and the Built environment», n.8, 2017;

Compatibilità?

Si considera pienamente raggiunta dal punto di vista dell'interazione chimica fra consolidante e substrato lapideo, quando si agisce su pietre calcaree, in seguito alla conversione dell'idrossido di calcio in carbonato di calcio; quest'ultimo è la componente principale dei materiali lapidei naturali carbonatici. Da questo punto di vista, ogni caso analizzato mostra risultati soddisfacenti e coerenti. Da osservazioni compiute sia in laboratorio che *in situ*⁹⁶, requisito fondamentale affinché si possa raggiungere una conoscenza a 360° degli effetti di un consolidante sul supporto sul quale è applicato, si evidenzia che la nanocalce non provoca alterazioni significative sulla porosità e ruvidità del substrato lapideo calcareo né sulle sue caratteristiche meccaniche o igriche. Inoltre, si eseguono dei confronti fra campioni di materiale trattato e non trattato per verificare l'assenza di modifiche consistenti alle proprietà di trasporto dell'umidità ed evaporazione⁹⁷. I test che si possono effettuare in laboratorio, sia su campioni di materiale degradato che trattato, sono relativi alle osservazioni di sezioni sottili tramite microscopio elettronico a scansione (SEM) e la misurazione dell'assorbimento d'acqua per risalita capillare; per verificare la coesione strutturale dei campioni e comparare variazioni nell'assorbimento dell'acqua con effetti a breve o lungo termine. Alcune ricerche riportate in letteratura si basano sull'applicazione del trattamento su campioni di materiale sano, producendo dei risultati poco significativi nella pratica in quanto l'intervento di consolidamento si svolge sempre sul materiale degradato. Dal punto di vista delle alterazioni cromatiche, vi sono casi con risultati contrastanti fra l'assenza e la presenza di deposito superficiale biancastro⁹⁸. A tal proposito, uno dei limiti maggiormente riscontrati nell'impiego di questo consolidante risiede proprio nella frequente formazione di patine biancastre superficiali generate dalla migrazione in superficie delle nanoparticelle, in seguito all'evaporazione del solvente. In letteratura⁹⁹ sono comunque presenti delle ricerche di soluzioni, ad esempio, nell'ottimizzazione del solvente da utilizzare nella dispersione delle nanoparticelle. È sempre importante sottolineare che gli esiti positivi o negativi sono influenzati da molteplici fattori, alcuni dei

⁹⁶ Luigi DEI, Barbara SALVADORI, *Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay*, «Journal of Cultural Heritage», vol.7, 2006, pp.110-115;

⁹⁷ Luigi DEI, Barbara SALVADORI, *Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay*, «Journal of Cultural Heritage», vol.7, 2006, pp.110-115;

⁹⁸ Giuliana TAGLIERI, Jorge OTERO, Valeria DANIELE, Gianluca GIOIA, Ludovico MACERA, Vincenzo STARINIERI, Asuncion Elena CHAROLA, *The biocalcarene stone of Agrigento (Italy): Preliminary investigations of compatible nanolime treatments*, «Journal of Cultural Heritage», vol.30, 2018, pp.92-99

⁹⁹ G.BORSOI, *Effect of the solvent on nanolime transport within limestone: how to improve in-depth penetration*, in *Nanostructured lime-based materials for conservation of calcareous substrates*, n.8, «Architecture and the Built environment», n.8, 2017, pp.89-111;

quali da individuare nella natura del substrato; nel caso specifico di pietre calcaree ad elevata porosità (es: pietra di Maastricht, con 50% di porosità)¹⁰⁰ si sperimenta e confronta l'impiego di diversi tipi di solventi con stabilità cinetica delle nanoparticelle e livelli di volatilità diversa ma, anche in questo caso, il deposito superficiale in seguito ad evaporazione non è eliminato. Una soluzione valida si riconosce nell'impiego di un mix di solventi in grado di conferire moderata stabilità cinetica e volatilità alla dispersione e quindi evitare il formarsi di incrostazioni superficiali. In generale, è possibile affermare che la letteratura, rispetto a questo tema, non è carente; vi è quindi la possibilità di confrontare e formulare un parere critico riguardo a studi con esiti contrastanti.

Efficacia?

L'efficacia del trattamento di consolidamento, in termini di riduzione della porosità, riduzione del valore di assorbimento d'acqua capillare ed aumento della coesione, deve essere valutata mediante diversi strumenti di indagine e dal confronto fra campioni di materiale degradato e non trattato¹⁰¹. Si riportano diversi casi, alcuni dei quali inconcludenti¹⁰², riguardo l'efficacia dei trattamenti consolidanti a base di nanocalce. L'inefficacia del trattamento consolidante si verifica quando si alterano negativamente le proprietà di trasporto dell'umidità e non si controlla il deposito delle nanoparticelle all'interno del materiale. È possibile individuare e correggere queste problematiche attraverso specifici test di laboratorio (SEM), su campioni trattati e degradati, in grado di identificare elevate concentrazioni di nanoparticelle in prossimità della superficie che generano uno strato denso il quale influenza la qualità del consolidamento, limitando la penetrazione profonda dovuta all'elevata volatilità e stabilità cinetica del solvente usato per la dispersione. Per superare queste problematiche, infatti, è necessario individuare il solvente migliore da utilizzare per la dispersione di nanoparticelle di idrossido di calcio. Non esiste una ricetta universale ma è necessario valutare caso per caso in base alle caratteristiche fisiche del materiale lapideo (porosità, granulometria, densità)¹⁰³. Il metodo di applicazione del consolidante ha un ruolo cruciale nella buona riuscita dell'intervento; anche in questo caso si sottolinea la presenza del divario fra mondo della

¹⁰⁰ G.BORSOI, *Optimization of nanolime solvent for consolidation of coarse porous limestone*, in *Nanostructured lime-based materials for conservation of calcareous substrates*, n.8, «Architecture and the Built environment», n.8, 2017, pp.113-129;

¹⁰¹ V. DANIELE, G. TAGLIERI, L.MACERI, G.ROSATELLI, J.OTERO, A.E.CHAROLA, *Green approach for an eco-compatible consolidation of Agrigento biocalcarenes surfaces*, «Constructions and Buildings materials », vol.186, 2018, pp.1188-1199;

¹⁰² G.BORSOI, *Understanding the transport of nanolime consolidants within Maastricht limestone*, in *Nanostructured lime-based materials for conservation of calcareous substrates*, n.8, «Architecture and the Built environment», n.8, 2017, pp.71-87;

¹⁰³ G.BORSOI, *Optimization of nanolime solvent for consolidation of coarse porous limestone*, in *Nanostructured lime-based materials for conservation of calcareous substrates*, n.8, «Architecture and the Built environment», n.8, 2017, pp.113-129;

ricerca a confronto con quello della pratica. Spesso i metodi d'applicazione attuati in laboratorio (per esempio per assorbimento capillare) non possono essere direttamente trasferiti *in situ*, dove si preferisce la tecnica della nebulizzazione, delle pennellate o degli impacchi, ottenendo gli stessi risultati¹⁰⁴. È necessario creare un protocollo per accompagnare i restauratori nel compiere le scelte più coerenti, in base al tipo di substrato su cui agire e al metodo applicativo che si ritiene più consono. Vi sono casi¹⁰⁵ in cui si sono confrontati risultati ottenuti dall'applicazione di diverse dispersioni (con diversa concentrazione di solventi) con differenti metodi; si sottolinea la probabilità di ottenere esiti differenti nella pratica rispetto a quelli ottenuti in laboratorio. Non è quindi possibile definire un metodo valido per qualsiasi tipo di intervento né formulare un *iter* adatto a ciascun caso; il trattamento di consolidamento dovrebbe essere affinato sulla base delle proprietà del materiale da trattare e al metodo d'applicazione selezionato.

Durabilità?

È relativa all'aumento della resistenza, del substrato trattato, a processi di degrado legati a fenomeni di gelo-disgelo, cristallizzazione dei sali, dilatazione termica. Si può considerare buona in relazione alla bassa percentuale di riempimento dei pori e l'assenza di variazione dei fenomeni di trasporto ed evaporazione dell'umidità, in seguito al trattamento. Solitamente è necessario effettuare dei test di laboratorio in grado di verificare e quantificare la durabilità¹⁰⁶; inoltre, è possibile monitorare e comparare i valori di solubilità del substrato originale e quello trattato. Tuttavia, la conservazione a lungo termine delle proprietà del consolidante, le condizioni di umidità relativa dell'ambiente e la quantità di acqua contenuta nel substrato da trattare possono concorrere alla formazione di altri tipi di carbonato di calcio (esempio: aragonite) piuttosto che calcite. Queste tipologie di carbonato di calcio hanno caratteristiche morfologiche e fisiche (solubilità e densità) differenti da quelle della calcite portando alla compromissione degli effetti a lungo termine del trattamento. Si osserva, in generale, il miglioramento della resistenza a meccanismi ed agenti di degrado ma, allo stesso tempo, in quei casi in cui si riscontra un consistente accumulo superficiale di nanoparticelle, si compromette la traspirabilità ed evaporazione dell'umidità. A questo fenomeno

¹⁰⁴ V. DANIELE, G. TAGLIERI, L.MACERA, G.ROSATELLI, J.OTERO, A.E.CHAROLA, *Green approach for an eco-compatible consolidation of Agrigento biocalcareous surfaces*, «Constructions and Buildings materials», vol.186, 2018, pp.1188-1199;

¹⁰⁵ G.BORSOI, *Application protocol for the consolidation of calcareous substrates by the use of nanolimes from laboratory research to practice*, in *Nanostructured lime-based materials for conservation of calcareous substrates*, n.8, «Architecture and the Built environment»,n.8, 2017, pp.142-150;

¹⁰⁶ J.S.POZO-ANTONIO, J.OTERO, P.ALONSO, X.Mas i BARBERA, *Nanolime and nanosilica based consolidants applied on heated granite and limestone: effectiveness and durability*, «Construction and buildings materials», 2019, pp.852-870;

corrisponde il deposito di sali solubili, all'interno dei pori, che in seguito a cristallizzazione possono generare subfiorescenze con conseguenti tensioni meccaniche sulle pareti dei pori¹⁰⁷.

Sostenibilità?

Particolare attenzione è data, sempre più spesso, non solo al miglioramento delle prestazioni dei materiali impiegati negli interventi di restauro ma anche alla loro sostenibilità ambientale, economica e per la tutela della salute degli operatori. Nel caso specifico dell'utilizzo di nanocalce per interventi di consolidamento, un gruppo di ricercatori ha effettuato numerose sperimentazioni, sia per l'applicazione su pietre calcaree¹⁰⁸ sia su antiche malte¹⁰⁹, al fine di valutare l'efficacia del metodo ecocompatibile di sintesi delle nanoparticelle, brevettato nel 2016 (Synthesis of Ca(OH)₂ NPs by means of ion exchange process)¹¹⁰. Negli ultimi decenni, particolare attenzione è rivolta all'impiego di nanotecnologie soprattutto nell'ambito della conservazione dei beni culturali, ma si è ancora lontani da un utilizzo consolidato ed affermato, a causa del processo di produzione delle nanoparticelle. Quest'ultimo richiede condizioni particolari di temperatura e pressione, a cui seguono elevati costi in termini di tempo ed energia nonché rischi per la salute degli operatori e per l'ambiente. Alcuni dei principali solventi utilizzati per la sintesi delle nanoparticelle di idrossido di calcio sono, come visto nell'analisi della letteratura, l'etanolo ed il butanolo.

Grazie ad alcuni ricercatori,¹¹¹ si è trovata una procedura brevettata, sintetica e sostenibile per produrre nanoparticelle di idrossido di calcio, direttamente in sospensione acquosa, senza utilizzo di solventi chimici, attraverso il processo dello scambio di ioni. Questo metodo consente di avere numerosi vantaggi, primo fra tutti l'ottenimento di nanoparticelle di idrossido di calcio pure e cristalline, con alta reattività (assicurando una

¹⁰⁷ J.S.POZO-ANTONIO, J.OTERO, P.ALONSO, X.Mas i BARBERA, *Nanolime and nanosilica based consolidants applied on heated granite and limestone: effectiveness and durability*, «Construction and buildings materials», 2019, pp.852-870;

¹⁰⁸ V. DANIELE, G. TAGLIERI, L.MACERA, G.ROSATELLI, J.OTERO, A.E.CHAROLA, *Green approach for an eco-compatible consolidation of Agrigento biocalcarene surfaces*, «Constructions and Buildings materials », vol.186, 2018, pp.1188-1199;

¹⁰⁹ Giuliana TAGLIERI, Valeria DANIELE, Gianluigi ROSATELLI, Stefano SFARRA, Maria Cristina MASCOLO, Claudia MONDELLI, *Eco-compatible protective treatments on an Italian historic mortar (XIV century)*, «Journal of the Cultural Heritage », vol.25, 2017, p.135-141;

¹¹⁰ V.DANIELE, L.MACERA, G.TAGLIERI, *Cost-effective and sustainable synthetic procedure for aqueous hydroxides/oxides nanoparticles dispersion*, convegno Nano Innovation conference & Exhibition, Roma, 2020;

¹¹¹ V. DANIELE, G. TAGLIERI, L.MACERA, G.ROSATELLI, J.OTERO, A.E.CHAROLA, *Green approach for an eco-compatible consolidation of Agrigento biocalcarene surfaces*, «Constructions and Buildings materials », vol.186, 2018, pp.1188-1199;

completa carbonatazione, in forma di calcite pura, in poche ore); inoltre, la reazione avviene in condizioni di temperatura e pressione standard, attraverso un'unica procedura (senza purificazioni intermedie); si riducono notevolmente i tempi di sintesi (pochi minuti); si utilizzano reagenti poco costosi e rinnovabili; infine si ottiene un processo scalabile per una produzione più ampia, da pochi grammi fino a centinaia senza riscontro di modifiche delle caratteristiche.

Questa procedura è stata sperimentata su campioni di pietra calcarea d'Agrigento, confermando ancora una volta le già comprovate proprietà consolidanti della nanocalce su supporti lapidei di origine carbonatica. Le così dette *calcareniti d'Agrigento*, sono pietre morbide, molto porose e per questo particolarmente suscettibili a fenomeni di degrado, polverizzazione, disgregazione e diminuzione delle proprietà meccaniche. Le nanoparticelle di calce sono prodotte utilizzando dispersioni acquose (anziché mediante solventi alcolici); in questa maniera è possibile raggiungere risparmio di tempo ed energia. Si confrontano tre dispersioni di nanocalce (in concentrazione di 5g/L) differenti, prodotte tramite l'uso di: 100% etanolo, 50% acqua e 50% etanolo, infine, 100% acqua. Come visto nelle precedenti ricerche, l'utilizzo di determinati tipi di solventi influenza la stabilità cinetica del composto e quindi l'efficacia del trattamento di consolidamento; ad una bassa stabilità cinetica corrisponde la limitazione del ritorno in superficie delle nanoparticelle in seguito all'evaporazione del solvente. Dalle analisi dei provini trattati si osserva, in tutti i casi, una diminuzione della dimensione dei pori tra 1 e 100 μm . La dispersione acquosa, quando comparata alle altre due, mostra un aumento maggiore della resistenza e coesione superficiale (2 mm profondità), grazie al ruolo fondamentale dell'acqua nel processo di carbonatazione, garantendo la formazione di nuova calcite cementante fra i grani. Si osserva assenza di alterazione cromatica e deposito superficiale biancastro, nella pietra trattata mediante uso di spray (fig.42).

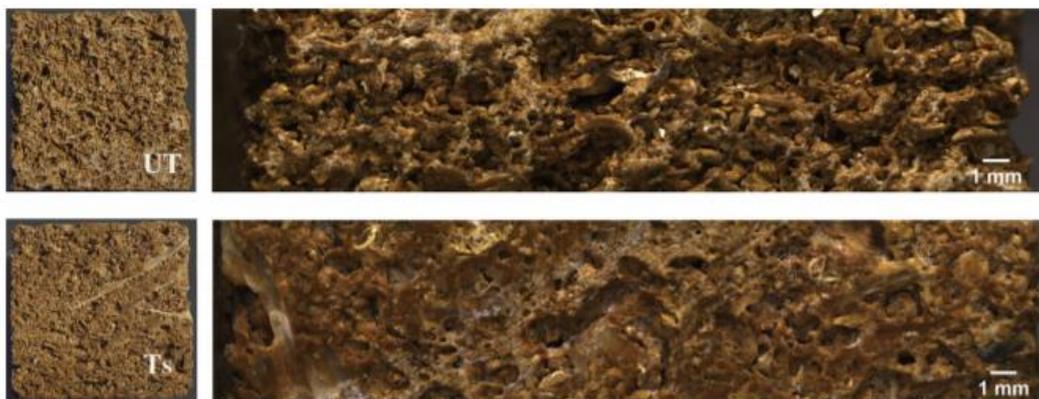


Figura -42: confronto fra pietra non trattata (in alto) e trattata (in basso) con dispersione acquosa applicata tramite spray. La pietra trattata risulta più compatta e senza residui superficiali.

La sospensione acquosa di nanocalce ha buona efficacia per quello che può essere considerato un trattamento eco-compatibile. In tutti i campioni, il trattamento produce solo una leggera diminuzione del valore d'assorbimento d'acqua capillare in accordo con la riduzione della dimensione dei pori fra 1 e 100 μm . Si incrementa la coesione superficiale e la resistenza meccanica superficiale. La possibilità di utilizzare questa dispersione acquosa è molto promettente in termini di efficacia del consolidamento del substrato e di salvaguardia della salute degli operatori e dell'ambiente, e consente di superare alcuni limiti relativi a: riduzione delle tempistiche del processo di carbonatazione (poche ore), trasformazione delle nanoparticelle in idrossido di calcio in calcite pura senza impurità o residui, infine, l'assenza di migrazione superficiale delle nanoparticelle in seguito ad evaporazione del solvente, con conseguente deposito superficiale.

Dall'analisi critica di diversi casi studio riportati in letteratura, è possibile affermare che vi sono esperimenti con esiti contrastanti riguardo l'impiego di nanocalce come prodotto consolidante per materiali calcarei. Dalle prime sperimentazioni¹¹² si evidenzia particolare rafforzamento superficiale del substrato, con scarsa penetrazione profonda legata al valore di porosità e stato di avanzamento del degrado del substrato. Questi risultati mostrano l'importanza dell'influenza della struttura porosa nell'efficacia e penetrazione del consolidante. Altri autori¹¹³ osservano un'insufficiente impregnazione profonda, fenomeni di migrazione in superficie delle nanoparticelle e scarsa coesione in pietre ad elevata porosità. Tuttavia, si possono ottenere ottimi risultati nel miglioramento della coesione e della resistenza meccanica di pietre calcaree ad elevata porosità (tipo pietra di Maastricht, calcare di Agrigento), tramite l'applicazione di dispersione di nanocalce opportunamente affinate (mix di solventi in percentuali differenti) utilizzando un protocollo ottimizzato. Il consolidamento tramite nanocalce, opportunamente modificata mostra, sintetizzando i casi riportati, buona compatibilità ed efficacia grazie alle minime variazioni nelle proprietà di trasporto ed evaporazione dell'umidità interna ed assenza di importanti alterazioni cromatiche. Per quanto riguarda le pietre porose a granulometria fine (esempio: pietra di Mignè), si dimostra che anche in presenza di dispersioni stabili e poco volatili, vi è una scarsa penetrazione profonda favorendo la deposizione superficiale. In conclusione, la nanocalce rappresenta uno dei consolidanti più promettenti per la conservazione di materiali calcarei, grazie alla sua elevata compatibilità chimica con il substrato e lievi effetti collaterali. Sulla base dei risultati riportati in letteratura, si considera un metodo molto efficace per il consolidamento superficiale mentre, nel caso

¹¹² S. RUFFOLO et al., *Efficacy of nanolime in restoration procedures of salt weathered limestone rock*, «Materials Science and Processing», 2014, pp.753–758;

¹¹³ G.BORSOI, *Nanostructured lime-based materials for conservation of calcareous substrates*, n.8, «Architecture and the Built environment»,n.8, 2017;

di consolidamento più strutturato e profondo per porzioni di grandi dimensioni, i risultati variano significativamente. Il consolidamento profondo è influenzato da differenti fattori, fra cui: struttura porosa del substrato, concentrazione di nanoparticelle di idrossido di calcio, tipologia e percentuale di solvente utilizzato per la dispersione, umidità relativa, metodo di applicazione *in situ*, esposizione all'anidride carbonica presente in atmosfera. È evidente che vi sono molti aspetti tecnico-pratici e scientifici da approfondire nel colmare le lacune sia fra i due contributi che nella presenza di dati relativi agli effetti a lungo termine di questo trattamento¹¹⁴.

2.2.8.2 Silicato di etile

Il silicato di etile (TEOS) fa parte di quei composti che sfruttano la capacità dei silicati di formare silice idrata all'interno delle porosità dei materiali in presenza di acqua. È un prodotto che ha trovato grande diffusione ed impiego grazie alle caratteristiche di bassa viscosità e alla stabilità chimica che ne consentono l'impregnazione profonda all'interno delle porosità, requisito fondamentale nella buona riuscita dell'intervento di consolidamento. In generale, supera quei limiti che si sono riscontrati nelle tecniche di consolidamento tramite idrossido di calcio tradizionale; tuttavia, presenta delle problematiche relative alla scarsa compatibilità chimica con substrati calcarei e alla formazione di cricche e struttura microporosa nella fase gel. Nel corso dei decenni, dunque, si sono sviluppate delle tecniche per il miglioramento delle prestazioni di questo prodotto mediante l'impiego di nanotecnologie e formulazione di composti a base di silicato di etile con additivi e/o tensioattivi. Grazie a queste innovazioni, più precisamente discusse nel capitolo *2.2.4 Prodotti organici con funzione consolidante*, si agisce direttamente sulla diminuzione del coefficiente di espansione termica, sull'aumento del modulo elastico e della dimensione media dei pori per rispondere ai requisiti richiesti da un buon intervento di consolidamento. Anche in questo caso, sono presenti discrepanze e lacune fra le proprietà ideali e teoriche del materiale e le sue prestazioni reali in ambito applicativo¹¹⁵. È sempre più necessaria la stretta collaborazione fra ricercatori e operatori del settore per la definizione delle condizioni ottimali di impiego del consolidante; non è un processo così scontato in quanto, in letteratura, sono presenti numerosissime sperimentazioni talvolta con esiti opposti, di difficile interpretazione. Affinché un intervento di consolidamento con prodotti a base di silicato di etile, e non solo, rispetti i requisiti richiesti, è fondamentale seguire alcuni criteri nell'applicazione del prodotto:

¹¹⁴ J.OTERO, E.CHAROLA, C.GRISSOM, V.STRARINIERI, *An overview of nanolime as a consolidation method for calcareous stone*, «Gè-conservation », 2017, pp.71-78;

¹¹⁵ George WHEELER, *Alkoxysilanes and the Consolidation of the stone*, Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 2005;

verifica della temperatura del substrato al momento dell'applicazione (10-32°C), verifica della quantità di umidità assorbita dalla pietra in seguito ad eventuali precipitazioni meteoriche, desalinizzazione, verifica delle condizioni di umidità relativa dell'ambiente (tra 40-80%), verifica della necessità di opere di pre e consolidamento, pulitura del substrato e rimozione dei fenomeni legati al biodeterioramento, infine, opportuna individuazione e conseguente rimozione delle cause d'innescio dei meccanismi di degrado laddove possibile¹¹⁶.

Compatibilità?

Il silicato di etile mostra un'elevata compatibilità chimica con substrati silicei ma, altrettanto non si può dire per quelli calcarei. Questo fattore è connesso alla condizione, (prima dell'idrolisi) alcalina del silicato di etile, indotta dalla presenza di calcari alcalini, che genera un precipitato morbido e gelatinoso, privo di proprietà consolidanti. Differente è il caso in cui il silicato di etile è acido, il quale forma uno strato vetroso e resistente in grado di conferire stabilità e coesione alla struttura del substrato. Le caratteristiche superficiali acide del quarzo e di altri composti presenti nelle pietre silicatiche favorisce l'idrolisi acida, e quindi la formazione di tale strato vetroso, con elevato potere consolidante. Al contrario, il carbonato presente nei substrati carbonatici, inibisce le reazioni sol-gel dei precursori organometallici, favorendo un'elevata evaporazione dai pori e perdita di massa. Questa problematica, tuttavia, è stata risolta mediante l'impiego di precursori a minor tensione di vapore (altobollenti), impiego di oligomeri anziché monomeri ed impiego di catalizzatori che accelerano le reazioni sol-gel nelle porosità; inoltre la problematica si è affrontata mediante l'utilizzo di silicato di etile parzialmente polimerizzato (esempio: prodotto *Conservare OH*). Il gel che si deposita all'interno del substrato calcareo è isolato e discontinuo, con assenza di connessione fra gli spazi intergranulari; al contrario, nel caso di pietre silicatiche, si genera un gel continuo, uniforme grazie al legame chimico che si instaura fra substrato e consolidante grazie alla presenza di quarzo e feldspato¹¹⁷. La calcite, dunque, influenza la natura del gel che si forma a contatto con il minerale, alterando il legame con il substrato e la natura fisica del gel stesso che risulta spugnoso e discontinuo; nonostante la buona compatibilità chimica tra substrato silicatico (esempio: arenaria, granito, gneiss) e silicato di etile, quest'ultimo è soggetto a cricature e fessurazioni dovute a differenza di pressione capillare e

¹¹⁶ George WHEELER, *Alkoxysilanes and the Consolidation of the stone*, Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 2005;

¹¹⁷ George WHEELER, *Alkoxysilanes and the Consolidation of the stone*, Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 2005;

formazione di tensioni. Numerose sperimentazioni¹¹⁸ sono state condotte per indagare sull'utilizzo di consolidanti a base TEOS additivato con tensioattivo (n-otallamina), che abbia la specifica funzione di limitare la fessurazione, confrontando i risultati con quelli ottenuti da consolidanti a base di nano-particelle di idrossido di calcio o silice; è opportuno ricordare che l'influenza delle condizioni di umidità relativa dell'ambiente, al momento dell'applicazione, non è trascurabile. Dall'applicazione di consolidante a base di TEOS additivato con un tensioattivo si osserva il miglioramento delle proprietà meccaniche, grazie ad un efficace riempimento dei pori, con formazione di un gel uniforme privo di fessurazioni, soprattutto in ambiente molto umido (80%), rispetto a quello secco (40%), grazie alla lenta evaporazione del solvente. Tuttavia, l'impiego del tensioattivo e la sua concentrazione nella soluzione, favorisce l'alterazione cromatica del substrato, provocato dall'ingiallimento del prodotto; questi fattori devono essere approfonditi ulteriormente con l'obiettivo di raggiungere il maggior livello di compatibilità.

In letteratura sono presenti numerosi casi in cui l'applicazione di prodotti a base di silicato di etile per il consolidamento di marmo, hanno esito positivo¹¹⁹. Il marmo ha un elevato contenuto di calcite e pochissime percentuali di altri minerali, fra cui il feldspato; dalla predominanza di calcite, ci si aspettano scarse prestazioni dell'alcoossilano proprio in relazione alla scarsa compatibilità chimica appena descritta. L'esito positivo nell'applicazione di questo prodotto risiede non tanto nella composizione mineralogica del marmo, quanto nella sua struttura cristallina e dal tipo di degrado cui è soggetto. Questa pietra è composta da grani di grandi dimensioni posti in diretto contatto fra loro, senza la presenza di cemento o matrice intergranulare come si verifica in altri tipi di pietre calcaree, ottenendo un livello di porosità bassissimo in cui lo spazio intergranulare è bidimensionale (fig.43). La soluzione consolidante a base di silicato di etile penetra in questo spazio intergranulare, qualora soggetto a disgregazione, formando un gel in grado di inglobare questi grani impedendone lo spostamento¹²⁰. Il consolidamento, dunque, non avviene per interazione e legame chimico fra substrato e gel ma per le favorevoli

¹¹⁸ Ainara ZORNOZA-INDART, Paula LOPEZ-ARCE, Nuno LEAL, Joaquim SIMAO, Karima ZOGHLAMI, *Consolidation of a Tunisian bioclastic calcarenite: From conventional ethyl silicate products to nanostructured and nanoparticle based consolidants*, «Construction and Building Materials», v. 116, 2016, pp. 188–202;

¹¹⁹ T. RUEDRICH, T. WEISS, S. SIEGESMUND, *Thermal behavior of weathered and consolidated marbles*, In *Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies*, Geological Society Special Publication No. 205. London: Geological Society, 2002;

¹²⁰ Bruno SENA da FONSECA, et al., *Alkoxysilane-based sols for consolidation of carbonate stones: Proposal of methodology to support the design and development of new consolidants*, «Journal of Cultural Heritage», n. 43, 2020, pp. 51–63;

proprietà fisiche intrinseche del marmo (cioè la diffusione del consolidante nelle porosità intergranulari). Allo stesso modo, se l'intervento di consolidamento tramite uso di silicato di etile deve essere applicato su di un substrato siliceo, quindi con elevata compatibilità chimica, con pori più grandi di 50 μm e con grani non a stretto contatto fra loro, l'esito può essere negativo proprio in funzione delle caratteristiche fisiche del materiale. In funzione di questi ragionamenti, è importante prestare molta attenzione a non valutare l'efficacia del trattamento di consolidamento solo in base alla compatibilità chimica tra substrato e consolidante. Vi sono alcuni casi¹²¹, più recenti, in cui si studia l'efficacia del trattamento a base di silicato di etile additivato con composti organici (esempio: PDMS-OH) su materiali lapidei composti principalmente da calcite (esempio: *calcare de El puerto* con il 51% di calcite e 48% di feldspato); anche in questo caso la validità del consolidamento non è da attribuirsi alla compatibilità chimica fra substrato e consolidante, quanto alle caratteristiche fisiche del materiale lapideo (porosità relativamente bassa, intorno al 15%).

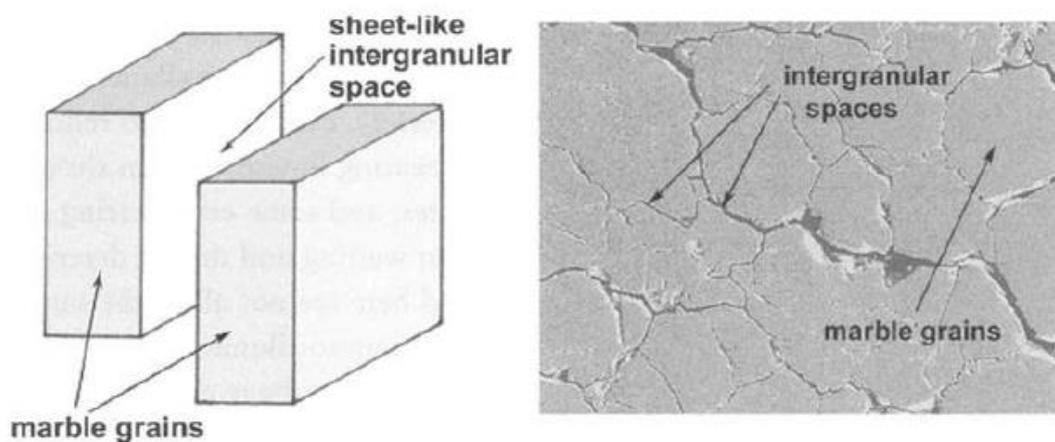


Figura -43 Schema della struttura intergranulare del marmo (G.Wheeler, 2005)

¹²¹ Maria J. MOSQUERA, Desiree' M. DE LOS SANTOS, Antonio MONTES, and Lucila VALDEZ-CASTRO, *New Nanomaterials for Consolidating Stone*, «Langmuir», 2008, pp.2772-2778;

Per quanto riguarda l'alterazione cromatica del substrato in seguito al consolidamento mediante uso di il silicato di etile additivato o meno con altre componenti, si osservano fenomeni di ingiallimento¹²² del gel o inscurimento¹²³ del substrato lapideo anche dopo 20 anni dall'applicazione. Nel caso dell'ingiallimento, può essere ricondotto al livello di concentrazione dei tensioattivi o additivi all'interno delle soluzioni mentre, per quanto riguarda la colorazione scura o la variazione cromatica può avvenire in tutti i materiali porosi quando assorbono un liquido, in quanto l'interfaccia aria/minerale è sostituita dall'interfaccia liquido/minerale. In queste condizioni, il valore di energia solare e luce riflessa dalla superficie lapidea è ridotta in quanto, l'indice di rifrazione del liquido assorbito dal materiale, è maggiore di quello dell'aria. Questo fenomeno si osserva facilmente ad occhio nudo, durante una precipitazione atmosferica nella quale la pietra assorbe l'acqua piovana, divenendo più scura. Con la presenza del consolidante, i pori sono per la maggior parte riempiti, per questa ragione il liquido rimane in superficie, scurendola. Il grado di oscuramento della superficie, in seguito al trattamento con consolidante a base TEOS, dipende dalla presenza e percentuale di differenti minerali nella pietra. I minerali più chiari come il quarzo, l'albite e la calcite (presente per più del 90% nel marmo) sono molto meno soggetti all'oscuramento rispetto a quelli di colorazione scura come gli ossidi del ferro, biotite, illite. Per quanto riguarda il granito, alla presenza di minerali sia scuri che chiari corrisponde una differente alterazione cromatica, sulla stessa superficie: i minerali più scuri tenderanno a inscurirsi mentre quelli più chiari avranno la tendenza ad ingiallirsi. Il marmo e il calcare di Albydos, ad esempio, avendo una superficie molto chiara, non presentano particolari alterazioni cromatiche in seguito al trattamento consolidante con differenti tipi di alcossilani, si nota una leggera tendenza a divenire azzurri; al contrario, le pietre con colore tendente al giallo (calcare di Monks Park, calcare di Fontiduena Apse e l'arenaria Ohio Massillon) mostrano la tendenza ad inscurirsi. L'arenaria Longmeadow, dal colore rossiccio, presenta variazione cromatica e inscurimento dovuto alla presenza di ossidi del ferro (fig.44). L'alterazione cromatica nel marmo, tendente al giallo, può essere attribuita all'utilizzo di alcuni solventi (es: toluene) nelle soluzioni consolidanti.

¹²² Ainara ZORNOZA-INDART, Paula LOPEZ-ARCE, Nuno LEAL, Joaquim SIMAO, Karima ZOGHLAMI, *Consolidation of a Tunisian bioclastic calcarenite: From conventional ethyl silicate products to nanostructured and nanoparticle based consolidants*, «Construction and Building Materials», v. 116, 2016, pp. 188–202;

¹²³ George WHEELER, *Alkoxysilanes and the Consolidation of the stone*, Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 2005;

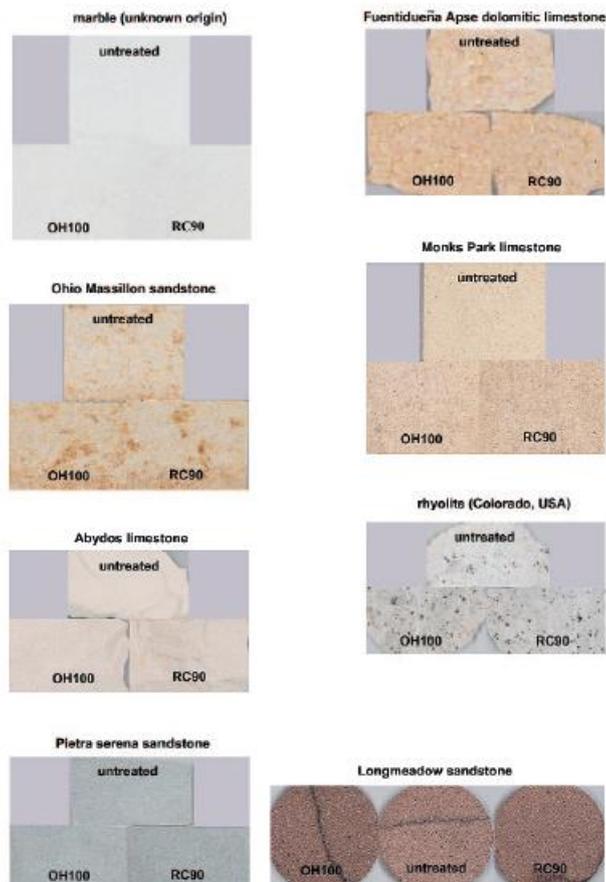


Figura 44- Campioni di differenti materiali lapidei trattati con alcossilani (RC90 e OH100). Nei materiali chiari, come il marmo e il calcare di Abydos, si osserva una leggera alterazione cromatica in seguito al trattamento mentre per gli altri materiali si osservano notevoli variazioni cromatiche. (G.WHEELER, 2005, p.50);

Nelle sperimentazioni dell'uso di silicato di etile additivato con composti organici e nanoparticelle di silice, si osserva che ad elevate concentrazioni di nano-silice corrisponde un miglioramento delle proprietà consolidanti del materiale a discapito, però, della formazione di un'incrostazione dura superficiale che altera la trasparenza del gel¹²⁴, dovuta alla migrazione in superficie delle nanoparticelle in seguito all'evaporazione del solvente.

¹²⁴ Carmen SALAZAR-HERNANDEZ, Maria Jesus PUY ALQUIZA, Patricia SALGADO, Jorge CERVANTES, *TEOS-colloidal silica- PDMS OH hybrid formulation used for stones consolidation*, «Applied Organometallic Chemistry», 2010, pp.481-488;

Efficacia?

L'efficacia del trattamento è, solitamente, raggiunta grazie alle proprietà del silicato di etile di penetrare profondamente all'interno della porosità del materiale, come conseguenza del basso peso molecolare e della viscosità ridotta ($\eta < 2$). Sotto questo punto di vista, ogni caso studio analizzato è concorde. Il problema può sorgere nel momento in cui TEOS è additivato con alcuni composti, in risposta alle esigenze di eliminare le problematiche relative alla formazione di una struttura mesoporosa, fragile e soggetta a cricature che si verifica in fase gel. I prodotti utilizzati, infatti, non devono agire sulla viscosità del consolidante. Nelle sperimentazioni analizzate, ad un'attenta miscelazione di questi prodotti, corrisponde il raggiungimento dei requisiti di efficacia del trattamento con aumento della resistenza meccanica¹²⁵, diminuzione dei valori di assorbimento dell'acqua capillare, mantenimento della traspirabilità¹²⁶ e della diffusione del vapore, miglioramento del modulo elastico¹²⁷, diminuzione della porosità del substrato. La valutazione dell'efficacia del trattamento avviene tramite l'analisi e comparazione di alcune proprietà fisiche¹²⁸. Bisogna riservare particolare attenzione al metodo di applicazione, spesso si predilige la nebulizzazione tramite spray o l'uso di pennelli/spugne, e all'eventuale evaporazione del consolidante o la sua caduta su porzioni non interessate dal trattamento. È necessario controllare la diluizione del prodotto, in quanto un'alterazione della viscosità può provocare uno scarso effetto consolidante in profondità, e la concentrazione del consolidante con attenzione a fenomeni di migrazione superficiale. Ulteriore attenzione deve essere posta al numero di trattamenti da effettuare e con quale frequenza, affinché vi sia un flusso continuo di consolidante ma si lasci il tempo al substrato di assorbire il prodotto senza abbondare. Come visto precedentemente, se si considera l'efficacia del trattamento di consolidamento mediante utilizzo di prodotti a base TEOS, sulla base della compatibilità chimica e del legame che si crea fra i minerali di cui è composto il substrato e la natura chimica del consolidante, allora è possibile affermare che l'efficacia è raggiungibile con certezza qualora questo tipo di consolidante sia applicato su pietre silicatiche (esempio: granito, sienite, porfido), per i motivi già ampiamente discussi. Tuttavia, vi sono dei casi particolari in cui le pietre

¹²⁵ Maria J. MOSQUERA, Desiree' M. DE LOS SANTOS, Antonio MONTES, and Lucila VALDEZ-CASTRO, *New Nanomaterials for Consolidating Stone*, «Langmuir», 2008, pp.2772-2778;

¹²⁶ Ramón ZAGARRA, Jorge CERVANTES, Carmen SALAZAR-HERNANDEZ, George WHEELER, *Effect of the addition of hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane to TEOS-based stone consolidants*, «Journal of Cultural Heritage», n.11, 2010, pp.138-144;

¹²⁷ Carmen SALAZAR-HERNANDEZ, Maria Jesus PUYALQUIZA, Patricia SALGADO, Jorge CERVANTES, *TEOS-colloidal silica- PDMS OH hybrid formulation used for stones consolidation*, «Applied Organometallic Chemistry», 2010, pp.481-488;

¹²⁸ J.S.POZO-ANTONIO, J.OTERO, P.ALONSO, X.Mas i BARBERA, *Nanolime and nanosilica based consolidants applied on heated granite and limestone: effectiveness and durability*, «Construction and buildings materials», 2019, pp.852-870;

carbonatiche mostrano particolare affinità con questo prodotto non tanto dal punto di vista chimico quanto dal punto di vista fisico-strutturale; è il caso del marmo. Nonostante non vi sia particolare affinità fra la calcite e il silicato di etile, la struttura cristallina, e quindi la struttura porosa particolare del marmo ne influenza positivamente l'efficacia. Lo sviluppo di miscele a base di alcossilani, in grado di agire come consolidanti di pietre carbonatiche porose, rappresenta un tema stimolante e complesso nel mondo della ricerca scientifica proprio a causa dei molteplici fattori coinvolti. Affinché questi tipi di prodotti si possano considerare efficaci nel consolidamento di pietre carbonatiche, si suggerisce un metodo di controllo, basato sull'individuazione di alcuni parametri. Questi ultimi sono relativi ai componenti, al loro rapporto nella soluzione e ai metodi di miscelazione degli stessi, producendo un sol iniziale che deve avere capacità di penetrazione profonda nelle pietre porose grazie alla bassa viscosità. Si osservano gli effetti della miscelazione con calcite, per sperimentarne l'efficacia; se è assente disgregazione e polverizzazione della miscela, allora può fornire adeguata coesione ed essere utilizzato come consolidante.¹²⁹

Durabilità?

La durabilità del trattamento con prodotti a base di silicato di etile è valutata mediante test effettuati in laboratorio e monitoraggi sul campo. Per quanto riguarda i test di laboratorio (esempio: cicli d'invecchiamento, cicli secco-umido e gelo-disgelo) sono più semplici da interpretare, poiché realizzati in una situazione controllata e riconosciuta invece, quelli eseguiti sul campo, devono tenere conto di molteplici fattori e fenomeni causa-effetto che possono concorrere all'ottenimento di certi risultati. Per quanto riguarda i test di laboratorio, in alcuni studi¹³⁰ si compiono dei test meccanici dei campioni trattati simulando le condizioni di esercizio *in situ* per valutare gli effetti del trattamento. È importante confrontare i campioni trattati con quelli degradati per misurare l'aumento della resistenza meccanica (requisito fondamentale per soddisfare l'efficacia del trattamento) sia relativa che assoluta¹³¹. È necessario compiere questi test simulando le condizioni che si verificano nella realtà; alcuni campioni soggetti a cicli di invecchiamento mostrano perdita consistente e significativa della resistenza meccanica. Questo fattore sottolinea la necessità di un continuo monitoraggio dei materiali, in quanto la natura del

¹²⁹ Bruno SENA da FONSECA, et al. , *Alkoxysilane-based sols for consolidation of carbonate stones: Proposal of methodology to support the design and development of new consolidants*, «Journal of Cultural Heritage», n. 43, 2020, pp. 51–63;

¹³⁰ A.B. OLIVER, *The variable performance of ethyl silicate: Consolidated stone at three National Parks*, «APT Bulletin», 2002, pp.39-44;

¹³¹ George WHEELER , *Alkoxysilanes and the Consolidation of the stone*, Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 2005;

substrato e le condizioni ambientali cui è esposto possono compromettere la durabilità dell'intervento nel lungo termine. Per quanto riguarda la valutazione della durabilità tramite monitoraggi *in situ*, risulta piuttosto complicato fare previsioni sull'andamento del trattamento solo basandosi sulle caratteristiche della pietra. Sono coinvolti molteplici fattori che influenzano la qualità del consolidamento, fra cui, è necessario tenere conto delle condizioni del substrato prima del trattamento, della struttura del materiale (porosità e dimensione dei grani), rimozione completa delle cause d'innescò del degrado. Un'importante campagna¹³² di valutazione della durabilità di interventi di consolidamento mediante prodotti a base di silicato di etile, è stata condotta su pietre di differente origine, composizione, lavorazione ed applicazione; Il monitoraggio si è svolto nel corso di 20 anni, con alcuni esiti inaspettati (tabella 5).

Luogo	Tipo di pietra	Contenuto di carbonato	Contenuto di Silicato e ossidi Di ferro	Porosità	Commenti
St.George's Temple	Clunch (calcare gessoso)	100%	/	<25%	Dopo 21 anni la pietra trattata è in condizioni migliori di quella trattata
Berry Pomeroy	Biosparite	100%	/	20%	Dopo 5-10 anni la pietra trattata e quella non trattata sono simili
Howden Minster	Dolomite	100%	/	25%	Dopo 13 anni la pietra trattata e quella non trattata sono simili
Chichester Cathedral	Glauconite (pietra silicea)	< 100%	>0%	3-5%	Dopo 19 anni la pietra trattata è in condizioni migliori di quella trattata
Bolsover Castle	Dolomitica, calcare sabbioso	82%	18%	29%	Dopo 15 anni la pietra trattata è in condizioni migliori di quella trattata
Goodrich Castle	Arenaria calcarea	12%	88%	24%	Dopo 19 anni la pietra trattata è in condizioni lievemente migliori di quella trattata
Kenilworth Castle	Arenaria rossa	2%	98%	26%	Dopo 13 anni la pietra trattata è in condizioni lievemente migliori di quella trattata
Rievaulx Abbey	Quarzo, arenite	/	100%	>40%	Dopo 18 anni la pietra trattata è in condizioni lievemente migliori di quella trattata
Tintern Abbey	Grovacca	/	100%	29%	Dopo 20 anni la pietra trattata e quella non trattata sono in condizioni simili
Sandbach Crosses	Arenaria rossa	/	100%	16-20%	La pietra trattata è in condizioni eccellenti

Tabella 5: rielaborazione della tabella dei dati relativi al caso studio di Brethane, con il monitoraggio di interventi di consolidamento a base di alcossilani, eseguito nel corso di 20 anni, per verificare la durabilità degli interventi. (G.Wheeler, 2005, p.90);

¹³² B.MARTIN, D. MASON, J. M. TEUTONICO, S. CHAPMAN, *Stone consolidants: Brethane report on an 18-year review of Brethane-treated sites*, In *Stone: Stone Building Materials, Construction and Associated Component Systems. Their Decay and Treatment*, ed. J. Fidler, 2002;

I primi esiti hanno dato vita alla formulazione di alcune ipotesi, successivamente considerate inesatte poiché contrastanti con i dati quantitativi prodotti, relative soprattutto al fatto che il consolidamento con silicato di etile sembrasse avere maggiore efficacia su materiali calcarei che silicei. Da analisi più attente dei dati, si giunge alla conclusione che l'elemento che influenza maggiormente la durabilità dell'intervento non è esclusivamente relativa alla composizione chimica, mineralogica e fisica dei materiali ma soprattutto alle condizioni prima del trattamento. In generale, vi sono casi¹³³ in cui la durabilità è valutata tramite l'attuazione di cicli di cristallizzazione di sali su dei campioni di materiale, per comprendere la resistenza a questo fenomeno di degrado; si osserva che in materiali calcarei la resistenza alla cristallizzazione dei sali è minore rispetto a quelli silicei poiché non si crea un legame chimico fra calcite e silice. In un altro studio¹³⁴ si indaga sulla durabilità del materiale, non tanto nel mantenimento delle sue caratteristiche di consolidante nella coesione del substrato, quanto nella resistenza alla foto-ossidazione e stabilità chimica, nel corso del tempo. Lo studio è condotto su campioni di materiale trattato (Marmo di Carrara e Calcare bianco di Vicenza), sottoposti a cicli d'invecchiamento artificiale ed esposizione naturale ad ambienti altamente degradanti (come quello veneziano). Dalle osservazioni dei risultati, è presente un'alterazione cromatica (ingiallimento e oscuramento) visibile ad occhio nudo, di questi prodotti, dopo un'esposizione naturale di 12 mesi agli agenti atmosferici, con deposizione di particolato atmosferico ed attacco biologico. Alcune resine siliconiche garantiscono comunque un buono stato di conservazione del manufatto sul quale sono applicate, anche dopo 40 anni, tuttavia la presenza di alcuni gruppi fenili sono causa dell'ingiallimento e dell'alterazione cromatica per elevata sensibilità ai raggi UV.

Sostenibilità?

Così come per consolidanti a base di nanocalce, la ricerca di soluzioni sempre più ecosostenibili nei processi di produzione dei materiali per il restauro, riguarda anche quelli a base di silicato di etile. Come precedentemente analizzato, con l'obiettivo di migliorare le prestazioni del TEOS e superarne le limitazioni, è ormai consolidato l'utilizzo di soluzioni a base di silicato di etile ed altri prodotti organici. Quest'ultimi, non sono sempre economicamente convenienti e richiedono dei processi di produzione complessi e poco

¹³³ J.S.POZO-ANTONIO, J.OTERO, P.ALONSO, X.Mas i BARBERA, *Nanolime and nanosilica based consolidants applied on heated granite and limestone: effectiveness and durability*, «Construction and buildings materials», 2019, pp.852-870;

¹³⁴ Elena TESSER, Fabrizio ANTONELLI, *Evaluation of silicone based products used in the past as today for the consolidation of venetian monumental stone surfaces*, «Mediterranean Archaeology and Archaeometry», Vol. 18, N. 5, 2018, pp. 159-170;

sostenibili; inoltre, vi è una problematica ricorrente nella loro evaporazione, in cui si disperdono prodotti nocivi sia per l'ambiente che per la salute degli operatori. Negli ultimi anni, grazie ad una sempre più consapevole necessità di sostenibilità degli interventi, i ricercatori sono molto attivi nella formulazione di proposte per il miglioramento della qualità dei prodotti senza la perdita dell'efficacia dei trattamenti stessi. È doveroso sottolineare che si cerca la miglior soluzione per garantire efficacia e sostenibilità dell'intervento, senza comprometterne o ignorarne i principi fondamentali di durabilità, efficacia, compatibilità e reversibilità. Nel caso specifico dei prodotti TEOS, si indaga la possibilità di sostituire alcuni prodotti organici, usati per migliorarne le caratteristiche prestazionali e per conferire azione protettiva, con prodotti sintetizzati tramite utilizzo di composti ed estratti naturali, come piante e fiori, in grado di minimizzare non solo il processo produttivo ma anche l'emissione di sostanze nocive per gli operatori¹³⁵. È risaputo che le limitazioni nell'impiego di consolidanti a base solo di silicato di etile riguardano la formazione di una struttura in fase gel microporosa e con tendenza al formarsi di cricche, compromettendo l'efficacia stessa del trattamento. Si individuano prodotti in grado di sopperire a queste problematiche, conferendo inoltre la duplice funzione consolidante-protettiva. La presenza di una struttura mesoporosa, soprattutto quando il prodotto è utilizzato come rivestimento superficiale protettivo, è in grado di intrappolare microparticelle di enzimi e proteine, che innescano tutti quei meccanismi legati al biodeterioramento, altamente dannosi per il supporto lapideo. Le nanoparticelle di ossidi metallici sono oggetto di attenzione, grazie alle loro proprietà; l'ossido di zinco può essere impiegato in diversi ambiti e sono state sperimentate diverse tecniche, non tradizionali, per sintetizzarlo per assicurarne la non tossicità e l'ecocompatibilità. Si sperimenta l'efficacia del protettivo a base di TEOS modificato con nanoparticelle di ossido di zinco (ZnO) sintetizzate in acqua di cocco, contenente elevati valori di zucchero, vitamina C e mannitolo. L'acqua di cocco funge da stabilizzante ed agente riduttivo delle nanoparticelle di ossido di zinco; queste nanoparticelle hanno dimensioni nell'ordine dei 20-80 nm, sono moderatamente stabili e da alcune analisi è possibile confermare la loro purezza e cristallinità. Il TEOS rappresenta un'ottima matrice per incorporare queste nanoparticelle sintetizzate e l'impiego del protettivo così composto ha efficacia nella diminuzione della colonizzazione biologica sulla superficie e, dunque, della formazione di biofilm. La limitazione di questa ricerca, comunque, risiede nell'assenza di analisi di risultati relativi al comportamento e all'interazione del composto con il materiale lapideo

¹³⁵ A.Nithya DEVA KRUPA, R.VIMALA, *Evaluation of tetraethoxysilane (TEOS) sol-gel coatings modified with synthesizes zinc oxide nanoparticles for combating microflouing*, , «Materials Science and Engineering:C», 2016, pp.728-735;

naturale sul quale potrebbe essere eventualmente applicato; non si hanno certezze sulla compatibilità dell'intervento. Altre ricerche¹³⁶ sono condotte per sperimentare metodi alternativi per la sintesi delle nanoparticelle, in questo caso di composti silice-carbonio, senza utilizzo di prodotti cancerogeni. Si tratta di infiltrazioni di precursori del carbonio in silice mesoporosa (TEOS) preformata in una matrice polimerica; come precursore del carbonio si utilizzava la resina fenolica ma i suoi derivati sono cancerogeni, ragion per cui si è trovato un valido sostituto nel saccarosio. Quest'ultimo è immediatamente disponibile in natura, ottimizzando il processo di produzione.

In generale, dunque, si ricerca la sostituzione dei solventi chimici utilizzati per la sintetizzazione delle nanoparticelle con prodotti di origine naturale. Uno dei solventi più utilizzati per la sintetizzazione delle nanoparticelle di silice è 2-propanolo o isopropanolo ; seppur in confronto all'etanolo ed al propanolo ha effetti più controllati sulla tossicità per l'organismo, è comunque un prodotto chimico altamente infiammabile.

Dall'analisi critica di alcuni casi studio riportati in letteratura, è possibile affermare che gli effetti dell'utilizzo di silicato di etile per il consolidamento di materiali lapidei di composizione mineralogica differente, è stato ampiamente indagato. Non è esente dalla presenza di esiti controversi, a volte contrastanti e a volte eccezionali rispetto alla maggioranza. Dalla valutazione di questi casi studio si può dichiarare che l'efficacia, la compatibilità e la durabilità di un intervento si ottengono dall'influenza positiva o negativa di molteplici fattori che si intersecano l'un l'altro dando vita ad un sistema complesso di risultati. In generale, tutti i casi sono concordi nello stabilire che il silicato di etile ha notevoli proprietà consolidanti grazie alla bassa viscosità che ne permette un'impregnazione profonda interna alle porosità e non produce incrostazioni superficiali in seguito alla solidificazione. Altri risultati concordanti riguardano le problematiche riscontrate nella fase gel del silicato di etile, il quale forma una struttura microporosa e soggetta a cricature che compromette l'efficacia del trattamento di consolidamento per variazione della porosità del materiale, dell'assorbimento d'acqua e della traspirabilità. Grazie a numerosi dati scientifici a supporto di queste tesi, nel mondo della ricerca si sono individuati metodi differenti per il superamento di queste problematiche con l'obiettivo comune di migliorare l'elasticità del gel senza modificare le caratteristiche di bassa viscosità, stabilità chimica del prodotto ed assenza di migrazione superficiale che causa incrostazioni ed alterazioni cromatiche. Sulla base dei risultati riportati in letteratura, si

¹³⁶ Ruyi ZHONG, Li PENG, Filip de CLIPPEL, Cedric GOMMES, Bart GODERIS, Xiaoxing KE, Gustaaf Van TENDELOO, Pierre A. JACOBS and Bert F. SELS, *An eco-friendly soft template synthesis of mesostructured silica-carbon nanocomposites for acid catalysis*, «Chemcatchem», vol.7, 2015, pp.3047-3058;

considera un metodo molto efficace per il consolidamento di materiali lapidei naturali, con particolare attenzione a quelli di origine silicatica, seppur presenta buone proprietà nel consolidamento del marmo, in relazione alle sue proprietà fisiche. La buona riuscita del consolidamento è relativa a: tipologia e concentrazione di additivo/tensioattivo o nanoparticelle inorganiche contenute nella soluzione, quantità di umidità relativa ambientale al momento dell'applicazione, metodologia di applicazione e numero di cicli, stato di avanzamento del degrado al momento dell'applicazione. Vi sono comunque molti aspetti della pratica da approfondire.

2.2.8.3 Resine acriliche

All'interno di questo vasto gruppo di prodotti polimerici organici, analizzati nel capitolo 2.2.5 *Prodotti organici polimerici con funzione consolidante e protettiva*, grande attenzione è riservata a copolimeri dell'acido acrilico o metacrilico, disciolti in solventi, per l'ottenimento di prodotti consoni all'impiego come consolidanti, fra cui la resina acrilica metilmetacrilato *Paraloid B72*. L'utilizzo di questa resina, nel corso del tempo, è stato sperimentato in soluzione con differenti prodotti (esempio: alcossilano MTMOS o *DriFilm 104*) per valutarne l'efficacia ed il miglioramento delle prestazioni; infatti, la resina acrilica è dotata di ottime proprietà adesive ma carente di proprietà consolidanti a causa della scarsa impregnazione profonda¹³⁷. Anche in questo caso, per comprendere la validità dell'intervento di consolidamento con l'utilizzo di questi prodotti, è necessario valutare criticamente alcuni casi studio, ricordando tutti quei fattori che possono intercorrere nella formulazione di una proposta qualitativamente appropriata. Riguardo il soddisfacimento dei requisiti di un buon intervento di consolidamento mediante l'uso di questi prodotti, si sono riscontrate alcune lacune nella consultazione dei dati disponibili in letteratura, la maggior parte dei quali si concentrano sull'analisi e valutazione dei fenomeni di degrado che coinvolgono le resine acriliche dal punto di vista della durabilità.

¹³⁷ Eric DOEHNE, Clifford A.PRICE, *Stone conservation. An overview of current research. Second edition*, Los Angeles: the Getty conservation Institute, 2010;

Compatibilità?

Se si intende considerare la compatibilità chimica e fisica fra substrato lapideo e resina acrilica o mix di resine acriliche e siliconiche, come metodo di valutazione della buona riuscita di un intervento, allora è necessario basarsi sui dati quantitativi piuttosto che qualitativi. I casi studio¹³⁸ analizzati in questa sede, infatti, si riferiscono principalmente al trattamento di campioni di marmo, materiale calcareo molto compatto; in precedenza si sono osservati scarsi risultati nel consolidamento di materiali calcarei molto porosi, dovuti alla bassa impregnazione profonda nell'uso di solo *Paraloid B72* con conseguente formazione di incrostazioni superficiali che alterano esteticamente il substrato. Da ciò si può formulare l'ipotesi che l'assenza di sperimentazioni sull'uso di questo consolidante su supporti lapidei di composizione mineralogica diversa (es: graniti, arenaria) può essere legata all'incompatibilità chimica fra substrato e consolidante, non raggiungendo i requisiti richiesti da un buon intervento. Un'ipotesi simile è stata formulata nella valutazione dell'efficacia/compatibilità di trattamenti consolidanti a base di silicato di etile su substrati calcarei, successivamente rivista con il supporto di dati scientifici, non tanto in relazione alla compatibilità chimica quanto alle caratteristiche fisiche del substrato su cui intervenire. Inoltre, i fenomeni di degrado relativi alla fotossidazione, prodotti da alcuni processi di alterazione chimica dei polimeri, portano ad una progressiva insolubilità in solventi organici e conseguente irreversibilità dell'intervento consolidante e aumento del peso molecolare del polimero, con conseguente ingiallimento ed opacizzazione, compromettendo le caratteristiche estetiche del materiale. In ragione di questo, è opportuno sottolineare ancora una volta che la compatibilità dell'intervento

¹³⁸M.FAVARO, R.MENDICHI, F.OSSOLA, U.RUSSO, S.SIMON, P.TOMASIN, P.A.VIGATO, *Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part I: Photo-oxidative weathering*, «Polymers Degradation and stability », vol.91, 2006, pp.3083-3096;

M.FAVARO, R.MENDICHI, F.OSSOLA, U.RUSSO, S.SIMON, P.TOMASIN, P.A.VIGATO, *Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part II: Photo-oxidative and salt-induced weathering of acrylic-silicone mixture*, «Polymers Degradation and stability », vol.92, 2007, pp.335-351;

Maria ZIELECKA, Elzbieta BUJNOWSKA, *Silicone-containing polymer matrice sas protective coatings properties and application*, «Progress in organic coatings », vol.55, 2006, pp.160-167;

M.J.MELO, S.BRACCI, M. CAMAITI, O. CHIANTORE, F. PIACENTI, *Photodegradation of acrylic resins used in the conservation of stone*, «Polymer degradation and stability »1999, pp. 23-30;

O.CHIANTORE, M.LAZZARINI, *Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers*, «polymer »2001, pp.17-27;

S.BRACCI, M.J.MELO, *correlating natural ageing and Xenon irradiation of Paraloid B72 applied on stone*, «Polymers degradation and stability», 2003, pp.533-541;

Susanna BRACCI, Monica GALEOTTI, Daniela PINNA, *Marble statues and panels of San Petronio facade in Bologna- state of conservation after 40 years since restoration*, in 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone Columbia University, New York, 2012;

non deve essere valutata solo dal punto di vista chimico ma deve tenere conto di fattori fisici legati alla natura intrinseca del materiale.

Efficacia?

Come già detto in precedenza, le scarse proprietà di impregnazione profonda della resina acrilica, nonostante abbia ottime proprietà adesive, sono state superate con l'impiego di miscele di resine acriliche e siliconiche (*Paraloid B72+DriFilm 104=Bologna Cocktail*) con la duplice funzione di intervento consolidante e protettivo. Dal punto di vista del consolidamento, l'impiego della resina siliconica migliora la capacità di penetrazione all'interno delle porosità del materiale, favorendo le proprietà consolidanti dell'intervento¹³⁹. Tuttavia, si registrano casi in cui l'applicazione di un film polimerico sulla superficie esterna crea uno strato con caratteristiche di porosità e traspirabilità assai diverse da quelle del litoide, producendo un'occlusione e conseguente deposito di sali interni ai pori (subfiorescenze) con innesco di meccanismi di degrado ad essi legati¹⁴⁰. Si ritiene molto importante e critica una ricerca¹⁴¹ condotta per valutare l'efficacia del trattamento con *Bologna Cocktail*, confrontando i risultati ottenuti prima e dopo i numerosi interventi subiti dal materiale della facciata di S.Petronio, nel corso di circa quattro decenni. Questo può considerarsi un approccio efficace per il monitoraggio dell'intervento nel lungo termine e il confronto di dati raccolti, per comprendere l'interazione e la compatibilità fra trattamenti realizzati in tempi differenti e la loro reciproca influenza. Gli effetti positivi ottenuti in seguito all'applicazione del trattamento riguardano soprattutto la diminuzione dell'assorbimento dell'acqua e delle microporosità, conseguite dall'utilizzo del consolidante Paraloid B72 ed un aumento delle proprietà idrorepellenti della superficie ottenute dall'impiego di DriFilm 104. La buona riuscita del trattamento è dovuta all'applicazione contemporanea dei due prodotti che agiscono simultaneamente sul supporto e, soprattutto, al miglioramento della capacità d'impregnazione profonda della resina acrilica grazie alla presenza della resina siliconica. In generale, i dati scientifici reperibili relativamente all'efficacia del trattamento consolidante prima solo con *Paraloid B72* e poi con *Bologna cocktail*, sono numerosi e con esiti pressoché concordanti; riassumendo, il trattamento di consolidamento ha buone

¹³⁹ Eric DOEHNE, Clifford A.PRICE, *Stone conservation. An overview of current research. Second edition*, Los Angeles: the Getty conservation Institute, 2010;

¹⁴⁰ Orlando CIALLI, *Fluidi nanostrutturati per il dewetting di film polimerici da superfici di interesse per i beni culturali*, corso di laurea in Chimica, Università degli Studi di Firenze, Scuola di Scienze Matematiche fisiche e Naturali, relatore prof.ssa Debora Berti, corelatore dott.Michele Baglioni, a.a.2015/2016;

¹⁴¹ Susanna BRACCI, Monica GALEOTTI, Daniela PINNA, *Marble statues and panels of San Petronio facade in Bologna- state of conservation after 40 years since restoration*, in 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone Columbia University, New York, 2012;

proprietà qualora alla resina acrilica si aggiunge la resina siliconica in grado di migliorarne l'impregnazione profonda e l'omogeneità di distribuzione interna alla porosità. Un'ulteriore ricerca¹⁴² è stata condotta con l'obiettivo di indagare e confrontare l'efficacia del trattamento di consolidamento, effettuato con l'utilizzo sia di nano-particelle di idrossido di calcio e silice che acrilati, basandosi sulla differente porosità (macro, meso, microporosità) della pietra; in particolare si studiano i campioni di pietra di Vicenza, Arenaria e Istria con valori di porosità dal 27,5% allo 0,7%. I consolidanti sono stati applicati in condizioni controllate (T=25° e UR=30%), su campioni di materiale. Si sottolinea che i campioni trattati con NanoRestore (nano-particelle di idrossido di calcio) presentano deposito superficiale biancastro; nel caso del trattamento con NanoEstel (nano-particelle di silice) i campioni mostrano la formazione di un sottile ed omogeneo strato superficiale privo di fessurazioni; mentre i due composti a base di resine acriliche mostrano una completa variazione del substrato lapideo creando uno strato superficiale trasparente, brillante e spesso che ne altera l'aspetto originale e ne occlude le porosità, con formazione di bolle d'aria (fig.45). In generale, variazioni significative nella colorazione e lucentezza si osservano in tutti i campioni di pietra trattata con i consolidanti acrilici. Inoltre, questi campioni sono stati esposti all'invecchiamento naturale (2 anni) oltre a quello artificiale (1200 h), per valutare la stabilità chimica e la resistenza agli agenti atmosferici e alla foto-ossidazione; ancora una volta i campioni trattati con resine acriliche mostrano i valori più alti nella variazione della colorazione tramite opacizzazione della superficie, a prescindere dal tipo di porosità del substrato. Per questa ragione, l'efficacia del trattamento mediante questa tipologia di prodotti può essere seriamente compromessa e da valutare con attenzione prima dell'applicazione.

¹⁴² Giulia GHENO, Elena BADETTI, Andrea BRUNELLI, Renzo GANZERLA, Antonio MARCOMINI, *Consolidation of Vicenza, Arenaria and Istria stones: A comparison between nano-based products and acrylate derivatives*, «Journal of Cultural Heritage», n. 32, 2018, pp.44–52;

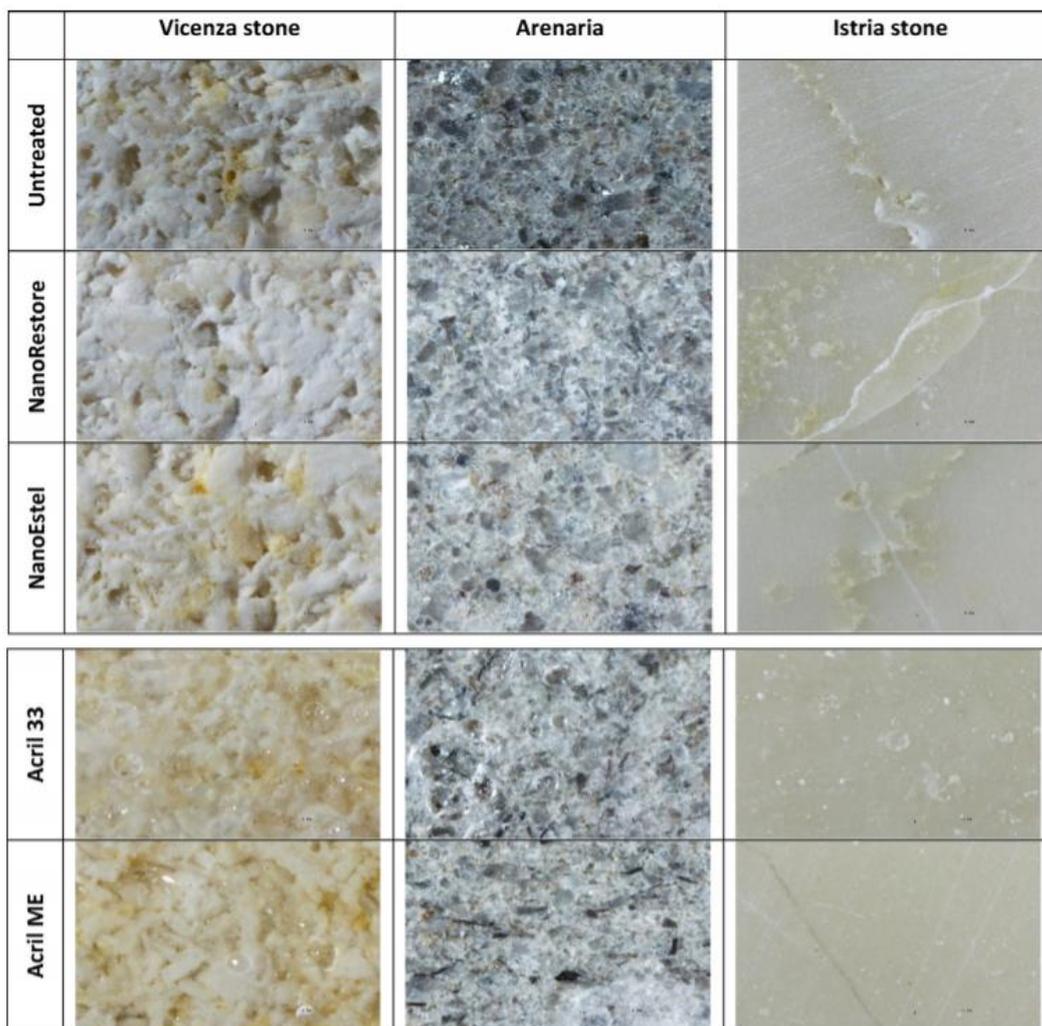


Figura 45: Micrografie (20x) della superficie dei campioni di pietra con diversa porosità non trattati e trattati con consolidanti a base di nano-particelle di idrossido di calcio (NanoRestore), nano-particelle di silice (NanoEstel), emulsione a base di acrilato di etile (Acril 33) e microemulsione a base del polimero butilmetacrilato (Acril ME). (G.Gheno, 2018)

Durabilità?

Molte ricerche si sono concentrate sulla valutazione della durabilità e degli effetti a lungo termine, sia di trattamenti consolidanti a base di Paraloid B72¹⁴³ e DriFilm 104¹⁴⁴, presi singolarmente, sia nella loro più diffusa applicazione come *Bologna Cocktail*¹⁴⁵. Si è ampiamente discussa la problematica relativa al degrado e all'invecchiamento che subiscono questi materiali, compromettendone la qualità e la durabilità dell'intervento.

¹⁴³ M.J.MELO, S.BRACCI, M. CAMAITI, O. CHIANTORE, F. PIACENTI, *Photodegradation of acrylic resins used in the conservation of stone*, «Polymer degradation and stability» 1999, pp. 23-30;

¹⁴⁴ M.FAVARO, R.MENDICHI, F.OSSOLA, U.RUSSO, S.SIMON, P.TOMASIN, P.A.VIGATO, *Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part I: Photo-oxidative weathering*, «Polymers Degradation and stability», vol.91, 2006, pp.3083-3096;

¹⁴⁵ M.FAVARO, R.MENDICHI, F.OSSOLA, U.RUSSO, S.SIMON, P.TOMASIN, P.A.VIGATO, *Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part II: Photo-oxidative and salt-induced weathering of acrylic-silicone mixture*, «Polymers Degradation and stability», vol.92, 2007, pp.335-351;

Questi fenomeni di degrado sono legati all'esposizione prolungata a variazioni di temperatura, umidità, elevato assorbimento di energia da raggi UV o esposizione all'inquinamento atmosferico che innescano trasformazioni ed instabilità chimica di reticolazione delle catene (*cross-linking*, osservata nelle resine siliconiche), la loro rottura (*chain-scissioning*, osservata nelle resine acriliche)¹⁴⁶ e l'ossidazione della catena principale o dei gruppi laterali legati¹⁴⁷. Nell'analisi di casi studio per la valutazione della durabilità dei materiali, si riscontra un miglioramento dell'approccio in quanto si cerca di comparare i dati ottenuti da test d'invecchiamento effettuati in laboratorio con i risultati ottenuti da esposizione dei campioni a condizioni d'invecchiamento ed esposizione naturale¹⁴⁸ verificando, talvolta, il raggiungimento di esiti molto simili fra loro. La durabilità di questi materiali è precaria, dovuta alla loro instabilità chimica. Nonostante vi siano dati scientifici¹⁴⁹, raccolti da prove in laboratorio, relativi alla comprovata riduzione del contenuto dei silossani e formazione di composti con diverso peso molecolare per processi di *cross-linking* o *chain scissioning* delle catene polimeriche della resina acrilica, esistono dei dati¹⁵⁰, raccolti dopo 40 anni dall'esecuzione del trattamento, che mostrano risultati di durabilità del trattamento e di assenza di degrado da foto-ossidazione ed invecchiamento. Questo esito, distaccato rispetto ai dati relativi ad altre ricerche, può risiedere nel tipo di applicazione del trattamento, prediligendo la formazione di uno strato più spesso di rivestimento a diretto contatto con il supporto lapideo. Inoltre, la presenza di depositi superficiali ne favoriscono la protezione dal massiccio assorbimento di raggi UV e dall'inquinamento atmosferico che innescano meccanismi di foto-ossidazione. In conclusione, è possibile affermare che sebbene siano molti i casi in cui si studiano gli effetti e le cause del degrado e dell'invecchiamento di questi materiali polimerici, vi è carenza di proposte per il loro superamento ai fini di un utilizzo più consapevole e meno incerto dei consolidanti.

¹⁴⁶ M.FAVARO, R.MENDICHI, F.OSSOLA, U.RUSSO, S.SIMON, P.TOMASIN, P.A.VIGATO, *Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part I: Photo-oxidative weathering*, «Polymers Degradation and stability », vol.91, 2006, pp.3083-3096;

¹⁴⁷ O.CHIANTORE, M.LAZZARI, *Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers*, «polymer »2001, pp.17-27;

¹⁴⁸ S.BRACCI, M.J.MELO, *correlating natural ageing and Xenon irradiation of Paraloid B72 applied on stone*, «Polymers degradation and stability», 2003, pp.533-541;

¹⁴⁹ M.FAVARO, R.MENDICHI, F.OSSOLA, U.RUSSO, S.SIMON, P.TOMASIN, P.A.VIGATO, *Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part I: Photo-oxidative weathering*, «Polymers Degradation and stability », vol.91, 2006, pp.3083-3096;

¹⁵⁰ Susanna BRACCI, Monica GALEOTTI, Daniela PINNA, *Marble statues and panels of San Petronio facade in Bologna- state of conservation after 40 years since restoration*, in 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone Columbia University, New York, 2012;

Dall'analisi critica di alcuni casi studio riportati in letteratura, è possibile affermare che il solo impiego di resine acriliche come prodotti per il consolidamento di materiali lapidei naturali, ha delle limitazioni dovute alla scarsa impregnazione profonda del consolidante all'interno del substrato, provocando depositi superficiali e conseguenti alterazioni cromatiche notevoli. Si sottolinea la presenza di alcune lacune, in riferimento alla scarsità di dati in riferimento alla sperimentazione di questo trattamento su materiali lapidei di composizione mineralogica differente da quella calcarea; inoltre, l'impiego maggiore sia di resina acrilica che di resina acrilica e siliconica, si registra in supporti poco porosi come quelli marmorei. I dati in riferimento alla compatibilità chimico-fisica con il supporto lapideo sono pressoché inesistenti; forse perché ritenuto un metodo di consolidamento ormai superato da altri ritenuti più efficienti. Nei casi studio analizzati, le risorse si concentrano principalmente nell'analisi e comprensione dei meccanismi alla base dei fenomeni di degrado del consolidante, senza però porvi rimedio per un impiego più consapevole. Vi sono comunque casi che riportano risultati contrastanti in merito alla durabilità del trattamento, soprattutto quando si confrontano esperimenti realizzati in laboratorio con interventi realmente effettuati, monitorati e testati in condizioni reali. Anche in questo caso si sottolinea l'importanza del metodo di applicazione nell'influenza dell'esito. Sulla base dei risultati riportati in letteratura, si considera un metodo che è stato particolarmente efficace e molto diffuso ma non ampiamente discusso o migliorato. Rimane un tema che richiederebbe un maggiore approfondimento.

2.2.9 Confronto

Dall'analisi critica e confronto fra casi studio, presenti in letteratura, per la valutazione dell'efficacia, compatibilità e durabilità dell'intervento di consolidamento mediante uso di differenti prodotti, si sottolinea la presenza di esiti positivi ma talvolta contrastanti fra loro. Si sottolinea e conferma la necessità di un confronto fra i risultati ottenuti in laboratorio con quelli *in situ* in quanto, la validità di un intervento dipende dall'interazione di più fattori e fenomeni che, a volte, difficilmente si riescono a riprodurre in laboratorio. La scelta di un consolidante piuttosto che un altro, deve sempre tenere in conto di un certo grado di incertezza nell'esito finale; è necessario effettuare continui monitoraggi e prestare moltissima attenzione alle condizioni del materiale prima del trattamento, all'eliminazione delle cause del degrado e ai metodi d'applicazione di questi prodotti. Nella tabella seguente (tabella 6) si è cercato di riassumere i risultati ottenuti dall'analisi di casi studio, sottolineando, ancora una volta, che nessun materiale è esente da effetti collaterali a lungo termine.

Prodotto	Compatibilità	Efficacia	Durabilità	SOSTENIBILITA'
Nanocalce	<p>-dal punto di vista <i>chimico</i> presenta elevata compatibilità con supporti carbonatici in seguito alla trasformazione dell'idrossido di calcio in carbonato di calcio;</p> <p>-dal punto di vista <i>fisico</i> presenta maggiore compatibilità con pietre porose a granulometria elevata piuttosto che a granulometria fine, in relazione al livello di impregnazione profonda e migrazione superficiale delle nanoparticelle;</p> <p>-si registrano esiti contrastanti nella formazione di patine biancastre che comportano alterazione cromatica al substrato;</p>	<p>-inefficacia registrata in riferimento alla distribuzione disomogenea e ritorno in superficie di nanoparticelle, in seguito ad evaporazione del solvente con formazione di incrostazione superficiale, scarsa impregnazione profonda e coesione;</p> <p>-quando il rapporto solvente/nanoparticelle è ottimizzato, raggiungendo stabilità cinetica e volatilità bassa, l'efficacia del trattamento si evidenzia con aumento della resistenza meccanica, diminuzione assorbimento d'acqua e traspirabilità;</p>	<p>-non vi sono dati quantitativi (esempio: anni) che indicano con precisione gli effetti a lungo termine del trattamento;</p> <p>-compromissione della durabilità, nel lungo termine, quando si forma aragonite, più solubile della calcite, in alcune condizioni legate a sollecitazioni ambientali, valori di umidità interni al materiale, presenza di Sali;</p>	<p>Medio-bassa, nella maggior parte dei processi di sintesi il prodotto finale della carbonatazione è raramente Ca(OH)₂ pura, ci sono % di contaminanti relativi ai tipi di solventi usati. Miglioramento sostenibilità con dispersioni acquose;</p>
Silicato di etile	<p>-dal punto di vista <i>chimico</i> presenta maggior compatibilità con i supporti silicei, creando legami chimici che favoriscono la</p>	<p>-nell'utilizzo di silicato di etile tradizionale, si registra inefficacia dovuta a formazione di un gel fragile soggetto a cricche e con struttura microporosa;</p> <p>-efficacia legata a buona impregnazione</p>	<p>-in laboratorio, alcuni esperimenti mostrano perdita di resistenza meccanica nel lungo periodo;</p> <p>-<i>in situ</i>, sono stati compiuti dei monitoraggi</p>	<p>Scarsa, collegata all'evaporazione dei solventi che rilasciano sostanze nocive sia per la salute degli operatori che per l'ambiente;</p>

	<p>validità del trattamento;</p> <p>-dal punto di vista <i>fisico</i>, presenta compatibilità anche con pietre calcaree molto compatte (marmo) grazie alla loro particolare struttura cristallina;</p> <p>-presenza di alterazioni cromatiche;</p>	<p>profonda e bassa viscosità;</p> <p>-utilizzo di additivi che migliorano l'elasticità e la porosità del prodotto in fase gel, con attenzione al rapporto quantitativo col solvente per non generare migrazioni superficiali in seguito ad evaporazione;</p> <p>-attenzione al rapporto solvente/nanoparticelle di silice per non intaccare la trasparenza e colorazione del gel;</p> <p>-mantenimento traspirabilità;</p>	<p>(esempio, nel corso di 20 anni) che mostrano esiti contrastanti di efficacia e durabilità in base non tanto alla composizione mineralogica del trattamento, quanto alle condizioni dei materiali al tempo di applicazione;</p> <p>-conservazione delle proprietà consolidanti anche dopo 40 anni dall'applicazione ma suscettibilità ad alterazioni cromatiche;</p>	
Resine acriliche	<p>-la maggior parte dei casi studio sono stati condotti su marmo, forse in riferimento alla migliore compatibilità chimica o fisica con questo supporto o al tipo di meccanismi di degrado cui è soggetto;</p>	<p>- inefficacia nell'uso di sole resine acriliche dovute a scarsa impregnazione profonda e formazione di incrostazioni superficiali;</p> <p>-in fase di polimerizzazione genera occlusione all'interno delle porosità intaccando i processi di diffusione del vapore;</p> <p>-miglioramento con utilizzo di resine siliconiche che ne migliorano l'impregnazione;</p> <p>-efficacia ottenuta nel metodo di applicazione contemporanea nei due prodotti;</p>	<p>-fortemente suscettibile a degrado ed invecchiamento, sia <i>in situ</i> che in laboratorio, per fenomeni di fotossidazione ed ingiallimento dovuti a instabilità chimica (chain-scissioning e cross-linking);</p> <p>-scarsa solubilità nel lungo termine, proprio dovuta ad instabilità chimica, che ne compromette la reversibilità;</p> <p>-esiti contrastanti con monitoraggi effettuati in 40 anni, che mostrano assenza di degrado da fotoossidazione,</p>	<p>Scarsa, collegata all'evaporazione dei solventi che rilasciano sostanze nocive sia per la salute degli operatori che per l'ambiente;</p>

			in relazione al metodo di applicazione e alle condizioni del materiale trattato;	
--	--	--	--	--

Tabella 6: prodotta dalla tesista sulla base dei dati analizzati da casi studio bibliografici per il confronto critico nell'uso di consolidanti di diversa natura nel rispetto dei requisiti del restauro;

PARTE TERZA

3.1 IL CONSOLIDAMENTO DELLA PIETRA: VALUTAZIONE DEL TRATTAMENTO NEL RISPETTO DEI PRINCIPI DEL RESTAURO

L'approccio conservativo del restauro architettonico conferisce molta importanza all'aspetto documentario del manufatto; ogni edificio, intatto, trasformato nel corso del tempo o ridotto allo stato di rudere, conserva delle informazioni sul processo costruttivo dell'architettura e sulle vicende nel corso del tempo. Il manufatto diviene, esso stesso, testimonianza tangibile di un processo particolare. Ogni fabbrica costituisce un fatto unico ed irripetibile; ogni rifacimento, adattamento o trasformazione costituisce traccia di storia e di cultura nel tempo. L'intervento conservativo, dunque, ha l'obiettivo primario di tutela della stratificazione del monumento dal punto di vista dell'integrità del materiale. È necessario predisporre un progetto che contenga le indicazioni specifiche circa i materiali da impiegare, le prescrizioni per i singoli interventi e procedure e le raccomandazioni per il controllo e monitoraggio della qualità e durabilità dell'intervento nel suo complesso. L'architetto restauratore, in collaborazione con altri esperti e gli operatori del settore, dovrà trovare un equilibrio fra l'esigenza di conservazione di ogni testimonianza e traccia culturalmente significativa e l'eliminazione o rallentamento delle cause del degrado. Tenendo conto che la reversibilità dell'intervento è un criterio da perseguire, ma spesso arduo da ottenere, è necessario che ogni operazione sia proposta in corrispondenza con le cause del degrado individuate, evitando manomissioni e sovraccarico di interventi non strettamente necessari¹⁵¹. È un intervento assai complesso, che deve tenere conto di numerosissimi fattori, in maniera non arbitraria. I contributi scientifico-teorici e quelli pratici possono aiutare nella definizione di un quadro generale per l'intervento anche se, vi sono numerose problematiche connesse alla relazione fra i due ambiti. Inoltre, non è semplice raggiungere simultaneamente tutti i requisiti di efficacia, durabilità e compatibilità.

¹⁵¹G.PALMERIO, *Il progetto di conservazione*, in Giovanni CARBONARA, *Trattato di restauro architettonico*, Vol.IV, Torino:UTET, 1996,p.608;

3.1.1 Discussione critica del rapporto fra contributi teorici e pratici

Nei capitoli precedenti si sono analizzati e comparati alcuni casi studio, presenti in letteratura, sull'applicazione di differenti prodotti per la realizzazione di interventi di restauro e, in particolar modo, per l'operazione di consolidamento. L'efficacia dell'applicazione dei prodotti consolidanti, ampiamente utilizzati a partire dal XIX secolo per la conservazione del patrimonio culturale, è tuttora oggetto di dibattito. Il contributo della ricerca scientifica, con specifiche indicazioni per l'applicazione pratica, è piuttosto scarso e di difficile consultazione. In letteratura vi è un'elevata concentrazione di dati quantitativi ma vi è carenza di supporto all'applicazione degli stessi nella pratica; è difficile reperire una dottrina ufficiale e riconosciuta sull'integrazione dei dati sperimentali nel processo decisionale per la valutazione dell'efficacia di un trattamento¹⁵². Questi fattori sottolineano un certo divario presente fra il mondo della ricerca scientifica nel campo della scienza dei materiali e quello della pratica del restauro. Essendo il restauro una disciplina all'interno della quale convergono contributi da differenti ambiti (ricerca scientifica, saperi applicati, architettura e ingegneria, gestione del patrimonio tramite enti pubblici e privati ecc...), è importante creare uno strumento di supporto rivolto a diverse figure professionali per affiancarle nel compiere scelte ponderate, sostenibili e consapevoli¹⁵³. Pertanto, i ricercatori concentrano le loro risorse e la loro attenzione sulla miglior conoscenza e previsione del comportamento *in situ*¹⁵⁴ del consolidante, e non più solo in laboratorio, con l'obiettivo di affiancare gli operatori nella scelta del materiale migliore nel rispetto dei principi guida del restauro (conservazione, compatibilità, reversibilità, durabilità e sostenibilità). Il mondo della ricerca è chiamato a definire dei risultati universali, ottenuti in laboratorio e usati come guida, con l'assunzione che valgano anche per l'applicazione *in situ*; è raro, infatti, che un operatore del settore del restauro abbia il tempo e le risorse necessarie per verificare ed implementare le informazioni fornite dai ricercatori per assicurare l'efficacia del trattamento.

¹⁵² J.DELGADO RODRIGUES, A.GROSSI, *Indicators and rating for the compatibility assesment of conservation actions*, «Journal of cultural heritage », 2007, pp.32-43;

¹⁵³ Janez TURK, Alenka MAUKO PRANJIC, Andrew HURSTHOUSE, Robert TURNER, John J. HUGHES, *Decision support criteria and the development of a decision support tool for the selection of conservation materials for the built cultural heritage*, «Journal of cultural heritage », 2019, pp.44-53;

¹⁵⁴ Marisa LAURENZI TABASSO, Stefan SIMON, *Testing methods and criteria for the selection/evaluation of products for the conservation of porous building materials*, «Studies in conservation», 2013;

È importante, dunque, trovare una riconnessione fra i contributi scientifici-teorici e quelli pratici nell'ambito del consolidamento dei materiali lapidei naturali, per ottenere un intervento sempre più efficace ed in linea con gli obiettivi stessi del restauro¹⁵⁵. Inoltre, le performance del consolidante sono raramente valutate *in situ* dove le condizioni ambientali giocano un ruolo fondamentale nella buona riuscita dell'intervento stesso¹⁵⁶. L'adozione di metodi d'applicazione del consolidante, difficilmente attuabili in loco, crea un ulteriore divario fra campo teorico e pratico. Anche se vi sono queste limitazioni, comunque non trascurabili, non significa che le conclusioni cui si giunge grazie a questi test siano irrilevanti ai fini della pratica; è importante analizzarli in maniera critica e non considerarli come delle guide universalmente valide per ogni tipo di intervento da affrontare. La valutazione *in situ* dell'efficacia del trattamento di consolidamento, considerata come la capacità del consolidante di migliorare la stabilità del substrato, è di estrema importanza anche se raramente è effettuata, a causa delle enormi risorse necessarie.

L'efficacia del trattamento di consolidamento può essere valutata dall'analisi di alcune proprietà fondamentali, di cui si è già discusso nel capitolo 2.2.2 *Trattamenti di consolidamento e protezione*, ma che si ricordano di seguito. Innanzitutto, è fondamentale riconoscere i parametri relativi sia al substrato degradato (composizione mineralogica e petrografica, parametri fisico-meccanici legati a porosità e dimensione/distribuzione dei pori, permeabilità al vapore, capillarità, resistenza meccanica, coefficiente di espansione termica, colore, contenuto di sali), da confrontare criticamente con quelli del materiale consolidante¹⁵⁷ che si ipotizza di utilizzare (composizione chimica, viscosità, capacità d'impregnazione); affinché si possa valutare l'efficacia dell'intervento a breve e lungo termine è necessario confrontare i dati del materiale trattato con quello allo stato di degrado¹⁵⁸.

¹⁵⁵ Ylenia PRATICO', Francesco CARUSO, José DELGADO RODRIGUES, Fred GIRARDET, Enrico SASSONI, George W.SCHERER, Véronique VERGES-BALMIN, Norman R. WEISS, George WHEELER, Robert J. FLATT, *stone consolidation: a critical discussion of theoretical insights and field practice*, «RILEM technical letters», 2020, pp. 145;

¹⁵⁶ J.DELGADO RODRIGUES, A.GROSSI, *Indicators and rating for the compatibility assesment of conservation actions*, «Journal of cultural heritage », 2007, pp.32-43;

¹⁵⁷ Marisa LAURENZI TABASSO, Stefan SIMON, *Testing methods and criteria for the selection/evaluation of products for the conservation of porous building materials*, «Studies in conservation», 2013;

¹⁵⁸ J.DELGADO RODRIGUES, A.GROSSI, *Indicators and rating for the compatibility assesment of conservation actions*, «Journal of cultural heritage », 2007, pp.32-43;

L'obiettivo dei ricercatori è quello di trovare e definire il maggior numero di parametri quantitativi per caratterizzare i materiali e fornire delle linee guida affinché si ottenga un trattamento compatibile. Tuttavia, l'abbondanza di parametri che i ricercatori suggeriscono di verificare, sono insostenibili dal punto di vista della pratica; molte valutazioni dei trattamenti si focalizzano nel cambiamento delle proprietà di assorbimento dell'acqua, del colore, misurazioni ultrasoniche, resistenza meccanica¹⁵⁹.

Alcuni degli effetti indesiderati, prodotti da un consolidante inadatto, sono legati alla trasformazione delle proprietà di trasporto e circolazione dell'acqua, sotto forma di vapore, all'interno delle porosità del materiale lapideo. L'umidità è un fattore naturalmente presente all'interno di questi materiali, ragion per cui non deve esserne compromessa l'evaporazione; nei capitoli relativi all'analisi dei singoli prodotti, infatti, è un parametro ritenuto fondamentale per la buona riuscita dell'intervento ed elemento di partenza per il miglioramento dei prodotti stessi. È importante monitorare, tramite test opportuni, alcuni parametri (come la geometria e dimensione dei pori) che descrivono questo fenomeno, affinché il consolidante abbia un impatto limitato su di esso. Altra attenzione deve essere rivolta alle proprietà di adesione al substrato, determinata dalla compatibilità chimica tra il consolidante e la superficie (rimandando ai capitoli precedenti, è il caso degli alcossisilani che aderiscono molto bene a superfici ricche di gruppi idrossilici dei materiali silicatici; oppure i materiali inorganici che sono più efficaci su supporti carbonatici); queste considerazioni riguardo la compatibilità chimica, però, non sono sufficienti nel prevedere la qualità dell'adesione al substrato del consolidante. Quest'ultimo deve avere delle caratteristiche fisico-meccaniche che non permettano il formarsi di cricature, in seguito al suo indurimento e deve avere un comportamento meccanico compatibile con quello del substrato per evitare il formarsi di stress meccanici o tensioni. È importante considerare la morfologia all'interfaccia del consolidante indurito e il comportamento meccanico all'interfaccia consolidante-minerale, affinché non si generino distacchi. Dal punto di vista della scienza dei materiali, si richiede che lo spessore dello strato di consolidante debba essere inferiore rispetto ad un valore critico (definito in base alle caratteristiche meccaniche intrinseche di ciascun prodotto). Un altro approccio per prevenire il formarsi di cricature nel consolidante, è quello di ridurre il gradiente di pressione capillare durante l'essiccamento attraverso l'uso di additivi che

¹⁵⁹ Eric DOEHNE, Clifford A.PRICE, *Stone conservation. An overview of current research. Second edition*, Los Angeles: the Getty conservation Institute, 2010;

rallentano l'evaporazione del prodotto (questo non avviene per consolidanti inorganici a base di idrossido di calcio che hanno una distribuzione discontinua)¹⁶⁰.

Un altro fattore importante è la valutazione delle prestazioni nel lungo termine, differente e più complessa rispetto alla valutazione degli esiti a breve termine. Nessun materiale è esente da fenomeni di degrado o perdita delle sue proprietà, nel lungo termine; per controllare il verificarsi di questi processi è necessario effettuare delle prove in laboratorio o *in situ*. In ogni caso, è importante tenere conto che si possono ottenere informazioni riguardo un numero limitato di pietre, trattamenti, ambienti, e possono trascorrere molti anni prima di avere dei dati validi¹⁶¹.

La scelta di un trattamento, piuttosto che un altro, è sempre caratterizzata da un certo grado di incertezza e, i materiali utilizzati più di frequente, a volte non rappresentano la soluzione più adatta. È importante provvedere ad alcune valutazioni preliminari (natura e composizione del substrato, morfologia della porosità e presenza di fessurazioni, tipologia e diffusione del degrado, individuazione della tipologia di consolidamento da attuare tra riempimento delle fessure o aumento della coesione, concentrazione di umidità, presenza di sali, condizioni ambientali specifiche, presenza di biocontaminanti, degrado potenziale del consolidante), attuate tramite la collaborazione di ricercatori ed operatori, per l'identificazione di problemi specifici e per l'incoraggiamento all'uso di strategie che si distaccano da quelle più usuali¹⁶². In generale, quindi, si evidenzia la necessità di miglioramento nel rapporto fra ambito teorico e pratico dovuta a sostanziali differenze nell'applicazione *in situ* di tecniche sviluppate in laboratorio con mezzi, risorse e tempistiche differenti. Inoltre, si sottolinea il bisogno di rendere maggiormente accessibili agli operatori del settore, i casi studio documentati nella letteratura scientifica che potrebbero contenere delle risposte alle difficoltà che si riscontrano nella pratica. È auspicabile che vi sia una riorganizzazione ed un ripensamento del modo in cui gli esiti delle sperimentazioni sono divulgati, attraverso una traduzione di questi dati in linee guida e protocolli d'intervento.

¹⁶⁰ Ylenia PRATICO', Francesco CARUSO, José DELGADO RODRIGUES, Fred GIRARDET, Enrico SASSONI, George W.SCHERER, Véronique VERGES-BALMIN, Norman R. WEISS, George WHEELER, Robert J. FLATT, *stone consolidation: a critical discussion of theoretical insights and field practice*, «RILEM technical letters», 2020, pp. 152;

¹⁶¹ Eric DOEHNE, Clifford A.PRICE, *Stone conservation. An overview of current research. Second edition*, Los Angeles: the Getty conservation Institute, 2010;

¹⁶² Ylenia PRATICO', Francesco CARUSO, José DELGADO RODRIGUES, Fred GIRARDET, Enrico SASSONI, George W.SCHERER, Véronique VERGES-BALMIN, Norman R. WEISS, George WHEELER, Robert J. FLATT, *stone consolidation: a critical discussion of theoretical insights and field practice*, «RILEM technical letters», 2020, pp. 152;

3.1.2 Contestualizzazione dei principi del restauro e coerenza nei trattamenti di consolidamento

Il termine *consolidamento* si riferisce all'insieme di quelle strategie d'intervento che mirano alla riqualificazione della struttura, o dei singoli materiali, per migliorarne l'aggregazione e la resistenza strutturale, la durabilità e, quindi, mantenere inalterata la prestazione nel corso del tempo¹⁶³. In altre parole, è un trattamento conservativo con la specifica finalità di migliorare la coesione tra i componenti minerali, per migliorare le proprietà meccaniche del materiale o l'adesione tra parti deteriorate e ancora sane dello stesso. Nel trattamento dei materiali lapidei, questi obiettivi si raggiungono mediante l'introduzione di una sostanza liquida (o una soluzione), all'interno della struttura porosa del materiale, in grado di solidificare e aderire alle pareti dei capillari e delle microfrazioni, saldandone le discontinuità tra i costituenti minerali¹⁶⁴. In riferimento a questo tipo di intervento, valgono quei principi di reversibilità, efficacia, durabilità, compatibilità e ritrattabilità, considerati capisaldi dell'intervento di restauro nella sua complessità. Il raggiungimento di questi obiettivi non dipende solo dalla scelta del prodotto consolidante più adeguato ma anche dal substrato sul quale è applicato, le modalità di applicazione e le sollecitazioni ambientali¹⁶⁵. Il consolidante deve poter essere rimosso in qualsiasi momento dopo la sua applicazione (reversibilità); deve avere delle caratteristiche che ne permettano la sovrapposizione, in fasi successive, con altri tipi di prodotti (ritrattabilità); deve mantenere la sua efficacia e la sua funzione col passare del tempo (durabilità) e, infine, la sua applicazione non deve produrre effetti negativi o innescare meccanismi di degrado sul manufatto stesso (compatibilità).

Più nello specifico, si raggiunge l'*efficacia* del trattamento di consolidamento quando si riporta coesione e resistenza meccanica alla pietra degradata. Il consolidante deve essere distribuito in maniera omogenea all'interno dello strato degradato e deve essere in grado di penetrare profondamente (capacità stabilita da diversi parametri fra cui la viscosità, la tensione superficiale e la dimensione delle particelle)¹⁶⁶.

¹⁶³ Rosalba IENTILE, voce Consolidamento in Marco Dezzi Bardeschi, *Abbecedario minimo. Cento voci per il restauro*, a cura di Chiara Dezzi Bardeschi, Firenze: Altra linea edizioni, 2017, p.37;

¹⁶⁴ Marisa LAURENZI TABASSO, *Il consolidamento dei materiali porosi: sviluppo storico del concetto, prodotti usati nel passato e tendenze attuali*, in *Rendiconti Memorie di scienze fisiche e Naturali* Accademia nazionale delle scienze detta dei XL, pp.117-133;

¹⁶⁵ G.BORSOI, *Nanostructured lime-based materials for conservation of calcareous substrates*, n.8, «Architecture and the Built environment»,n.8, 2017;

¹⁶⁶ G.BORSOI, *Nanostructured lime-based materials for conservation of calcareous substrates*, n.8, «Architecture and the Built environment»,n.8, 2017;

La *compatibilità* dell'intervento rappresenta uno dei pilastri della concezione moderna di restauro e si pone come obiettivo quello di non alterare in nessun modo l'immagine complessiva e l'integrità del manufatto e del substrato dei materiali. Affinché questo avvenga, è necessario monitorare le proprietà (fisiche, meccaniche, chimiche) del materiale lapideo naturale trattato e compararle con quelle del substrato originale; se le discrepanze fra le proprietà dei due materiali a confronto risultassero pressoché impercipienti, a diverse scale, il trattamento di consolidamento si considera compatibile. La compatibilità, può dunque definirsi:

*"[...] la compatibilità meccanica e chimico-fisica con la preesistenza, per cui i materiali aggiunti per integrazioni o riparazioni dovrebbero essere uguali agli antichi o, se moderni, forniti di analoghe caratteristiche; ciò per assicurare all'insieme omogeneità di comportamento nel tempo, onde evitare, ad esempio, differenti dilatazioni termiche e conseguenti distacchi o scorrimenti di materiali, stati di coazione, sovraccarichi localizzati e disomogeneità meccaniche [...]"*¹⁶⁷

Nel corso dell'ultimo ventennio, alcuni gruppi interdisciplinari hanno provato a definire, attraverso osservazioni condotte sia in laboratorio che *in situ*, i parametri e la tolleranza limite entro cui un intervento di consolidamento può considerarsi compatibile¹⁶⁸. In generale, la compatibilità si raggiunge quando il trattamento applicato sul supporto lapideo non genera danni o variazioni sostanziali alla sua struttura, alle proprietà fisico-meccaniche ed estetiche; a tal proposito, vi sono dei requisiti di compatibilità da considerare¹⁶⁹:

- *requisiti fisici*: il consolidante non deve alterare significativamente le proprietà fisiche del materiale, la sua porosità, la distribuzione e dimensione dei pori, il trasporto ed evaporazione dell'umidità, la dilatazione termica;
- *requisiti chimici*: il consolidante deve avere composizione chimica simile a quella del materiale su cui intervenire (esempio: prodotti a base di calcio sono raccomandati per il substrato calcareo mentre, i prodotti a base di silicio lo sono per arenaria). La buona compatibilità chimica non è solo richiesta per favorire l'interazione e il legame fra consolidante e substrato ma anche per limitare al minimo il formarsi di prodotti nocivi;

¹⁶⁷ Giovanni CARBONARA, *Avvicinamento al restauro, Teoria, storia, monumenti*, Liguori Editore, 1997, p.450;

¹⁶⁸ J.DELGADO RODRIGUES, A.GROSSI, *Indicators and rating for the compatibility assesment of conservation actions*, «Journal of cultural heritage », 2007, pp.32-43;

¹⁶⁹ G.BORSOI, *Nanostructured lime-based materials for conservation of calcareous substrates*, n.8, «Architecture and the Built environment»,n.8, 2017;

- *requisiti meccanici*: il trattamento di consolidamento deve garantire al materiale trattato la resistenza, la coesione e valori di deformazione molto vicini a quelli del materiale non trattato, evitando il formarsi di tensioni meccaniche dannose per il materiale stesso;
- *requisiti estetici*: il trattamento di consolidamento non deve assolutamente generare delle variazioni o alterazioni cromatiche alla superficie lapidea sul quale è applicato, mantenendone inalterata l'immagine (evitare la formazione di patine biancastre nell'uso di consolidanti inorganici e la formazione di strati lucidi per materiali organici);

La compatibilità, tuttavia, non è solo intesa come affinità chimico, fisica e meccanica tra consolidante e substrato ma è un concetto più ampio e complesso, che si riferisce al rapporto fra forma, spazio e materia nel considerare l'architettura nella sua complessità e nel rapporto con il contesto.

"[...] si riferisce a cose che possono stare insieme, che possono coesistere, che si possono accordare a qualcos'altro. Nello specifico caso dell'architettura la parola c. non si limita a descrivere semplicemente un'attitudine ma esprime un giudizio di valore sia sulla qualità di relazione che gli interventi stabiliscono con l'architettura, sia sulle caratteristiche intrinseche (riferibili agli aspetti funzionali, architettonico-formali, materici e statico-costruttivi) degli interventi [...]"¹⁷⁰

In questi termini, la compatibilità si distingue in operativa (con la definizione dei requisiti dell'operabilità in fase realizzativa), intrinseca (valutazione degli elementi di nuova introduzione), di comportamento (comportamento dell'intervento rispetto alla preesistenza), di durata (realizzazione di interventi che si preservino nel tempo), di gestione (facilità di gestione dei sistemi) e di salvaguardia (condizioni d'impatto dell'intervento sul contesto ambientale). Questi fattori sottolineano la complessità nella valutazione della compatibilità dell'intervento, con attenzione ad un approccio metodologico legato al non stravolgimento della natura della preesistenza e alla possibilità di garantire la continuità dell'architettura stessa, senza rinunciare alla ricerca compositiva e progettuale. Quest'ultima, soprattutto in relazione ad interventi di restauro, è condotta in stretta relazione al raggiungimento delle esigenze proprie dell'utenza nel pieno rispetto del manufatto, della sua storia e della sua natura. Attraverso lo studio accurato dell'edificio, della destinazione d'uso ed eventuale rifunionalizzazione,

¹⁷⁰Antonello PAGLIUCA, voce Compatibilità in Marco Dezzi Bardeschi, *Abbecedario minimo. Cento voci per il restauro*, a cura di Chiara Dezzi Bardeschi, Firenze: Altra linea edizioni, 2017, p.33-35;

delle conseguenze legate al suo recupero complessivo è importante stabilire e riconoscere i valori come insieme delle limitazioni che l'architettura pone alla possibilità di modifica e adeguamento senza comprometterne l'integrità. È importante, dunque, prestare molta attenzione alle caratteristiche e ai valori del manufatto, sia nel suo complesso che nelle sue singole parti, affinché il progetto di restauro, valorizzazione, conservazione o rifunzionalizzazione sia compatibile e rispetti l'integrità dell'architettura stessa.

Con il termine compatibilità si è cercato di superare le problematiche intrinseche riferite alla *reversibilità*; il dibattito su questo tema è sempre molto acceso e colmo di atteggiamenti contrastanti. Con reversibilità dell'intervento di restauro, si intende:

*"[...] la reversibilità, almeno potenziale, delle opere previste o attuate, per cui lavorare per "via di aggiungere" è meglio che "per via di togliere" essendo l'aggiunta di regola rimovibile mentre la rimozione no. Per il medesimo criterio, i saggi diagnostici ed altri interventi dovrebbero essere non invasivi e non distruttivi (analogamente a quanto avviene in campo chirurgico se si pone a confronto la chirurgia tradizionale con la più moderna microchirurgia) [...]"*¹⁷¹

Essa è considerata utopica laddove intesa come la possibilità di ripristinare in modo totale le condizioni iniziali del manufatto/materiale su cui si è agito; ma è un principio grazie al quale è possibile attuare delle scelte consapevoli, ponderate e responsabili, che obbligano a soffermarsi sulla qualità di un intervento e del rispetto del manufatto esistente¹⁷². Conservare con responsabilità impone di agire sul degrado e ridurre gli effetti attraverso interventi che siano reversibili, come garanzia della possibilità di essere rimossi qualora considerati inadeguati¹⁷³. Dal punto di vista del consolidamento, è praticamente impossibile estrarre dall'interno di una struttura porosa un prodotto fatto penetrare con la funzione di ristabilire coesione tra le parti, senza causare il distacco delle parti stesse. Per questa ragione, in riferimento ad un consolidante, è richiesto che in fase di invecchiamento, non generi prodotti nocivi per il supporto sul quale è applicato¹⁷⁴.

¹⁷¹ Giovanni CARBONARA, *Avvicinamento al restauro, Teoria, storia, monumenti*, Liguori Editore, 1997, p.450;

¹⁷² Lorenzo JURINA, *La possibilità dell'approccio reversibile negli interventi di consolidamento strutturale*, Politecnico di Milano, dipartimento di Ingegneria Strutturale, 2003;

¹⁷³ Marco FASSER, *Alcuni interventi sull'orlo della reversibilità, in tutela del patrimonio*, soprintendenza ai beni culturali di Brescia, 2005, pp.41-52;

¹⁷⁴ Lorenzo LAZZARINI, Marisa LAURENZI TABASSO, *Il restauro della pietra*, Milano:UTET, 2010, p.170;

Infine, la *durabilità* non è determinata solo dalla stabilità del consolidante nel corso del tempo ma anche dalla resistenza alle sollecitazioni del materiale trattato. Il consolidamento ha il compito di provvedere e migliorare la resistenza del materiale trattato a fenomeni di cristallizzazione dei sali solubili, cicli di gelo-disgelo, attacco biologico, attacco da agenti inquinanti presenti in atmosfera e foto-degradazione.

*“[...] dovrebbe essere sostanzialmente uguale per le parti antiche e le moderne. D’un materiale protettivo e di leggera manutenzione può anche prevedersi una durevolezza relativamente breve (cinque, dieci o vent’anni) ma ad un pezzo di sostituzione o d’integrazione dovrebbe essere richiesta una durata paragonabile a quella delle parti originali circostanti: durata che, in antico, era pensata nell’ordine delle decine se non centinaia di anni [...]”*¹⁷⁵

¹⁷⁵ Giovanni CARBONARA, *Avvicinamento al restauro, Teoria, storia, monumenti*, Liguori Editore, 1997, p.451;

3.1.3 Analisi critica di interventi di consolidamento

Dopo le premesse riguardanti il divario esistente fra il mondo della ricerca e quello della pratica del restauro e dopo aver illustrato i requisiti alla base di un trattamento di consolidamento, si è ritenuto interessante compiere un'analisi critica di alcuni interventi, presenti in letteratura, col fine di individuare, con esempi pratici, le problematiche, i limiti o la capacità del raggiungimento degli obiettivi. Tenendo conto che:

"[...] la conservazione consiste nel mantenere il manufatto nello stato in cui si trova, evitando ogni alterazione. L'integrazione consiste nell'aggiungere a un manufatto parti o elementi per colmare una mancanza. La sostituzione consiste nel togliere un elemento dal posto che occupa mettendo un nuovo elemento al suo posto. [...]"¹⁷⁶

Queste operazioni corrispondono ad interventi distinti, all'interno del complesso cantiere di restauro, ma concorrono tutti simultaneamente al raggiungimento dei requisiti richiesti. Questi interventi comportano l'uso di utensili, prodotti e tecniche differenti a contatto con il manufatto; questo contatto permette all'operatore di dosare l'intensità dell'intervento in base alle caratteristiche del manufatto stesso. Come sottolineato più volte, in ogni caso, la fase del restauro costituisce un momento di rischio per l'integrità del bene: la differenza fra conservazione, integrazione e sostituzione non risiede nel livello di profondità dell'intervento, quanto nel rapporto fra il manufatto prima e dopo il restauro¹⁷⁷. Le superfici di pietra, esposte all'aperto, sono destinate a ricoprirsi di sostanze più o meno coerenti, depositi, particolato atmosferico, agenti inquinanti, microorganismi e polveri che formano stratificazioni, incrostazioni e patine di consistenza, estensione ed entità differente. Nel restauro dei materiali lapidei naturali una criticità è individuata proprio nella presenza della patina. È necessario conservarla come prodotto e testimonianza del tempo, della vita del manufatto? Oppure è preferibile eliminarla poiché diviene essa stessa causa di fenomeni di alterazione? Nelle fasi preliminari del restauro è molto importante riconoscere la patina storica sotto il deposito di polveri e particolato ed individuare, al di sotto di esso, la superficie lapidea originale. Infatti, sulla superficie degradata, l'equilibrio degli aggregati cristallini è precario, soggetto a decoesione. Lo strato che resta in equilibrio, invece, respira con il cambiamento stagionale e meteorologico, ragion per cui i materiali per il consolidamento e la protezione devono essere compatibili con questa necessità¹⁷⁸. È necessario tenere presente che le forme di alterazione della pietra coesistono al suo interno, in modo discontinuo: in superficie si

¹⁷⁶ Cinzia CONTI e Giangiacomo MARTINES, *Conservazione, integrazione, sostituzione*, in Giovanni CARBONARA, *Trattato di restauro architettonico*, Vol.II, Torino:UTET, 1996,p.147;

¹⁷⁷ Cinzia CONTI e Giangiacomo MARTINES, *Conservazione, integrazione, sostituzione*, in Giovanni CARBONARA, *Trattato di restauro architettonico*, Vol.II, Torino:UTET, 1996,p.147-151;

¹⁷⁸ Cinzia CONTI e Giangiacomo MARTINES, *La pietra*, in Giovanni CARBONARA, *Trattato di restauro architettonico*, Vol.II, Torino:UTET, 1996,p.158;

possono trovare porzioni decoese accanto ad alcune più compatte, in profondità possono trovarsi masse completamente disgregate celate da una superficie uniforme ed apparentemente sana. L'obiettivo del consolidamento è proprio quello di restituire stabilità, equilibrio, uniformità al materiale¹⁷⁹. Ma un ruolo fondamentale nell'intervento di restauro, per la buona riuscita del consolidamento stesso, è giocato dagli interventi di adesione e stuccatura: l'adesione è applicata qualora si manifesti scagliatura della superficie, mentre la stuccatura tende a riunificare le superfici dove interessate da microfessure e cavità aperte. L'intervento di consolidamento non deve, comunque, basarsi solo ed esclusivamente sulla proposta di scelte considerate efficaci dal punto di vista tecnico-scientifico ma devono essere perfettamente coerenti con i principi del restauro nel loro complesso. Risulta opportuno ricordare che, alla base di tutti questi interventi, vi è il principio del *minimo intervento*, nella definizione di un intervento limitato allo stretto necessario per la conservazione del bene:

*"[...] do as much as necessary, but as little as possible [...]"*¹⁸⁰

Il vantaggio nella consultazione di casi studio è che, spesso, sono relazioni redatte da operatori e restauratori che descrivono nello specifico ogni operazione compiuta sul manufatto. Come è possibile raggiungere l'efficacia, la compatibilità e la durabilità di un intervento? È possibile soddisfare tutti i requisiti contemporaneamente o è necessario compiere delle scelte? Si sono scelti alcuni esempi, ritenuti più significativi, in un arco temporale compreso fra la seconda metà del XX secolo e l'inizio del XXI secolo, principalmente di interventi di consolidamento realizzati su facciate di edifici in materiali lapidei naturali; si deve tenere conto che anche il periodo storico e lo sviluppo tecnologico hanno grande influenza nel determinare le scelte alla base dell'intervento stesso. Gli interventi realizzati alla fine del Novecento saranno dunque caratterizzati da scelte e metodi che, ad oggi, possono considerarsi superati ma è importante porre l'attenzione sul pensiero alla base dell'intervento. In generale, però, nella formulazione di un giudizio critico nei confronti di questi interventi, è necessario porsi alcuni quesiti, che trovano risposta nell'analisi stessa dei casi studio: si è in possesso degli elementi e delle informazioni necessarie alla formulazione di una proposta di intervento, che riguardino la storia, lo stato di fatto e il riconoscimento dei valori del bene stesso? Il progetto riconosce e tutela i valori del bene nel contesto culturale e sociale nel quale è inserito? L'obiettivo

¹⁷⁹ Cinzia CONTI e GiangiacoMO MARTINES, *La pietra*, in Giovanni CARBONARA, *Trattato di restauro architettonico*, Vol.II, Torino:UTET, 1996,p.177;

¹⁸⁰ ICOMOS, *European quality principles for eu-funded interventions with potential impact upon cultural heritage*, 2018, p.51;

del progetto è quello di trasmettere questi valori alle generazioni future, permettendo la fruizione del bene, oppure vi sono interessi privati? La stratificazione e l'integrità del bene è preservata, in seguito all'intervento? Il progetto è focalizzato nella realizzazione di operazioni strettamente necessarie alla conservazione, o propone trasformazioni impattanti? È esito della collaborazione e relazione fra più contributi disciplinari, nella definizione di un progetto completo? Rappresenta il risultato della ricerca e della conoscenza del manufatto a 360° con la proposta di materiali e tecniche di intervento coerenti ed adatte? Vi sono processi di gestione e monitoraggio dell'intervento nel lungo termine?¹⁸¹ Sulla base di queste domande, si cerca di analizzare criticamente i casi studio di seguito riportati.

San Petronio, Bologna, 1972-1977 e 2011-2014

La basilica è stata costruita fra il 1390 ed il 1663 e si affaccia sulla Piazza Maggiore della città di Bologna; la facciata è un "non finito" e risulta rivestita solo per metà tramite impiego di differenti marmi fra cui il marmo di Carrara e marmo di Candoglia. La facciata è stata soggetta ad interventi di restauro ed il primo documentato risale al 1972, condotto da Ottorino Nonfarmale e Raffaella Rossi-Manaresi; rappresenta un esempio di consolidamento assai condivisibile e che costituisce una buona pratica d'impregnazione di una miscela di resine acriliche e siliconiche con duplice funzione consolidante e protettiva. Le superfici, osservate nel loro complesso, erano coperte da deposito superficiale e, inizialmente, si era scettici sull'effettiva necessità di un intervento di consolidamento, poiché si sarebbe intaccata la *patina nobile* del monumento. Tuttavia, una volta effettuate le analisi diagnostiche più accurate, si è evidenziata la presenza di forte stato di degrado delle superfici al di sotto della patina, con particolare attenzione a fenomeni di scagliatura e solfatazione. In particolare, il portale centrale di Jacopo Della Quercia rappresentava il più critico di tutti per estensione dei fenomeni di degrado sulle superfici lapidee; esso era stato precedentemente trattato con una vernice con l'obiettivo di proteggere i basso rilievi dal degrado. Questa vernice è considerata un'intonacatura di sacrificio, realizzata a cavallo fra i due conflitti bellici mondiali, a base proteica (caseina, olii, pigmenti rossi e neri)¹⁸². Tuttavia, col passare del tempo, questo strato si è degradato a sua volta compromettendo l'integrità dei bassorilievi stessi in quanto, distaccandosi, portava con sé piccoli frammenti di marmo. A questo proposito, la rimozione di questo strato rappresenta la soluzione più pratica ed efficace anche per il ripristino del colore originale dei marmi. L'intervento di pulitura, prima di quello di consolidamento e protezione, assume un ruolo di fondamentale importanza nel preservare le superfici già

¹⁸¹ ICOMOS, *European quality principles for eu-funded interventions with potential impact upon cultural heritage*, 2018;

¹⁸² www.opificiodellepietredure.it

ammalorate; è necessario compiere un intervento non invasivo, senza uso di abrasivi o getti di detersivi¹⁸³. Una volta effettuato l'intervento di pulitura si decide di proseguire con l'impregnazione ed applicazione contemporanea del definito *Bologna Cocktail* (di cui si è ampiamente discusso nel capitolo 2.2.4 *Prodotti organici polimerici con funzione consolidante e protettiva*), per ottenere sia un'impregnazione profonda del consolidante per aumentare la resistenza meccanica dei materiali, sia l'applicazione di un protettivo in grado di preservare la facciata dall'azione degli agenti inquinanti e dall'acqua meteorica. Una seconda campagna di interventi di restauro sulla parte inferiore della facciata è stata condotta nel 2010 con la formulazione di un piano diagnostico e conoscitivo per l'analisi dello stato di conservazione e delle caratteristiche morfologiche e strutturali dei marmi. A partire dal 2011, fino al 2014, si sono realizzati gli interventi di pulitura e consolidamento delle parti soggette a degrado, tramite il progetto *Felsinae Thesaurus* portato avanti dall'Opificio delle Pietre Dure in collaborazione con la società di restauri Leonardo e la società FactumArt. L'intervento di pulitura, nello specifico, è stato organizzato in quattro differenti sistemi di pulitura con interventi puntuali per ottenere un maggiore controllo e selettività dell'operazione nel rispetto della patina nobile e del manufatto stesso. L'operazione di pulitura è stata realizzata con metodi innovativi, ecocompatibili e poco invasivi proprio per preservare non solo il substrato lapideo ma anche gli strati di trattamenti precedenti qualora non deteriorati e non costituenti una minaccia per la conservazione della facciata. In particolare, si ricorre a puliture tramite prodotti alternativi all'uso di prodotti chimici per limitare le emissioni nocive in atmosfera sia per l'ambiente che per gli operatori, come il gel di agar (alga) che, sfruttando l'azione di spugna molecolare dei gel che assorbono le sostanze solubilizzate dalle superfici, consentono di effettuare una pulitura superficiale. Inoltre, si utilizzano anche metodi di pulitura con batteri solfato-riduttori, in grado di compiere una rimozione selettiva di alterazioni chimiche da croste nere. Per l'apparato scultoreo, particolarmente elaborato, si procede all'utilizzo di sistemi laser con l'obiettivo di rimuovere i depositi più aderenti senza sollecitazioni meccaniche nel rispetto delle patine e dell'integrità del manufatto¹⁸⁴. Dalle analisi effettuate in laboratorio su campioni di materiale prelevato, si è osservato che il trattamento di consolidamento e protezione del 1972 conservava buone caratteristiche prestazionali e di efficienza e che si fosse depositato in superficie solo un deposito di particolato atmosferico senza particolari effetti collaterali sulla struttura del trattamento. Nella fase di pulitura, infatti, il trattamento a base di *Bologna Cocktail* applicato nel 1972 da Ottoformale e Rossi Manaresi non è stato rimosso in quanto ancora

¹⁸³ Cesare BRANDI, *Il restauro: Teoria e pratica*, Roma: Editori Riuniti, 2005, pp.219-225;

¹⁸⁴ https://studiodleonardo.it/portfolio_page/facciata-monumentale-della-basilica-di-s-petronio/

efficacie e compatibile con il substrato. Si ritiene necessario rimuovere il trattamento solo nelle porzioni in cui è soggetto a deterioramento dovuto a maggiore esposizione agli agenti inquinanti atmosferici¹⁸⁵. Per quanto riguarda il consolidamento, grazie ai risultati positivi ed alla buona conservazione del trattamento del 1972, si decide di attuare una serie di operazioni puntuali e circoscritte con attenzione alla stuccatura dei giunti e delle fessurazioni più consistenti; ultimo passaggio è quello della stesura del protettivo affine con la miscela di resine acril-siliconiche.

Considerazioni critiche

Il caso studio degli interventi di restauro sul basamento della facciata di San Petronio di Bologna, offre molteplici spunti nella discussione critica rispetto alle tematiche proprie del restauro. Nell'intervento del 1972, particolare attenzione è posta al tema della conservazione della *patina nobile*. Questo particolare deposito, o meglio alterazione, come si è visto, non rappresentava una testimonianza del tempo e della vita del manufatto ma costituiva una minaccia nella conservazione dell'integrità dell'architettura nel suo complesso e nelle sue singole parti. La scelta della rimozione della patina è giustificata dalla volontà di conservazione delle superfici marmoree particolarmente degradate e nell'annullamento dell'estesa alterazione cromatica subita dalla facciata, con particolare attenzione alla valorizzazione delle peculiarità cromatiche dei marmi, in contrasto con il laterizio faccia a vista della parte superiore della facciata. A questo punto, la volontà di rimuovere tutta la patina superficiale è guidata dalla necessità di favorire la conservazione e l'integrità della facciata e quindi la *compatibilità* ed *efficacia* del trattamento. Inoltre, la decisione presa nei riguardi della rimozione della scialbatura precedentemente realizzata è giustificata dall'incompatibilità chimico-fisica della stessa con il substrato, divenendo causa di fenomeni di degrado dei marmi. La rimozione delle aggiunte (in questo caso di un intervento di restauro precedentemente realizzato), infatti, è una questione assai delicata a cui si deve ricorrere raramente; nella *Carta del Restauro* del 1972 si stabilisce il divieto di rimozione e demolizione che cancellino il passaggio dell'opera attraverso il tempo, a meno che non si tratti di limitate alterazioni deturpanti o incongrue rispetto ai valori storici dell'opera¹⁸⁶. Gli interventi di pulitura realizzati nel 1972, sono realizzati con tecniche tradizionali e meno innovative rispetto a quelle impiegate nell'intervento del 2011 ma, in entrambi i casi, l'obiettivo è quello di preservare

¹⁸⁵ Susanna BRACCI, Monica GALEOTTI, Daniela PINNA, *Marble statues and panels of San Petronio facade in Bologna- state of conservation after 40 years since restoration*, in 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone Columbia University, New York, 2012;

¹⁸⁶ G.PALMERIO, *Il progetto conservativo*, in Giovanni CARBONARA, *Trattato di restauro architettonico*, Vol.III, Torino:UTET, 1996,p.632;

la patina nobile, la testimonianza di interventi di restauro realizzati in precedenza, qualora non precludano la conservazione e l'integrità dei materiali stessi. Gli interventi sono ponderati e misurati per compierli nel modo più selettivo e controllato possibile, secondo i mezzi del tempo, con attenzione al rispetto delle superfici integre. Per la *Carta del Restauro* del 1972, infatti, è consentito effettuare delle puliture che «[...] non dovranno arrivare alla nuda superficie della materia di cui constano le opere stesse [...]»¹⁸⁷. E ancora, si cita: «[...] la patina delle pietre deve essere conservata per evidenti ragioni storiche, estetiche, ed anche tecniche, in quanto essa disimpegna in genere funzioni protettive, come è attestato dalle corrosioni che prendono inizio dalle lacune della patina. Si possono asportare le materia accumulate sopra le pietre – detriti polverosi, fuliggine, guano di colombi, ecc.- usando solo spazzole vegetali o getti d'aria a pressione moderata. Dovranno perciò essere evitate le spazzole di metalliche, i raschietti, come pure sono, in generale da escludere i getti a forte pressione di sabbia naturale, di acqua, di vapore, e perfino sconsigliabili i lavaggi di qualsiasi natura [...]»¹⁸⁸. In questo senso, entrambi gli interventi di pulitura rispettano i principi del restauro: nell'intervento del 1972 si pone attenzione all'eliminazione dello strato di materia organica, senza intaccare la superficie intatta dei marmi mentre, nell'intervento del 2011 è importante la conservazione delle patine e dello strato di resina acrilica e siliconica, laddove non costituiscono un pericolo nei confronti dell'integrità del manufatto. Per quanto riguarda il tema dell'intervento di consolidamento, è possibile ragionare su alcuni aspetti legati sia alla compatibilità chimico-fisica dell'intervento di consolidamento realizzato nel 1972 sia alla durabilità ed al legame con l'intervento del 2011. L'intervento di consolidamento del 1972, è riconosciuto ed ampiamente studiato per la sperimentazione di una miscela di resina acrilica e siliconica con duplice funzione consolidante e protettiva, che prende il nome proprio di *Bologna cocktail*. La durabilità, l'efficacia e la compatibilità dell'intervento sono verificate grazie all'analisi di campioni prelevati nella fase di diagnostica dell'intervento del 2011, 40 anni dopo la sua realizzazione. Questi risultati si distaccano totalmente rispetto alle considerazioni ed alle analisi effettuate su questi tipi di prodotti che, generalmente, presentano numerose limitazioni di utilizzo dovute al manifestarsi di fenomeni di degrado connessi alla prolungata esposizione a variazioni di temperatura e umidità o ad agenti atmosferici e radiazioni UV, che ne compromettono l'efficacia e la durabilità¹⁸⁹. È vero che, in questo specifico intervento, l'impiego simultaneo di resina acrilica e silicone risulta più efficace rispetto al solo utilizzo della resina acrilica, poiché ne

¹⁸⁷ Art.7, comma 2, *Carta Italiana del Restauro*, 1972;

¹⁸⁸ *Carta Italiana del Restauro, Istruzioni per la condotta dei restauri architettonici*, Allegato A, 1972;

¹⁸⁹ Per ulteriore approfondimento si rimanda al capitolo 2.2.5 *Prodotti organici polimerici con funzione consolidante e protettiva* a p.92;

migliora l'impregnazione profonda all'interno delle porosità e quindi l'assenza di un'incrostazione superficiale, causa di alterazione cromatica del manufatto e particolarmente suscettibile a fenomeni di fotodegradazione dovuta all'assorbimento di raggi UV che innescano reazioni chimiche dannose per il prodotto stesso (*chain-scissioning e cross-linking*). Dal punto di vista della compatibilità e dell'efficacia dell'intervento di consolidamento del 1972, l'esito positivo ed ampiamente duraturo può trovare origine nelle caratteristiche fisiche e strutturali del supporto lapideo, nel metodo di applicazione, nella presenza di interventi precedentemente realizzati e di patine a sottolineare, ancora una volta, che ogni caso è unico e particolare, con la possibilità di ottenere risultati inattesi. Nello specifico, l'assenza di meccanismi di alterazione chimica e molecolare, anche dopo 40 anni, del *Bologna cocktail* può essere dovuta alla presenza della patina ad ossalato di calcio che diviene uno strato protettivo delle superfici sottostanti, diminuendo l'assorbimento dei raggi UV e l'azione degradante degli inquinanti atmosferici che ne causerebbero il deterioramento. Per questa ragione, nell'intervento del 2011, si decide di preservarla tramite interventi di pulitura selettiva. Inoltre, la maggior parte dei casi studio analizzati precedentemente¹⁹⁰, indagano sull'applicazione di questi prodotti principalmente su materiali marmorei, grazie alla loro particolare struttura cristallina. È verificato, infatti, che questa miscela di prodotti non è particolarmente efficace quando applicata su supporti lapidei molto porosi a causa della scarsa impregnazione profonda, con il rischio di ottenere incrostazioni superficiali ad elevato rischio di fotodegradazione. In generale, dunque, gli esiti positivi relativi alla compatibilità, all'efficacia e alla durabilità dell'intervento del 1972 veicolano le scelte compiute nel restauro del 2011 con l'obiettivo di mantenere un legame ed un dialogo con ciò che è stato eseguito in passato. Grazie all'efficacia del trattamento del 1972, nel 2011 si opta per interventi di consolidamento puntuali e circoscritti, come stuccature ed incollaggi; l'obiettivo è quello di effettuare un minimo intervento, solo nelle porzioni che richiedono maggiore attenzione nei confronti della possibilità di formazione di ristagni ed accumulo d'acqua (fessure, fratture ecc) per eliminare possibili cause di degrado future. In questo senso, l'intervento di restauro nel suo complesso, deve porsi in relazione non solo al passato ed al presente ma anche al futuro del manufatto. In generale, questi interventi di restauro sono fondamentali nel rispetto della responsabilità verso le generazioni future; San Petronio, infatti, rappresenta un simbolo riconosciuto dalla comunità bolognese che gli attribuisce non solo valori culturali, storici ed artistici ma anche sociali e di comunità. L'obiettivo di un buon intervento di restauro è anche quello

¹⁹⁰ Per ulteriore approfondimento si rimanda al capitolo 2.2.8.3 *Resine acriliche* a p.125;

di assicurare la fruizione alle generazioni future della ricchezza del proprio patrimonio e dei valori ad esso connesso¹⁹¹. Inoltre, seppur nell'intervento del 1972 si attua un intervento di pulitura molto consistente, con rimozione delle patine, l'obiettivo è sempre quello di preservare l'integrità del bene nel lungo termine ed attuare solo gli interventi strettamente necessari per il raggiungimento di questo scopo. Tutte le operazioni, in entrambi gli interventi, sono supportate da informazioni e dati raccolti durante un processo di indagine importante che, nel caso specifico del 2011, è esito dell'efficace collaborazione fra diversi ambiti disciplinari nella formulazione e raccolta di più dati possibili, tramite l'impiego di tecnologie e software avanzati. L'intervento del 2011, grazie all'innovazione tecnologica, può vantare particolare attenzione alla sostenibilità degli interventi e ad un sistema di gestione e monitoraggio del bene e degli interventi, continuo. Rispetto ai requisiti e ai criteri contemporanei¹⁹² di valutazione di un intervento di restauro, quelli compiuti sulla facciata di San Petronio si possono ritenere coerenti e ben eseguiti.



Figura 46 Mosaico di fotografie rappresentanti la facciata di S.Petronio post-intervento del 2011 (a), le superfici pre e post pulitura (b), operatore durante la fase di pulitura a laser (c) e operatore durante la fase di stuccatura (d) (https://studioleonardo.it/portfolio_page/facciata-monumentale-della-basilica-di-s-petronio/)

¹⁹¹ ICOMOS, *European quality principles for eu-funded interventions with potential impact upon cultural heritage*, 2018;

¹⁹² ICOMOS, *European quality principles for eu-funded interventions with potential impact upon cultural heritage*, 2018,p.51 ;

San Andrea della Valle, Roma, 1989-1991 e 2012

La facciata è realizzata con travertino estratto da cave limitrofe. È presente un particolare lavoro di stuccatura in gesso (inconsueto per uso esterno) tra i buchi del travertino e i giunti tra i vari blocchi, per assicurare la copertura di ogni imperfezione. Nonostante l'elevata solubilità del gesso, grazie all'esposizione a nord della facciata che la rende poco esposta alla pioggia battente, le stucature risultano ben conservate; dove sono più esposte all'acqua, invece, si presentano altamente corrose. Si registra un diffuso utilizzo di grappe in ferro usate per il montaggio dei blocchi di travertino, anche a contatto con le stucature in gesso, causa di incompatibilità chimica dovuta all'acidità del gesso che promuove fenomeni corrosivi sugli elementi metallici. Tuttavia, non pare che si manifestino spaccature della pietra attribuibili all'impiego di queste grappe, forse perché la bassa porosità del travertino e l'attenta stuccatura dei giunti e dei difetti superficiali hanno limitato la circolazione dell'acqua all'interno del materiale e della facciata stessa. Per quanto riguarda la pietra, le indagini preliminari mostrano che le superfici riparate dall'acqua presentano croste nere molto spesse e ricche di gesso, talvolta vi è la compresenza di croste calcaree o patine ad ossalato di calcio. Oltre alla presenza di croste nere, si evidenzia la presenza di zone grigie (superficie della pietra erosa in parte da acqua piovana e rideposizione di materiale trasportato per ruscellamento) e zone bianche spesso soggette a fenomeni di rideposito di materiale solubile disciolto in acqua. Il progetto di restauro prevede una prima fase di pulitura, inizialmente si propone l'uso di acqua nebulizzata o impacchi di agenti chimici, per poi ritenere più opportuna l'applicazione di metodi meccanici a secco favoriti dall'elevata resistenza meccanica del travertino. I metodi di pulitura scelti, in seguito a sperimentazioni su campioni prelevati, si riferiscono all'impiego di mini-pistole ad aria compressa, a bassa pressione, e particolato di allumina per la rimozione delle croste nere. L'intervento di consolidamento è stato eseguito mediante impregnazione di silicato di etile diretta a pennello, in quelle rare zone in cui il travertino è affetto da disgregazione. Si è effettuata anche la stuccatura di tutte le lacune superficiali, per la conservazione della facciata nel lungo termine. I frequenti difetti del travertino richiedono un intervento molto diffuso attraverso micro-stuccatura di cavità, tramite impiego di malte di calce tradizionali (pozzolanica per il consolidamento profondo e una più chiara per quello superficiale, per migliore compatibilità cromatica con il travertino). Per quanto riguarda le stucature preesistenti, queste non sono state rimosse; il discorso è valido sia per quelle originali che per quelle eseguite successivamente, in interventi di consolidamento ad inizio XX secolo, tramite l'impiego di cemento. In seguito alla pulitura, però, la colorazione molto scura delle stucature a base di cemento è evidenziata rispetto al colore delle superfici; per ovviare a questa problematica, senza la rimozione della stuccatura, si decide di applicare uno

scialbo con pittura a base di silicato di potassio, costituita da elevata adesione al cemento e quindi durabilità dell'applicazione nel lungo termine. Sono stati eseguiti degli interventi di consolidamento strutturale, laddove il travertino risultava parzialmente o totalmente distaccato/fratturato a causa della corrosione delle grappe in ferro; si è provveduto alla sostituzione dell'elemento metallico corrosivo con barre di poliestere-vetro e nell'incollaggio strutturale delle lastre di travertino con resine epossidiche. Successivamente all'intervento di consolidamento, si provvede all'applicazione del protettivo siliconico¹⁹³, per preservare il più possibile le superfici dall'azione degradante dell'acqua e degli agenti atmosferici. Nel 2012, un ulteriore intervento di restauro sulla facciata della chiesa, è stato portato avanti dalla società Acanto Restauri di Roma¹⁹⁴, con particolare attenzione alla pulitura del travertino e conseguente rimozione di depositi incoerenti e coerenti mediante micro-sabbiatura a bassa pressione con ossidi di alluminio ed impacchi di sali inorganici per la rimozione dei fenomeni di degrado indotti dal precedente trattamento. La revisione delle stuccature, inoltre, evidenzia l'impiego di materiali non idonei e miscele coerenti con quelle tradizionali (malta idraulica, pozzolana e strato di finitura in grassello di calce). È stata, inoltre, eseguita l'adesione di scaglie di piccole dimensioni. Non sono fornite ulteriori informazioni riguardo questo intervento.

Considerazioni critiche

Questo caso studio offre spunti di riflessione su alcune tematiche, spesso ricorrenti negli interventi di restauro, sia riguardo il rapporto con la *patina* sia nella presenza di interventi precedentemente realizzati, mediante uso di materiali ritenuti o meno adeguati. Inoltre, uno sguardo critico deve essere rivolto alla proposta di tecniche, metodi e materiali sempre tenendo conto del periodo storico, dei mezzi e degli strumenti a disposizione. Per quanto riguarda il rapporto con la *patina nobile*, anche in questo caso emerge la volontà di conservazione della stessa, quando non diviene pericolosa per l'integrità del manufatto. L'intervento di pulitura, dunque, concentra l'attenzione sulla rimozione delle incrostazioni più spesse, diffuse e degradanti per il substrato come le croste nere. Questa tipologia di incrostazione si genera in zone esposte all'azione degli agenti atmosferici riceventi acqua in quantità sufficiente a formare, in loco, una soluzione chimicamente attiva, ma sono protette da un intenso dilavamento da parte dell'acqua piovana. Con il progredire del processo di degrado, la crosta aumenta il suo spessore fino a divenire incoerente rispetto al substrato carbonioso, distaccandosi e lasciando esposta una superficie altamente

¹⁹³ G.RUGGIERI, E.CAJANO, G.DELFINI, L.MORA, G.TORRACA, *il restauro conservativo della facciata di S.Andrea della Valle in Roma*, in *Le pietre in architettura: struttura e superfici*, Atti del convegno di studio di Bressanone 25-28 giugno 1991, Padova:Libreria progetto editore, 1991, pp.535-543;

¹⁹⁴ <https://www.acantorestauri.it/portfolio/basilica-di-santandrea-della-valle-roma/>

porosa e rugosa, che sarà facilmente aggredibile dagli agenti atmosferici ¹⁹⁵. Per questa ragione, si decide di intervenire con la rimozione meccanica a secco di queste incrostazioni, evitando d'inondare ulteriormente d'acqua la facciata ammalorata, mediante micro-sabbatura con particelle di allumina. Questo tipo di metodo di pulitura della superficie è poco compatibile con il substrato e con la manifestazione di degrado su cui è necessario intervenire. È un metodo molto invasivo, in quanto le particelle di allumina impattano negativamente sul substrato più tenero del travertino, causando micro-fessurazioni o altri danni meccanici alla superficie; inoltre, è un metodo poco selettivo nella rimozione delle croste nere. Con le tecnologie odierne, si sarebbe potuto intervenire tramite pulitura a laser o impacchi. Per quanto riguarda l'approccio nei confronti delle stuccature, si opta per la conservazione sia di quelle realizzate in gesso che quelle realizzate in cemento, in interventi precedenti. In questo caso specifico, non si manifesta l'incompatibilità chimica in quanto, il travertino è meno poroso del cemento e i sali solubili in esso contenuti non trovano nella pietra nessun sistema di micro-pori in grado di sviluppare la loro azione corrosiva e degradante. Le problematiche nella coesistenza fra questi due materiali, però, potrebbero insorgere dal punto di vista della compatibilità fisico-termica e meccanica. L'incompatibilità deriva dalle diverse proprietà fisico-meccaniche in relazione ai valori del coefficiente di dilatazione termica lineare (α o CTE) dei due materiali, che indica il loro comportamento (contrazione o dilatazione) quando sottoposti a variazioni termiche, e il modulo di elasticità E differente in quanto, se soggetti alla stessa sollecitazione meccanica, subiscono una diversa deformazione data dalla diversa rigidità. Infatti, il CTE del cemento è circa 0,012 mm/m °C invece quello del travertino è compreso fra 0,0045 e 0,007 mm/m °C il modulo elastico del travertino è compreso fra 52 e 65 GPa e del cemento è circa 25 GPa. Al momento dell'intervento, però, non si tengono in considerazione questi fattori e si decide di non rimuovere le stuccature. In seguito alla pulitura, però, il distacco cromatico fra travertino e cemento è evidenziato; con l'obiettivo di camuffare le stuccature di cemento, si decide di applicare delle scialbature con prodotti compatibili al supporto cementizio. Per quanto riguarda l'intervento di consolidamento, è necessario sottolineare che il travertino è una roccia sedimentaria calcarea (formata principalmente da calcite), piuttosto compatta e formata da una caratteristica vacuolare (cioè formata da piccoli fori in seguito alla decomposizione, avvenuta nei secoli, di materiale biologico). È una pietra con caratteristiche simili a quelle del marmo. Nelle rare porzioni in cui il travertino risulta disgregato, si attua l'impregnazione profonda del silicato di etile; alcuni ragionamenti possono essere fatti riguardo questa scelta. Il silicato di etile è un consolidante

¹⁹⁵ Per ulteriore approfondimento si rimanda al capitolo 1.2.5 *Inquinamento atmosferico e influenza delle precipitazioni nella formazione di croste nere* a p.32;

ampiamente utilizzato nel corso del XX secolo, sia su pietre silicatiche che carbonatiche, per le sue proprietà di bassa viscosità che ne consente l'impregnazione profonda e la stabilità chimica¹⁹⁶. Grazie ai monitoraggi sugli interventi e all'innovazione tecnologica, però, si è visto che presenta alcune limitazioni d'impiego sia causate dal formarsi di fessurazioni e microporosità nel gel (incompatibili con l'obiettivo del consolidamento) sia dall'incompatibilità chimica con i substrati calcarei. Questa incompatibilità, si ricorda, è causata dalla condizione (prima dell'idrolisi) alcalina indotta dai calcari che genera un precipitato morbido, spugnoso e disomogeneo. Tuttavia, vi sono dei casi in cui il silicato di etile mostra buona compatibilità ed efficacia nei trattamenti consolidanti di marmi, in relazione alla loro particolare struttura cristallina ed intergranulare. Non vi sono dati, recepiti da monitoraggi nel corso degli anni, a supporto della compatibilità, efficacia e durabilità nell'utilizzo di questo consolidante in questo caso specifico. Le considerazioni che si possono fare, dal punto di vista chimico è che non vi è un legame chimico fra il substrato calcareo (travertino) e silice del prodotto consolidante; l'assenza di questo legame può comunque favorire la reversibilità dell'intervento, qualora necessaria. Nonostante l'assenza di compatibilità chimica, grazie all'ampia ed approfondita analisi della letteratura compiuta nei capitoli precedenti, ha permesso di evidenziare che il silicato di etile abbia efficacia anche su substrati carbonatici a bassa porosità (tipo marmo), come nel caso del travertino; per questa ragione l'utilizzo di questo consolidante potrebbe avere effetti positivi. È da tenere a mente che, nel caso di pietre costituite da minerali di colore chiaro (come la calcite, nel travertino), le alterazioni cromatiche dovute all'applicazione di silicato di etile si minimizzano. Tuttavia, con gli strumenti e le conoscenze ad oggi in nostro possesso, si sarebbe potuto valutare l'impiego di consolidanti inorganici a base di nano-particelle di idrossido di calcio, per ottenere una migliore compatibilità chimica con il substrato. Infine, grande importanza è data alle operazioni di stuccatura e micro-stuccatura (tramite malta di calce); queste non sono realizzate con finalità di ripristino dell'immagine originale della facciata o per volontà di eliminare i segni del tempo, bensì sono giustificate dalla necessità di conservazione a lungo termine della facciata, eliminando potenziali luoghi d'infiltrazione e ristagno d'acqua in grado di generare meccanismi di degrado futuri. Tuttavia, nel breve report sul restauro compiuto nel 2012 sulla facciata, si cita la necessità d'intervento nella rimozione, mediante pulitura, dei fenomeni di degrado innescati dall'intervento precedente; questo potrebbe suggerire che le riflessioni fatte in precedenza sull'utilizzo di silicato di etile non abbia avuto esito positivo. Sono, però, necessari ulteriori dati per approfondire questo aspetto. In generale, anche in questo caso, gli interventi di restauro sono formulati sulla

¹⁹⁶ Per un ulteriore approfondimento si rimanda al capitolo 2.2.4.2 *Il silicato di etile, TEOS* e 2.2.8.2 *il silicato di etile*

base del principio del *minimo intervento*, nella definizione e realizzazione di quelle operazioni ritenute necessarie alla conservazione dei valori estetici, culturali, artistici e storici del bene per permettere la fruizione di questi valori da parte delle generazioni future. Dal punto di vista della gestione dei processi, e dei monitoraggi nel lungo termine, non vi sono dati a supporto per la formulazione di un giudizio critico, forse legata alla portata dell'intervento.



Figura 47- Mosaico di fotografie scattate durante l'intervento di pulitura della facciata, eseguito nel 2012 dalla società Acanto Restauri (www.acantorestauri.it)

Duomo di Siena, Siena, 2004-2006

Il restauro della facciata del Duomo di Siena è articolato in fasi di ricognizione storica, con l'obiettivo di ricostruire la processualità storica, le fasi di committenza e messe in opera, e fasi di indagini preliminari a quelle operative, nel rispetto delle normative vigenti. Da prime analisi visive del manufatto, grazie alle quali è stato possibile individuare la consistenza dei materiali, eventuali aggiunte ed interventi effettuati in precedenza, si sono compiute analisi in laboratorio su campioni di pietra prelevata dalla facciata e su campioni di materiale simile per sperimentare l'applicazione di prodotti consolidanti e protettivi. La facciata è composta da differenti tipologie di materiali lapidei naturali, con caratteristiche, proprietà e manifestazione di fenomeni di degrado altrettanto diversificate: Marmo grigio della Montagnola, travertino, Rosso ammonitico di Gerfalco e Serpentinite di Crevola. Questi materiali sono soggetti ad esfoliazione, disgregazione, erosione, polverizzazione, distacco di porzioni, presenza di vegetazione infestante ed attacco da organismi biodeteriogeni, alterazione cromatica rosata (per presenza di batteri), residui di patine artificiali pigmentate o trasparenti, croste nere, fenomeni di fratturazione, fessurazione, scagliatura. Attenzione particolare è data alla presenza di patine ed incrostazioni ed alla formulazione di un intervento di pulitura; ritenendo insufficienti i dati relativi alla loro composizione e sulla loro sequenza stratigrafica, è necessario proporre un intervento di pulitura adatto per evitare di rimuovere parti

importanti non visibili ad occhio nudo. Si sottolinea l'importanza, nell'intervento di restauro monumentale, di una progettazione e pianificazione a priori delle varie operazioni, anche ai fini dell'ottimizzazione dei tempi di esecuzione. In seguito alla rimozione meccanica dei depositi incoerenti e del guano di volatili, si è proceduto con le operazioni di: disinfestazione delle porzioni intaccate dai biodeteriogeni, catalogazione e velinatura provvisoria degli elementi distaccati dal supporto attraverso preconsolidamento e, successivamente, consolidamento con impregnazione di silicato di etile, applicazione di prodotti protettivi sulla superficie. In particolare, la pulitura non è stata eseguita solo con finalità conservative, relative all'eliminazione dei depositi inquinanti e dei fattori di accelerazione del degrado, ma anche con finalità estetiche per riportare un equilibrio laddove sono presenti vistose alterazioni cromatiche prodotte dalla presenza di elementi metallici corrosivi. Prima dell'intervento, però, si sono compiuti opportuni test per l'individuazione dei mezzi più adeguati, efficaci e meno invasivi. Per la pulitura di croste nere, nelle zone in buono stato di conservazione si esegue la nebulizzazione seguita da applicazione di compresse imbibite con soluzioni di sali inorganici e rifinitura mediante strumenti di precisione. Inoltre, si è cercato di comprendere la funzione delle patine e delle pellicole e le reazioni che si sarebbero innescate in seguito alla loro rimozione. Si decide di conservare le patine artificiali applicate in passato per reintegrare o sostituire quelle originali ormai perdute. L'accuratezza nell'esecuzione dell'operazione ha permesso di riportare in luce frammenti estesi delle policromie originali e del valore estetico della facciata. Grande attenzione è riservata all'operazione di consolidamento, in particolare quella rivolta agli elementi decorativi maggiormente esposti agli agenti atmosferici. Dopo la fase di preconsolidamento, i manufatti sono stati ripetutamente impregnati a pennello con consolidanti a base di resine metilpolisilossaniche e microemulsioni acriliche (sperimentate da tempo dall'ICR di Roma), per ristabilire la resistenza meccanica, uniformità, coesione delle superfici lapidee altamente degradate. Il consolidamento è stato completato con la sigillatura delle macro e microlesioni della pietra, per impedire le infiltrazioni d'acqua e riducendo la possibilità di innesco di nuovi meccanismi di degrado, mediante stuccatura con malte di calce idraulica o aerea in base al grado di penetrazione profonda e all'entità della fessura. In questo caso, al contrario del precedente, si è ritenuta necessaria la rimozione di quelle stucature realizzate con materiale non idoneo ed incompatibile con il supporto (cemento). In seguito alle operazioni di consolidamento e stuccatura, si è proceduto con l'applicazione del protettivo idrorepellente.¹⁹⁷

¹⁹⁷ Federica BULIAN, Antonella SARTORI MERZAGORA, *La facciata del Duomo di Siena, Progetto e Restauro*, in Giovanni CARBONARA, *Trattato di restauro architettonico*, Terzo Aggiornamento, vol.XI, Milano: Wolters Kluwer, 2011, p.151-170;



Figura 48-Mosaico di fotografie del report dell'intervento di restauro conservativo della facciata del Duomo di Siena. Fotografia della facciata pre (1a) e post intervento (1b); scultura pre (2a) e post (2b) rimozione del guano in seguito a pulitura; particolare dei marmi (3); particolare di fenomeni di fratturazione e scagliatura del Rosso ammonitico (F.BULIAN et al; 2011);

Considerazioni critiche

Il caso studio precedentemente illustrato mostra l'importanza delle indagini preliminari al progetto di restauro, nella definizione dello stesso, affinché rispetti i principi di compatibilità, durabilità ed efficacia ma anche di minimo intervento.

"[...] La redazione del progetto di restauro di un'opera architettonica deve essere preceduta da un attento studio sul monumento condotto da diversi punti di vista [...] relativamente all'opera originaria, come anche ad eventuali aggiunte o modifiche [...]"¹⁹⁸

È un processo che, sulla base di opportune indagini diagnostiche, consente di ottenere informazioni sullo stato di fatto, fondamentali nella proposta delle varie operazioni. Per questa ragione, ogni singola operazione diviene fondamentale. Ancora una volta, l'intervento di pulitura deve riservare particolare attenzione alla presenza di patine e pellicole. In questo caso specifico, a differenza di quelli illustrati precedentemente, non vi sono informazioni e dati sufficienti riguardanti la composizione e sequenza stratigrafica di queste pellicole e quindi a supporto della comprensione nella loro funzione e reazioni inescapabili in seguito alla loro rimozione. Si decide, in accordo con la teoria brandiana, di rispettare lo stato attuale della materia, non essendo in possesso dei dati necessari per la conoscenza adeguata di queste patine; è meglio optare per la loro conservazione. In quest'ottica, si propone un intervento di pulitura da realizzare con metodi selettivi,

¹⁹⁸Carta Italiana del Restauro *Istruzioni per la condotta dei restauri architettonici*, Allegato A, 1972; 161

circoscritti e puntuali. A tal proposito, l'intervento di restauro rispetta quei criteri di *minimo intervento* richiesti, in quanto si procede con cautela e riflessione prima di proporre un intervento altrimenti irreversibile, come la pulitura¹⁹⁹. Per quanto riguarda il pre-consolidamento, la varietà di materiali lapidei naturali presenti nella facciata, avrebbe potuto richiedere maggiore attenzione e diversificazione nell'impiego del prodotto consolidante proprio in ragione dei diversi fenomeni di degrado, della loro intensità e del supporto lapideo. Vi sono i marmi ed i travertini, che sono pietre carbonatiche molto compatte formate principalmente da calcite, vi è poi la serpentinite di Crevola, una roccia metamorfica composta prevalentemente da dolomite e flogopite, infine il rosso ammonitico di Gerfalco un calcare con contenuti di ossidi di ferro e minerali argillosi. In questo caso specifico, ad una diversità dei materiali coinvolti e dei loro fenomeni di degrado, avrebbe dovuto corrispondere una ricerca più accurata e diversificata di metodi di consolidamento adeguati. Come già detto per i casi precedenti, l'impiego di silicato di etile ha delle limitazioni relative alla compatibilità chimica con i materiali calcarei, a differenza di quelli molto compatti come il marmo, con cui mostra affinità fisica. Nell'operazione vera e propria di consolidamento, si applicano prodotti metilpolisilossanici e microemulsioni acriliche, sperimentati in precedenza dall'ICR, secondo quanto stabilito dalle normative.

"[...] il consolidamento delle pietre o di altri materiali dovrà essere sperimentalmente tentato quando i metodi lungamente provati dall'Istituto Centrale del Restauro diano effettive garanzie [...]"²⁰⁰

A riguardo non è possibile fare delle considerazioni critiche, in quanto sono prodotti non analizzati approfonditamente nell'ambito di questa tesi. Le operazioni di stuccatura, invece, sono realizzate con materiali compatibili con quelli tradizionali e non per finalità prettamente estetiche quanto, ancora una volta, per evitare che l'infiltrazione di acqua nel futuro possa generare fenomeni di degrado. Si è, invece, attuata la rimozione delle stucature precedentemente realizzate con cemento, poiché ritenuto incompatibile con il supporto lapideo. In questo caso, sarebbe opportuno approfondire sia se queste stucature cementizie avessero innescato dei fenomeni di degrado sui supporti, con la loro individuazione, sia se le tecniche utilizzate per la loro rimozione fossero opportunamente misurate per non recare danno al manufatto.

¹⁹⁹ ICOMOS, *European quality principles for eu-funded interventions with potential impact upon cultural heritage*, 2018;

²⁰⁰ Carta Italiana del Restauro *Istruzioni per la condotta dei restauri architettonici*, Allegato A, 1972;

3.2 PROPOSTA DI UN INTERVENTO DI CONSOLIDAMENTO

Sulla base delle premesse teoriche e dei dati raccolti in riferimento a casi studio, presenti in letteratura, si decide di formulare una proposta di intervento, teorica e preliminare, su di un caso studio reale. È necessario premettere che, l'avanzamento di questa ipotesi ha l'obiettivo di supportare le analisi ed i confronti trattati in precedenza con un esempio pratico esemplificativo. Come visto dall'analisi di casi studio, il rapporto fra pratica e teoria è controverso ed estremamente complesso e richiederebbe un approfondimento maggiore supportando la proposta d'intervento con analisi specifiche da eseguire sia in laboratorio che *in situ*, ma non è oggetto di questa tesi. Il caso studio proposto, è interessante poiché realizzato con materiale d'estrazione locale (da cave situate in Valsesia, nord-est del Piemonte) in particolare il marmo bianco e granito bianco.

3.2.1 Breve inquadramento del caso studio: la scala monumentale della Basilica del Sacro Monte di Varallo

Il comune di Varallo Sesia, situato nella parte nord-orientale del Piemonte nella provincia di Vercelli, è un luogo conosciuto non solo per le sue attrazioni naturalistiche legate alla vicinanza del massiccio del Monte Rosa ma anche per quelle artistiche e culturali, in particolar modo legate al Sacro Monte; insieme a quello di Orta, Crea, Oropa, Belmonte, Ghiffa, Domodossola, Varese e Ossuccio, fa parte del complesso sistema di Sacri Monti del Piemonte e della Lombardia che dal 2003 sono stati dichiarati Patrimonio UNESCO²⁰¹. Nel caso specifico del Sacro Monte di Varallo, è costruito per iniziativa di Bernardino Caimi (?-1499) che, di ritorno dalla Terra Santa alla fine del XV secolo, decide di ricreare i luoghi santi della Palestina per consentire ai fedeli di svolgere i riti del pellegrinaggio. Il progetto è stato portato avanti grazie all'appoggio del duca di Milano, Ludovico il Moro e della nobiltà varallese che contribuì, con numerose donazioni, alla costruzione della complessa fabbrica²⁰². È un progetto che si svolge nel corso di diversi secoli, coinvolgendo numerose personalità fra cui il pittore, scultore ed architetto valesiano Gaudenzio Ferrari (Valduggia 1475/1480- Milano, 1546), l'architetto valesiano Galeazzi Alessi e San Carlo Borromeo (Arona 1538-Milano 1584), nominandolo *La nuova Gerusalemme*. Il complesso è situato su un pianoro a quota più elevata rispetto a quella del centro abitato, all'interno della Riserva Speciale Sacro Monte di Varallo (figura 46), ed è raggiungibile sia con la strada pedonale originaria, con l'auto e con la funivia. Il complesso è formato da 43 cappelle, dalla Basilica di S.Maria Assunta e da alcuni edifici turistico-ricettivi e di servizio. Le cappelle sono disposte in ordine cronologico rispetto alle vicissitudini narrate, in riferimento agli elementi ed eventi cardine del culto cristiano cattolico; dal *Paradiso terrestre di Adamo ed Eva* (cappella 1) al *Santo Sepolcro* (cappella 43). Ognuna delle

²⁰¹ Dal sito dell'Ente di Gestione dei Sacri Monti, sacrimonti.org;

²⁰² Riserva Speciale Sacro Monte di Varallo, www.sacromonte-varallo.com;

cappelle è dotata di un ricchissimo apparato decorativo scultoreo e pittorico, con circa 400 statue di terracotta dipinta e affreschi con più di 4000 figure²⁰³. In generale, vi sono documenti di archivio²⁰⁴ che descrivono la tipologia di materiali di estrazione da cave locali²⁰⁵ per la realizzazione della struttura delle cappelle, appalti dei lavori di costruzione, realizzazione, manutenzione e restauro dell'esistente. I materiali più utilizzati sono quelli tradizionali: legno e tegole in arenaria per le coperture, murature a secco in blocchi di pietra d'estrazione locale (soprattutto granito), rifiniture in intonaco di calce. Il caso particolare, però, è quello della facciata della Basilica dell'Assunta (figura 51), situata nella Piazza del Tempio, e culmine del percorso di pellegrinaggio. Per ulteriori approfondimenti sulle tematiche relative alla cultura ed alla tradizione architettonica di Varallo Sesia, con particolare attenzione al Sacro Monte, si rimanda alla consultazione di altra bibliografia (esempio: Guido Gentile, *I Sacri Monti*, 2019; Giovanni Reale, Elisabetta Sgarbi, *il teatro del Sacro Monte di Varallo*, 2009), difficilmente reperibile durante questo periodo di pandemia. Inoltre, il sito è oggetto di progetti e finanziamenti europei che riguardano corsi di formazione permanente per specialisti. Tuttavia, una parte di documenti d'archivio, utili a definire un inquadramento generale del bene, si sono potuti consultare e riportare in seguito.

²⁰³ sacromontedivarallo.org

²⁰⁴ *Archivio dell'Amministrazione civile del Sacro Monte di Varallo, 1544-1948, 73 mazzi, 41 registri, 26 disegni, 3 pergamene, fra cui mazzo n.65, conservazione e tutela del patrimonio artistico, Basilica, 1740-1741 costruzione della tribuna, balaustra e gradinata nella basilica su disegno di Vittorio Alfieri, Archivio Storico di Vercelli sezione di Varallo Sesia;*

²⁰⁵ *Giorgio FAGLIA, Cave Spente nella provincia di Biella, Novara, Verbanco-Cusio-Ossola, Vercelli, 2019;*



Figura 49- Fotografia del Sacro Monte di Varallo, sacromontedivarallo.org;

3.2.2 La Basilica



Figura 50: Fotografia della Piazza del Tempio, con la Basilica, scattata il 03.01.2021;

La costruzione della Basilica è iniziata nel 1614, durante il fabbricerato di Gerolamo D'Adda, su progetto di Giovanni d'Enrico e Bartolomeo Ravelli. Insieme a molti artisti ed artigiani che hanno contribuito alla realizzazione dell'edificio, compare la famiglia Torotto, sia come prestatori d'opera che come fornitori di pietre e colonne. I Torotto, infatti, sono una famiglia di mastri costruttori e lapicidi che ricopriva incarichi di grande rilievo all'interno della comunità valsesiana a cavallo fra Cinquecento e Seicento, come

fabbricieri del Sacro Monte di Varallo e degli oratori di San Gaudenzio, Santa Marta e San Marco situati nel comune. Per la loro attività edile si servivano, principalmente, dei “*sassi provenienti dalla pietraia, di proprietà del comune di Rocca, nei pressi della Madonna di Loreto*”²⁰⁶. La concessione di cavare questo tipo di pietra al lapicida Michelangelo Torotto è documentata²⁰⁷ a partire dal 1643 mentre nel 1654 si documenta l’affitto della pietraia in località Loreto ad un altro mastro. Si trovano resti dell’attività estrattiva di materiale lapideo in due località nei pressi del comune di Roccapietra, a poco più di 4 chilometri dal comune di Varallo; i materiali che si estraevano erano il granito bianco (usato in blocchi per creare il terrazzamento e derivante dalla cava di Cilimo), il marmo bianco-bigio (utilizzato nella realizzazione delle balaustre, dei gradini e del basamento della facciata della Basilica) e l’oficalce (utilizzata nella realizzazione del colonnato del coro all’interno della Basilica)²⁰⁸. La Basilica è terminata un secolo dopo, nel 1713, ma la facciata odierna è esito dei progetti ottocenteschi dell’architetto Cagnolo (1823-1827) dell’architetto Giovanni Ceruti da Valduggia (1883). Riguardo l’origine del materiale utilizzato per la realizzazione della facciata, vi sono dei documenti d’archivio²⁰⁹ del 1740 in cui si propone la costruzione delle balaustre, tribuna e gradinata della facciata della Basilica, su progetto dell’architetto Alfieri. Il materiale proposto per la realizzazione di piedistalli, zoccolatura, cimasa, balaustre e colonne è il marmo proveniente dalla cava di Loreto, lavorati dai fabbricieri fratelli Buzzi. In documenti²¹⁰ (fig.51) di inizio Ottocento, si ritrovano i *Capitolati d’appalto delle opere da Tagliapietre e costruzione di zoccoli, scalinate, e basi della nuova facciata da erigersi al tempio Maggiore del Santuario di Varallo* in cui si fa riferimento al marmo bardiglio estratto dalla cava nella zona di Roccapietra-Loreto; in particolare:

“[...] Sarà tenuto l’appaltatore a scavare nella detta cava tutti li zoccoli sottobasi in quattro pezzi e scalinate della suddetta facciata e darli ben regolati in cava e poi essere trasportati sul Monte ed essere lavorati ove devono essere lavorati in tutto a norma delle dimensioni e riporto che si rilevano dal disegno [...] Sarà pure obbligato l’appaltatore mentre scaverà le suddette pietre il fare tutte le indagini possibili di aver le basi tanto grandi quanto piccole

²⁰⁶ Maria GRAZIA CAGNA, *I Torotto, una famiglia di mastri costruttori e lapicidi, attraverso i documenti d’archivio*, in *De Valle Sicida periodico annuale Società Valsesiana di Cultura*, anno XXVIII, 2018, p.66;

²⁰⁷ ASV/Comune di Roccapietra/m.35/1643 Concessione della facoltà di cavare pietre nel territorio comunale al lapicida Michelangelo Torotto;

²⁰⁸ Giorgio FAGLIA, *Cave Spente nella provincia di Biella, Novara, Verbano-cuso-Ossola, Vercelli*, 2019, p.98, p.108, p.136;

²⁰⁹ ASV/Amministrazione civile del Sacro Monte/m.65/conservazione e tutela del patrimonio artistico/Basilica/1740-41 Costruzione della tribuna, balaustre e gradinata nella basilica su disegno di Vittorio Alfieri;

²¹⁰ ASV/Amministrazione civile del Sacro Monte/m.65/conservazione e tutela del patrimonio artistico/Basilica/1823-1827 Progetto di una nuova facciata della basilica su disegno dell’arch.Cagnolo;

della suddetta facciata dello stesso marmo ed in un pezzo solo o almeno in due pezzi [...] Sarà tenuto l'appaltatore fare dell'istessa pietra delle basi anche le colonne quanto li pilastri e lesene [...] "²¹¹

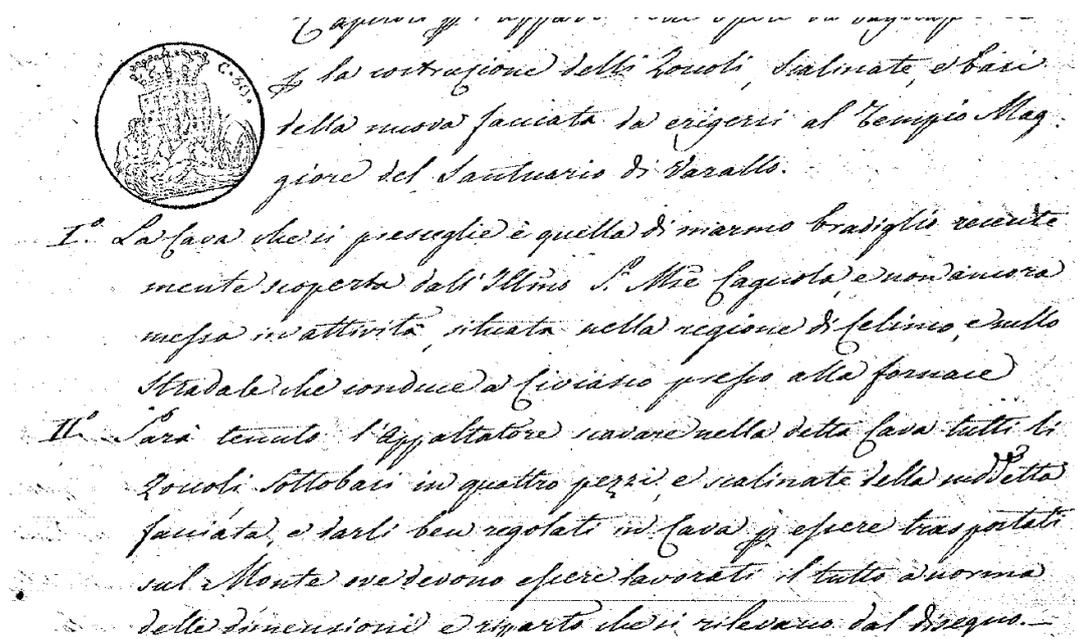


Figura 51 Estratto del Capitolato d'appalto delle opere da Tagliapietre e costruzione di zoccoli, scalinate, e basi della nuova facciata da erigersi al tempio Maggiore del Santuario di Varallo ASV/Amministrazione civile del Sacro Monte/m.65/conservazione e tutela del patrimonio artistico/Basilica/1823-1827 Progetto di una nuova facciata della basilica su disegno dell'arch.Cagnolo

Intorno al 1825-1836 si trovano documenti del comune di Roccapietra, riguardanti la coltivazione della cava di marmo e granito di Cilimo²¹². In particolare, l'amministrazione del Santuario chiede al Consiglio Comunale di Roccapietra, Civiasco e Morondo la concessione di estrazione di materiale dalla cava e la definizione della metodologia di estrazione; la richiesta è stata respinta ma si concede di estrarre e coltivare la quantità di marmo bianco necessaria alla costruzione del portico della facciata della Basilica e marmo verde, da estrarre dal torrente Pascone, per la realizzazione di elementi da porre internamente (fig.52).

²¹¹ ASV/Amministrazione civile del Sacro Monte/m.65/conservazione e tutela del patrimonio artistico/Basilica/1823-1827 Progetto di una nuova facciata della basilica su disegno dell'arch.Cagnolo;

²¹² ASV/ Amministrazione civile del Sacro Monte/m.188/viceintendenza/1823-36 Rocca: atti contenenti la coltivazione di marmo di Cilimo ;

con lettera N. 16. del 8. Gng.
partecipate alla Fabbrica del
Sacro Monte di Cilimo

La Regia Segreteria Intero a cui ho comunicato le di
Le osservazioni, e le opposizioni dei Consigli comunali di Frosino,
Mottone, e Rocca riguardo alla domanda della fabbrica di
Varallo per la concessione della cave di marmo situate sul territorio
di quest'ultimo Comune, ha dichiarato non farsi luogo a tale
concessione. Sarà però facoltativo a quella fabbrica di
escavarne la quantità necessaria per la costruzione dell'istesso
tempio. Per altro si avverte che i Comuni

Figura 52 Lettera di risposta alla richiesta di concessione di estrazione di materiale dalle cave nel territorio di Cilimo. ASV/ Amministrazione civile del Sacro Monte/m.188/viceintendenza/1823-36 Rocca: atti contenenti la coltivazione di marmo di Cilimo ;

Altri documenti²¹³, del 1883, contengono la presentazione di un nuovo progetto per la facciata della Basilica di S.Maria Assunta per comunicarlo all'esame della Commissione d'Arte, di fine Ottocento. Si indica l'innovazione della facciata tramite uso di "[...] granito di scelta qualità e lavorato con ogni accuratezza possibile e secondo le migliori regole d'arte [...]".²¹⁴ La nuova facciata si compone di quattro colonne e quattro lesene, coronate da rispettivi architrave, fregio e falso attico in stile corinzio. La parte superiore della facciata, si propone rivestita in lastroni di granito coronati da falso attico e acroteri. Con questo progetto si propone la demolizione della scalinata originaria e del basamento della facciata, per la creazione delle rampe d'accesso e l'esecuzione del nuovo portico; quest'ultimo in realtà non verrà realizzato.

"[...] Detta facciata sarebbe formata di un porticato a quattro colonne in facciata e quattro pilastri aderenti al muro della Chiesa in corrispondenza alle colonne, coronate poi le colonne e i pilastri da rispettivo architrave, fregio e cornice e falso attico, il tutto in stile Corinzio ed in corrispondenza all'ordine architettonico che internamente adorna la Chiesa. L'atrio così formato sporgerebbe dalla facciata del muro della Chiesa al centro della colonna di metri cinque e sarebbe coperto da volta con terrazzo in asfalto. La parte superiore della facciata della Chiesa dal piano del terrazzo al colmo del tetto sarebbe poi

²¹³ ASV/Amministrazione civile del Sacro Monte/m.65/conservazione e tutela del patrimonio artistico/Basilica/1883 Progetto del benefattore Pietro De Luca per dotare la basilica di una nuova facciata;

²¹⁴ ASV/Amministrazione civile del Sacro Monte/m.65/conservazione e tutela del patrimonio artistico/Basilica/1883 Progetto del benefattore Pietro De Luca per dotare la basilica di una nuova facciata;

investita con lastroni di granito di scelta qualità, coronati da frontespizio e da falso attico e da acroteri. [...]”²¹⁵

Nei documenti redatti fra il 1892 ed il 1933²¹⁶, si fa riferimento, invece, al cattivo stato di manutenzione della facciata della Basilica: “[...] *le abbondanti piogge cadute nell’autunno, inverno e primavera scorsi, hanno aumentato le infiltrazioni pluviali di modo che l’umidità ha oramai invaso tutta la parete del prospetto dalla sommità al suolo su cui cola l’acqua piovana. I mosaici sono compromessi e vanno scomponendosi e staccandosi dallo stucco. Se non si adotterà in questi giorni qualche rimedio sollecito e premuroso, i geli del prossimo inverno opera certa ed impressionante di deterioramento e disgregamento [...]”²¹⁷.*

I lavori di restauro della Basilica, nell’anno successivo, riguardano principalmente il rifacimento della copertura per impedire infiltrazioni di acqua piovana e umidità e sono realizzati tra il XVII e XIX secolo; non si hanno fonti riguardo eventuali restauri sulla facciata²¹⁸ (fig.53). La facciata marmorea, così come la si vede oggi, esito del progetto del 1883, ha una gradinata d’accesso affiancata da due rampe coronate da una balaustra. È una facciata simmetrica, con tre portali d’accesso, definita dalla presenza di due ordini di lesene separate da un fregio. Le lesene sono coronate da capitelli di ordine corinzio. Sono presenti dei mosaici tritici posti al di sopra dei portali d’accesso, raffiguranti iconografie sacre. Sulla sommità sono disposti degli acroteri.

²¹⁵ ASV/Amministrazione civile del Sacro Monte/m.65/conservazione e tutela del patrimonio artistico/Basilica/1883 Progetto del benefattore Pietro De Luca per dotare la basilica di una nuova facciata;

²¹⁶ ASV/Amministrazione civile del Sacro Monte/m.65/conservazione e tutela del patrimonio artistico/Basilica/1892-1933 Riparazioni alla facciata della basilica;

²¹⁷ ASV/Amministrazione civile del Sacro Monte/m.65/conservazione e tutela del patrimonio artistico/Basilica/1892-1933 Riparazioni alla facciata della basilica/stato di mantenimento della facciata della basilica del Tempio del Santuario/ 2 ottobre 1913;

²¹⁸ http://www.sacromonte-varallo.com/?page_id=1799

Le abbondanti piogge cadute nell'au-
-tunno, inverno e primavera scorsi, hanno
aumentato le infiltrazioni pluviali, di
modo che l'umidità ha ormai invaso
tutta la parete di prospetto, dalla som-
-mità al suolo, su cui cola l'acqua
piovando. - I mosaici sono compro-
-messi e vanno componendosi e staccan-
-dosi dallo stucco.

Figura 53 Documento dell'Ufficio Tecnico Catastale del Comune di Varallo, riguardo lo stato di degrado che interessa la facciata della Basilica. ASV/Amministrazione civile del Sacro Monte/m.65/conservazione e tutela del patrimonio artistico/Basilica/1892-1933 Riparazioni alla facciata della basilica/stato di mantenimento della facciata della basilica del Tempio del Santuario/ 2 ottobre 1913;

3.2.3 Le pietre

I materiali lapidei naturali impiegati nella realizzazione della facciata della Basilica, come visto dall'analisi dei documenti di archivio, sono principalmente il marmo bianco bardiglio ed il granito bianco, da estrazione da cave locali.

"[...] I territori piemontesi più orientali comprendono aree ricche di marmi che storicamente sono stati utilizzati prevalentemente in Lombardia. Oltre al notissimo marmo di Candoglia tuttora cavato a esclusivo uso della Fabbrica del Duomo di Milano storicamente sono stati sfruttati molti altri giacimenti di materiali congeneri. Tra questi sono degni di nota quelli valesiani che hanno fornito i cantieri di importanti opere locali tra Cinquecento e Seicento a cominciare dal Sacro Monte di Varallo. Erano attive tra le altre, cave di marmo bianco a Cilimo e rosato a Locarno (entrambe frazioni di Varallo) [...]"²¹⁹

In particolare, il marmo bianco bardiglio²²⁰ (fig.54), è composto da calcare dolomitico e presenta una struttura molto compatta. Questo materiale è estratto nelle cave di Loreto, collocate nel territorio fra il comune di Varallo Sesia e Roccapietra (fig.59). Si presenta lavorato in maniera differente in base all'applicazione negli elementi della facciata; nella realizzazione delle parti piane di rivestimento dell'intera facciata è posato in lastre lisce di medie dimensioni, per la realizzazione di elementi modanati (gole dei fregi, dei basamenti delle lesene e delle colonne, trabeazioni ecc...) e di fusti scanalati si utilizzano blocchi lavorati meccanicamente (fig.55). Per la realizzazione del rivestimento del paramento murario a sostegno delle rampe d'accesso, si utilizzano blocchi con lavorazione/finitura eseguita con strumenti a percussione diretta. Dall'osservazione ad occhio nudo, si ipotizza l'uso di martellina con colpi regolari paralleli al piano di posa (fig.56).

²¹⁹ Maurizio GOMEZ SERITO, *Pietre e marmi per le architetture piemontesi: cantieri urbani affacciati sul territorio in Il cantiere sabaudo tra capitale, provincia e residenze di corte*, a cura di Mauro Volpiano, Torino, 2013, p.197;

²²⁰ *Cenni di statica mineralogica degli stati di S.M. il Re di Sardegna ovvero catalogo aggiornato della raccolta formatasi presso l'azienda generale dell'interno per cura di Vincenzo Barelli capo dell'azienda stessa*, Torino, 1835, p.439;



Figura 54 Fotografia del materiale (marmo) scattata il 03.01.2021



Figura 55 Fotografia delle rampe e gradinata d'accesso alla Basilica e basamento della facciata, con i tre portali di accesso. Scattata il 03.01.2021



Figura 56 fotografia dei blocchi di marmo, lavorati meccanicamente per creare la finitura, del paramento murario a sostegno delle rampe d'accesso alla Basilica. Scattata il 03.01.2021

Nella località di Cilimo, compresa nei territori di Roccapietra e Civiasco, è presente la cava di estrazione di granito bianco (fig.61). Questo materiale è formato da feldspato, quarzo bianco e mica nera²²¹, minerali ben visibili e riconoscibili ad occhio nudo. È una pietra molto compatta e resistente ed è utilizzata in blocchi di pietra spaccata nel rivestimento dei paramenti murari a sostegno del terrazzo d'ingresso e per la realizzazione dei gradini della scalinata (fig 58). Proprio grazie alle sue caratteristiche prestazionali di resistenza meccanica elevata, è una pietra adatta all'impiego in porzioni di edificio particolarmente sollecitate e suscettibili all'usura (per esposizione agli agenti atmosferici e per degrado antropico per calpestio, in questo caso).

²²¹ *Cenni di statica mineralogica degli stati di S.M. il Re di Sardegna ovvero catalogo aggiornato della raccolta formatasi presso l'azienda generale dell'interno per cura di Vincenzo Barelli capo dell'azienda stessa, Torino, 1835, p.439;*



Figura 57 fotografia del materiale (granito) scattata il 03.01.2021



Figura 58 Fotografia dei blocchi utilizzati per la realizzazione della scalinata d'accesso alla basilica, scattata il 03.01.2021

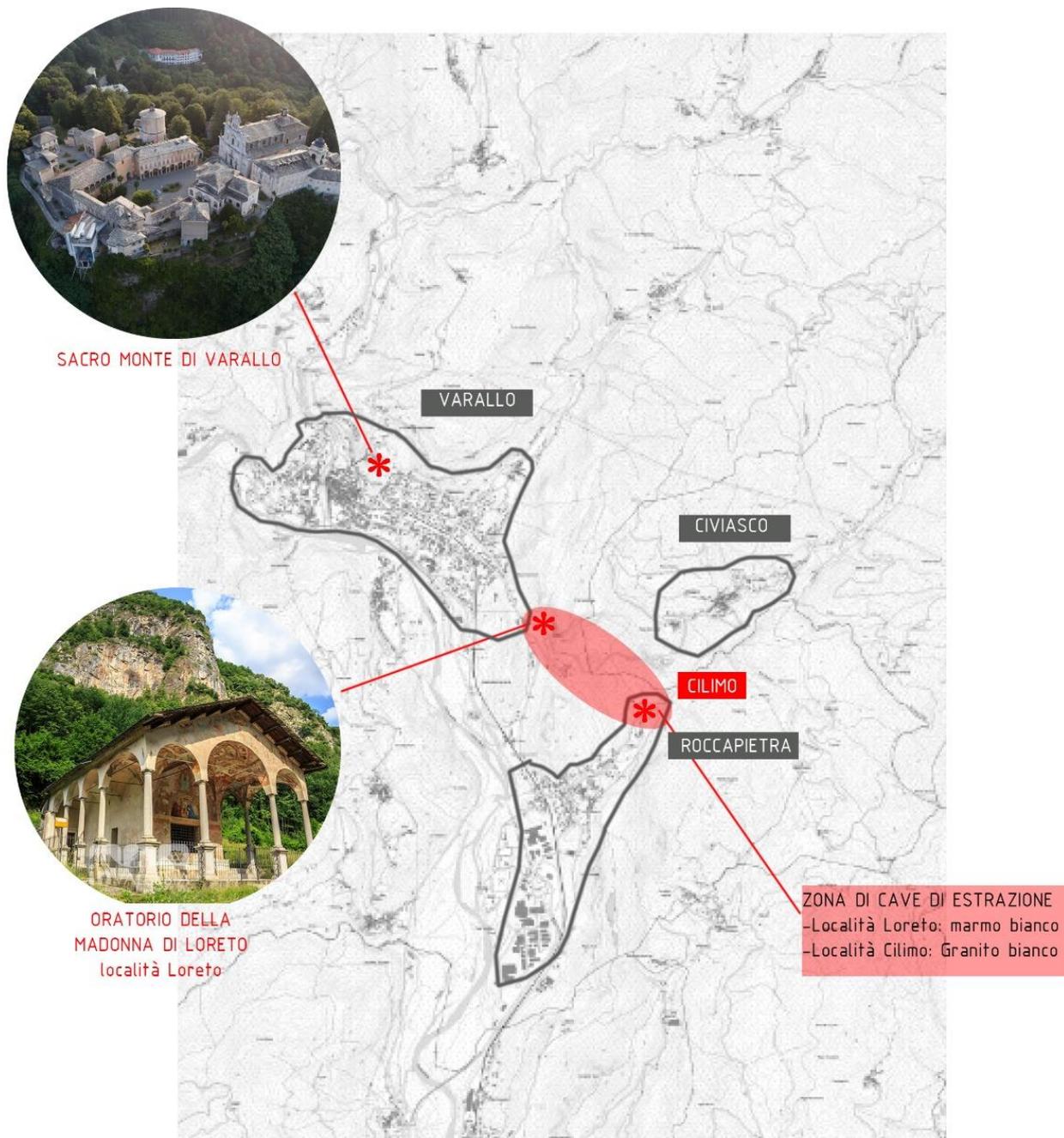


Figura59: schematizzazione delle informazioni riguardanti le cave d'estrazione di marmo e granito bianco di Roccapietra-Civiasco (Cilimo e Loreto) su base cartografica del Geoportale

3.2.3 Fenomeni di degrado

La facciata della Basilica dell'Assunta del Sacro Monte di Varallo presenta fenomeni di degrado diffusi principalmente negli elementi più esposti agli agenti atmosferici, come gli elementi delle balaustrate delle rampe di accesso e negli elementi del basamento della facciata (basamenti delle lesene e colonne dei portali di accesso), per conformazione geometrica della facciata stessa. Questi punti, infatti, risultano maggiormente suscettibili a ristagni d'acqua e, in generale, all'azione dell'acqua piovana e dell'umidità diretta o indiretta. La maggior parte dei processi di deterioramento derivano da fenomeni di scambio, generati dal disequilibrio nell'interazione fra oggetto ed ambiente che lo circonda. Queste relazioni di scambio, sono influenzate e dipendenti da caratteristiche e sollecitazioni ambientali legate alle condizioni microclimatiche di temperatura, umidità dell'aria, ventilazione, esposizione e precipitazioni, oppure da caratteristiche intrinseche del materiale come la composizione chimica e mineralogica, le caratteristiche fisiche e strutturali ed il tipo di lavorazione dei manufatti che ne determinano la resistenza agli agenti esterni (capitolo *1.2.2 Il legame fra sollecitazioni ambientali e caratteristiche intrinseche*). Per questa ragione, la tabella seguente si schematizzano alcuni dati riguardanti le condizioni ambientali e geografiche nel quale è inserito il manufatto, poiché ritenuti utili non solo nella formulazione di ipotesi riguardo l'innescò di fenomeni di degrado (esempio: temperatura, umidità, concentrazione di agenti inquinanti in atmosfera) ma anche nella proposta dei prodotti consolidanti da applicare nell'intervento (esempio: le condizioni climatiche ed atmosferiche devono essere tenute in conto al momento dell'applicazione del prodotto consolidante).

	DATI	RIFERIMENTI
Localizzazione	Basilica del Sacro Monte di Varallo (VC)	
Contesto geografico	Area pedemontana	GAL Terre del Sesia terredelsesia.it
Contesto paesaggistico	Inserito all'interno della Riserva Speciale del Sacro Monte di Varallo con più di 421 specie vegetali. All'interno del Sacro Monte si segnala bosco di faggio a canna d'organo, bosso, tasso, olmo campestre e ilex.	parks.it/riserva.sacro.monte.varallo
Particolarità	Dal 2003 è considerato Patrimonio UNESCO	
Quota altimetrica	612 m s.l.m	Sentieri CAI Varallo Sesia http://servizi.geo4map.com
Precipitazione media annua	1034 mm	It.climate-data.org
Temperatura media annua	10.2°C	It.climate-data.org
Picchi temperatura	Temperatura minima registrata nel mese di gennaio -3.1 °C (Temperatura media -0.5 °C) Temperatura massima registrata nel mese di luglio 25.5 °C (Temperatura media 20.0 °C)	It.climate-data.org
Umidità media annua	/	Dato non presente
Concentrazione media inquinanti nell'atmosfera	Benzene 0,88 µg/m ³ (soglia limite 5,00 µg/m ³ media annua) Biossido di azoto 7,40 µg/m ³ (soglia limite 13,00 µg/m ³ media giornaliera) Biossido di zolfo 3,1 µg/m ³ (soglia limite 125,00 µg/m ³ media giornaliera) Monossido di carbonio 0,7 mg/m ³ (soglia limite 10,00 mg/m ³ media giornaliera) Ozono 65,9 µg/m ³ (soglia limite 120,00 µg/m ³ media giornaliera) Particolato PM ₁₀ 13,0 µg/m ³ (soglia limite 50 µg/m ³ media giornaliera)	Dati di monitoraggio qualità dell'aria di ARPA Piemonte, realizzati nel 2009 nel comune di Varallo Sesia, frazione Roccapietra. Non sono disponibili dati più recenti
Esposizione	Facciata della Basilica con esposizione Nord-ovest	
Presenza di vegetazione	Nella piazza non è presente vegetazione ma nel lato nord-est della Basilica sono presenti alberi ad alto fusto come <i>l'olmo campestre</i>	

In generale, nel caso studio preso in analisi, si osserva la presenza sia di degrado di natura chimica (esempio: croste nere), fisica (fessurazione generata da decoesione intergranulare del marmo, che in profondità può causare aumento della porosità, non visibile ad occhio nudo) e biologica (esempio: colonizzazione biologica). Nello specifico, quelli più diffusi e visibili ad occhio nudo, ad una prima osservazione, sono (dalla nomenclatura UNI 11182:2006): colatura, colonizzazione biologica, croste nere, deposito superficiale, disgregazione, fratturazione/fessurazione, mancanza, presenza di vegetazione e *mechanical damage* (da glossario ICOMOS-ISCS). Di seguito, sulla base delle considerazioni effettuate nel capitolo 1.2 *il degrado dei materiali lapidei naturali*, si evidenziano alcune delle possibili cause d'innesco dei fenomeni di degrado ritrovati nel caso studio.

Dal punto di vista fisico, i blocchi di marmo esposti ad agenti atmosferici e sollecitazioni termiche, sono soggetti ad elevata suscettibilità all'azione dell'acqua per solubilizzazione della calcite. Infatti, i cristalli di calcite, a simmetria romboedrica, fanno sì che coefficiente di dilatazione termica sia anisotropo; questo significa che, in seguito a variazioni termiche, si possono generare delle deformazioni e tensioni che provocano polverizzazione superficiale ed aumento della porosità interna del materiale. Nelle zone dove il marmo è divenuto poroso, l'acqua può penetrare più facilmente in profondità e dilavare i granuli di calcite aumentando la decoesione. Questo fenomeno avviene in presenza di piogge acide, dovute alla solubilizzazione da parte dell'acqua piovana di inquinanti gassosi acidi (quali quelli riportati nella tabella precedente: CO₂, NO_x, SO_x). Le soluzioni acide così formate reagiscono chimicamente con la calcite, producendo dei nuovi composti chimici, più solubili (la trattazione estesa di questi fenomeni è riportata nella sezione 1.2.5.1). Inoltre, in fase di evaporazione dell'acqua, i sali in soluzione migrano lentamente verso l'esterno precipitando nei pori. La causa principale del degrado è quindi innescata da dissoluzione di carbonati presenti nel materiale, aggrediti da soluzioni di acqua e anidride carbonica e solfatica (capitolo 1.2.3 *Pietre compatte e pietre porose: alcuni esempi di meccanismi di degrado in marmi, calcari e graniti*), nonché dalla possibile formazione di subflorescenze, la cui cristallizzazione in forma idrata, accompagnata da importante aumento volumico, può indurre un severo stato tensionale sulla superficie dei pori, ed indurre fessurazioni.

Le croste nere (capitolo 1.2.5.2 *Effetti delle precipitazioni atmosferiche: croste nere*), invece, si generano in zone esposte all'azione degli inquinanti atmosferici (quali SO_x), ricevendo acqua in quantità sufficiente a formare, in loco, una soluzione chimicamente attiva, ma sono protette da un intenso dilavamento da parte dell'acqua piovana. Si sottolinea l'assenza, nell'ambito del caso studio della Basilica del Sacro Monte, di apposite analisi di laboratorio a supporto della conoscenza della composizione di queste

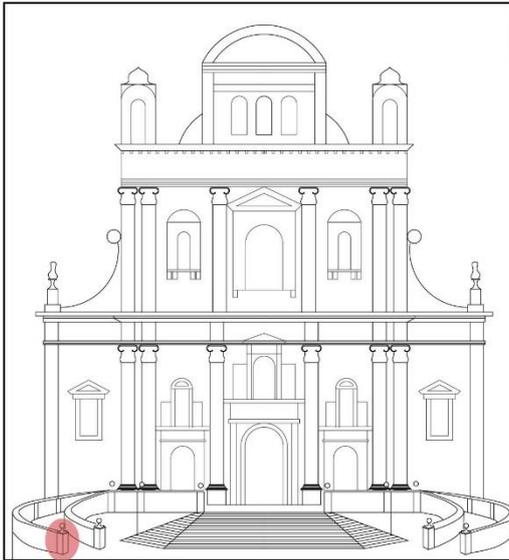
incrostazioni; nella teoria, le croste nere sono principalmente formate da cristalli di gesso prodotto da reazioni di solfatazione tra l'anidride solforosa ed il carbonato di calcio presente nella pietra sottostante. Questi cristalli si presentano molto porosi, capaci di inglobare al loro interno delle particelle carboniose che sono le dirette responsabili sia della colorazione scura dell'incrostazione sia dell'ossidazione dell'anidride solforosa con conseguente produzione di acido nitrico e solforico, che aggrediscono il carbonato di calcio, presente nel marmo, trasformandolo in gesso. I sali prodotti dalle reazioni chimiche, trovandosi in zone protette dal dilavamento, una volta precipitati non sono disciolti ed asportati ma si accumulano formando l'incrostazione. È necessario compiere delle analisi in laboratorio per confermare queste teorie e per proporre un intervento consapevole e mirato di rimozione di queste incrostazioni.

I fenomeni di biodeterioramento (presenza di vegetazione infestante nelle fratture del materiale e presenza di licheni e micro-organismi sia in superficie che nelle micro-fratture generate dalla decoesione intergranulare del marmo) sono favoriti dall'aerosol biologico che indica la dispersione, il trasporto ed il deposito su di una superficie, di cellule vive e particelle anemofile di microrganismi biodeteriogeni per azione del vento; la Basilica è inserita all'interno della *Riserva Speciale del Sacro Monte di Varallo*, con più di 400 differenti specie vegetali ed è immediatamente vicina a vegetazione ad alto fusto come l'olmo campestre. La presenza di biofilm, in generale, può alterare fisicamente le caratteristiche originarie del materiale aumentandone lo stress fisico per aumento della temperatura superficiale, fenomeni di espansione termo-idrici ed aumento della ritenzione idrica, compromettendone la sua durabilità e funzionalità nel corso del tempo. Dal punto di vista chimico, il processo di alterazione è indotto dall'attività metabolica dei microrganismi presenti sul substrato che, rilasciando acidi, solubilizzano i minerali di cui è composta la pietra e corrodono la superficie. Queste sostanze possono reagire con gli agenti inquinanti presenti in atmosfera, trasformandosi in solfati e nitrati altamente corrosivi per i materiali lapidei. Le soluzioni saline penetrate all'interno della struttura tendono a precipitare e cristallizzarsi, in seguito a cicli di evaporazione e condensazione, con conseguente aumento di volume che genera stress fisico, tensioni meccaniche all'interno dei pori generando fessure e disgregazione del materiale. In generale, la presenza di acqua o umidità all'interno delle micro-fessure del marmo o del granito, generano l'ambiente favorevole alla proliferazione di questi organismi (capitolo 1.2.4 *il biodeterioramento*).

Per quanto riguarda il granito, la sua struttura cristallina molto compatta e l'assenza di carbonato di calcio, conferiscono maggiore resistenza al degrado sia per la qualità dei singoli minerali che le costituiscono sia per minore porosità (0,0 – 1,0%). Nella teoria, le

trasformazioni chimiche prodotte dalla presenza di acqua, danno luogo ad una riduzione della silice e degli alcali a favore di ferro ed alluminio, dunque, le alterazioni riguardano la trasformazione dei feldspati in argille che, per loro natura, assorbono e cedono facilmente acqua causando contrazioni o dilatazioni dei minerali e tensioni meccaniche. Per assenza di carbonato di calcio e tenendo presenti le particolari condizioni climatiche e microclimatiche nei quali si trovano l'edifici oggetto di studio, la formazione di incrostazioni e patine nere nei graniti può attribuirsi all'azione biologica di microorganismi. Infatti, i batteri del ciclo dello zolfo svolgono diverse reazioni chimiche riducendo i solfiti e solfati in solfuri, e possono produrre acido solforico in seguito ad ossidazione dei solfuri. Questi prodotti intaccano, sottoforma di incrostazioni nere, ogni tipo di roccia (capitolo 1.2.4 *il biodeterioramento*).

Nelle schede successive si descrivono e schematizzano, in particolare, quei fenomeni di degrado sui quali si ritiene necessario intervenire tramite operazioni di consolidamento. Le schede sono state elaborate e compilate, sulla base delle informazioni in possesso, e facendo riferimento alla norma UNI 11182:2006 nella definizione e riconoscimento dei fenomeni di degrado.



Navigatore, fuori scala

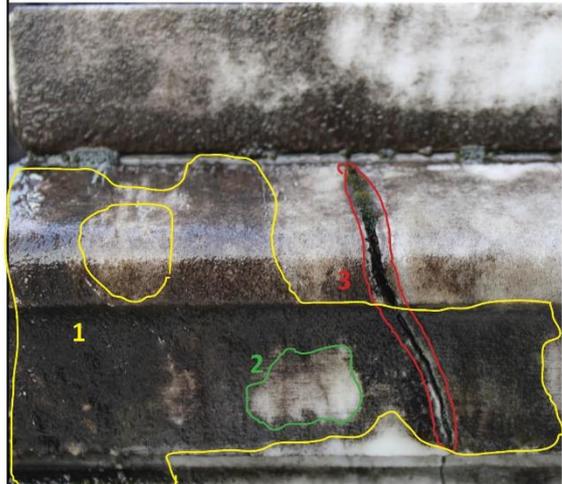
Pilastro della balaustra della rampa laterale di accesso alla Basilica, realizzato in blocchi di marmo bianco liscio ed opportunamente lavorato nella creazione di modanature

Individuazione del fenomeno di degrado, secondo la norma UNI 11182:2006

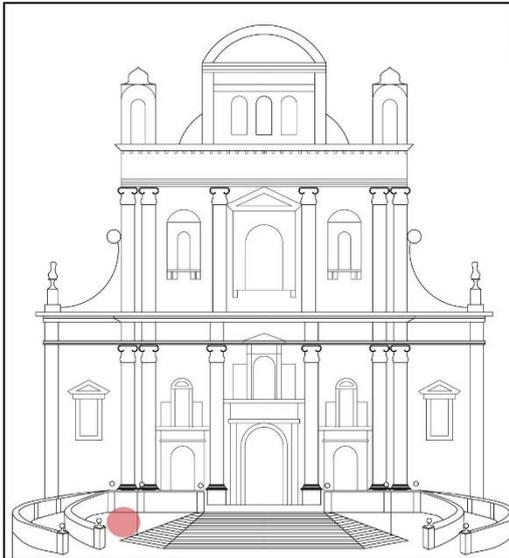
- croste nere, con presenza di substrato lapideo sottostante disgregato (1);
- disgregazione (2);
- frattura/fessurazione (3);

Ipotesi delle cause

- dilavamento dei granuli di calcite per infiltrazioni di acqua per decoesione intergranulare e superficiale;
- azione corrosiva delle reazioni fra calcite e anidride carbonica presente in atmosfera, con produzione sali aggressivi;
- cicli di gelo-disgelo con variazione di pressione capillare che genera tensioni interne manifestate con fratture;
- corrosione superficie per azione metabolica di microorganismi con acidi che solubilizzano i minerali;



fotografie scattate dalla tesista il 03.01.2021



Navigatore, fuori scala

Blocchi di marmo bianco, lavorati meccanicamente per la creazione della finitura, del paramento murario a sostegno della rampa

Individuazione del fenomeno di degrado, oggetto dell'intervento di consolidamento, secondo la norma UNI 11182:2006

-frattura/fessurazione (1) di diversa entità ed estensione con colonizzazione biologica nell'intergranularità o fessure del marmo (*);

-disgregazione (tutta la superficie) per dilavamento acqua piovana;

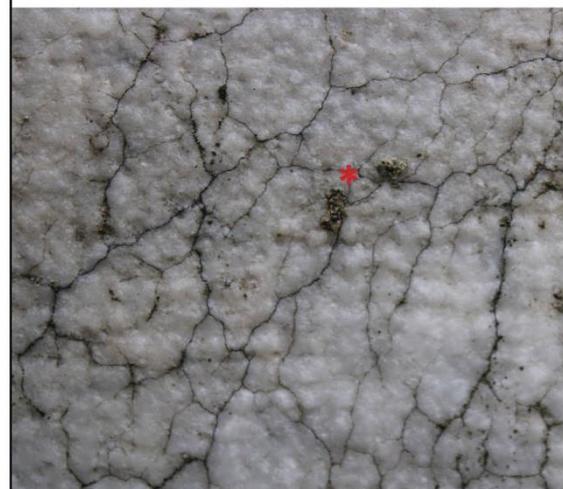
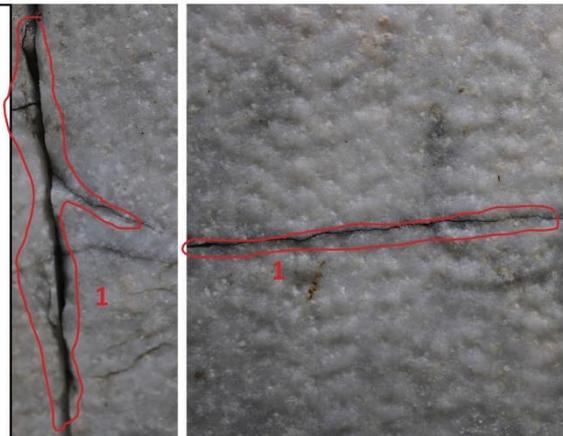
Ipotesi delle cause

- dilavamento dei granuli di calcite per infiltrazioni di acqua per decoesione intergranulare e superficiale;

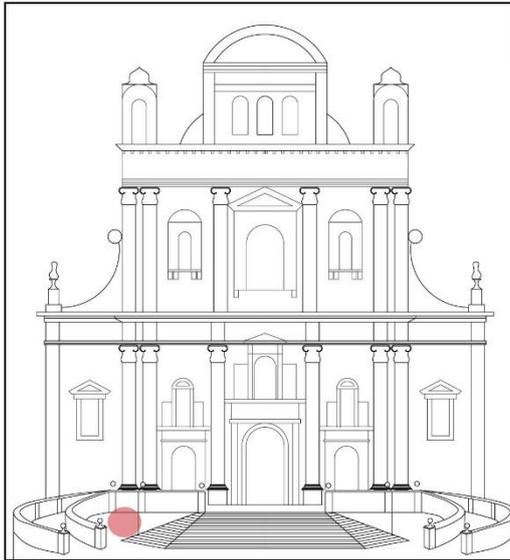
-cicli di gelo-disgelo con variazione di pressione capillare che genera tensioni interne manifestate con fratture;

-condizioni di umidità interna alle micro-fessure in grado di formare un ambiente favorevole alla proliferazione di organismi vegetali;

-lavorazione meccanica dei blocchi di marmo che rende la superficie più suscettibile a manifestazioni di degrado;



fotografie scattate dalla tesista il 03.01.2021



Navigatore, fuori scala

Blocchi di marmo bianco, lavorati meccanicamente per la creazione della finitura, del paramento murario a sostegno della rampa

Individuazione del fenomeno di degrado, oggetto dell'intervento di consolidamento, secondo la norma UNI 11182:2006

- frattura/fessurazione (1) di diversa entità ed estensione con colonizzazione biologica nell'intergranularità o fessure del marmo (*);
- dissesto statico con rigonfiamento della muratura (2);
- croste nere (3)

Ipotesi delle cause

- infiltrazioni di acqua meteorica nella muratura di riempimento;
- dilavamento dei granuli di calcite per infiltrazioni di acqua per decoesione intergranulare e superficiale;
- cicli di gelo-disgelo con variazione di pressione capillare che genera tensioni interne manifestate con fratture;
- condizioni di umidità interna alle micro-fessure in grado di formare un ambiente favorevole alla proliferazione di organismi vegetali;
- azione corrosiva delle reazioni fra calcite e anidride carbonica presente in atmosfera, con produzione sali aggressivi;
- cicli di gelo-disgelo con variazione di pressione capillare che genera tensioni interne manifestate con fratture;

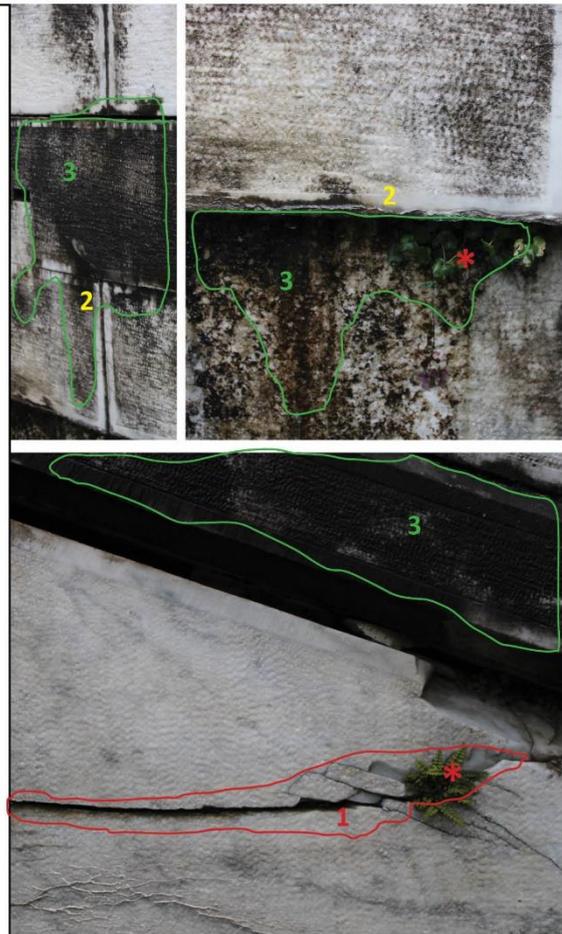
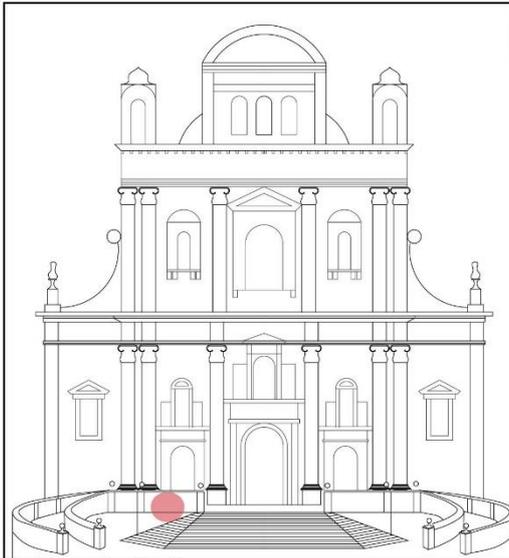


foto scattate dalla tesista il 03.01.2021



Navigatore, fuori scala

Pilastro della balaustra del terrazzo, realizzato in blocchi di marmo bianco liscio ed opportunamente lavorato nella creazione di modanature

Individuazione del fenomeno di degrado, oggetto dell'intervento di consolidamento, secondo la norma UNI 11182:2006

-croste nere (1), con presenza di substrato lapideo sottostante soggetto a disgregazione (2);

Ipotesi delle cause

- dilavamento dei granuli di calcite per infiltrazioni di acqua per decoesione intergranulare e superficiale;

-azione corrosiva delle reazioni fra calcite e anidride carbonica presente in atmosfera, con produzione sali aggressivi;

-cicli di gelo-disgelo con variazione di pressione capillare che genera tensioni interne manifestate con fratture;

-corrosione superficie per azione metabolica di microorganismi con acidi che solubilizzano i minerali;

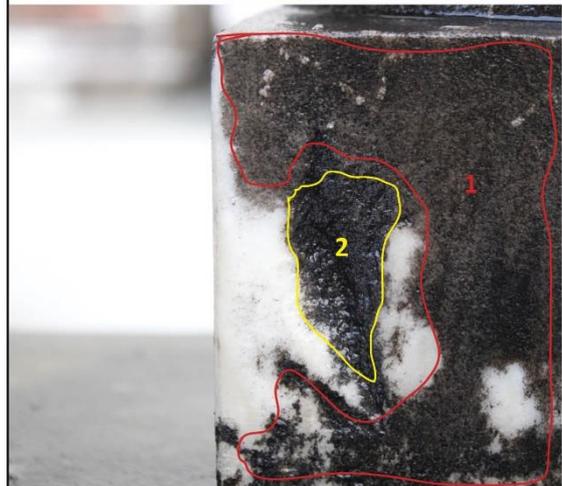
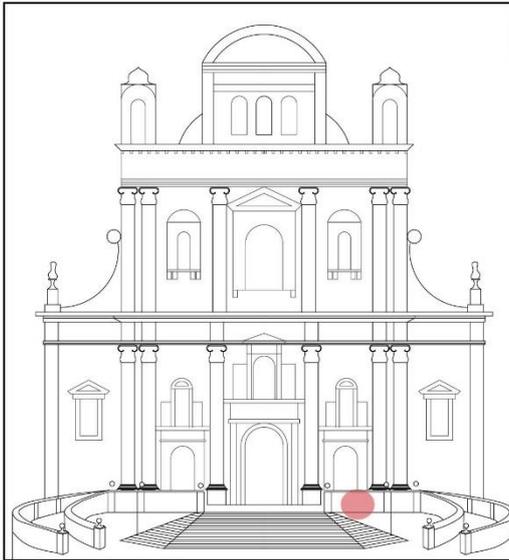


foto grafie scattate dalla tesista il 03.01.2021



Navigatore, fuori scala

Pilastro della balaustra del terrazzo, realizzato in blocchi di marmo bianco liscio ed opportunamente lavorato nella creazione di modanature

Individuazione del fenomeno di degrado, oggetto dell'intervento di consolidamento, secondo la norma UNI 11182:2006

-mancanza (1) con conseguente disgregazione (2) della superficie esposta;

Ipotesi delle cause

- infiltrazioni d'acqua nelle fessure;
- azione degradante di esposizione a variazioni di temperatura (cicli gelo-disgelo) con formazioni di tensioni interne con formazione di fessurazione estesa e non controllata con successiva perdita di porzioni di materiale;
- azione corrosiva delle reazioni fra calcite e anidride carbonica presente in atmosfera, con produzione sali aggressivi;
- cicli di gelo-disgelo con variazione di pressione capillare che genera tensioni interne manifestate con fratture;

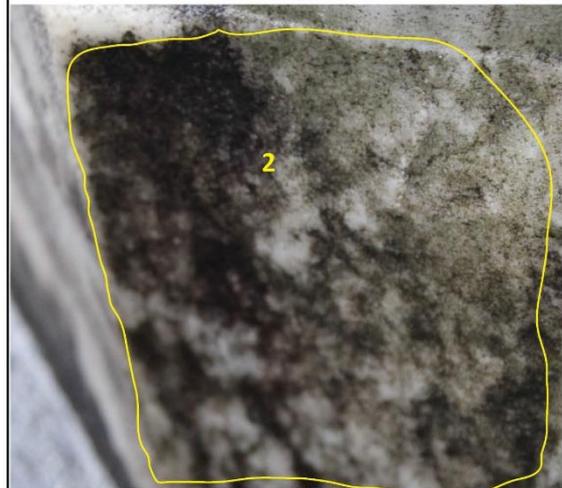
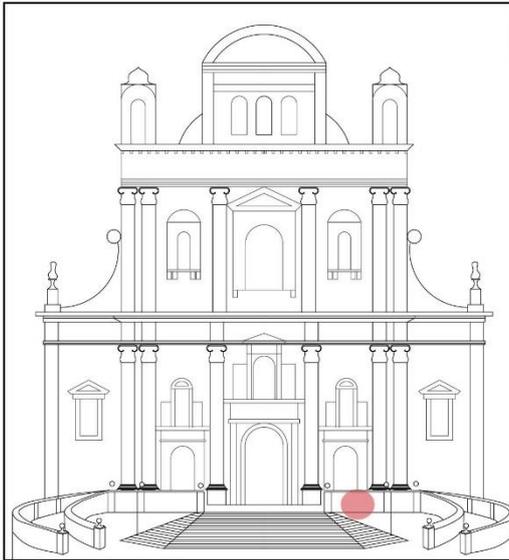


foto scattate dalla tesista il 03.01.2021



Navigatore, fuori scala

Basamento della lesena del portale principale, realizzato in blocchi di marmo bianco liscio ed opportunamente lavorato nella creazione di modanature

Individuazione del fenomeno di degrado, oggetto dell'intervento di consolidamento, secondo la norma UNI 11182:2006

-mancanza (1) con conseguente disgregazione (2) della superficie esposta;

-frattura/fessurazione (3) di diversa entità ed estensione con colonizzazione biologica nell'intergranularità o fessure del marmo (*);

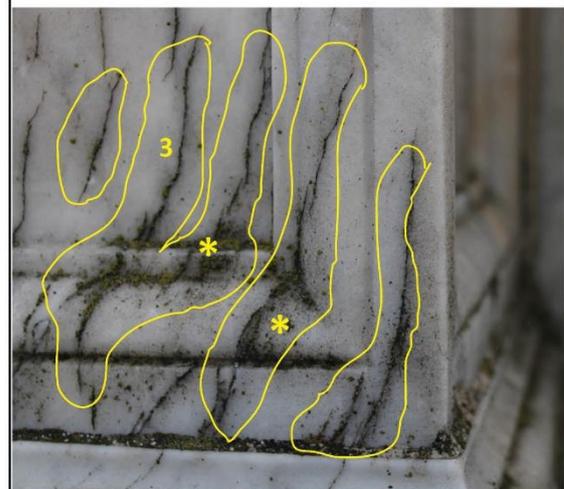
Ipotesi delle cause

-infiltrazioni d'acqua nelle fessure;

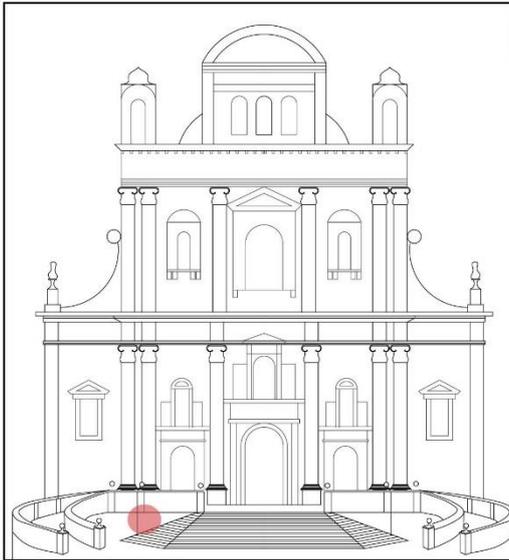
-azione degradante di esposizione a variazioni di temperatura (cicli gelo-disgelo) con formazioni di tensioni interne con formazione di fessurazione estesa e non controllata con successiva perdita di porzioni di materiale;

-ristagni d'acqua nelle micro-fessure che creano ambiente umido adatto alla proliferazione di micro-organismi;

- dilavamento dei granuli di calcite per infiltrazioni di acqua per decoesione intergranulare e superficiale;



fotografie scattate dalla tesista il 03.01.2021



Navigatore, fuori scala

Blocchi del paramento murario di sostegno al terrazzo, realizzati in granito bianco

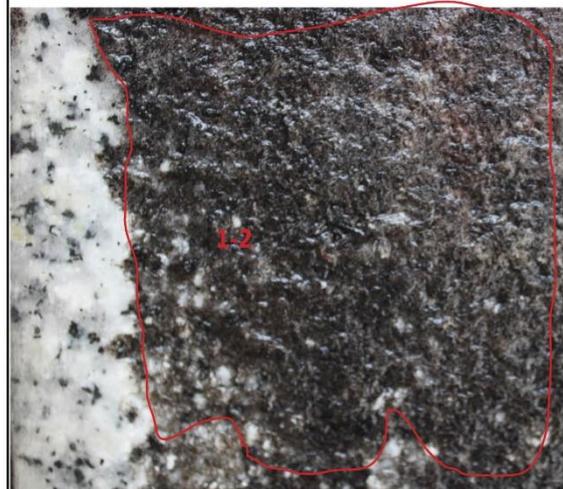
Individuazione del fenomeno di degrado, oggetto dell'intervento di consolidamento, secondo la norma UNI 11182:2006

-deposito superficiale (1), con presenza di substrato lapideo sottostante soggetto a disgregazione (2);

Ipotesi delle cause

-dilavamento per esposizione alle acque meteoriche;

-corrosione superficiale per azione metabolica di microorganismi con acidi che solubilizzano i minerali;



fotografie scattate dalla tesista il 03.01.2021

3.2.4 Proposta d'intervento

Una volta eseguite le analisi preliminari per fornire un inquadramento territoriale e storico del bene, reperendo più dati possibili in riferimento al sito in generale, ai materiali da costruzione e al loro stato di degrado, è possibile proporre un intervento di restauro e, nel caso specifico di questa tesi, un intervento di consolidamento. È importante ricordare che alcuni dati sono da verificare e supportare con opportune analisi da condurre *in situ* ed in laboratorio, che potrebbero costituire una opportuna prosecuzione di questo lavoro di tesi, che di necessità risente delle limitazioni imposta dal periodo di emergenza sanitaria. Oltre ad una fase di conoscenza e studio del manufatto tramite consultazione di documentazione bibliografica e di archivio, è necessario supportare questa fase di diagnostica tramite opportuni strumenti in grado di individuare la consistenza geometrica e materica del bene, oltre ad individuare eventuali interventi compiuti in precedenza e non documentati (rilievo geometrico tradizionale, rilievo con laser scanner, fluorescenza ai raggi X), con l'obiettivo di proporre un intervento di restauro compatibile, efficace e duraturo. Inoltre, l'intervento di restauro è proposto su uno dei simboli riconosciuti da tutta la comunità varallese e valesiana, in generale. Deve essere focalizzato sulla realizzazione di un intervento in grado di tutelare i valori riconosciuti e testimoniati dal manufatto stesso, mediante operazioni controllate e ridotte al minimo necessario alla conservazione dell'integrità, per permettere alle generazioni future di fruirne. Attenzione può essere posta alla gestione e monitoraggio dell'intervento nel lungo periodo.

Nel caso specifico del basamento della facciata della Basilica dell'Assunta del Sacro Monte di Varallo e delle balaustre delle rampe di accesso, realizzate in marmo e granito di estrazione locale, risulta fondamentale compiere una prima operazione di pulitura e trattamento biocida/disinfestante nell'eliminazione dei depositi incoerenti e coerenti superficiali. È possibile che questa fase sia preceduta da operazioni di pre-consolidamento tramite adesione di porzioni distaccate o scaglie di diversa entità, per evitarne il distacco totale durante la pulitura. Come detto in precedenza, però, è necessario compiere un'analisi per la raccolta di dati utili nella comprensione della composizione, stratigrafia e natura delle patine superficiali presenti sul manufatto, con l'obiettivo di distinguere la *patina nobile* (esempio: ossalato di calcio) rispetto alle patine formate da depositi nocivi per la superficie lapidea stessa. Queste due patine, infatti, hanno ruoli differenti in tema di conservazione. Si ricorda che la *patina nobile*, esplicitata dalla teoria brandiana, è considerata come il lento deposito sulla superficie del bene, che merita di essere conservata in quanto testimonianza del tempo trascorso ed arricchimento estetico del manufatto. Questa particolare patina, oltre ad avere valore storico-estetico, ha un ruolo fondamentale nella protezione del manufatto stesso dall'attacco di agenti atmosferici, ragione in più per essere conservata. L'origine di questa patina è individuata nel risultato

della mineralizzazione della componente organica presente nei prodotti dei trattamenti superficiali protettivi; questo dato permette di attribuirne un valore di memoria storica legata all'evoluzione del manufatto e delle tecniche di finitura, combinato all'azione protettiva che genera al supporto. Si differenzia dai prodotti dell'alterazione che devono essere rimossi perché costituiscono dei fattori di instabilità o di possibile accelerazione di meccanismi di degrado (si rimanda, per ulteriori approfondimenti, al capitolo 2.2.1 *Pulitura*). Se si considerano le definizioni riportate nella norma UNI 11182:2006, la distinzione fra queste differenti patine/pellicole è bene evidenziata:

- crosta: modificazione dello strato superficiale del materiale lapideo, di spessore variabile, generalmente dura. È distinguibile dalle parti sottostanti per le caratteristiche morfologiche e spesso per il colore. Può distaccarsi dal substrato che, in genere, si presenta disgregato e polverulento²²²;
- patina: modificazione naturale della superficie non collegabile a fenomeni di degrado e percepibile come variazione di colore originario del materiale²²³;
- pellicola: strato superficiale trasparente o semitrasparente di sostanze coerenti fra loro ed estranee al materiale lapideo (pellicola protettiva, pellicola ad ossalato ecc.)²²⁴;

Un metodo utilizzato nel riconoscimento di queste pellicole e depositi, è l'analisi di campioni tramite microscopia a scansione elettronica SEM, oppure di analisi di sezioni sottili tramite microscopia ottica. Se si dovesse registrare la presenza di queste particolari patine sulle superfici della facciata della Basilica, prese in analisi, la loro conservazione, in accordo con i principi del restauro, sarebbe uno degli obiettivi principali dell'intervento. In tal caso, il sistema di operazioni di pulitura dovrebbe essere altamente selettivo, circoscritto e limitato. Uno dei metodi che si potrebbe utilizzare è la pulitura tramite laser, importante per la conservazione delle patine ad ossalato di calcio e nella pulitura di elementi particolarmente lavorati, per conservarne l'integrità. È possibile ricorrere a metodi alternativi all'uso di prodotti chimici, nell'ottica di ottenere una maggiore sostenibilità dell'intervento, tramite uso di gel di agar, che assorbe le sostanze solubilizzate dalle superfici e batteri solfato-riduttori, in grado di compiere una rimozione selettiva e più profonda di alterazioni chimiche generate dalle croste nere, (riferimento al capitolo 3.1.3 *analisi critica di interventi di consolidamento: San Petronio, Bologna, 1972-1977 e 2011-2014*) molto diffuse nella facciata della basilica del Sacro Monte (Schede n.

²²² norma UNI 11182:2006;

²²³ Idem;

²²⁴ Idem;

1, 2, 4, 7 nel capitolo 3.2.3 *Fenomeni di degrado*). Il metodo di pulitura tramite utilizzo del laser è in grado di rimuovere la crosta nera, grazie al surriscaldamento della stessa per assorbimento di energia ed evaporazione delle componenti organiche, ma potrebbe lasciare dei residui di gesso proprio in relazione alla colorazione chiara di questo componente, che diviene una superficie riflettente piuttosto che assorbente. Per questa ragione si ritiene opportuno intervenire anche mediante impacchi, per ottenere un sistema di pulitura più omogeneo ed efficace. È importante prestare attenzione alle condizioni ambientali durante l'applicazione di impacchi; è preferibile realizzarli durante la stagione più secca, in condizioni di umidità intorno al 40% e temperature medio-alte, per facilitare l'essiccazione. Nonostante il marmo ed il granito siano materiali compatti e particolarmente resistenti alle sollecitazioni meccaniche e agli urti, si ritengono inadeguati i sistemi di pulitura con asportazione meccanica delle incrostazioni, in quanto possono causare danno alle superfici. In tal senso, l'intervento di restauro, nei rispetti del principio del *minimo intervento*, pone l'attenzione alla rimozione esclusiva di quelle forme di degrado e (eventualmente) di interventi precedentemente realizzati, qualora ritenuti incompatibili con le caratteristiche del manufatto o nocivi per la conservazione dello stesso. Se si ritiene necessaria la preservazione delle patine, qualora ritenute meritevoli di conservazione, è da valutare la realizzazione della scialbatura, per eliminare eventuali discordanze cromatiche.²²⁵

Per quanto riguarda l'intervento di consolidamento, si propone per quei tipi di degrado individuati nella Schede presenti nel capitolo 3.2.3 *Fenomeni di degrado*, con riguardo nei confronti delle micro-fessurazioni e dei fenomeni di disgregazione individuati soprattutto in corrispondenza delle croste nere, sul quale è possibile agire una volta effettuata l'operazione di pulitura. L'obiettivo è quello di riportare coesione alla superficie, rendendola meno suscettibile all'attacco da parte di agenti degradanti e nocivi. La proposta dell'intervento di consolidamento, ma anche del restauro in generale, deve avvalersi e fare riferimento ai principi di compatibilità, efficacia, durabilità e sostenibilità. Particolare attenzione deve essere rivolta alla scelta dei prodotti per il consolidamento; come analizzato nei capitoli precedenti (2.2.8 *Analisi critica dell'efficacia, compatibilità e durabilità di prodotti consolidanti*).

Dal punto di vista della **compatibilità**, il marmo è un materiale che presenta compatibilità chimico-fisica con diverse tipologie di prodotti. Dal punto di vista chimico, la scelta del prodotto verterebbe su quelli inorganici a base di nano-particelle di idrossido di calcio, in

²²⁵ Maria Luisa CORRADETTI, *Il restauro delle opere d'arte lapidee fiorentine dopo l'alluvione del 1966: la questione della patina*, Acme 1/2017, pp.163-179;

seguito alla conversione di quest'ultimo in carbonato di calcio si raggiunge un elevato grado di interazione chimica fra supporto e prodotto consolidante. Tuttavia, il prodotto dovrebbe essere opportunamente miscelato con solventi (mix acqua e solventi alcolici come l'etanolo) in grado di agire sulla stabilità cinetica e sulla volatilità, impedendo la formazione di patine biancastre superficiali generate dalla migrazione in superficie delle nanoparticelle, in seguito all'evaporazione del solvente (capitolo 2.2.8.1 *Nanocalce*). Dal punto di vista della compatibilità fisica, i risultati positivi nell'utilizzo di questo prodotto si registrano principalmente nell'impiego su pietre calcaree ad elevata porosità, in cui si evidenzia il miglioramento nelle proprietà di trasporto ed evaporazione dell'umidità interna in assenza di importanti alterazioni cromatiche superficiali del supporto. A causa dell'incertezza e del contrasto nei risultati ottenuti dalle sperimentazioni analizzate nei capitoli precedenti, è preferibile escludere l'utilizzo di questo consolidante nell'intervento. L'utilizzo di composti organometallici a base di silicato di etile, supportata dagli esiti positivi registrati in numerosi interventi realizzati sul marmo (capitolo 2.2.8.2 *Silicato di etile*), sembra quella più appropriata. Si ricorda che, nonostante la scarsa compatibilità chimica fra silicato di etile e substrato calcareo, le particolari caratteristiche fisico, strutturali, cristalline del marmo ne consentono un utilizzo compatibile, efficace e duraturo. Inoltre, la compatibilità tra il consolidante a base di TEOS e la pietra carbonatica può essere accresciuta, modificandone la formulazione. Infatti, è noto che l'aggiunta di alcuni catalizzatori (tra cui il dilaurato di dibutilstagno, DBTL nel prodotto *Conservare OH*, oppure l'n-octilamina) permettono di accelerare e completare le reazioni sol-gel del TEOS, che sono normalmente inibite dalla presenza di cristalli basici di calcite. Tuttavia, la tossicità del prodotto DBTL è nota, e ai fini della sostenibilità dell'intervento si predilige l'utilizzo del tensioattivo n-octilamina. Inoltre, la compatibilità fra prodotti a base di TEOS e pietre carbonatiche è implementata da agenti ponte (*coupling agents*)²²⁶, i quali assicurano l'adesione tra l'alcoxisilano e la calcite, grazie ai gruppi funzionali (amino e fosfati) in essi contenuti. Nei confronti del granito, essendo una pietra silicatica, la compatibilità chimica è adeguata grazie alle caratteristiche acide del quarzo ed altri componenti minerali che favoriscono l'idrolisi acida e quindi il formarsi di uno strato vetroso, omogeneo ed uniforme con elevato potere consolidante. Si ricorda, però, che il solo utilizzo di silicato di etile mostra delle limitazioni dovute alla formazione di fessurazioni e micro-porosità, in fase gel; è necessario funzionalizzarlo ed additarlo con opportuni prodotti in grado di migliorarne l'efficacia.

²²⁶ Feigao XU, Weiping ZENG, Dan LI, *Recent advance in alkoxysilane-based consolidants for stone*, «Progress in Organic Coatings», 2019, pp.45-54;

Per entrambe le tipologie di materiali lapidei, si propone l'applicazione di un composto consolidante, opportunamente miscelato e controllato nei rapporti fra i vari composti, a base di:

silicato di etile (TEOS) + polidimetilsilossano con gruppi idrossilici (PDMS-OH) + tensioattivo (n-octilamina) + solvente alcolico etanolo (in rapporto TEOS:EtOH 1:7)²²⁷

In cui il PDMS-OH ha il compito di aumentare l'elasticità del composto e conferire anche proprietà idrorepellenti, il tensioattivo agisce nella formazione di una struttura meso-porosa del gel e quindi meno soggetta a fessurazione. Inoltre, l'n-octilamina ha funzione di catalizzatore, permettendo di accelerare le reazioni sol-gel del TEOS, che sono invece tipicamente lente in presenza di substrato carbonatico. Bisogna, però, prestare molta attenzione al dosaggio del tensioattivo poiché, una concentrazione elevata può causare alterazione cromatica dovuta ad ingiallimento. A tal proposito, è necessario compiere un monitoraggio del prodotto post-applicazione, per quanto riguarda la comparsa di alterazione cromatica: nel caso del marmo, essendo una pietra chiara potrebbe essere interessata ad ingiallimento mentre il granito, tende ad inscurirsi o ingiallirsi in base ai minerali in evidenza. Uno degli approcci più utilizzati per evitare differenze cromatiche con la pietra originale, e quindi per aumentare la compatibilità estetica, è quello di applicare dei solventi (etanolo o acetone) sulla parte trattata con il consolidante, al fine di rimuovere eventuali residui superficiali che potrebbero indurre variazioni estetiche²²⁸.

Come visto nei capitoli precedenti (*3.2.1 contestualizzazione dei principi del restauro e coerenza dei trattamenti di consolidamento*), la compatibilità dell'intervento di consolidamento e di restauro nel suo complesso, non deve essere valutato solo in base all'affinità chimico, fisica e meccanica fra substrato lapideo e prodotto consolidante ma deve volgere lo sguardo alle relazioni che intercorrono fra forma-spazio-materia, nel rapporto fra architettura e contesto. In questo caso specifico, l'intervento è limitato e circoscritto ad operazioni puntuali o poco estese, che interessano il basamento della facciata della Basilica e le balaustre delle rampe di accesso, con l'obiettivo di restituire integrità alle superfici ammalorate per assicurarne la conservazione. Non vi sono operazioni di grande portata, relative ad integrazioni, sostituzioni di piccole o grandi porzioni dell'edificio; per questa ragione, ad esempio, la compatibilità intrinseca, relativa alla valutazione degli elementi di nuova introduzione, è limitata alla proposta di materiali compatibili circoscritti agli interventi di consolidamento, pulitura e protezione. Inoltre, il rapporto con la preesistenza e con il contesto circostante è salvaguardato, senza nessuno

²²⁷ capitolo 2.2.4.2 *il silicato di etile TEOS*;

²²⁸ George WHEELER, *Alkoxysilanes and the Consolidation of the stone*, Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 2005;

stravolgimento dell'immagine e dei valori racchiusi non solo nel manufatto oggetto d'intervento, ma nell'intero complesso del Sacro Monte, garantendo la continuità con l'architettura stessa.

Nei riguardi dell'**efficacia** dell'intervento di consolidamento, dal punto di vista della relazione materiale consolidante e substrato, particolare attenzione deve essere riservata alle condizioni di applicazione del composto, sia sul marmo che sul granito. La temperatura ottimale dei substrati, al momento dell'applicazione, è compresa fra i 10 ed i 32 °C. In riferimento ai dati climatici raccolti²²⁹, si esclude la possibilità di eseguire l'impregnazione profonda del consolidante nei periodi compresi fra gennaio-aprile e novembre-dicembre (poiché la temperatura media è inferiore ai 10°C) ma è sconsigliabile operare anche nei mesi più caldi di luglio-agosto, in quanto i substrati, seppur esposti a nord-ovest, possono surriscaldarsi in seguito all'assorbimento delle radiazioni solari UV, più intense durante i mesi estivi. Si considerano migliori le condizioni di temperatura previste nei mesi di maggio-giugno e settembre-ottobre. Per quanto riguarda le condizioni di umidità dell'atmosfera e del substrato, la polimerizzazione *in situ* tramite la reazione di idrolisi, avviene proprio grazie alla presenza di acqua che crea un gel di silice stabile che ha funzione di nuova matrice cementante, la quale conferisce coesione e resistenza meccanica alla struttura. Le condizioni ottimali di umidità relativa dell'atmosfera al momento dell'applicazione, sono intorno all'80%, ottenendo un efficace ed omogeneo riempimento dei pori e impregnazione profonda grazie alla lenta evaporazione del solvente, limitando fenomeni di migrazione superficiale con formazione di strati occludenti ed alterazioni cromatiche. Il prodotto consolidante proposto è applicabile sulle porzioni di materiale disgregato, in seguito alla rimozione delle incrostazioni e dei depositi superficiali, nelle porzioni di superficie esposte in seguito a distacco (laddove non è possibile attuare operazioni di adesione, per mancata conservazione del frammento) e nelle fessure/fratture di media estensione generate dalla decoesione intergranulare. Il metodo di applicazione è quello a pennello, ripetendo l'operazione bagnato su bagnato fino a completa saturazione del substrato.

La **durabilità** dell'intervento, "*... D'un materiale protettivo e di leggera manutenzione può anche prevedersi una durezza relativamente breve (cinque, dieci o vent'anni) [...]*"²³⁰, può essere valutata in riferimento agli studi pregressi riguardo il monitoraggio *in situ* di alcuni interventi di consolidamento realizzati tramite applicazione di prodotti a base di TEOS (2.2.8.2 *Silicato di etile/durabilità*). Si registra, in generale, una buona durata

²²⁹ <https://it.climate-data.org/europa/italia/piemonte/varallo-112887/>

²³⁰ Giovanni CARBONARA, *Avvicinamento al restauro, Teoria, storia, monumenti*, Liguori Editore, 1997, p.451;

dell'intervento nell'ordine dei 20 anni; in base alla definizione sopra riportata, nel caso di interventi di consolidamento può considerarsi un buon livello. È importante tenere presente che sono coinvolti molteplici fattori che influenzano la qualità e la durabilità del consolidamento, fra cui, è necessario tenere conto delle condizioni del substrato prima del trattamento, della struttura del materiale e la rimozione completa delle cause d'innescio del degrado. Le condizioni dei materiali prima del trattamento, dunque, non influenzano solo l'efficacia del trattamento ma anche la sua durabilità. È da tenere presente che devono essere effettuati dei monitoraggi per il controllo di eventuali alterazioni cromatiche (ingiallimento) dei trattamenti, che ne comprometterebbero la durabilità. A livello teorico, basandosi sulle analisi pregresse, l'eventuale durabilità dell'intervento uguale o maggiore ai 20 anni si può considerare commisurata rispetto al bene, al contesto sociale e culturale nel quale è inserito. Al contrario, se l'intervento richiedesse una manutenzione costante dopo pochi mesi dalla realizzazione, in quel caso sarebbe da ritenersi inadeguato. Il Sacro Monte di Varallo è soggetto a continui cantieri di restauro sulle cappelle, quindi è costantemente monitorato, oggetto di studi e, sotto un certo punto di vista, anche oggetto di attenzione ed investimento economico per la sua tutela e valorizzazione.

La tematica della **sostenibilità**, come si è visto nel capitolo *2.2.6 Sostenibilità degli interventi e problematiche legate all'uso di solventi*, è all'ordine del giorno. Dal punto di vista della pulitura, l'utilizzo di metodi a secco altamente selettivi (laser) o di impacchi mediante uso di batteri o alghe, risulta più sostenibile dal punto di vista della sicurezza degli operatori in quanto non sono utilizzati composti chimici tossici. Dal punto di vista del consolidamento, nell'uso di TEOS funzionalizzato con alcuni prodotti per il miglioramento delle prestazioni, si è evidenziato che l'uso del catalizzatore DBTL è sconsigliato a causa dell'elevata tossicità, sia per gli operatori che per l'ambiente. Per questa ragione si decide di utilizzare il tensioattivo n-octilamina, con livelli di tossicità molto più controllati. Inoltre, il solvente proposto è l'etanolo, più appropriato rispetto ad altri solventi quali: il toluene (presente nel prodotto RC90), solventi chetonici (presente nei prodotti commerciali *Conservare OH/H*) o miscela di idrocarburi alifatici e aliciclici (contenuti nel prodotto commerciale ESTEL1000). L'etanolo, per quanto riguarda gli effetti sulla salute degli operatori, può essere assorbito dall'organismo per inalazione dei suoi vapori o per ingestione e può avere effetti irritanti per gli occhi, il tratto respiratorio e conseguenze sul sistema nervoso centrale qualora ne siano inalate quantità eccessive; ma non presenta elevata tossicità. A livello ambientale, non si riportano valori sul danno per inquinamento atmosferico. Ad oggi, non si è ancora in grado di sostituire completamente questi solventi chimici con delle alternative più naturali, in quanto sono

ancora in fase di sperimentazione. In generale, l'intervento di restauro in sè, per sua stessa definizione, è da considerarsi sostenibile in quanto è volto alla conservazione per le generazioni future del patrimonio esistente.

Per quanto riguarda le fratture di maggiore estensione (esempio: Scheda n.3, capitolo 3.2.3 *Fenomeni di degrado*) è opportuno operare con interventi di micro-stuccatura e stuccatura. Si ipotizza l'utilizzo di resine epossidiche applicate tramite iniezione o malta di calce idraulica naturale, cioè priva di cemento, la cui presenza causerebbe incompatibilità chimico-fisica con il substrato portando ad inefficacia del trattamento. Si specifica che non avendo effettuato analisi e studi riguardo questi tipi di materiali, all'interno di questa tesi, la scelta è ipotizzata sulla base della lettura di alcuni report di interventi di restauro²³¹, senza approfondimento. Stesso discorso è valido per la proposta del prodotto da utilizzare nell'operazione di protezione, con la differenza che le proprietà idrofobiche del polidimetilsilossano (PDMS) sono state studiate (capitolo 2.2.4.3 *Innovazione tecnologica nel superamento dei limiti nell'utilizzo di silicato di etile*). Come detto in precedenza, l'uso di PDMS-OH per additivare il silicato di etile, è utile nel raggiungimento della duplice azione consolidante e protettiva; quest'ultima ottimizzata grazie all'impiego di nanoparticelle di titanio ed alluminio, miscelate nel polidimetilsilossano terminato con gruppi idrossilici, che ne aumentano la resistenza ai cicli di gelo-disgelo.

Una volta compiute le importanti operazioni di pre-consolidamento, pulitura, consolidamento e protezione delle superfici lapidee, è importante compiere una campagna di monitoraggio degli interventi, per valutarne la compatibilità, l'efficacia e la durabilità nel breve ma, soprattutto, nel lungo termine affinché l'intervento di restauro sia coerente con i principi. In tal senso, si sottolinea lo scopo didattico ed analitico nella proposta di questo intervento. Dal punto di vista pratico, per potersi considerare totalmente affine ai requisiti di un buon intervento di restauro, è necessario effettuare ricerche più approfondite ed adeguate nella fase di diagnostica, per definire la consistenza materica e geometrica del manufatto, oltre a definire ulteriori aspetti nella storia e nella vita dello stesso. È fondamentale tenere a mente la responsabilità verso le generazioni future, riconoscendo i valori culturali, storici, artistici e sociali intrinseci del bene rispettando l'integrità del contesto nel quale esso è inserito. La compatibilità dell'intervento, sia dal punto di vista tecnico-scientifico che dal punto di vista di durata, salvaguardia e rapporto materia-spazio, si è voluta raggiungere sia tramite la proposta d'impiego di prodotti compatibili con il substrato, sia tramite un insieme di operazioni circoscritte, controllate, misurate nel rispetto del minimo intervento.

²³¹ Opera di Santa Maria del Fiore, *Annual report 2018, 2018*;

CONCLUSIONE

Lo scopo di questo lavoro di tesi è quello di indagare ed analizzare la complessità del tema del restauro dei materiali lapidei naturali e, in particolar modo, dell'intervento di consolidamento e dei prodotti utilizzati. Nel caso di conci o elementi lapidei, composti a formare un'architettura minerale, il consolidamento è un trattamento conservativo con la specifica finalità di migliorare la coesione tra i componenti minerali, per migliorare le proprietà meccaniche del materiale o l'adesione tra parti deteriorate e ancora sane dello stesso. Questi obiettivi si raggiungono mediante l'introduzione di una sostanza liquida (o una soluzione), chiamate consolidante, all'interno della struttura porosa del materiale, in grado di solidificare e aderire alle pareti dei capillari e delle microfratture, saldandone le discontinuità tra i costituenti minerali. Affinché un intervento di consolidamento sia ben riuscito, è necessario ottenere una buona impregnazione profonda del consolidante, una sua distribuzione omogenea all'interno delle porosità senza migrazione in superficie del prodotto. Nello specifico, come visto dall'analisi di sperimentazioni sui prodotti consolidanti, questi devono avere bassa viscosità e volatilità ed elevata stabilità cinetica per ottenere un buon risultato. I tre consolidanti analizzati, rappresentativi delle tre principali classi di consolidanti, inorganici, metallorganici e polimerici, hanno caratteristiche e proprietà, limiti e potenzialità differenti ma la buona riuscita dell'intervento di consolidamento non dipende esclusivamente dal tipo di consolidante impiegato, ma anche dalle caratteristiche del substrato e dalle condizioni ambientali al momento dell'applicazione. Dall'analisi del consolidante inorganico a base di idrossido di calcio o metallorganico a base di silicato di etile e prodotti polimerici con duplice funzione come il composto di resine acril-siliconiche, è evidente che, ancora una volta, non esiste una metodologia d'intervento universalmente corretta. L'efficacia del trattamento, sia esso di consolidamento è strettamente legata alle caratteristiche intrinseche del materiale lapideo naturale (porosità, composizione mineralogica, struttura ecc...), che influenzano la compatibilità, l'efficacia e la buona riuscita dell'intervento. Per esempio, nel caso delle pietre carbonatiche come tufi, calcari, a causa delle loro caratteristiche intrinseche legate alla componente mineralogica, risultano inadatte ad essere trattate con composti organici, molto utilizzati negli ultimi trent'anni, fra cui TEOS: l'alcolossilano contenuto nel consolidante ha un'elevata compatibilità con il silicio, presente ad esempio nell'arenaria, creando un legame chimico molto forte che non si genera con il carbonato di calcio presente nelle pietre carbonatiche. Inoltre, alcuni autori sostengono che la polimerizzazione dell'alcolossilano è parzialmente inibita dal calcare. Vi sono casi particolari in cui, però, il TEOS mostra buone proprietà consolidanti se applicato al marmo, in

relazione alle particolari proprietà fisiche e strutturali della pietra. Si sottolinea e conferma la necessità di un confronto fra i risultati ottenuti in laboratorio con quelli *in situ* in quanto, la validità di un intervento dipende dall'interazione di più fattori e fenomeni che, a volte, difficilmente si riescono a riprodurre in laboratorio. La scelta di un consolidante piuttosto che un altro, deve sempre tenere in conto di un certo grado di incertezza nell'esito finale; è necessario effettuare continui monitoraggi e prestare moltissima attenzione alle condizioni del materiale prima del trattamento, all'eliminazione delle cause del degrado e ai metodi d'applicazione di questi prodotti. Questa variabilità degli esiti si riscontra anche nell'analisi di interventi di consolidamento, nel loro insieme. Si sottolinea la necessità di predisporre un progetto che contenga le indicazioni specifiche circa i materiali da impiegare, le prescrizioni per i singoli interventi, le procedure e le raccomandazioni per il controllo e monitoraggio della qualità e durabilità dell'intervento nel suo complesso. L'architetto restauratore, in collaborazione con gli operatori del settore, deve trovare un equilibrio fra l'esigenza di conservazione di ogni testimonianza e traccia culturalmente significativa e l'eliminazione o rallentamento delle cause del degrado. Tenendo conto che la reversibilità dell'intervento è un criterio da perseguire, ma spesso arduo da ottenere, è necessario che ogni operazione sia proposta in univoca corrispondenza con alle cause del degrado individuate, evitando manomissioni e sovraccarico di interventi non strettamente necessari. Nei casi studio analizzati, infatti, le operazioni si limitano al minimo indispensabile per assicurare la vita del manufatto nel corso del tempo e limitare i fenomeni di degrado; ogni scelta è giustificata da motivazioni di conservazione dell'integrità fisica del manufatto, della sua storia e delle sue tracce, qualora ritenute innocue o fondamentali per conservazione stessa. Il caso studio del Sacro Monte di Varallo, si propone con l'obiettivo di sintetizzare, con un esempio accessibile, che è stato possibile rilevare macroscopicamente, tutte le considerazioni, le implicazioni teoriche e le problematiche analizzate nonché la comprensione delle criticità cui si deve far fronte durante le fasi dell'intervento. Lo studio potrebbe essere ulteriormente approfondito mediante la realizzazione di una parte sperimentale, da compiere in laboratorio, che potrebbe costituire una opportuna prosecuzione di questo lavoro di tesi, che di necessità risente delle limitazioni imposta dal periodo di emergenza sanitaria, tramite analisi di campioni di materiale e prove di applicazione di prodotti consolidanti e successivi monitoraggi per verificarne l'efficacia, la compatibilità e la durabilità nel corso del tempo.

BIBLIOGRAFIA

AA.VV, *Le pietre nell'architettura: struttura e superfici, Atti del convegno di studi di Bressanone 25-28 Giugno 1991*, a cura di Guido Biscontin e Daniela Mietto, Padova: Libreria Progetto, 1991;

AA.VV, *The Use of and Need for Preservation Standards in Architectural conservation*, Lauren B.Sickels-Taves Editor, 1999;

Giovanna ALESSANDRINI, Dario Paolo BENEDETTI, Davide DEL CURTO, Andrea GRILETTO, *La conservazione del degrado di superfici lapidee all'esterno: un contributo sperimentale sulla formazione delle pellicole ad ossalato di calcio da materiale organico naturale*, in «Atti del Convegno Internazionale "scienza dei beni culturali" – La conservazione del patrimonio architettonico aperto: superfici, strutture, finiture e contesti», 2012;

Giovanni AMOROSO, Mara CAMAITI, *Scienza dei materiali e restauro, La pietra: dalle mani degli artisti scalpellini a quelle dei chimici macromolecolari*, Firenze: Alinea Editrice, 1997;

Giovanni AMOROSO, Mara CAMAITI, *Il degrado dei monumenti in Trattato di scienza della conservazione dei monumenti. Etica della conservazione, degrado dei monumenti, interventi conservativi, consolidanti e protettivi*, Firenze: Alinea editrice, 2002, pp.39-134;

John ASHURST, *Conservation of ruins*, Burlington: Elsevier, 2007;

Dimitra ASLANIDOU, Ioannis KARAPANAGIOTIS, Costas PANAYIOTOU, *Tuning the wetting properties of siloxane-nanoparticle coatings to induce superhydrophobicity and superoleophobicity for stone protection*, «Materials and Design», n.108, 2016, pp.736-744;

Franco BAGATTI, Capitolo 3, *Silicati* in Franco Bagatti, Elis Corradi, Alessandro Desco, Claudia Ropa, *Chimica*, Zanichelli Editore, 2012;

Piero BAGLIONI, Rodorico GIORGI, *Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage*, «Soft Matter », 2006, pp.293-303;

Giulio Cesare BORGIA, Mara CAMAITI, Fanny CERRI, Paola FANTAZZINI & Franco PIACENTI, *Hydrophobic Treatments for Stone Conservation - Influence of the Application Method on*

Penetration, Distribution and Efficiency, «Studies in Conservation», vol.48, n.4, 2003, pp.217-226;

G.BORSOI, *Nanostructured lime-based materials for conservation of calcareous substrates*, n.8, «Architecture and the Built environment»,n.8, 2017;

S.BRACCI, M.J.MELO, *correlating natural ageing and Xenon irradiation of Paraloid B72 applied on stone*, «Polymers degradation and stability», 2003, pp.533-541;

Susanna BRACCI, Monica GALEOTTI, Daniela PINNA, *Marble statues and panels of San Petronio facade in Bologna- state of conservation after 40 years since restoration*, in 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone Columbia University, New York, 2012;

Cesare BRANDI, *Il restauro: Teoria e pratica*, Roma: Editori Riuniti, 2005;

Maria Grazia CAGNA, *I Torotto, una famiglia di mastri costruttori e lapicidi, attraverso i documenti d'archivio*, in *De Valle Sicida periodico annuale Società Valsesiana di Cultura*, anno XXVIII, 2018, pp.59-79;

Andrea CAMPIOLI, Monica LAVAGNA, *Tecniche e architettura*, Novara: De Agostini, 2013, pp.26-31;

Dario CAMUFFO, Marco DEL MONTE, Cristina SABBIONI, *Influenza delle precipitazioni e della condensazione sul degrado superficiale dei monumenti in marmo e calcare*, in *Materiali lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione*, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.I, supplemento al n.41/1987, 1988, pp. 15-35;

Francesca CAPPITELLI, Pamela PRINCIPI, Roberta PEDRAZZANI, Lucia TONIOLO, Claudia SORLINI, *Bacterial and fungal deterioration of the Milan Cathedral marble treated with protective synthetic resins*, «Science of the Total Environment», n.387, 2007, pp.172-181;

Giovanni CARBONARA, *Cesare Brandi*, in *La cultura del restauro. Teorie e fondatori*, a cura di Stella Casiello, Venezia:Marsilio Editori, 1996, pp.339-356;

Giovanni CARBONARA, *Trattato di restauro architettonico*, Vol.II, Torino: UTET, 1996;

Giovanni CARBONARA, *Trattato di restauro architettonico*, Vol.III, Torino: UTET, 1996;

Giovanni CARBONARA, *Avvicinamento al restauro, Teoria, storia, monumenti*, Liguori Editore, 1997;

Giovanni CARBONARA, *Trattato di restauro architettonico*, Terzo Aggiornamento, vol.XI, Milano: Wolters Kluwer, 2011;

- P.CARDIANO, R.C PONTERIO, S.SERGI, S. LO SCHIAVO, P.PIRAINO, *Epoxy-silica polymers as stone conservation materials*, «Polymers», 2005, pp.1857-1864;
- Stella CASIELLO, *La cultura del restauro fra Ottocento e Novecento*, in *La cultura del restauro. Teorie e fondatori*, a cura di Stella Casiello, Venezia:Marsilio Editori, 1996, pp.13-33;
- Elena CHAROLA, *Water-Repellent Treatments for Building Stones: A Practical Overview*, «APT Bulletin: The journal of Preservation Technology », vol.26, n.2/3, 1995, pp.10-17;
- O.CHIANTORE, M.LAZZARI, *Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers*, «polymer »2001, pp.17-27;
- Orlando CIALLI, *Fluidi nanostrutturati per il dewetting di film polimerici da superfici di interesse per i beni culturali*, corso di laurea in Chimica, Università degli Studi di Firenze, Scuola di Scienze Matematiche fisiche e Naturali, relatore prof.ssa Debora Berti, corelatore dott.Michele Baglioni, a.a.2015/2016;
- Maria Luisa CORRADETTI, *Il restauro delle opere d'arte lapidee fiorentine dopo l'alluvione del 1966: la questione della patina*, Acme 1/2017, pp.163-179;
- Andrzej DAJNOWSKI, Adam JENKINS, Andrew LINS, *The Use of Lasers for Cleaning Large Architectural Structures*, «APT Bulletin: The Journal of Preservation Technology », vol.40, 2009, pp.13-23;
- Valeria DANIELE, Giuliana TAGLIERI, *Nanolime suspensions applied on natural lithotypes: The influence of concentration and residual water content on carbonatation process and on treatment effectiveness*, «Journal of Cultural Heritage», vol.11, 2010, pp.102-106;
- V. DANIELE, G. TAGLIERI, L.MACERA, G.ROSATELLI, J.OTERO, A.E.CHAROLA, *Green approach for an eco-compatible consolidation of Agrigento biocalcarene surfaces*, «Constructions and Buildings materials », vol.186, 2018, pp.1188-1199;
- Hilde DE CLERCQ, Stefania DE ZANCHE, Guido BISCOTIN, *TEOS and time: the influence of application schedules on the effectiveness of ethyl silicate based consolidants*, «Restoration of Building Monument », vol.13, n.5, 2007, pp.305-318;
- Luigi DEI, Barbara SALVADORI, *Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay*, «Journal of Cultural Heritage», vol.7, 2006, pp.110-115;
- J.DELGADO RODRIGUES, A.GROSSI, *Indicators and rating for the compatibility assesement of conservation actions*, «Journal of cultural heritage », 2007, pp.32-43;

A.Nithya DEVA KRUPA, R.VIMALA, *Evaluation of tetraethoxysilane (TEOS) sol-gel coatings modified with synthesized zinc oxide nanoparticles for combating microflouing*, , «Materials Science and Engineering:C», 2016, pp.728-735;

Marco DEZZI BARDESCHI, *Abbecedario minimo. Cento voci per il restauro*, a cura di Chiara Dezzi Bardeschi, Firenze: Altra linea edizioni, 2017;

Eric DOEHNE, Clifford A.PRICE, *Stone conservation. An overview of current research. Second edition*, Los Angeles: the Getty conservation Institute, 2010;

Chiara DONA', *Studio di prodotti consolidanti a base di silice per supporti lapidei*, tesi di laurea magistrale, Università Ca'Foscari Venezia, Scienze chimiche per la conservazione e il restauro, relatore Alvise Benedetti, correlatori Loretta Storaro, Laura Falchi, a.a.2011/2012;

Giorgio FAGLIA, *Cave "Spente" nelle provincie di Biella, Novara, Verbano-Cusio-Ossola, Vercelli*,

Marco FASSER, *Alcuni interventi sull'orlo della reversibilità, in tutela del patrimonio*, soprintendenza ai beni culturali di Brescia, 2005, pp.41-52;

Vasco FASSINA, *Influenza dell'inquinamento atmosferico sui processi di degrado dei materiali lapidei*, in *Materiali lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione*, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.I, supplemento al n.41/1987, 1988, pp. 37-52;

Vasco FASSINA, *General criteria of the clearing of the stone: theoretical aspects and methodology of application*, in *Stone material in monuments: diagnosis and conservation. Scuola universitaria C.U.M. conservazione dei monumenti, Heraklion, Crete, 24-30 May 1993*, Bari: Mario Adda Editore, 1994, pp.126-132;

M.FAVARO, R.MENDICHI, F.OSSOLA, U.RUSSO, S.SIMON, P.TOMASIN, P.A.VIGATO, *Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part I: Photo-oxidative weathering*, «Polymers Degradation and stability », vol.91, 2006, pp.3083-3096;

M.FAVARO, R.MENDICHI, F.OSSOLA, U.RUSSO, S.SIMON, P.TOMASIN, P.A.VIGATO, *Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part II: Photo-oxidative and salt-induced weathering of acrylic-silicone mixture*, «Polymers Degradation and stability », vol.92, 2007, pp.335-351;

Tiziana FAVARO, *L'umidità di risalita capillare a Venezia: problematiche e criticità delle tecniche d'intervento tradizionali e casi applicativi del sistema elettrofisico a*

neutralizzazione di carica per la deumidificazione muraria, in atti del convegno *Metodo scientifico ed innovazione tecnologica per la salvaguardia e recupero del patrimonio storico edilizio*, Ragusa 5-6 ottobre, 2012, pp.163-186;

Maria Rosaria FIDANZA, Giulia CANEVA, *Natural biocides for the conservation of the stone cultural heritage: A review*, «Journal of Cultural Heritage», vol.38, 2019, pp.271-286;

Marco FRANZINI, Corrado GRAZIU, *Patine sulle superfici marmoree dall'antichità al XIX secolo: proprietà e caratteristiche delle patine ad ossalato di calcio*, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.II, supplemento al n.41/1987, 1988, pp. 17-21;

Matteo GASTALDI, Luca BERTOLINI, *Pietre*, in *Introduzione ai materiali per l'architettura*, terza edizione, Novara: De Agostini, 2011, pp.105-113;

Federica GERINI, *Il sol gel per i materiali ceramici. Produzione e applicazioni*, tesi di laurea triennale in ingegneria gestionale, Università degli Studi di Padova, Facoltà di Ingegneria, Dipartimento di tecnica e gestione dei sistemi industriali, relatore Prof.Mirto Mozzon, A.A. 2015-2016;

Giulia GHENO, Elena BADETTI, Andrea BRUNELLI, Renzo GANZERLA, Antonio MARCOMINI, *Consolidation of Vicenza, Arenaria and Istria stones: A comparison between nano-based products and acrylate derivatives*, «Journal of Cultural Heritage», n. 32, 2018, pp.44-52;

Clelia GIACOBINI, Anna Maria PIETRINI, Sandra RICCI, Ada ROCCARDI, *Problemi di biodeterioramento*, in *Materiali lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione*, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.I, supplemento al n.41/1987, 1988, pp. 53-63;

Antonella GIORGIO, *Analisi qualitativa e quantitativa di biofilm fotosintetici in ambiente rupestre*, tesi di dottorato di ricerca in biologia avanzata, ciclo XXVI, Università degli Studi di Napoli Federico II, dipartimento di biologia, tutor Paolo Caputo, cotutor Paola Cennamo, a.a.2012/2013;

G.GIUNTA, *rilievo, diagnostica e documentazione del restauro della Facciata del Duomo di Milano: il contributo innovativo di Eni*, 2009;

Maurizio GOMEZ SERITO, *Pietre e marmi per le architetture piemontesi: cantieri urbani affacciati sul territorio in Il cantiere sabaudo tra capitale, provincia e residenze di corte*, a cura di Mauro Volpiano, Torino, 2013, p.197;

Luisa GONCALVES, Cidália C. FONTE, Eduardo N.B.S. JULIO, Mario CAETANO, *Assessment of the state of conservation of buildings through roof mapping using very high spatial resolution images*, «Construction and Building Materials», vol.23, 2009, pp.2795-2802;

Federico GUIDOBALDI, *Pioggie acide e piogge naturali: analisi dell'interazione diretta con i monumenti in marmo o pietra calcarea*, in *Materiali lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione*, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.I, supplemento al n.41/1987, 1988, pp. 73-86;

ICOMOS, *European quality principles for eu-funded interventions with potential impact upon cultural heritage*, 2018;

Manuel IGLESIAS, Jose Luis PRADA PEREZ, Nuria GUASCH, *Estudio de la técnica de limpieza de la caliza limosa dolomitizada del Mioceno de Tarragona alterada en ambiente urbano [Technique for cleaning Tarragona Miocene age dolomitized silty lime - stone, altered by urban pollution]*, «Materiales de Construcción », vol.58, 2008, pp.247-262;

ICOMOS, *ICOMOS-ISCS: Illustrated glossary on stone deterioration patterns – Glossaire illustré sur les formes d'altération de la pierre*, monuments and sites, XV;

Ioannis KARAPANAGIOTIS, Panagiotis MANOUDIS, *Superhydrophobic surfaces*, «De Gruyter», 2012, pp.21-32;

Divya KUMAR, Xinghua WU, Qitao FU, Jeffrey WENG CHYE OH , Pushkar D. KANHERE, Lin LI, Zhong CHEN, *Hydrophobic sol-gel coatings based on polydimethylsiloxane for self-cleaning applications*, «Materials and Design», n.86, 2015, pp.855-862;

Marisa LAURENZI TABASSO, *La conservazione dei materiali lapidei: aspetti scientifici e tecnici*, in *Materiali lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione*, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.I supplemento al n.41/1987, 1988, pp. 1-10;

Marisa LAURENZI TABASSO, Stefan SIMON, *Testing methods and criteria for the selection/evaluation of products for the conservation of porous building materials*, «Studies in conservation», 2013;

Lorenzo LAZZARINI, *I graniti nei monumenti italiani e i loro problemi di deterioramento*, in *Materiali lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione*, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.II, supplemento al n.41/1987, 1988, pp. 157-172;

Lorenzo LAZZARINI, Marisa LAURENZI TABASSO, *Il restauro della pietra*, Milano:UTET, 2010;

Simona LOMBARDI, *Umidità nelle murature: diagnosi e recupero*, tesi di dottorato di ricerca in conservazione integrata dei beni culturali ed ambientali, ciclo XVIII, Università degli Studi di Napoli Federico II, relatore Pietro Mazzei, 2002-2005;

Elvidio LUIPA PALMIERI, Maurizio PAROTTO, *Il globo terrestre e la sua evoluzione*, volume *Minerali e rocce, vulcani, terremoti*, Zanichelli, 2020;

Pier Luca MAMELI, *Problemi di consolidamento di matrici lapidee di differente microstruttura esposte a sollecitazioni ambientali e microclimatiche di varia origine*, tesi di dottorato di ricerca in ingegneria dei materiali, ciclo XXIII, Università degli Studi di Bologna, relatore Paola Meloni;

Ingval MAXWELL, *Cleaning Sandstone: Risks and Consequences*, in *INFORM Information for Historic Building Owners*, Edinburgh: Historic Scotland, 2007;

M.J.MELO, S.BRACCI, M. CAMAITI, O. CHIANTORE, F. PIACENTI, *Photodegradation of acrylic resins used in the conservation of stone*, «Polymer degradation and stability »1999, pp. 23-30;

Costanza MILIANI, Melanie LVELO-SIMPSON, George W.SCHERER, *Particle-modified consolidants: A study on the effect of particles on solegel properties and consolidation effectiveness*, «Journal of Cultural Heritage », n.8, 2007, pp. 01-06;

A.Z. MILLER, P. SANMARTIN, L. PEREIRA-PARDO, A. DIONISIO, C. SAIZ-JIMENEZ, M.F. MACEDO, B. PRIETO, *Bioreceptivity of building stones: A review*, «Science of the total Environment», 2012, pp.1-12;

Eduardo MOLINA, Caterina FIOL, Giuseppe CULTRONE, *Assessment of the efficacy of ethyl silicate and dibasic ammonium phosphate consolidants in improving the durability of two building sandstones from Andalusia (Spain)*, «Environmental Earth Sciences», n.77, 2018;

M. MORANDO, E. MATTEUCCI, J. NASCIBENE, A. BORGHI, R. PIERVITTORI, S.E. FAVERO-LONGO, *Effectiveness of aerobiological dispersal and microenvironmental requirements together influence spatial colonization patterns of lichen species on the stone cultural heritage*, «Science of the Total Environment », n.685, 2019, pp.1066-1074;

Filipa MORENO, Sònia A.G. VILELA, Angela SANDRA, G.ANTUNES, Carlos ALBERTOS, S.ALVES, *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 », vol.7, 2006, pp.56-66;

Maria J. MOSQUERA, Desiree' M. DE LOS SANTOS, Antonio MONTES, and Lucila VALDEZ-CASTRO, *New Nanomaterials for Consolidating Stone*, «Langmuir», 2008, pp.2772-2778;

Monica NARETTO, *Le tecniche di indagine non distruttiva per la diagnosi del costruito storico dette anche TND Tecniche non distruttive oppure PND Prove non distruttive. Dispense a supporto della lezione del laboratorio di diagnostica*, Atelier di Progetto di Restauro Architettonico del corso di Laurea Magistrale di Architettura per il restauro e valorizzazione del patrimonio esistente, Politecnico di Torino, 2019;

Timo G.NIJLAND, Tomas J.WIJFELLS, *Laser cleaning of Rakowicze sandstone*, «Heron journal », vol.48, 2003, pp.197-205;

M.J. NINE, Tran THANH TUNG, Faisal ALOTAIBI, Diana N. H. TRAN, and Dusan LOSIC, *Facile Adhesion-Tuning of Superhydrophobic Surfaces between "Lotus" and "Petal" Effect and Their Influence on Icing and Deicing Properties*, «ACS Applied Materials & Interfaces», 2017, pp.8393-8402;

Yilmaz OCAK, Aysun SOFOUGLU, Funda TIHMINLIOGLU, Hasan BOKE, *Sustainable bio-nano composite coatings for the protection of marble surfaces*, «Journal of Cultural Heritage», vol.16, 2015, pp.299-306;

J.OTERO, E.CHAROLA, C.GRISSOM, V.STRARINIERI, *An overview of nanolime as a consolidation method for calcareous stone*, «Gè-conservation », 2017, pp.71-78;

Brunella PERITO, Massimiliano MARVASI, Chiara BARABESI, Giorgio MASTROMEI, Susanna BRACCI, Marius VENDRELL, Piero TIANO, *A Bacillus subtilis cell fraction (BCF) inducing calcium carbonate precipitation: biotechnological perspectives for monumental stones reinforcement*, «Journal of Cultural Heritage », n.15, 2014, pp. 345-351;

J.S.POZO-ANTONIO, J.OTERO, P.ALONSO, X.MAS I BARBERA, *Nanolime and nanosilica based consolidants applied on heated granite and limestone: effectiveness and durability*, «Construction and buildings materials», 2019, pp.852-870;

Ylenia PRATICO', Francesco CARUSO, José DELGADO RODRIGUES, Fred GIRARDET, Enrico SASSONI, George W.SCHERER, Véronique VERGES-BELMIN, Norman R. WEISS, George WHEELER, Robert J. FLATT, *stone consolidation: a critical discussion of theoretical insights and field practice*, «RILEM technical letters», 2019, pp. 145-153;

Enrico QUAGLIARINI, Federica BONDIOLI, Giovanni BATTISTA GOFFREDO, Antonio LICCIULLI, Placido MUNAFO', *Self-cleaning materials on Architectural Heritage: Compatibility of photo-induced hydrophilicity of TiO2 coatings on stone surfaces*, «Journal of Cultural Heritage », 2017, pp.1-7;

Francesco RACCANELLO, *Studio della bagnabilità di superfici strutturate con nanofibre*, tesi di laurea triennale in fisica, Università degli Studi di Padova, dipartimento di fisica ed

astronomia, relatore Prof. Giampaolo Mistura, corelatore Dott. Matteo Pierno, Paolo Caputo, a.a.2014/2015;

Raffaella ROSSI MANARESI, *Pietre porose:alterazione e conservazione*, in *Materiali lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione*, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.II, supplemento al n.41/1987, 1988, pp. 133-144;

Paola ROTA-DOSSI DORIA, *Il problema della porosità in rapporto al degrado ed alla conservazione dei materiali lapidei*, in *Materiali lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione*, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.I, supplemento al n.41/1987, 1988, pp. 11-14;

Carmen SALAZAR-HERNANDEZ, Maria Jesus PUY ALQUIZA, Patricia SALGADO, Jorge CERVANTES, *TEOS-colloidal silica- PDMS OH hybrid formulation used for stones consolidation*, «Applied Organometallic Chemistry», 2010, pp.481-488;

George W.SCHERER, *Crystallization in pores*, «Cement and concrete Research», n.29, 1999, pp.1347-1358;

N.SCHIAVON, G.CHIAVARI, D.FABBRI, G.SCHIAVON, *Nature and decay effects of urban soiling on granitic building stones*, «the Science of the Total Environment » ,1995, pp. 87-101;

Bruno SENA da FONSECA, et al. , *Alkoxysilane-based sols for consolidation of carbonate stones: Proposal of methodology to support the design and development of new consolidants*, «Journal of Cultural Heritage», n. 43, 2020, pp. 51–63;

H.SIEDEL, E.VON PLEHWE-LEISEN, H.LEISEN, *Salt load and deterioration of sandstone at the temple of Angkor Wat, Cambodia*, in *Proceedings of the 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, 2008, pp.267-274;

Benita SILVA, Noelia AIRA, Antonio MARTINEZ-CORTIZAS, Beatriz PRIETO, *Chemical composition and origin of black patinas on granite*, «Science of the total Environment», 2009, pp.130-137;

J. SIMAO, E. RUIZ-AGUDO, C. RODRIGUEZ-NAVARRO, *Effects of particulate matter from gasoline and diesel vehicle exhaust emissions on silicate stones sulfation*, «Atmospheric Environment», 2006, pp. 6905-6917;

A.SPEZIALE, J. F. GONZALEZ-SANCHEZ, B. TASCI, A. PASTOR, L. SANCHEZ, C. FERNANDEZ-ACEVEDO, T. OROZ-MATEO, C. SALAZAR, I. NAVARRO-BLASCO, J. M. FERNANDEZ & J. I. ALVAREZ, *Development of Multifunctional Coatings for Protecting Stones and Lime*

Mortars of the Architectural Heritage, « International Journal of Architectural Heritage», 2020;

Giuliana TAGLIERI, Valeria DANIELE, Gianluigi ROSATELLI, Stefano SFARRA, Maria Cristina MASCOLO, Claudia MONDELLI, *Eco-compatible protective treatments on an Italian historic mortar (XIV century)*, «Journal of the Cultural Heritage », vol.25, 2017, p.135-141;

Giuliana TAGLIERI, Jorge OTERO, Valeria DANIELE, Gianluca GIOIA, Ludovico MACERA, Vincenzo STARINIERI, Asuncion Elena CHAROLA, *The biocalcarenite stone of Agrigento (Italy): Preliminary investigations of compatible nanolime treatments*, «Journal of Cultural Heritage», vol.30, 2018, pp.92-99;

Elena TESSER, Fabrizio ANTONELLI, *Evaluation of silicone based products used in the past as today for the consolidation of venetian monumental stone surfaces*, «Mediterranean Archaeology and Archaeometry», Vol. 18, N. 5, 2018, pp. 159-170;

Georgia TORENO, Daniela ISOLA, Paola MELONI, Gianfranco CARCAGGIU, Laura SELBMANN, Silvano ONOFRI, Giulia CANEVA, Laura ZUCCONI, *Biological colonization on stone monuments: A new low impact cleaning method*, «Journal of Cultural Heritage », vol.30, 2018, pp.100-109;

Giorgio TORRACA, *Interazione fra degrado degli strati di superficie e degrado della struttura interna dei materiali lapidei. Problema di consolidamento*, in *Materiali lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione*, «Bollettino d'arte» del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, vol.I, supplemento al n.41/1987, 1988, pp. 65-67;

Janez TURK, Alenka MAUKO PRANIJC, Andrew HURSTHOUSE, Robert TURNER, John J. HUGHES, *Decision support criteria and the development of a decision support tool for the selection of conservation materials for the built cultural heritage*, «Journal of cultural heritage », 2019, pp.44-53;

Fabio VIDAL, Romeu VICENTE, J. MENDES SILVA, *Review of environmental and air pollution impacts on built heritage: 10 questions on corrosion and soiling effects for urban intervention*, «Journal of Cultural Heritage », vol.37, 2019, pp.273-295;

George WHEELER, *Alkoxysilanes and the Consolidation of the stone*, Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 2005;

Feigao XU, Weiping ZENG, Dan LI, *Recent advance in alkoxysilane-based consolidants for stone*, «Progress in Organic Coatings», 2019, pp.45-54;

Maureen E. YOUNG, Jonathan BALL, Richard A. LAING, *Maintenance and Repair of Cleaned Stone Building*, Edinburgh: Historic Scotland, 2003;

Ramón ZAGARRA, Jorge CERVANTES, Carmen SALAZAR HERNANDES, George WHEELER, *Effect of the addition of hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane to TEOS-based stone consolidants*, «Journal of Cultural Heritage », n.11, 2010, pp.138-144;

Ruyi ZHONG, Li PENG, Filip DE CLIPPEL, Cedric GOMMES, Bart GODERIS, Xiaoxing KE, Gustaaf Van TENDELOO, Pierre A. JACOBS and Bert F. SELS, *An eco-friendly soft template synthesis of mesostructured silica-carbon nanocomposites for acid catalysis*, «Chemcatchem», vol.7, 2015, pp.3047-3058;

Maria ZIELECKA, Elzbieta BUJNOWSKA, *Silicone-containing polymer matrices as protective coatings properties and application*, «Progress in organic coatings », vol.55, 2006, pp.160-167;

Ainara ZORNOZA-INDART, Paula LOPEZ-ARCE, Nuno LEAL, Joaquim SIMAO, Karima ZOGHLAMI, *Consolidation of a Tunisian bioclastic calcarenite: From conventional ethyl silicate products to nanostructured and nanoparticle based consolidants*, «Construction and Building Materials», v. 116, 2016, pp. 188–202;

RINGRAZIAMENTI

Un ringraziamento speciale alla mia relatrice prof.ssa Paola Palmero e alla corelatrice prof.ssa Monica Naretto che, nonostante le difficoltà incontrate nella stesura della tesi durante la pandemia da Covid-19, hanno saputo indirizzarmi ed aiutarmi nell'elaborazione di questo lavoro. Vi ringrazio per la disponibilità, la pazienza e l'aiuto che mi avete offerto per il raggiungimento di questo traguardo.

Ringrazio la responsabile dell'Archivio Storico di Varallo, la dott.ssa Maria Grazia Cagna, per la disponibilità e l'aiuto prezioso nella ricerca e reperibilità dei documenti, in questo periodo particolare, senza i quali non avrei potuto portare avanti il lavoro.

Un ringraziamento è rivolto anche alla direttrice della Biblioteca Civica di Varallo, la dott.ssa Piera Mazzone, che si è dimostrata disponibile nell'aiutarmi con tutte le risorse a sua disposizione.

Vorrei dedicare questo importante traguardo alla mia famiglia, ai miei genitori Barbara e Luigi e ai miei fratelli Mattia e Agnese; non ce l'avrei mai fatta senza di voi. Non sono pochi i momenti difficili che abbiamo passato ma, grazie alla vostra forza ed alla vostra perseveranza, mi avete insegnato che solo con senso di sacrificio, determinazione e anche un po' di fede è possibile ritrovare la strada anche nei momenti più bui. In particolare voi, Mamma e Papà, che nonostante tutto avete sempre trovato la forza di andare avanti, per amore dei vostri figli, e mi avete sempre sostenuta in ogni scelta del mio percorso. Non vi ringrazierò mai abbastanza per tutto quello che avete e che continuerete a fare per noi; siete il faro nel mare in tempesta.

Questo obiettivo è dedicato anche a Luca, che con il suo altruismo, la sua bontà ed il suo amore mi ha insegnato a smussare i miei spigoli e a lasciarmi andare; mi ha insegnato a guardare le cose da una prospettiva diversa e ad essere meno severa con me stessa. Il calore del suo abbraccio è stato il conforto di cui ho avuto, e avrò bisogno quando tutto sembra tremendamente difficile. Ti ringrazio di cuore per la pazienza, l'amore ed il supporto che mi dimostri ogni giorno.

Un pensiero anche alla mia cara zia Alessandra che ha sempre avuto fiducia in me e nelle mie capacità, spronandomi nel raggiungere i miei obiettivi e nel non lasciarmi sopraffare

dalle emozioni negative. Ti ringrazio zia per essere stata un esempio di tenacia e forza d'animo.

Una dedica speciale è riservata alla mia amica Corinna, una sorella, una complice, da almeno vent'anni. Il suo modo sempre ottimista di vedere le cose mi ha aiutata a non mollare e a concentrarmi per dare sempre il massimo, come quando ci prestiamo a conquistare le cime, nelle nostre pazze avventure. Ti ringrazio per il supporto, per l'amicizia preziosa e forte che ci lega e per il tuo sorriso in grado di trasmettere energia e positività.

La mia dedica è rivolta anche a Lulù. Se anche non sei qui al mio fianco in questo giorno speciale, so che sei parte della mia forza quando ne ho più bisogno. Sei la stella più luminosa del cielo e spero di renderti orgogliosa, anche quando commetto quegli errori che mi aiutano a crescere.

Un ringraziamento speciale anche a tutti gli amici e compagni, Angela, Giovanni, Matteo, Gabriel e Daniele, con i quali ho condiviso questi due anni di magistrale tra fatiche, gioie e litigate. Vi ringrazio per aver reso gli anni dell'università, speciali e divertenti e per avermi alleggerito la sveglia delle 5.00 del mattino e qualche revisione o esame difficile da digerire. Vi auguro di riuscire a realizzare i vostri sogni e a raggiungere i vostri obiettivi.

Infine, un ringraziamento è rivolto anche a tutte quelle persone, professori, compagni che non hanno creduto in me. Voglio ringraziarvi perché mi avete dato la determinazione per dimostrare che vi sareste sbagliati e che, nella vita, sbagliare è concesso ma arrendersi no. È importante avere fiducia in sé stessi, riconoscere i propri limiti e voler sempre dare il meglio per raggiungere i propri obiettivi, grandi o piccoli che siano.

