

Laboratorio di Restauro, Prof. D. Fiorani, Facoltà di Architettura, Sapienza Università di Roma, anno accademico 2015/16:

Il degrado per materiale lapideo specifico.

A cura di Chiara Porrovecchio.

Ogni materiale lapideo, per le sue caratteristiche fisico-chimiche, ha la tendenza a sviluppare forme di degrado tipiche in base a precisi meccanismi di alterazione.

Nelle pagine seguenti si descrivono tutti i più frequenti meccanismi di degrado differenziati in tre tipologie: degrado fisico, chimico e biologico.

Per uno studio e un'interpretazione più accurati delle forme di degrado dei materiali lapidei, soprattutto nei casi in cui si presentino dubbi, ambiguità o sia particolarmente difficile l'individuazione della tipologia di degrado e delle sue cause, si ricorre a metodi analitici di laboratorio. Pertanto tra le indagini diagnostiche più frequentemente utilizzate nel campo della conservazione dei beni culturali, si cerca in questa sede di fare chiarezza su quali sono adatte a valutare cosa. Si tratta ovviamente di indagini che in dipendenza dei materiali in studio chiariscono comportamenti e forme di alterazione caratteristiche, pertanto non sono riportate tutte le indagini che indipendentemente dal materiale in osservazione danno informazioni circa la struttura che si sta studiando e l'ambiente di conservazione.

Per una corretta indicazione in fase progettuale di eventuali trattamenti delle superfici alterate si riportano i più comuni metodi e agenti chimici utilizzati nel campo del restauro, in modo da poter scegliere quelli più compatibili ai materiali da sanare.

Tutti i suddetti temi sono poi riassunti in delle schede riepilogative per materiale specifico.

Ovviamente l'intero ragionamento è frutto di un'approssimazione della realtà che presenta sempre molteplici problematiche e quindi molteplici e ben più complessi metodi di studio e di soluzione dei problemi in fase di esecuzione del progetto, a cui partecipa un team multidisciplinare di professionisti. Tuttavia avere un preciso schema in mente può aiutare in prima analisi ad affrontare in modo coerente con i dati scientifici il tema del degrado, della diagnostica e della chimica del restauro.

Meccanismi di degrado dei materiali lapidei

Meccanismi di tipo fisico: Sono i meccanismi di degrado di un materiale ad opera di agenti fisici, (umidità, vento, irraggiamento), e parametri fisici (temperatura, pressione).

Meccanismi di tipo chimico: Sono i meccanismi di degrado di un materiale ad opera di reazioni chimiche, nelle quale il materiale originario contenente i reagenti viene trasformato nella sua composizione dalla formazione dei prodotti.

Meccanismi di tipo biologico: Sono i meccanismi di degrado di un materiale ad opera di agenti biologici: microorganismi quali alghe, funghi e batteri, licheni, muschi e vegetazione superiore.

Meccanismi di degrado dei materiali lapidei		
Fisico	Chimico	Biologico
Dilatazione termica Gelività Cristallizzazione Erosione alveolare	Carbonatazione Solfatazione Argillificazione Ossidazione	Attacco acido Chelazione Stress meccanico (microscopico/macroscopico)

Dilatazione termica

La dilatazione termica è un fenomeno fisico che produce **variazioni delle dimensioni** di un corpo **direttamente proporzionali a variazioni di temperatura**, secondo la legge:

$$\Delta L = L_0 \cdot c \cdot \Delta T$$

Legge della dilatazione termica lineare

Dove

ΔL = variazione di lunghezza

L_0 = lunghezza iniziale

c = coefficiente di dilatazione termica lineare, caratteristico per ciascun materiale

ΔT = variazione di temperatura. Un aumento di temperatura corrisponde ad una variazione positiva e porta ad un allungamento, una diminuzione di temperatura corrisponde ad una variazione negativa e porta ad un accorciamento.

Oppure

$$\Delta V = V_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T$$

Legge della dilatazione termica volumetrica

Dove

ΔV = variazione di volume

V_0 = volume iniziale

α = coefficiente di dilatazione termica volumetrica, caratteristico per ciascun materiale

ΔT = variazione di temperatura. Un aumento di temperatura corrisponde ad una variazione positiva e porta ad una espansione, una diminuzione di temperatura corrisponde ad una variazione negativa e porta ad una contrazione.

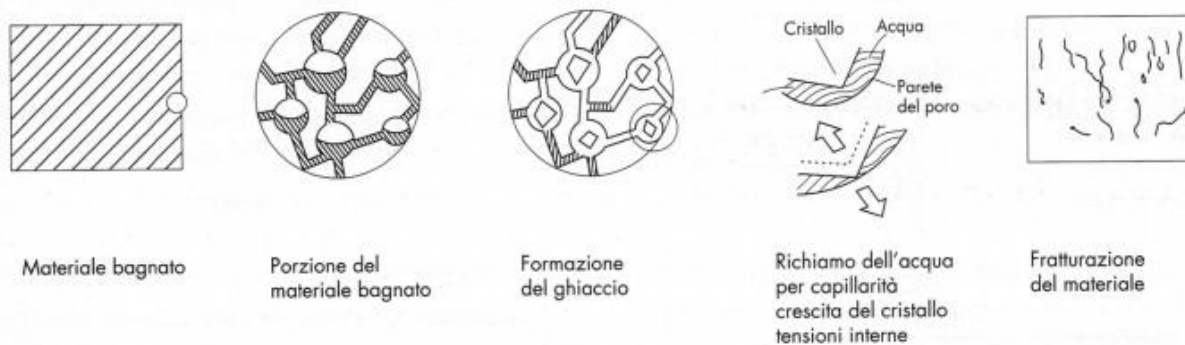
La dilatazione termica non è di per sé dannosa per i materiali, a meno essi non siano assemblati in maniera errata. Il fenomeno che provoca degrado è la **dilatazione termica differenziale**, che si manifesta in quei **materiali intrinsecamente eterogenei**, le cui componenti abbiano coefficienti di dilatazione termica significativamente diversi.

Gelività

La gelività è il meccanismo di degrado che, in seguito al fenomeno fisico di cambiamento di stato da liquido a solido dell'acqua, provoca uno **stress meccanico** che dall'interno porta alla **disgregazione** dei materiali lapidei porosi. L'acqua ghiacciando, aumenta di volume di circa il 10%, producendo una forte pressione sulle pareti dei pori in cui è trattenuta per capillarità.

La porosità è condizione necessaria ma non sufficiente a dar luogo a fenomeni di disgregazione per effetto della gelività. Ciò che è determinante è infatti la dimensione media dei pori. **Una struttura microporosa** favorisce il meccanismo della gelività. Il ghiaccio infatti ha modo di formarsi solo laddove l'acqua è trattenuta per capillarità. Il fenomeno della capillarità è a sua volta dipendente da una serie di parametri contingenti, ma si può in buona approssimazione considerare capillare per l'acqua un condotto che non superi i 2 mm di diametro. Pertanto la porosità media di un materiale lapideo deve avere queste caratteristiche per essere considerato gelivo.

La formazione del ghiaccio all'interno dei pori inizia nei vuoti più ampi, dove l'acqua è trattenuta con una forza capillare minore. L'accrescimento dei cristalli di ghiaccio richiama acqua per capillarità negli interstizi tra ghiaccio e parete dei pori, fino alla completa occlusione degli stessi.

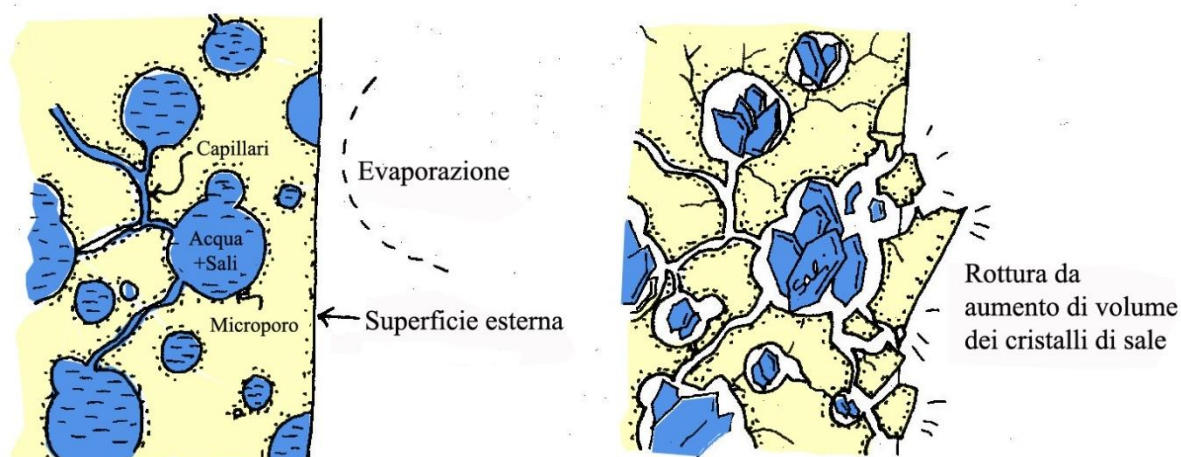
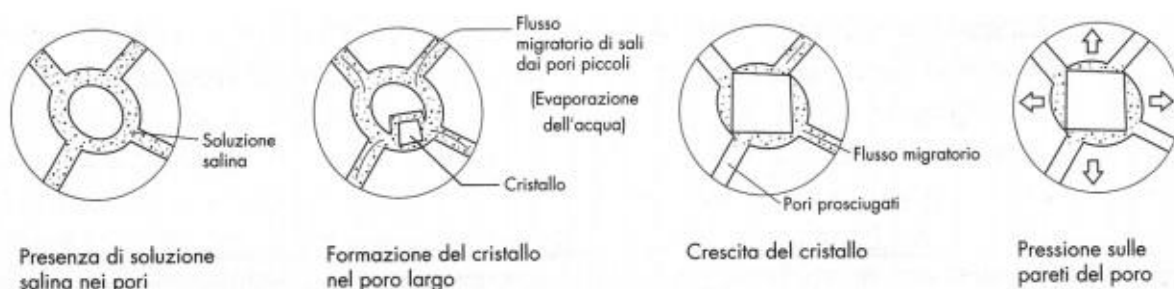


L'entità dei danni da gelività è tanto più pronunciata quanto più alta è la frequenza di cicli di gelo/disgelo durante la stagione fredda.

Cristallizzazione

La **cristallizzazione dei sali disciolti in acqua** all'interno di un materiale lapideo segue un meccanismo analogo a quello visto per la gelività come analogo è il conseguente degrado. La causa della cristallizzazione è **l'evaporazione dell'acqua**, che lascia depositare e cristallizzare i sali sia all'interno dei materiali (**subflorescenza**, in seguito ad un'evaporazione repentina dell'acqua) che in superficie (**efflorescenza**).

Sono le **subflorescenze** a provocare i **danni maggiori**: analogamente a quanto avviene con i cristalli di ghiaccio, anche i cristalli salini esercitano una pressione significativa sulle pareti dei pori provocando una progressiva disgregazione del materiale. Anche nel caso della cristallizzazione salina **la microporosità favorisce il fenomeno**.



Erosione alveolare

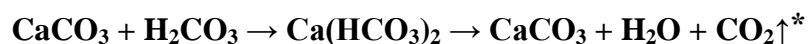
Per erosione alveolare si intende un meccanismo di degrado che avviene per **combinazione di cristallizzazione salina ed erosione eolica**. In presenza di forti correnti eoliche, l'**acqua** contenuta nel materiale lapideo **evapora velocemente** dando luogo alla formazione di **subfiorescenze**. In tali condizioni, in **materiali non omogenei**, si formano **cavità** di grandi dimensioni irregolarmente distribuite sulla superficie. La successiva azione del vento genera dei **vortici all'interno delle suddette cavità** che continuano a **disgregare** progressivamente il materiale.



Erosione alveolare di un'arenaria naturale.

Carbonatazione

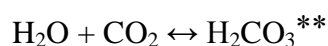
La reazione di carbonatazione provoca il **discioglimento** ad opera di soluzioni acquose di **acido carbonico** e la successiva **precipitazione** sotto opportune condizioni della calcite.



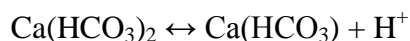
Traduzione

CaCO_3 = Calcite

H_2CO_3 = Acido carbonico che si forma ogniqualvolta la concentrazione di anidride carbonica disciolta in acqua è molto alta :



$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ = Bicarbonato di calcio, solubile in acqua :



CaCO_3 = Calcite precipitata***

* In una reazione chimica la freccia verso l'alto (\uparrow) indica che la specie è gassosa e volatile, si disperde in atmosfera.

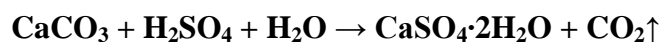
** In una reazione chimica il simbolo di doppia freccia (\leftrightarrow) indica l'instaurarsi dell'equilibrio chimico tra reagenti e prodotti. Vale a dire che la reazione non ha un verso definito e che i prodotti si ritrasformano continuamente nei reagenti e viceversa.

***La calcite si rideposita se diminuisce la temperatura e/o se evapora la componente acquosa della soluzione. La temperatura infatti regola la solubilità di un sale in acqua. A parità di concentrazione **la solubilità aumenta all'aumentare della temperatura** e diminuisce al suo diminuire. L'evaporazione produce una diminuzione del solvente acqua aumentando la concentrazione della soluzione. **Il soluto precipita non appena la soluzione diventa soprassatura.**

Il degrado dovuto alla carbonatazione provoca **dissoluzione di materiale originario** e può contemporaneamente ridepositare **concrezioni** altrove.

Solfatazione

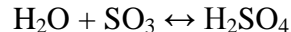
La reazione di solfatazione produce la formazione di **gesso a spese della calcite** attaccata da **acido solforico**.



Traduzione:

CaCO_3 = Calcite

H_2SO_4 = Acido solforico che si forma ogniqualvolta la concentrazione di **anidride solforica disciolta in acqua di condensa** è molto alta (in caso di **atmosfera inquinata**) :



$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = Gesso.*

Se il gesso di neoformazione viene a contatto **con l'acqua viene dilavato** con conseguente **perdita totale di materiale originario**.

Se il gesso di neoformazione rimane **in zone non esposte al dilavamento**, essendo molto poroso, assorbe facilmente particolato atmosferico, si consolida e forma una **crosta nera**.

*In una formula chimica il simbolo (·) seguito dalla formula chimica dell'acqua (n H_2O) indica una specie idratata, ovvero un composto che contiene acqua non come imbibizione, ma come componente chimica effettiva. Per tale motivo queste molecole di acqua sono denominate acqua di cristallizzazione.

Argillificazione

La reazione di argillificazione produce la formazione di **minerali argillosi a spese degli alluminosilicati** attaccati da **soluzioni acide**.

Ad esempio:



Traduzione:

KAlSi_3O_8 = K-feldspato (Alluminosilicato del potassio)

$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ = Acqua che contiene anidride carbonica che la rende acida

$\text{AlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ = Caolinite (Minerale argilloso)

$\text{Si}(\text{OH})_4 + \text{KCO}_3$ = Prodotti secondari della reazione

Tutti gli alluminosilicati sono destinati in natura ad argillificare nel tempo, ma il processo è estremamente lento, essendo i minerali silicatici tendenzialmente poco reattivi. Se le soluzioni acide sono molto concentrate la reazione può avvenire più velocemente.

Il degrado che deriva dall'argillificazione ha varie manifestazioni fenomenologiche ma si traduce in un indebolimento generale del materiale lapideo, con conseguenti **distacchi, scagliature, esfoliazioni** fino anche ad una vera e propria **disgregazione**.

Ossidazione

Il termine ossidazione si riferisce alla **reazione tra un metallo che si combina con l'ossigeno per dare il corrispondente ossido**. Appare evidente che il problema dell'ossidazione coinvolga principalmente i materiali metallici piuttosto che i lapidei. Tuttavia in chimica per metallo si intende la quasi totalità degli elementi esistenti ed effettivamente ognuno di essi ha un ossido corrispondente. Gli ossidi sono inoltre la classe di composti chimici più stabile in assoluto il che significa che tutti i composti, in quanto meno stabili chimicamente, sono destinati a decomporsi per generare ossidi. Vale quindi la pena considerare l'ossidazione come meccanismo di degrado anche per i materiali lapidei, i quali presentano nella loro composizione chimica **minerali che ossidandosi danno luogo ad alterazioni cromatiche dei materiali originari**.



Spettacolari ossidazioni dei minerali delle rocce del parco geologico di Zhangye Danxia in Cina. In questo caso non si può proprio parlare di degrado.

Attacco acido

Molti microorganismi che colonizzano le superfici lapidee possono rilasciare **acidi sul substrato** durante la loro normale **attività metabolica**. Gli acidi prodotti possono essere di tipo inorganico, come l'**acido carbonico** (H_2CO_3) dovuto al rilascio di anidride carbonica, **nitrico** (HNO_3) prodotto **dai nitrobatteri** o **solforico** (H_2SO_4) prodotto dai **solfobatteri**. L'azione dell'acido carbonico e solforico è già stata descritta nella sezione del degrado chimico. L'acido nitrico agisce sempre sulla calcite trasformandola in nitrato di calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) solubile in acqua:



Con conseguente perdita di materiale originario. La stessa reazione è innescata dai composti azotati presenti nel **guano degli uccelli**.

Altri **acidi organici** rilasciati, quali l'acido acetico, lattico, formico, gluconico, sono meno forti, quindi meno aggressivi, tuttavia la loro azione prolungata può in ogni caso **alterare le superfici**.

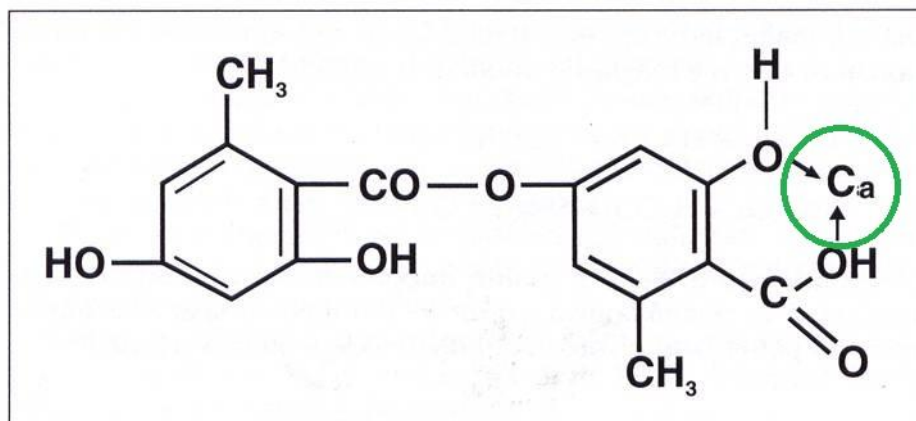
Oltre alla reazione chimica con il substrato le colonie di microorganismi si manifestano visivamente con **vistose patine**.



Facciata della cattedrale di Curzola prima del restauro. Le patine visibili sono state attribuite alla presenza di un'estesa colonia di cianobatteri.

Chelazione

Molte specie di microorganismi e licheni sono in grado formare composti chelanti. Il processo di **chelazione lega alla specie chelante atomi metallici formando anelli chiusi**:



Traduzione:

La molecola chelante è l'acido leuronico prodotto dal metabolismo di alcune specie di licheni. Contrassegnato nel cerchio verde uno ione metallico, il calcio, viene sottratto dal substrato carbonatico per completare l'anello aperto della specie chelante. Si va così a formare un complesso dell'acido leuronico. La reazione è infatti denominata complessolisi della calcite ad opera dell'acido leuronico. Come già suggerisce la parola **la reazione va a scindere (lisi) le molecole del substrato** per formare complessi.

Un'altra specie chelante prodotta da microorganismi e licheni è l'**acido ossalico**, che operando la chelazione dello ione calcio dal substrato carbonatico, produce un complesso denominato ossalato di calcio. Sulle superfici lapidee è molto frequente riscontrare la presenza di patine prodotte da questo processo denominate **patine ad ossalati**.

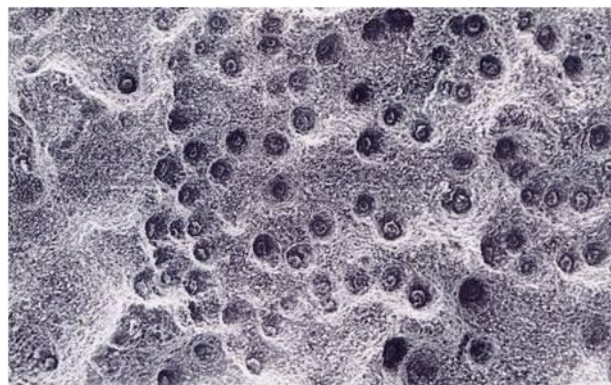
L'origine delle patine ad ossalati non è sempre di natura biologica, è stato infatti dimostrato che particolari trattamenti delle superfici portano nel tempo alla formazione di ossalati di calcio.

Stress meccanico (microscopico/macroscopico)

Sia i **micro funghi** che i **licheni** (che sono il risultato di una simbiosi tra alcune specie di funghi con alcune specie di alghe) aderiscono a substrati sia di tipo carbonatico che silicatico mediante apparati radicali microscopici detti **ife**. L'azione combinata di penetrazione delle ife e rilascio di sostanze acide e/o chelanti produce uno stress chimico/meccanico nei materiali. L'effetto di questa aggressione, visibile solo nel momento in cui la colonia biologica è ormai estinta e rimossa dai substrati, è un **pitting microscopico** o una completa disgregazione laddove la presenza biologica sia stata molto prolungata nel tempo.

Dal punto di vista **macroscopico**, indipendentemente dai materiali, specie particolarmente aggressive di piante superiori come *Capparis spinosa*, *Ficus carica* ed *Hedera helix*, hanno apparati radicali particolarmente penetranti e distruttivi.

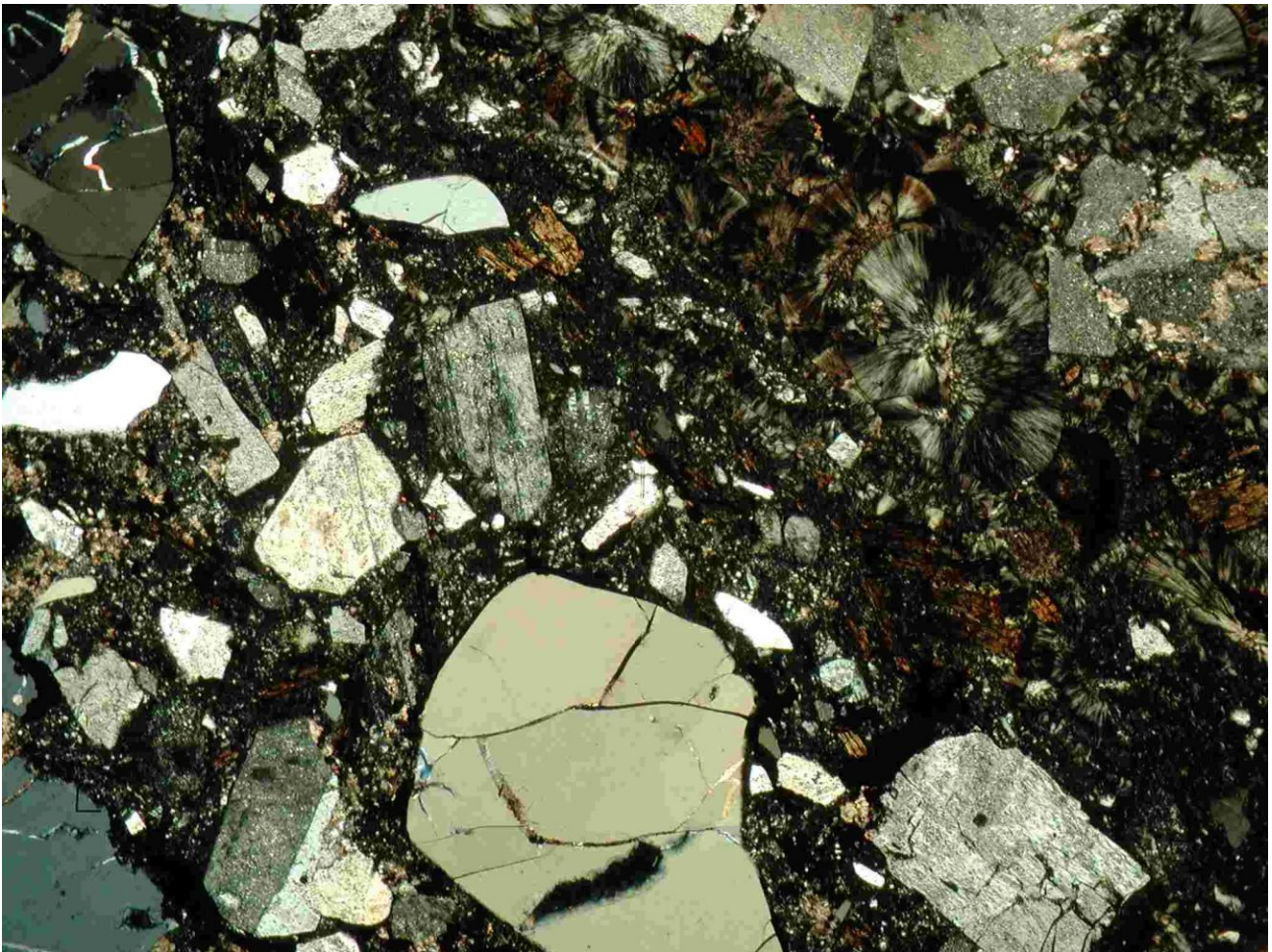
I **muschi** invece **non costituiscono un rischio dal punto di vista meccanico**, non penetrando il materiale lapideo con le loro radici, che sono semplicemente immerse nel terriccio accumulato negli interstizi. Tuttavia la loro presenza trattiene **molta umidità** innescando altri meccanismi di degrado fisico e chimico.



A sinistra: Insediamenti di piante di *Capparis spinosa*, Palermo, Mura del Foro Italico prima del restauro. A destra: Pitting dovuto a micro funghi in un'immagine al SEM.

Analisi petrografica su sezione sottile

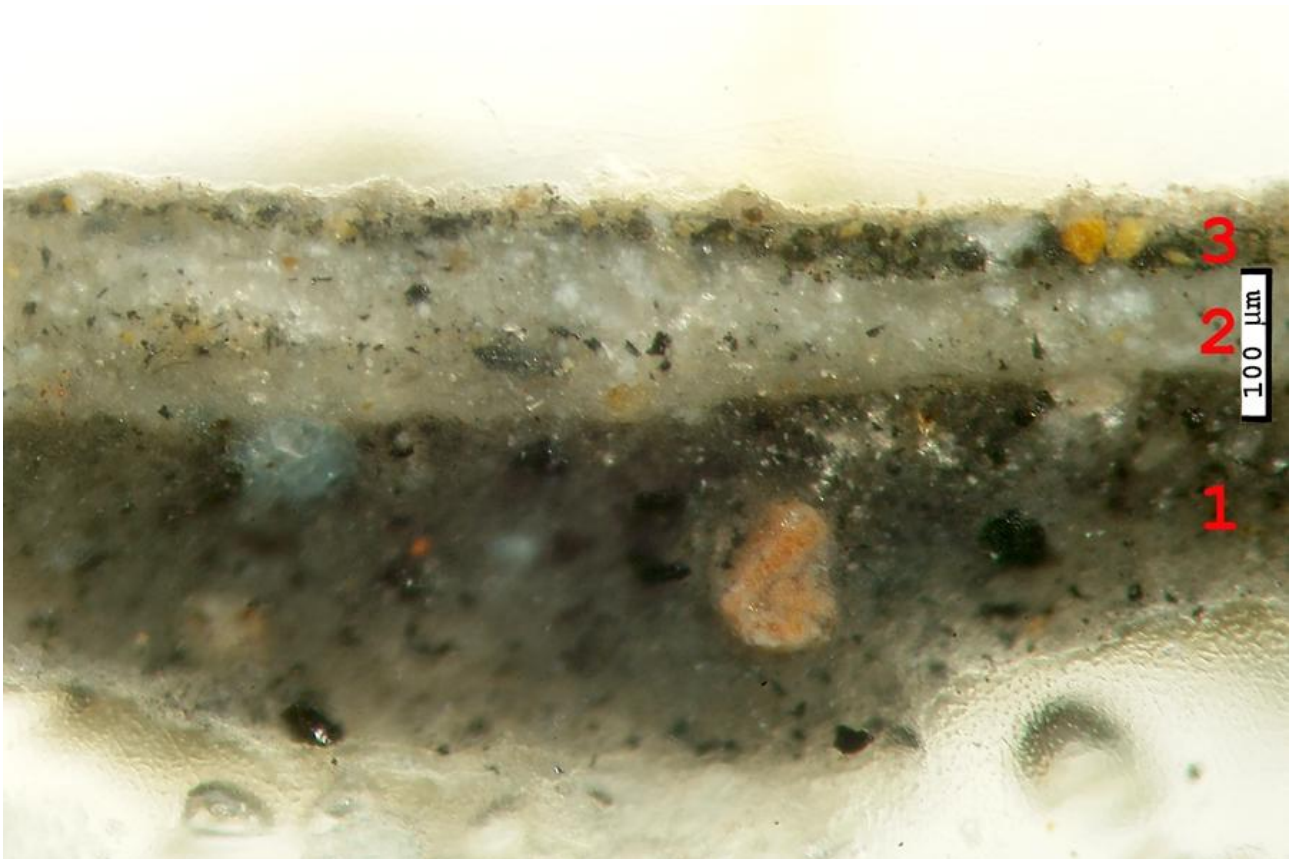
Lo scopo dell'analisi petrografica microscopica su sezione sottile è la **caratterizzazione mineralogico/petrografica del materiale lapideo** sia esso naturale (classificazione delle rocce) o artificiale (identificare i componenti di un aggregato in una malta e determinare il rapporto inerte/legante, riconoscere fasi mineralogiche caratteristiche nelle ceramiche, effettuare indagini su intonaci, stucchi...), tale tecnica, largamente utilizzata nel campo della petrografia e della mineralogia, permette inoltre di **individuare alterazioni nei cristalli** dovute a meccanismi di degrado. Il campione (sezione sottile) viene assottigliato mediante abrasione con appositi utensili fino ad ottenere uno **spessore standard pari a circa 30 μm** e quindi osservabile con un **microscopio ottico a luce polarizzata trasmessa**. L'analisi microscopica viene corredata da documentazione fotografica che illustra gli aspetti più significativi del campione analizzato.



Esempio di sezione sottile di porfido al microscopio ottico a luce polarizzata trasmessa.

Analisi stratigrafica su sezione lucida

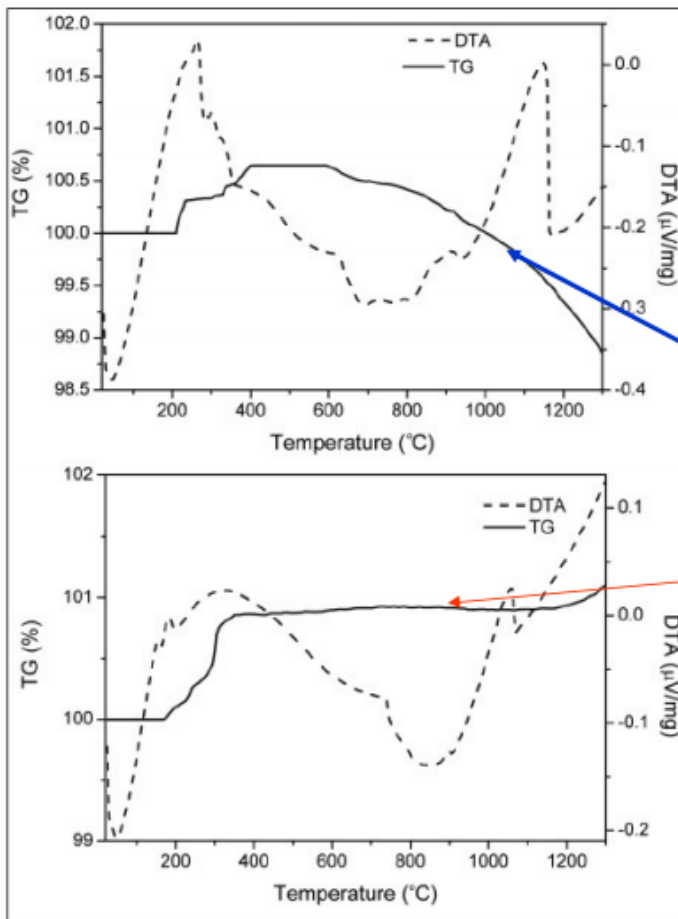
L'analisi stratigrafica su sezione lucida è una tecnica analitica di fondamentale importanza per lo **studio di intonaci e pellicole pittoriche**, consentendo di verificare il numero degli strati sovrapposti, il loro ruolo e disposizione e lo stato di conservazione, ma anche delle **patine di alterazione** (croste nere, patine ad ossalati, depositi superficiali coerenti, etc) e dei depositi alternati. L'indagine consiste in una **osservazione microscopica**, in luce riflessa, di una piccola quantità di qualsiasi materiale che presenti uno o più strati in superficie preventivamente inglobato in una apposita matrice polimerica da cui si ricava una sezione trasversale lucidata a specchio, ortogonale rispetto alla superficie del campione.



Sezione lucida di un campione di intonaco da cui è possibile individuare e studiare tre strati sovrapposti.

Analisi termica differenziale + Termogravimetria (DTA/TG)

L'analisi termica differenziale (**DTA**) consiste nel riscaldare un campione registrando l'emissione o l'assorbimento del calore. Da questi dati è possibile **ricavare la presenza di calcite, gesso e portlandite** che possono essere in seguito **quantificate** con tecniche termo gravimetriche (**TG**). Queste componenti sono tipiche dei **cementi**, pertanto le due tecniche associate sono particolarmente adatte alla **loro caratterizzazione**. Anche su **malte tradizionali** l'associazione DTA/TG permette di stimarne il **grado di idraulicità**. Su **materiali silicatici** naturali o artificiali può valutare il **grado di argillificazione**. Possono essere anche stimate **temperature di cottura** dei lapidei artificiali, o le temperature a cui sono stati sottoposti i materiali che hanno subito un **incendio**.



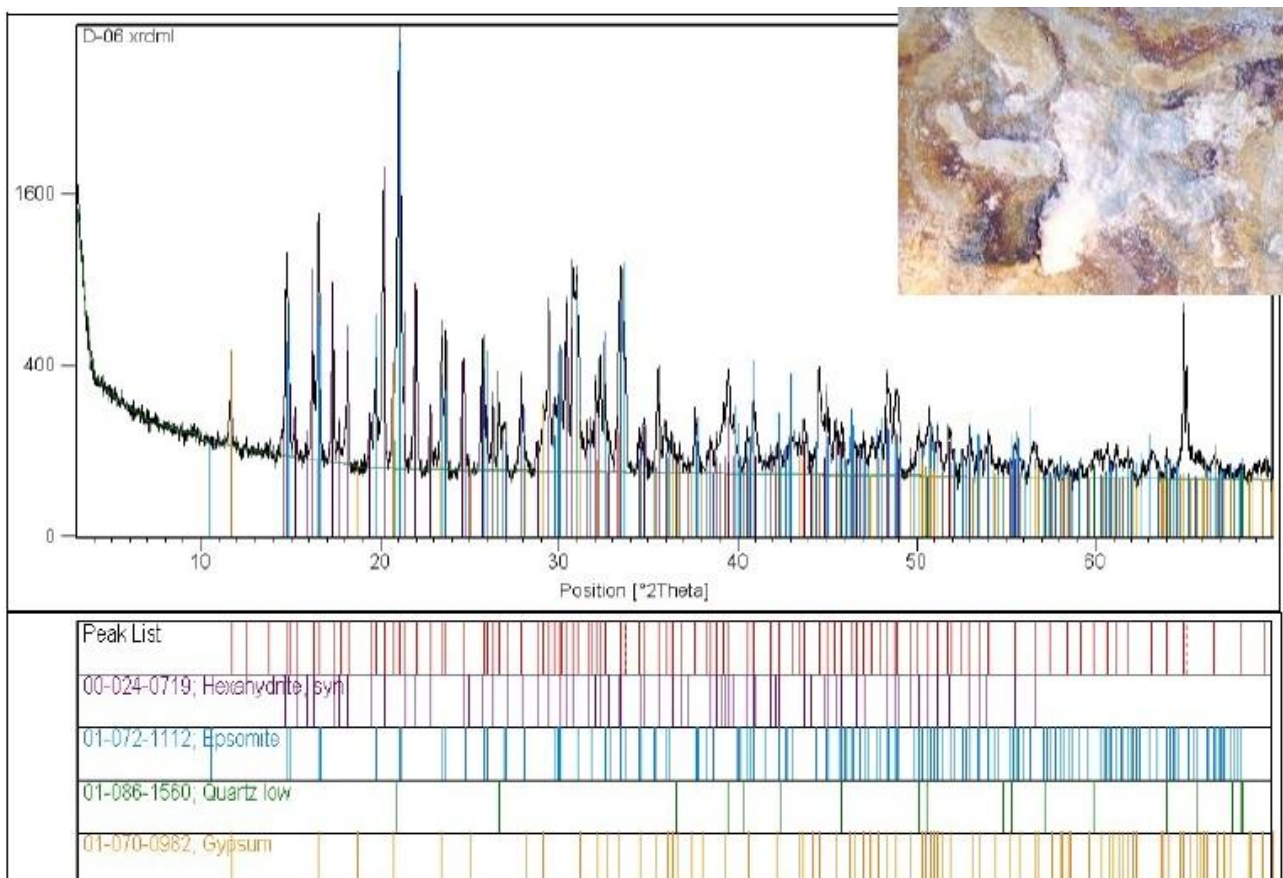
Cottura a bassa temperatura

Cottura ad alta temperatura testimoniata dalla stabilità di peso ad alte temperature

Spettri DTA/TG di valutazione della temperatura di cottura dei laterizi.

Diffrazione a raggi X (XRD)

La tecnica della diffrazione a raggi X si basa sulla **diffrazione dei raggi X da parte dei reticoli cristallini**. La tecnica è applicabile solo in presenza di cristalli nel campione. Quindi i campioni analizzabili sono tutti quelli di origine minerale, mentre **non è utilizzabile su materiali amorfi (vetri e resine) o su materiale biologico**. Il campione viene ridotto in polvere, il suo **spettro di diffrazione X** permette di **individuare e quantificare le varie componenti** e di ricavare anche informazioni sulla struttura cristallina e sulla dimensione dei cristalli.



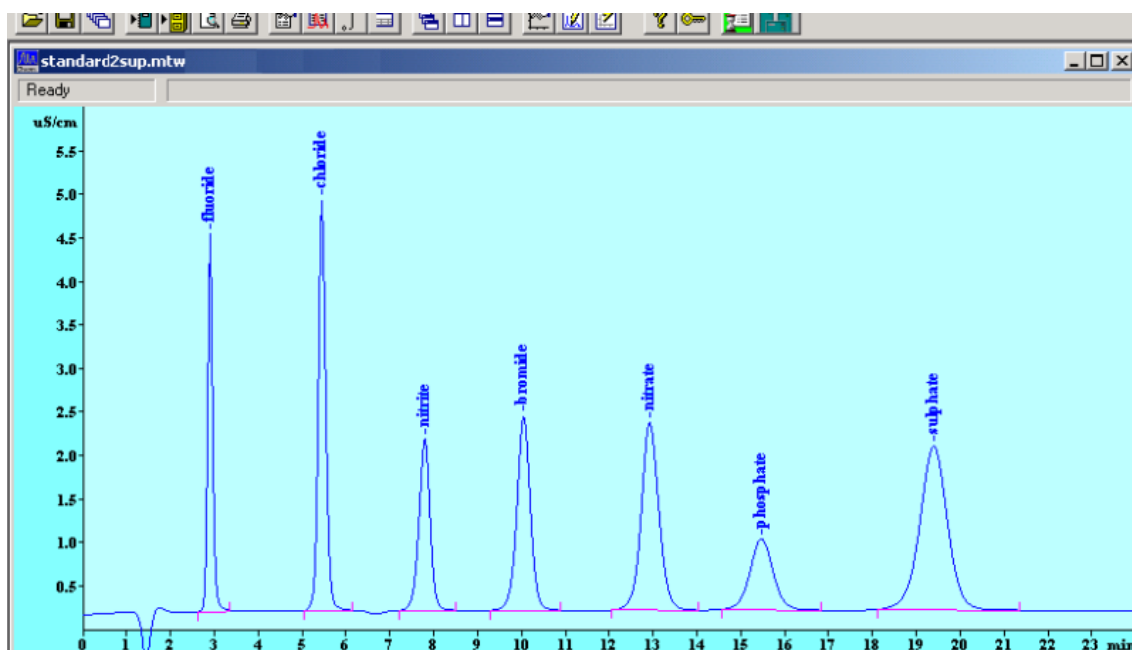
Spettro XRD di un campione lapideo che rivela la presenza simultanea di Quarzo, Gesso, Esanidrite ed Epsomite. La presenza degli ultimi tre composti potrebbe denunciare una avvenuta reazione di solfatazione.

Misura di conduttività + Cromatografia ionica (HPLC)

La **misura di conduttività** di soluzioni acquose **servono a stabilire** se esse sono elettrolitiche, ovvero contengono ioni al loro interno (**sali in soluzione**). Tali misure vengono effettuate mediante l'uso del conduttivimetro.

La **Cromatografia Ionica (HPLC)**, (High Pressure Liquid Chromatography), è un metodo di analisi che sfrutta la diversa affinità degli ioni nei confronti di due fasi diverse, una fissa e una mobile. Permette di riconoscere e separare gli ioni presenti in una soluzione. Questo tipo di cromatografia è usato sia per analisi qualitative che quantitative.

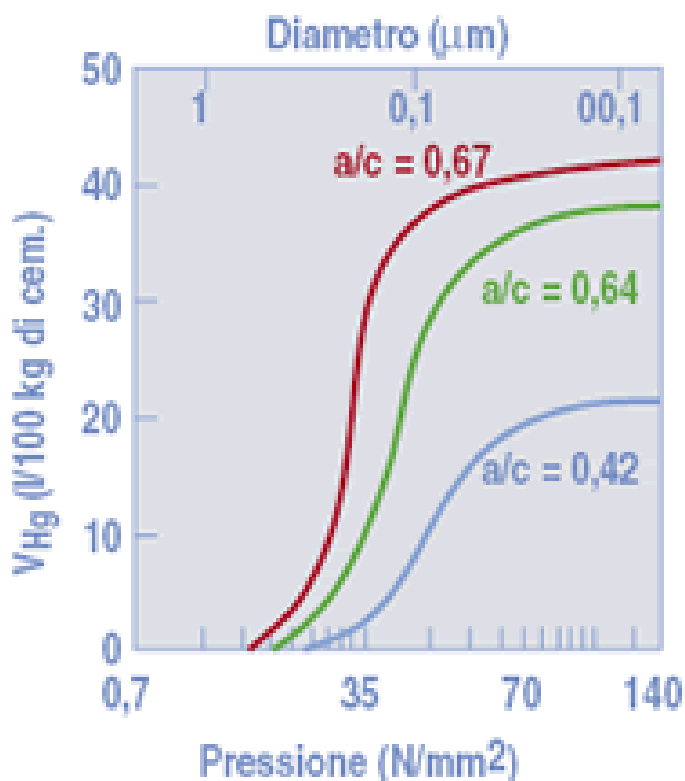
L'associazione di queste due tecniche analitiche permette l'esatta **determinazione dei sali in una soluzione**. I sali vengono estratti dal campione (essiccato e macinato con mortaio) con acqua distillata. Le misure di **conduttività** determinano la percentuale salina in soluzione, quindi la sua **concentrazione**. Successivamente la soluzione viene sottoposta a misure di **cromatografia ionica** per determinare le diverse **specie saline**.



Schermata di elaborazione del segnale cromatografico di una soluzione: individuata la presenza di fluoruri, cloruri, nitriti, bromiti, nitrati, fosfati e solfati. L'altezza dei picchi permette di quantificare le specie ioniche in soluzione.

Porosimetria ad intrusione di mercurio

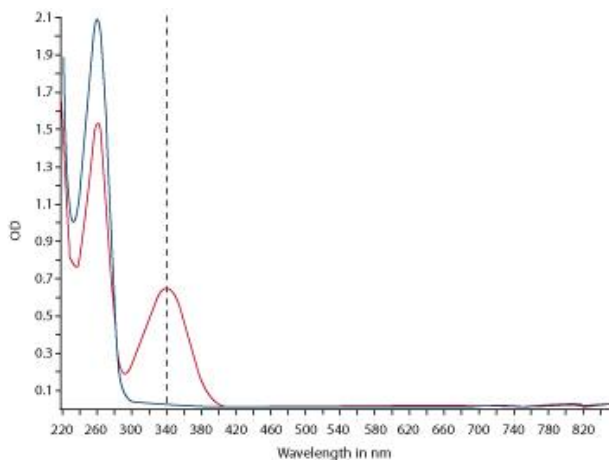
La porosimetria ad intrusione di mercurio è una tecnica analitica che permette di misurare il **volume totale dei pori**, il loro **diametro medio** e **area superficiale**, permettendo di valutare il grado di circolazione/ristagno di acqua all'interno del materiale lapideo, **causa di fenomeni di gelività e cristallizzazione dei sali solubili**. La tecnica è basata su proprietà di non bagnabilità del mercurio. Grazie a questa proprietà, il mercurio, penetra attraverso la porosità aperta di un campione solido solo grazie all'applicazione di una pressione esterna. Misurando la quantità di mercurio penetrato nei pori del campione ad ogni valore di pressione, si ottengono i dati sperimentali da cui calcolare la distribuzione porosimetrica in funzione del raggio dei pori.



Volume di mercurio (V_{Hg}) intruso in tre paste di cemento contrassegnate da tre diversi colori (con diverso rapporto acqua/cemento) in funzione della pressione applicata sul mercurio (scala dell'ascissa in basso) o del diametro dei pori capillari (scala dell'ascissa in alto).

Spettrofotometria UV/VIS + Microscopia ottica

La spettrofotometria UV-Visibile si basa sull'assorbimento di radiazioni elettromagnetiche nel campo della luce ultravioletta e visibile e permette la determinazione della presenza di microorganismi su substrato lapideo. Questa tecnica consente di **rilevare la presenza di microorganismi** in campioni di materiali provenienti da alterazioni la cui origine biologica è incerta e di fornire **indicazioni sulla loro vitalità**. Una volta riscontrata la presenza di una colonia, un campione può essere **coltivato in vitro** per risalire, mediante analisi al microscopio ottico, al **raggruppamento sistematico dei microorganismi**.



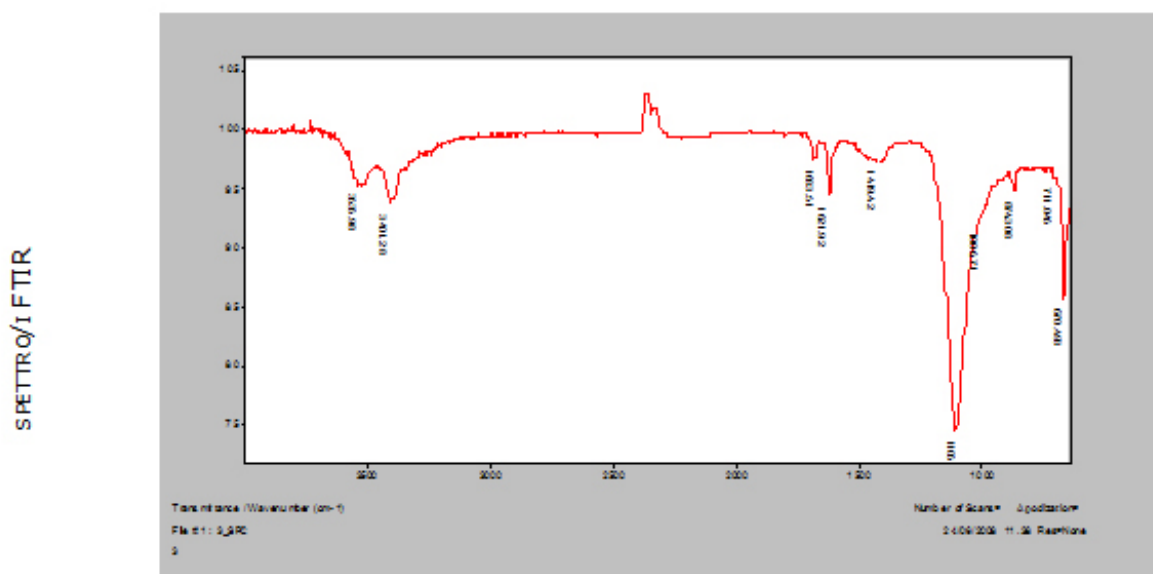
A sinistra: Spettro UV/VIS di due molecole prodotte dal metabolismo di microorganismi. A destra: Cianobatteri al microscopio ottico.

Spettroscopia FT-IR

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) si basa sull'interazione tra una radiazione elettromagnetica infrarossa e la materia. In una sostanza attraversata dalla radiazione infrarossa si verificano assorbimenti che vanno ad attivare i moti vibrazionali delle molecole. Ogni molecola ha caratteristici moti vibrazionali (e corrispondenti assorbimenti nell'infrarosso) che la rendono individuabile con questa tecnica. La FT-IR è adatta alla **determinazione di composti organici e inorganici (non tutti, ce ne sono alcuni invisibili alla radiazione IR)**. I campioni vanno macinati e inglobati in pasticche di KBr (bromuro di potassio trasparente alla IR).

SCHEDA ANALISI
SPETTROFOTOMETRICA FTIR

ISCR-DA-3A



Spettro FTIR del campione in esame in pastiglia di KBr

	Specie chimica	Lunghezza d'onda (cm ⁻¹)	Abbondanza relativa
RISULTATI	Gesso	3535, 3401, 1683, 1621, 1419, 1106, 1006, 670	+++
	Calcite	1419, 874	+/-

LEGENDA +++ = molto abbondante; ++ = abbondante; + = presente; +/- = presente in tracce

Scheda di analisi FT-IR dell'ISCR su campione proveniente da pareti affrescate nella Domus Aurea. Individuata una presenza significativa di gesso dovuta a fenomeni di Solfatazione.

Spettroscopia XRF

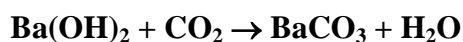
La **spettroscopia di fluorescenza X (XRF)** si basa sulla emissione di raggi X da parte degli atomi del campione eccitato con raggi X o con bombardamento di particelle sub-atomiche. Ogni elemento emette dopo sollecitazione raggi X caratteristici che permettono la sua identificazione. La tecnica è quindi elementare, ovvero **individua solo gli elementi chimici, non i composti**. E' pertanto adatta alla **determinazione della presenza composti noti** che ci si aspetta di trovare sul campione. Non è adatta all'individuazione di composti incogniti. Questo si traduce nel campo del restauro ad esempio nell'**analisi dei pigmenti di un affresco**, di cui sono note le composizioni chimiche, o la determinazione di prodotti chimici di degrado che si sospetta siano depositati sul substrato (**sali, ossidi, ecc.**). L'analisi può essere effettuata **in situ** con strumentazione portatile.



Analisi con strumentazione XRF portatile sugli affreschi della Cappella Teodolinda nel Duomo di Monza.

Idrossido di bario

Un materiale lapideo carbonatico alterato può essere in parte risarcito mediante **consolidamento con idrossido di bario**. Dall'interazione tra idrossido di bario e anidride carbonica si ottiene carbonato di bario:



Traduzione:

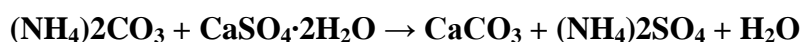
Ba(OH)_2 = Idrossido di bario

BaCO_3 = Carbonato di bario

L'applicazione della soluzione di idrossido di bario sulla parte di roccia decoesa dà luogo, alla precipitazione di un carbonato misto formato da un insieme di cristalli di carbonato di calcio, saldati assieme dal carbonato di bario.

Carbonato di ammonio

Il carbonato di calcio solfatato è trattabile con **carbonato di ammonio** che reagendo con il gesso dà luogo ad un precipitato di carbonato di calcio amorfo (consolidante) e solfato di ammonio che viene asportato dalla soluzione in quanto solubile in acqua:



Traduzione:

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ = Carbonato di ammonio

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = Gesso

CaCO_3 = Carbonato di calcio amorfo

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ = Solfato di ammonio

N.B. = Il **precipitato carbonatico consolidante non costituisce un risarcimento della calcite** aggredita da acido solforico, poiché essendo amorfo (cioè non cristallino) **ha caratteristiche diverse dal materiale originario**. Il trattamento con carbonato di ammonio non è quindi un modo di invertire la **solfatazione della calcite**, che è il risultato di una **reazione chimica irreversibile**.

Silicato di etile

Il silicato di etile è un **consolidante** particolarmente **indicato al trattamento di tutti i materiali lapidei silicatici**: rocce vulcaniche, arenarie, metamorfiche di origine vulcanica, laterizi. L'effetto consolidante si basa proprio sulla **formazione di silice** (composizione chimica del quarzo) tra gli interstizi dei cristalli decoesi di materiale silicatico. La reazione viene innescata dalla presenza di acqua e opportuni catalizzatori di reazioni già presenti nel prodotto.



Traduzione:

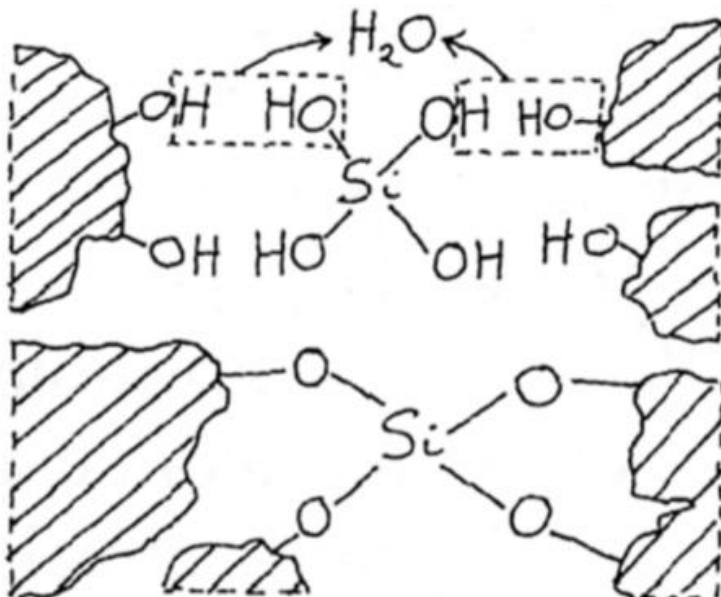
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ = Silicato di etile

$\text{Si}(\text{OH})_4$ = Tetraidrossido di silicio, prodotto intermedio di reazione

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ = Etanolo, prodotto secondario di reazione

SiO_2 = Silice

Meccanismo della reazione consolidante



Il prodotto intermedio di reazione $\text{Si}(\text{OH})_4$, si lega ai gruppi ossidrilici OH adsorbiti dall'acqua sulla superficie dei cristalli silicatici del materiale da consolidare. Avviene una reazione cosiddetta di condensazione: viene eliminata una molecola di acqua, formata da un gruppo OH e uno ione H^+ che si stacca dalla molecola $\text{Si}(\text{OH})_4$, come indicato nel disegno. L'ossigeno a cui viene strappato lo ione H^+ si carica negativamente stabilendo così un legame con il silicio contenuto nei minerali da consolidare.

Resine acriliche

Le resine acriliche sono polimeri termoplastici. Sono solubili in opportuni solventi organici, hanno buona resistenza all'invecchiamento, agli agenti chimici e alla luce. Hanno inoltre un buon potere adesivo ma, essendo polimeri termoplastici, **non possono essere utilizzati per un consolidamento strutturale**. Tra le resine acriliche più utilizzate figura il **Paraloid B72**, un copolimero costituito da etilmetacrilato e metilacrilato.

Resine epossidiche

Le resine epossidiche sono polimeri termoindurenti. Hanno ottima resistenza a compressione, a trazione e a flessione, elevato potere adesivo e buona resistenza all'acqua e ai solventi organici: sono pertanto **utilizzate in qualità di adesivi strutturali**.

Trattamenti desalinizzanti

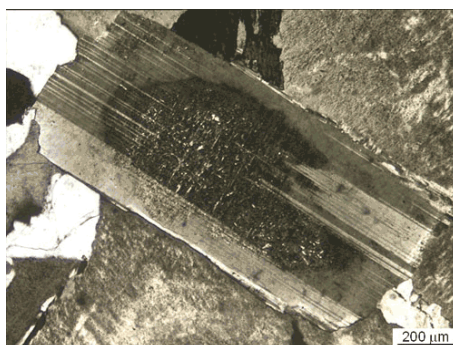
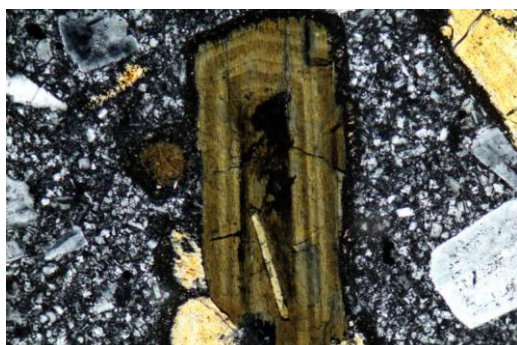
Nel caso di massiccia e dannosa **presenza di sali**, previo **preconsolidamento** delle superfici mediante nebulizzazione di miscele di **opportuno consolidante**, è necessario effettuare un **trattamento desalinizzante** che consiste in un **impacco con impasto di sepiolite e fibre di cellulosa** applicato sulle superfici bagnate con acqua deionizzata. L'impacco assorbe l'acqua e i sali disciolti in essa e si stacca una volta asciutto. Si procede con l'applicazione a pennello di una **soluzione stabilizzante** di eventuali residui salini: si tratta di soluzioni che reagendo con uno scambio ionico trasformano i sali da solubili a insolubili, pertanto non più dannosi per la muratura e l'intonaco. Dopo la rimozione dei sali, se le superfici presentano una forte disgregazione, si procede con il **consolidamento**.

Trattamenti del degrado biologico

La **rimozione della patina o della colonizzazione biologica** può essere fatta tramite **pulitura manuale** (bisturi, spazzole ecc.), meccanica (di **microsabbiatura**) o mediante l'uso di **biocidi** a seconda dei casi specifici. Gli interventi con biocidi vanno ripetuti per un numero di volte sufficiente a debellare la crescita della colonia. È opportuno ricordare che, l'asportazione della microflora non può essere considerata definitiva se, preventivamente, non sono state eliminate le cause al contorno che ne favoriscono la crescita. I **licheni** risultano in genere tenaci da rimuovere, pertanto un'**azione meccanica** deve essere preceduta dall'applicazione sulla superficie di una **soluzione di ammoniacale** diluita in acqua al fine di ammorbidire i talli e facilitarne l'asportazione. L'uso dei **biocidi** può essere alternativo o in correlazione alla rimozione meccanica.

I grandi cristalli del granito subiscono **dilatazione termica differenziale**. I cristalli di quarzo infatti sono in grado di dilatarsi quattro volte tanto i cristalli di tutti gli altri minerali alluminosilicatici presenti nel granito. Questo fenomeno provoca una **forte pressione sulle superfici di contatto tra un cristallo e l'altro**. La ciclicità di fenomeni di espansione/contrazione dei cristalli determina un forte stress meccanico che porta all'**espulsione dei cristalli più sollecitati**. I **minerali alluminosilicatici** contenuti nei graniti sono suscettibili di argillificazione in presenza di **soluzioni acide**. I **minerali argillosi di neoformazione** dapprima **si rigonfiano** a contatto con acqua provocando una forte **sollecitazione meccanica** all'interno del granito il cui esito finale è la produzione di **scagliature ed esfoliazioni**. Successivamente la componente argillosa può essere dilavata con **perdita totale del materiale originario**.

GRANITO	Meccanismo	Degrado	Diagnostica	Intervento
Degrado Fisico	Dilatazione termica	Degrado differenziale	Analisi petrografica su sezione sottile	Consolidamento con Silicato di etile, resine acriliche, resine epossidiche (se necessario)
Degrado Chimico	Argillificazione	Esfoliazione, Mancanza, Scagliatura	Analisi petrografica su sezione sottile, DTA/TG	Consolidamento con Silicato di etile, resine acriliche, resine epossidiche (se necessario)
Degrado Biologico	Attacco acido (con conseguente argillificazione)	Esfoliazione, Mancanza, Scagliatura, Patina biologica, Colonizzazione biologica	Spettroscopia UV/VIS, Analisi petrografica su sezione sottile, DTA/TG	Trattamento del degrado biologico, Consolidamento con Silicato di etile, resine acriliche, resine epossidiche (se necessario)



Due immagini al microscopio ottico petrografico in luce trasmessa polarizzata. A sinistra: cristallo di plagioclasio non alterato. A destra: cristallo di plagioclasio argillificato

Degrado dei basalti

I minerali contenenti ferro (**pirosseni** e **olivine**), presenti nel basalto, che si trovano in superficie possono ossidarsi andando a formare **ossidi di ferro** di neoformazione (**ematite**) di colore rossastro. L'ematite non è un composto nocivo dal punto di vista della conservazione del basalto, tuttavia porta ad una forte **alterazione cromatica** delle superfici, su cui è **impossibile intervenire**, essendo una componente naturale del materiale. Tale alterazione può interessare l'intera superficie o presentarsi sottoforma di macchie, che possono essere scambiate a tracce di colonizzazione biologica.



A sinistra:
basalto con
superfici
completamente
ossidate.

A destra:
frammento di
basalto con
formazione di
macchie
ematitiche
localizzate.

BASALTO	Meccanismo	Degrado	Diagnostica	Intervento
Degrado Chimico	Argillificazione	Disgregazione, Esfoliazione, Scagliatura	Analisi petrografica su sezione sottile, DTA/TG	Consolidamento con Silicato di etile, resine acriliche, resine epossidiche
Degrado Biologico	Attacco acido (con conseguente argillificazione)	Disgregazione, Esfoliazione, Scagliatura, Patina biologica, Colonizzazione biologica	Spettroscopia UV/VIS, Analisi petrografica su sezione sottile, DTA/TG	Trattamento del degrado biologico, Consolidamento con Silicato di etile resine acriliche, resine epossidiche

Degrado dei tufi

Il tufo, tra tutte le rocce vulcaniche è la più porosa. La sua **porosità** favorisce fenomeni di risalita capillare di acqua e/o di imbibizione, con conseguenti cicli di **gelo/disgelo** che portano a **disgregazione e cristallizzazione dei sali solubili** con **efflorescenze e subflorescenze**. Come tutte le rocce vulcaniche può subire reazioni di **argillificazione** in presenza di soluzioni acide.

TUFO	Meccanismo	Degrado	Diagnostica	Intervento
Degrado Fisico	Cristallizzazione	Disgregazione, Efflorescenze/Subflorescenze	Analisi petrografica su sezione sottile, Porosimetria, XRF, Misura di conduttività + HPLC	Trattamento desalinizzante, Consolidamento con Silicato di etile, resine acriliche, resine epossidiche
	Gelività	Disgregazione	Analisi petrografica su sezione sottile, Porosimetria	Consolidamento con Silicato di etile, resine acriliche, resine epossidiche
Degrado Chimico	Argillificazione	Disgregazione	Analisi petrografica su sezione sottile, DTA/TG	Consolidamento con Silicato di etile resine acriliche, resine epossidiche
Degrado Biologico	Attacco acido (con conseguente argillificazione)	Disgregazione, Patina biologica, Colonizzazione biologica	Spettroscopia UV/VIS, Analisi petrografica su sezione sottile, DTA/TG	Trattamento del degrado biologico, Consolidamento con Silicato di etile resine acriliche, resine epossidiche

Degrado delle arenarie

Le arenarie, tra tutte le rocce sedimentarie sono le più porose. La loro **porosità** favorisce fenomeni di risalita capillare di acqua e/o di imbibizione con conseguenti **cicli di gelo/disgelo** che si manifestano con forme di degrado quali l'**alveolizzazione**, l'**esfoliazione**, la **disgregazione**, e **crystallizzazione dei sali solubili** che hanno gli **stessi effetti** con l'aggiunta di comparsa di **efflorescenze** superficiali e/o **subflorescenze**. Se all'azione dei sali si combina anche quella del **vento** si innescano meccanismi di **erosione alveolare**, tali condizioni si verificano soprattutto in **zone costiere**. In genere la presenza di porzioni più solidamente cementate e resistenti nel blocco roccioso fa sì che l'asportazione di materiale sabbioso avvenga preferenzialmente in alcune zone più fragili, favorendo la formazione degli alveoli, ma laddove il blocco di arenaria si fosse formato per stratificazioni sovrapposte di materiale sabbioso, il degrado più probabile è quello dell'esfoliazione. Un blocco di arenaria molto omogeneo, senza stratificazioni di degrada per disgregazione. Le **arenarie a cemento carbonatico** e le **biocalcareniti** possono subire reazioni di **carbonatazione**, **solforazione** o **nitrificazione** in presenza di acidi, sia di origine antropica che biologica. Oltretutto possono subire reazioni di chelazione di ioni calcio e complesso lisi della calcite ad opera di composti chelanti prodotti da microorganismi e/o licheni, con possibile formazione di **patine ad ossalati**. Le **patine ad ossalati** sono insolubili in acqua e in molti acidi. La loro resistenza e tenacia le rendono **protettive nei confronti del substrato** su cui si formano. D'altronde la loro rimozione totale è molto traumatica, in quanto possibile solo con trattamenti molto aggressivi quali sabbiature o attacco con acido concentrato. Pertanto il più delle volte si decide di **lasciarle non ostante il danno estetico** dovuto alla forte alterazione cromatica delle superfici



A sinistra: biocalcarenite alveolizzata.

A destra: esfoliazione dell'arenaria.

Degrado delle arenarie

ARENARIE	Meccanismo	Degrado	Diagnostica	Intervento
Degrado Fisico	Cristallizzazione	Alveolizzazione, Erosione Alveolare, Disgregazione, Efflorescenze/Subflorescenze	Analisi petrografica su sezione sottile, Porosimetria, XRF, Misura di conduttività + HPLC	Trattamento desalinizzante, Consolidamento con Idrossido di Bario, resine acriliche, resine epossidiche
	Gelività	Alveolizzazione, Erosione Alveolare, Disgregazione	Analisi petrografica su sezione sottile, Porosimetria	Consolidamento con Idrossido di Bario, resine acriliche, resine epossidiche
Degrado Chimico (Arenarie a cemento carbonatico e biocalcareni)	Carbonatazione	Deposito superficiale, Dilavamento, Disgregazione	Analisi petrografica su sezione sottile, Analisi stratigrafica su sezione lucida, XRD	Consolidamento con Idrossido di Bario, resine acriliche, resine epossidiche
	Solfatazione	Croste nere, Dilavamento, Disgregazione	Analisi petrografica su sezione sottile, Analisi stratigrafica su sezione lucida, XRD, FT-IR, XRF	Trattamento desolfatante con Carbonato di ammonio, Consolidamento con Idrossido di Bario, resine acriliche, resine epossidiche
Degrado Biologico (Arenarie a cemento carbonatico e biocalcareni)	Attacco acido (con conseguente carbonatazione/ solfatazione/ nitrificazione)	Croste nere, Dilavamento, Disgregazione, Patina biologica, Colonizzazione biologica	Spettroscopia UV/VIS, Analisi petrografica su sezione sottile, Analisi stratigrafica su sezione lucida, XRD, FT-IR, XRF	Trattamento del degrado biologico, Trattamento desolfatante con Carbonato di ammonio (in caso di solfatazione), Consolidamento con Idrossido di Bario, resine acriliche, resine epossidiche. (Per la chelazione basta il solo trattamento biologico)
	Chelazione	Patina ad ossalati, Patina biologica		

Degrado delle breccie

Le breccie derivano dall'accumulazione e cementazione di detriti di altre rocce. La loro **composizione è quanto mai eterogenea** anche per quanto riguarda il cemento, che può essere di natura argillosa, calcarea o silicatica. Tale disomogeneità rende le breccie tipicamente soggette a forme di **degrado differenziale**. Nelle breccie ad esempio possono verificarsi fenomeni di **dilatazione termica differenziale** tra clasti e cemento. Essa è tanto più pronunciata quanto più è diversa la composizione chimico-mineralogica degli elementi litici della breccia. Questo fenomeno provoca una **forte pressione sulle superfici di contatto tra clasti e cemento**. La ciclicità di fenomeni di dilatazione termica determina un forte stress meccanico che porta alla **fessurazione** e/o al **distacco** di singoli clasti. Le breccie a clasti e/o cemento particolarmente **porosi** possono presentare forme di degrado (**fessurazioni, distacchi dei clasti, disgregazione del cemento, efflorescenze e/o subflorescenze saline**) dovute a fenomeni di gelività e/o cristallizzazione. Le **breccie a cemento carbonatico** e/o con **clasti di natura carbonatica** possono subire reazioni di **carbonatazione, solfatazione o nitrificazione** in presenza di acidi, sia di origine antropica che biologica. Oltretutto possono subire reazioni di chelazione di ioni calcio e complesso lisi della calcite ad opera di composti chelanti prodotti da microorganismi e/o licheni, con possibile formazione di **patine ad ossalati**.



Fessurazioni in una breccia dovute all'azione di cicli di dilatazione/contrazione termica differenziale tra clasti e cemento.

Degrado delle brecce

BRECCE	Meccanismo	Degrado	Diagnostica	Intervento
Degrado Fisico	Cristallizzazione (brecce a clasti e/o cemento particolarmente porosi)	Fessurazione, Mancanza clasti, Disgregazione cemento, Degrado differenziale, Efflorescenze/Subflorescenze	Analisi petrografica su sezione sottile, Porosimetria, XRF, Misura di conduttività + HPLC	Trattamento desalinizzante, Consolidamento con consolidante compatibile
	Gelività	Fessurazione, Mancanza clasti, Disgregazione cemento, Degrado differenziale	Analisi petrografica su sezione sottile, Porosimetria	Consolidamento con consolidante compatibile
	Dilatazione termica	Fessurazione, Degrado differenziale, Mancanza clasti.		Consolidamento con consolidante compatibile
Degrado Chimico (Brecce a cemento carbonatico e/o con clasti di natura carbonatica)	Carbonatazione	Deposito superficiale, Dilavamento, Disgregazione, Degrado differenziale	Analisi petrografica su sezione sottile, Analisi stratigrafica su sezione lucida, XRD	Consolidamento con Idrossido di Bario, resine acriliche, resine epossidiche
	Solfatazione	Croste nere, Dilavamento, Disgregazione, Degrado differenziale,	Analisi petrografica su sezione sottile, Analisi stratigrafica su sezione lucida, XRD, FT-IR, XRF	Trattamento desolfatante con Carbonato di ammonio, Consolidamento con Idrossido di Bario, resine acriliche, resine epossidiche
Degrado Biologico (Brecce a cemento carbonatico e/o con clasti di natura carbonatica)	Attacco acido (con conseguente carbonatazione/ solfatazione/ nitrificazione)	Croste nere, Dilavamento, Disgregazione, Degrado differenziale, Patina biologica, Colonizzazione biologica	Spettroscopia UV/VIS, Analisi petrografica su sezione sottile, Analisi stratigrafica su sezione lucida, XRD, FT-IR, XRF	Trattamento del degrado biologico, Trattamento desolfatante con Carbonato di ammonio (in caso di solfatazione), Consolidamento con Idrossido di Bario, resine acriliche, resine epossidiche.
	Chelazione	Patina ad ossalati, Degrado differenziale, Patina biologica		(Per la chelazione basta il solo trattamento biologico)

Degrado dei calcari

I calcari essendo rocce a **composizione interamente carbonatica** possono subire reazioni di **carbonatazione, solfatazione o nitrificazione** in presenza di acidi, sia di origine antropica che biologica. Oltretutto possono subire reazioni di chelazione di ioni calcio e complesso lisi della calcite ad opera di composti chelanti prodotti da microorganismi e/o licheni, con possibile formazione di **patine ad ossalati**. I calcari particolarmente **porosi** possono presentare forme di degrado (**pitting, erosione, disgregazione, efflorescenze e/o subflorescenze saline**) dovute a fenomeni di gelività e/o cristallizzazione.



Pitting su calcare prodotto dalle ife di licheni. Si notino anche le impronte (probabili patine ad ossalati) dei talli di licheni ormai staccati dal substrato.

Degrado dei calcari

CALCARI	Meccanismo	Degrado	Diagnostica	Intervento
Degrado Fisico	Cristallizzazione (Calcari particolarmente porosi)	Pitting, Erosione, Disgregazione, Efflorescenze/Subflorescenze	Analisi petrografica su sezione sottile, Porosimetria, XRF, Misura di conduttività + HPLC	Trattamento desalinizzante, Consolidamento con Idrossido di Bario, resine acriliche, resine epossidiche
	Gelività	Fessurazione, Scagliatura, Esfoliazione, Disgregazione	Analisi petrografica su sezione sottile, Porosimetria	Consolidamento con Idrossido di Bario, resine acriliche, resine epossidiche
Degrado Chimico	Carbonatazione	Deposito superficiale, Dilavamento, Disgregazione	Analisi petrografica su sezione sottile, Analisi stratigrafica su sezione lucida, XRD	Consolidamento con Idrossido di Bario, resine acriliche, resine epossidiche
	Solfatazione	Croste nere, Dilavamento, Disgregazione,	Analisi petrografica su sezione sottile, Analisi stratigrafica su sezione lucida, XRD, FT-IR, XRF	Trattamento desolfatante con Carbonato di ammonio, Consolidamento con Idrossido di Bario, resine acriliche, resine epossidiche
Degrado Biologico	Attacco acido (con conseguente carbonatazione/ solfatazione/ nitrificazione)	Croste nere, Dilavamento, Disgregazione, Patina biologica, Colonizzazione biologica	Spettroscopia UV/VIS, Analisi petrografica su sezione sottile, Analisi stratigrafica su sezione lucida, XRD, FT-IR, XRF	Trattamento del degrado biologico, Trattamento desolfatante con Carbonato di ammonio (in caso di solfatazione), Consolidamento con Idrossido di Bario, resine acriliche, resine epossidiche. (Per la chelazione basta il solo trattamento biologico)
	Chelazione	Patina ad ossalati, Patina biologica		

Degrado dei travertini

I travertini essendo rocce a **composizione interamente carbonatica** possono subire reazioni di **carbonatazione**, **sofatazione** o **nitrificazione** in presenza di acidi, sia di origine antropica che biologica. Oltretutto possono subire reazioni di chelazione di ioni calcio e complesso lisi della calcite ad opera di composti chelanti prodotti da microorganismi e/o licheni, con possibile formazione di **patine ad ossalati**. La porosità dei travertini è in genere troppo larga e aperta per favorire fenomeni di gelività e/o cristallizzazione.



Depositi calcarei da carbonatazione del travertino sul bordo della fontana in piazza dell'Ara Coeli, Roma.

Degrado dei travertini

TRAVERTINI	Meccanismo	Degrado	Diagnostica	Intervento
Degrado Chimico	Carbonatazione	Deposito superficiale, Dilavamento, Disgregazione	Analisi petrografica su sezione sottile, Analisi stratigrafica su sezione lucida, XRD	Consolidamento con Idrossido di Bario, resine acriliche, resine epossidiche
	Solfatazione	Croste nere, Dilavamento, Disgregazione	Analisi petrografica su sezione sottile, Analisi stratigrafica su sezione lucida, XRD, FT-IR, XRF	Trattamento desolfatante con Carbonato di ammonio, Consolidamento con Idrossido di Bario, resine acriliche, resine epossidiche
Degrado Biologico	Attacco acido (con conseguente carbonatazione/ solfatazione/ nitrificazione)	Croste nere, Dilavamento, Disgregazione, Patina biologica, Colonizzazione biologica	Spettroscopia UV/VIS, Analisi petrografica su sezione sottile, Analisi stratigrafica su sezione lucida, XRD, FT-IR, XRF	Trattamento del degrado biologico, Trattamento desolfatante con Carbonato di ammonio (in caso di solfatazione), Consolidamento con Idrossido di Bario, resine acriliche, resine epossidiche. (Per la chelazione basta il solo trattamento biologico)
	Chelazione	Patina ad ossalati, Patina biologica		

Degrado delle rocce metamorfiche

Le rocce metamorfiche subiscono un **processo di trasformazione** dovuto a grandi variazioni di **temperatura e/o pressione**. Durante il processo metamorfico i **crystalli** riorganizzano in modo differente atomi, molecole e reticoli cristallini: **varia solo la morfologia e non la composizione chimica**. In genere questa riorganizzazione **riduce di molto la porosità**, è pertanto raro osservare in litotipi metamorfici fenomeni di **cristallizzazione e/o gelività per occlusione dei pori**. Tuttavia se il litotipo originario è molto poroso la porosità può permanere anche dopo il metamorfismo, come accade ad esempio per i **peperini**. Fenomeni di **scagliatura per gelività** sono invece riscontrabili in molte varietà di **marmi venati** che, dopo aver subito un **degrado differenziale** che ha portato alla perdita dei minerali in vena, possono trattenere acqua nelle venature ormai svuotate. I marmi venati come ad esempio il cipollino sono esposti anche a fenomeni di **dilatazione termica differenziale**. Per quanto riguarda i meccanismi di **degrado chimico e biologico**, essendo il **chimismo della roccia metamorfica analogo a quello della roccia progenitrice**, le dinamiche del degrado permangono. Pertanto ad esempio la carbonatazione è una reazione a cui è esposto tanto il marmo (roccia metamorfica) quanto il calcare (roccia progenitrice). Chiaramente il processo metamorfico rende i nuovi litotipi in generale **più resistenti** anche all'attacco chimico/biologico dei loro progenitori.



Solfatazione su marmo della tomba Pignone, cimitero monumentale di Staglieno, Genova.

Degrado delle rocce metamorfiche

ROCCE METAMORFICHE	Meccanismo	Degrado	Diagnostica	Intervento
Degrado Fisico	Cristallizzazione (Peperino)	Fessurazione, Disgregazione, Efflorescenze/Subflorescenze	Analisi petrografica su sezione sottile, Porosimetria, XRF, Misura di conduttività + HPLC	Trattamento desalinizzante, Consolidamento con Silicato di etile, resine acriliche, resine epossidiche
	Gelività (Peperino, Marmi venati)	Fessurazione, Disgregazione, Scagliatura	Analisi petrografica su sezione sottile, Porosimetria (peperino)	Consolidamento con consolidante compatibile
	Dilatazione termica (Marmi venati)	Fessurazione, Degrado differenziale, Scagliatura		Consolidamento con consolidante compatibile
Degrado Chimico	Argillificazione (Metamorfiche di origine ignea)	Disgregazione, Esfoliazione, Scagliatura	Analisi petrografica su sezione sottile, DTA/TG	Consolidamento con Silicato di etile, resine acriliche, resine epossidiche
	Carbonatazione (Marmi)	Deposito superficiale, Dilavamento, Disgregazione, Degrado differenziale	Analisi petrografica su sezione sottile, Analisi stratigrafica su sezione lucida, XRD	Consolidamento con Idrossido di Bario, resine acriliche, resine epossidiche
	Solfatazione (Marmi)	Croste nere, Dilavamento, Disgregazione, Degrado differenziale	Analisi petrografica su sezione sottile, Analisi stratigrafica su sezione lucida, XRD, FT-IR, XRF	Trattamento desolfatante con Carbonato di ammonio, Consolidamento con Idrossido di Bario, resine acriliche, resine epossidiche
Degrado Biologico	Attacco acido (con conseguente carbonatazione/ solfatazione/ nitrificazione sui marmi, argillificazione sulle metamorfiche di origine ignea)	Croste nere, Dilavamento, Disgregazione, Degrado differenziale, Esfoliazione, Scagliatura, Patina biologica, Colonizzazione biologica	Spettroscopia UV/VIS, Analisi petrografica su sezione sottile, Analisi stratigrafica su sezione lucida, XRD, FT-IR, XRF, DTA/TG	Trattamento del degrado biologico, Trattamento desolfatante con Carbonato di ammonio (in caso di solfatazione), Consolidamento con consolidante compatibile (Per la chelazione basta il solo trattamento biologico)
	Chelazione	Patina ad ossalati, Degrado differenziale, Patina biologica		

Degrado dei materiali lapidei artificiali

I materiali lapidei artificiali sono il frutto di lavorazioni ed elaborazioni di materie prime naturali. La loro composizione è in generale silicatica per quanto riguarda i laterizi, carbonatica per le malte aeree e gli intonaci, mista carbonatico/silicatica per malte idrauliche e cementi. All'interno di queste tre macro-aree di composizione chimica la variabilità composizionale tra una malta e un'altra o tra un laterizio e un altro ecc. è estremamente elevata. Pertanto i lapidei artificiali necessitano di uno studio e di una caratterizzazione più accurata per poterne prevedere e/o interpretare comportamenti di tipo degradativo. Tutti i lapidei artificiali hanno un quantomeno discreto livello di **porosità**, caratteristica che rende i fenomeni di **crystallizzazione e/o gelività** i maggiori responsabili del degrado. Oltretutto le malte, sia aeree che idrauliche, e soprattutto i cementi **contengono intrinsecamente sali solubili**. Per quanto riguarda i meccanismi di **degrado chimico e biologico**, subiscono **carbonatazione, solfatazione, nitrificazione e chelazione** tutti i lapidei artificiali con componenti carbonati che : **malte aeree, idrauliche, cementi**. Subiscono **argillificazione i laterizi**. Grandi problemi di conservazione, a causa di **fenomeni ossidativi**, sono causati dalle armature **del cemento armato**.



In alto a sinistra: efflorescenze affioranti su fronte di risalita. In alto a destra: contemporanea presenza di efflorescenze sulle superfici dei laterizi e completo dilavamento dei giunti di malta probabilmente coadiuvato da meccanismi di cristallizzazione. In basso a sinistra: efflorescenze su cemento. In basso a destra: danni da ossidazione dell'armatura nel cemento armato.

Degrado dei materiali lapidei artificiali

LAPIDEI ARTIFICIALI	Meccanismo	Degrado	Diagnostica	Intervento
Degrado Fisico	Cristallizzazione	Fessurazione, Disgregazione, Distacco, Efflorescenze/Subflorescenze	Analisi petrografica su sezione sottile, Porosimetria, XRF, DTA/TG, Misura di conduttività + HPLC	Trattamento desalinizzante, Consolidamento con consolidante compatibile
	Gelività	Fessurazione, Disgregazione, Distacco, Scagliatura	Analisi petrografica su sezione sottile, DTA/TG, Porosimetria	Consolidamento con consolidante compatibile
Degrado Chimico	Argillificazione (Laterizi)	Disgregazione, Esfoliazione, Scagliatura	Analisi petrografica su sezione sottile, DTA/TG	Consolidamento con consolidante compatibile
	Carbonatazione (Malte, intonaci, cementi)	Deposito superficiale, Dilavamento, Distacco, Disgregazione.	Analisi petrografica su sezione sottile, Analisi stratigrafica su sezione lucida, XRD, DTA/TG	Consolidamento con consolidante compatibile
	Solfatazione (Malte, intonaci, cementi)	Dilavamento, Disgregazione, Distacco	Analisi petrografica su sezione sottile, Analisi stratigrafica su sezione lucida, XRD, FT-IR, XRF, DTA/TG	Trattamento desolfatante con Carbonato di ammonio, Consolidamento con consolidante compatibile
Degrado Biologico	Attacco acido (con conseguente carbonatazione/ solfatazione/ nitrificazione su malte, intonaci, cementi argillificazione su laterizi)	Dilavamento, Disgregazione, Distacco, Esfoliazione, Scagliatura, Patina biologica, Colonizzazione biologica	Spettroscopia UV/VIS, Analisi petrografica su sezione sottile, Analisi stratigrafica su sezione lucida, XRD, FT-IR, XRF, DTA/TG	Trattamento del degrado biologico, Trattamento desolfatante con Carbonato di ammonio (in caso di solfatazione), Consolidamento con consolidante compatibile
	Chelazione (su malte, intonaci, cementi)	Patina ad ossalati, Degrado differenziale, Patina biologica		