

P. P. Rossi, L. Cimitan

***Studio delle tecniche di disgregazione
per le indagini diagnostiche delle malte***



1. PREMESSA

Quando si intende operare su un manufatto con interventi per la sua protezione o il suo consolidamento, è necessario effettuare una serie di indagini preliminari sui suoi componenti in opera (pietra, malte di allettamento, malte di riempimento, intonaci, pitture, ecc.), allo scopo di riconoscerne le caratteristiche originali e le eventuali variazioni chimiche, fisiche e meccaniche intervenute a seguito del degrado e dell'invecchiamento, per poter programmare l'intervento di restauro con tecniche e materiali che rispettino il più possibile le condizioni dei materiali.

In particolare si vuole rivolgere l'attenzione all'analisi delle malte e dei calcestruzzi, che sono per definizione delle miscele di più componenti e possono avere, nei manufatti, funzioni diverse (come componenti essenziali della struttura, per decoro, per intonaco, per allettamento ed altro).

A determinare le caratteristiche di una malta concorrono vari elementi come la natura dell'aggregante e dell'aggregato, il loro rapporto ponderale, l'eventuale presenza di altri composti di natura organica e/o inorganica, che possono essere stati usati come additivi per migliorare le caratteristiche della malta stessa, particolari tecniche di preparazione, che possono essere andate perdute e, non ultima, l'azione degli agenti atmosferici nel passare del tempo.

Le analisi che si possono effettuare sui campioni prelevati sono condizionate da numerosi parametri che possono limitare la validità della loro interpretazione. Infatti, ad esempio, sia l'aggregato che i prodotti del degrado possono avere costituenti aventi caratteristiche facilmente confondibili con caratteristiche dell'aggregante, creando non poche difficoltà.

Attualmente, per caratterizzare le malte vengono eseguite indagini chimiche e fisiche sul totale della malta e su porzioni di aggregante, prelevate in modo spesso non rappresentativo, mentre la valutazione del rapporto tra aggregato e aggregante è ancora un problema totalmente aperto.

Pertanto è stato posto come obiettivo della presente ricerca la possibilità di riuscire a separare nel modo più rigoroso possibile i diversi componenti della malta stessa.

2. METODOLOGIA PER LA SEPARAZIONE AGGREGATO AGGREGANTE

Sono stati sperimentati i seguenti metodi di disgregazione della malta, per verificarne la fattibilità ed il tempo di realizzazione:

- disgregazione manuale a secco;
- disgregazione con cicli gelivi;
- disgregazione con shock termico.

Inoltre sono stati provati metodi per la separazione della frazione aggregante dalla frazione aggregato. Va inoltre sottolineato che le varie metodologie sono state applicate su malte confezionate con aggregato eminentemente siliceo.

2.1 Disgregazione manuale a secco

Il primo approccio alla separazione meccanica dei componenti di una malta è stata la disgregazione manuale a secco.

Questo metodo presenta delle limitazioni notevoli, poiché è stato riscontrato che è praticamente impossibile riuscire a ripulire in modo accettabile i clasti dell'aggregato dall'aggregante.

L'insufficienza dei risultati raggiunti ed il notevole tempo impiegato per l'operazione ha fatto ben presto abbandonare questo metodo.

2.2 Disgregazione con cicli gelivi

I materiali lapidei, naturali o artificiali, sono esposti all'attacco causato dai cicli di gelo e sgelò dell'acqua presente nei pori della pietra, durante i quali l'acqua nei pori, solidificando, aumenta di volume e induce delle tensioni nella struttura.

Sfruttando questo principio, è stato effettuato un tentativo di disgregazione di campioni di calcestruzzo. Dieci campioni cilindrici di calcestruzzo, di 50 mm di diametro e di 100 mm di altezza, denominati "D", sono stati messi in un contenitore posto in cella climatica (fig. 1).

Inizialmente i campioni, sommersi completamente in acqua, vengono riscaldati a 45°C e permangono in queste condizioni per 6 ore, al termine delle quali l'acqua viene rimossa per aspirazione ed i campioni ven-

gono raffreddati in un'ora fino a -20°C. Dopo altre 6 ore, la temperatura viene nuovamente aumentata fino a +45°C e i campioni vengono nuovamente sommersi con acqua e il ciclo si ripete.

Il riscaldamento e raffreddamento completo e omogeneo dei campioni e la loro completa saturazione è garantito dalla notevole durata del ciclo, unita alle dimensioni dei campioni.

Per ottenere dati relativi al cedimento meccanico ottenuto, sono state eseguite, su tutti i campioni, misure della velocità di propagazione delle onde soniche all'inizio delle prove e ogni cinque cicli di gelo-disgelo.

La prova è stata interrotta al termine del 30° ciclo (15 giorni), per i risultati poco significativi ottenuti ai fini

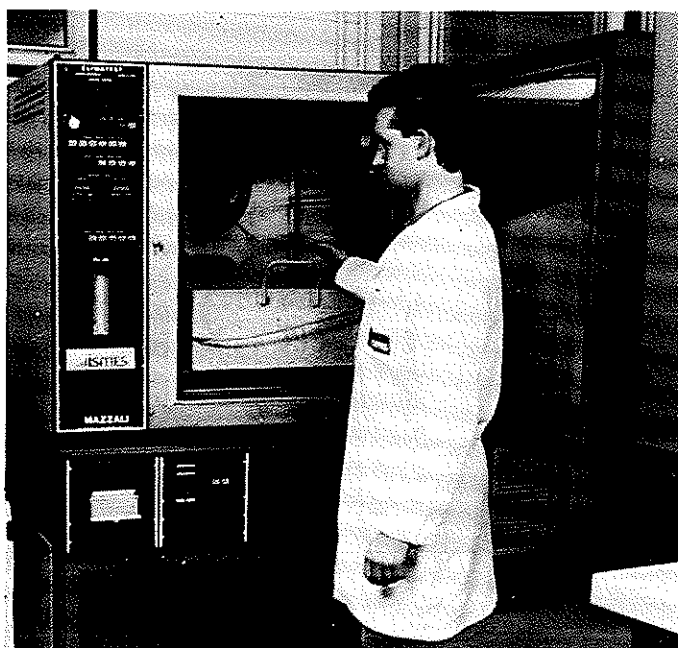


fig. 1 - Cella climatica attrezzata per prove di gelività

della disgregazione; infatti, al momento dell'interruzione dei cicli, non era stata provocata ancora la fratturazione di alcun campione.

Inoltre il procedimento presentava il grave limite di tener impegnata la cella climatica per un tempo inaccettabile.

Nel diagramma di fig. 2 sono riportati i valori delle misure di velocità sonica che documentano gli scarsi successi ottenuti con questo metodo.

Una probabile motivazione dell'insuccesso è stata ricercata nella "lentezza" nella variazione della temperatura di prova, per cui durante il processo di cristallizzazione dell'acqua di imbibizione, si verificava un graduale adattamento dei cristalli di ghiaccio in formazione, alle fratture presenti nei campioni e una migrazione dell'acqua non ancora gelata verso l'esterno delle fratture stesse, rallentando l'effetto di "demolizione" dovuto all'aumento di volume.

Alla ricerca di risultati migliori, si è proceduto pertanto alla sperimentazione di altre tecniche.

2.3 Disgregazione per mezzo di shock termico con azoto liquido

Onde sopperire all'insufficienza del metodo di disgregazione per mezzo di cicli gelivi, è stato studiato un procedimento che permettesse una cristallizzazione del ghiaccio in tempi quanto più brevi possibile. Pertanto è stata provocata la gelificazione con immersione in azoto liquido, ottenendo così uno "shock termico" di particolare violenza.

Il programma è stato iniziato con campioni di conglomerato cementizio attuale per la facile reperibilità, per la particolare resistenza e per la buona omogeneità dell'impasto, ottenuto con mezzi meccanici (questa omogeneità non è per nulla garantita nelle malte storiche, che pertanto sono state trattate solo in seguito).

I campioni utilizzati sono stati ricavati dal carotaggio di provini di calcestruzzo (fig. 3). La loro dimensione è stata stabilita in 50 mm di diametro e di 100 mm di altezza.

Tali dimensioni sono condizionate dalla necessità di effettuare misure di propagazione delle onde soniche, per controllare gli effetti del congelamento.

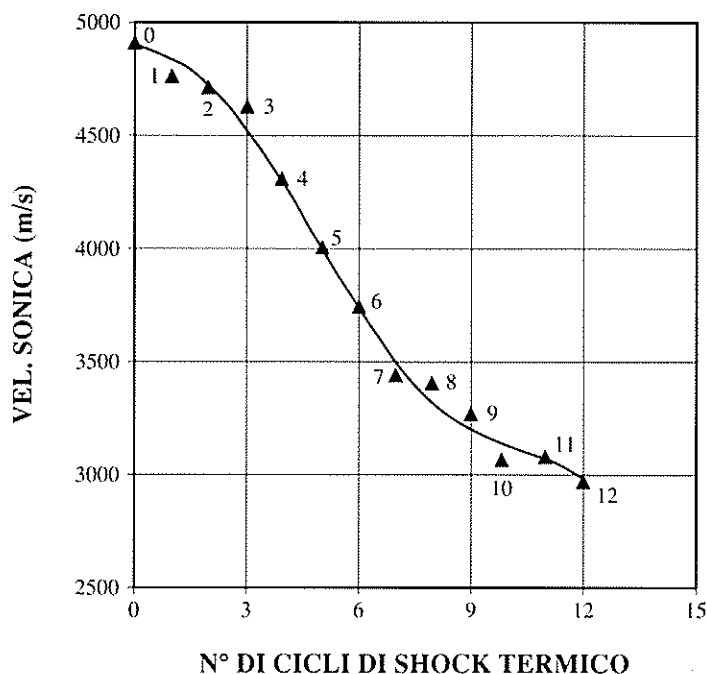


Fig 2.- Diagramma delle variazioni della velocità sonica durante i cicli gelivi. I valori sono stati ottenuti mediando le letture sui dieci campioni effettuate ogni cinque cicli di gelo e sgelò.

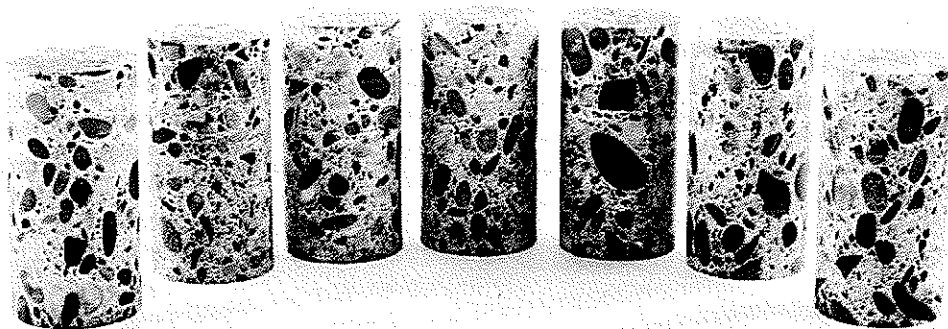


fig 3 - Campioni di calcestruzzo utilizzati nelle prove di disgregazione.

I campioni sono stati immersi in un bagno di acqua distillata e, per facilitarne la imbibizione, sono stati posti sotto vuoto per 1 ora.

Dopo essere stati estratti dal bagno e sgocciolati, i campioni sono stati immersi in un bagno di azoto liquido per provocare uno shock termico che avesse, come conseguenza, il rapido congelamento dell'acqua di imbibizione. Dopo di ciò, i campioni sono stati riscaldati in cella termostatica 40°C.

La durata dell'immersione nel bagno di azoto liquido, la temperatura e tempo di riscaldamento sono stati stabiliti in base alle osservazioni effettuate. In particolare il tempo di congelamento doveva essere sufficiente per permettere all'onda termica di raggiungere il centro del campione, mentre il riscaldamento doveva raggiungere lo scopo unico di decongelare i campioni senza provocarne l'essiccazione, in quanto le prove di velocità sonica, eseguite per valutare i risultati del degrado, sono state tutte effettuate a umido.

I cicli sono stati ripetuti fino a completa disgregazione dei campioni.

Il tempo di esecuzione di un ciclo è risultato inferiore alle due ore, pertanto compatibile con le esigenze operative.

Poiché all'inizio delle prove non era prevedibile il numero di cicli di congelamento necessari per ottenere il disgregamento totale della malta, la prova è iniziata con 30 campioni, suddivisi per omogeneità di provenienza in tre gruppi denominati A, B e C.

È stato previsto di ridurre il numero di campioni trattati qualora fosse stata ottenuta la disgregazione con un numero di prove minore al massimo previsto, fermo restando che la prova doveva concludersi con almeno tre campioni (uno per ciascun gruppo) totalmente disagglomerati.

Pertanto il programma di prove è stato organizzato nel modo seguente:

- prova di velocità di propagazione dell'onda sonica su tutti i campioni, a umido, prima dell'inizio dei cicli;
- prova di velocità sonica su tutti i campioni dopo ogni ciclo di imbibizione e shock termico;
- dopo il primo gruppo di 5 cicli i campioni della serie C (la scelta del gruppo è stata casuale) sono stati sottoposti per due ore all'azione degli ultrasuoni, eseguendo misure di velocità sonica prima e dopo il trattamento stesso.
Nel contempo tutti gli altri campioni procedevano nei cicli gelivi;
- il gruppo C è stato sottoposto a lavaggio ad ultrasuoni dopo ogni ulteriore ciclo di congelamento;
- i rimanenti campioni dei gruppi A e B avrebbero dovuto proseguire il trattamento fino al raggiungimento del 10° ciclo, dopo di che il gruppo B doveva essere a sua volta trattato con ultrasuoni, secondo le modalità sopra descritte;
- gli ulteriori campioni del gruppo A avrebbero dovuto subire trattamento analogo dopo il 15° ciclo.

In questa maniera ci si riprometteva di individuare il punto di collasso della struttura interna, causata dai cicli di shock termico e l'influenza sul punto di collasso della struttura dell'azione combinata del gelo e degli ultrasuoni.

Attraverso l'analisi delle informazioni ricevute dalla variazione di velocità di propagazione delle onde soniche, si sarebbe dovuto individuare la combinazione migliore di cicli gelivi e cicli associati al trattamento con ultrasuoni per ottenere una più rapida disgregazione.

2.3.1 Risultati delle prove

Con osservazioni stereomicroscopiche sono state rilevate le variazioni indotte sulla superficie dei campioni dal processo di disgregazione.

Nelle foto delle figg. 4÷6 sono documentati alcuni dei fenomeni osservati. In particolare è stata osservato che la fratturazione corre lungo il bordo dei frammenti di aggregato e che solo in rari casi le fratture hanno interessato i frammenti stessi, probabilmente a causa di una preesistente microfratturazione . È stata inoltre osservata la formazione di cavità non causate dal distacco di clasti

Durante l'esecuzione della prova sono state riscontrate condizioni più favorevoli di quelle previste, in quanto dopo l'ottavo ciclo di shock termico tutti i campioni erano collassati e pertanto non è stato necessario eseguire le due ultime fasi di trattamento previste.

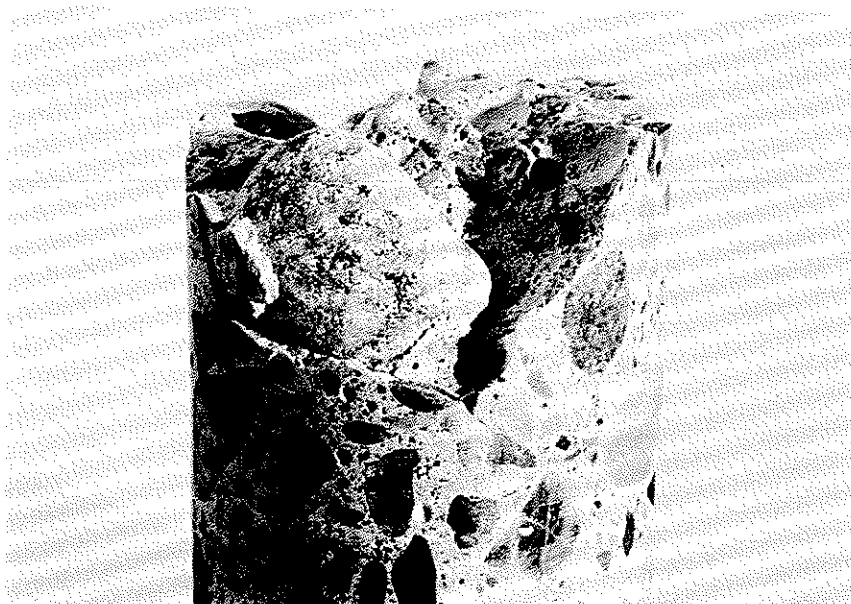


fig. 4 - Distacco netto dell'aggregante dall'aggregato.

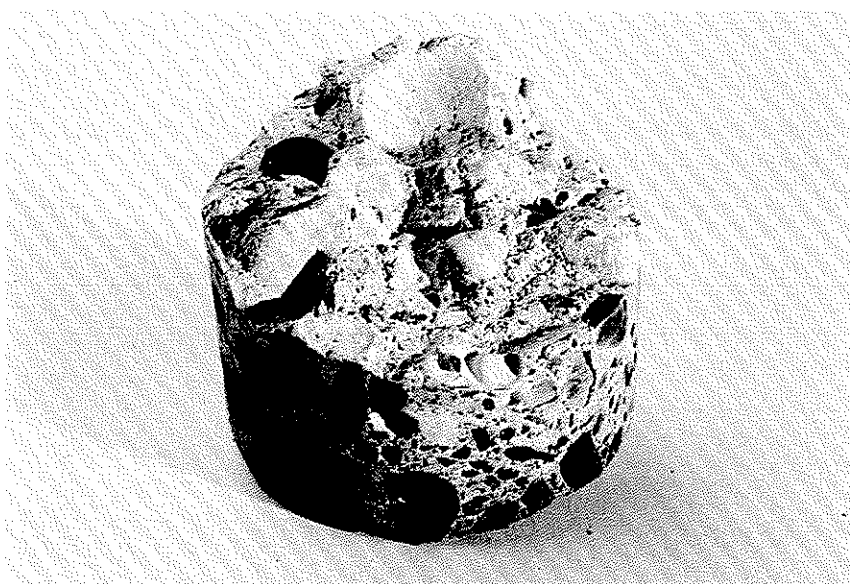


fig. 5 - Distacco netto dell'aggregante dall'aggregato.

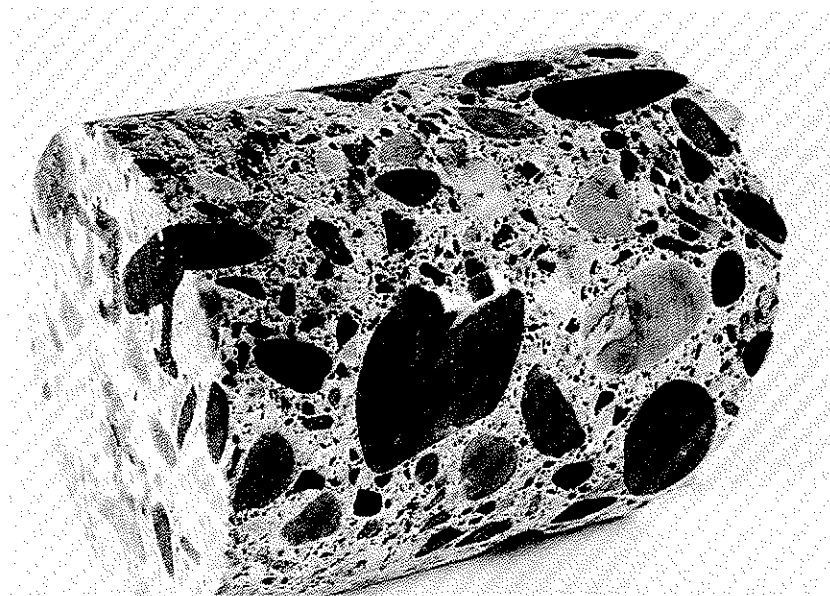


fig. 6 - Cavità formatesi durante i cicli di disagregazione.

Nelle figg. 7 e 8 sono riportati i diagrammi della correlazione tra il numero di cicli e le relative velocità soniche misurate nei gruppi A e B; negli stessi sono riportate anche le curve polinomiali di interpolazione ai minimi quadratici

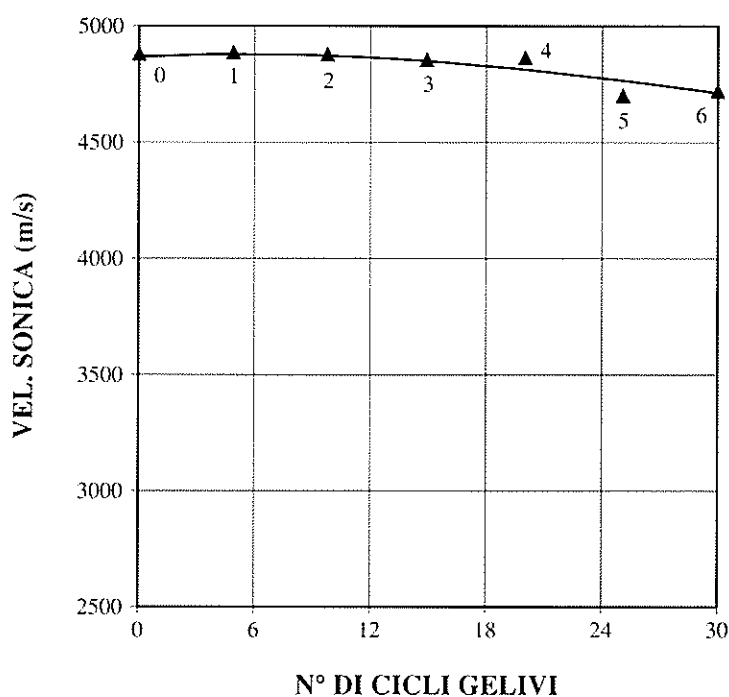


fig. 7 - Diagramma delle velocità soniche misurate sui campioni del gruppo A.

Si osserva chiaramente una drastica riduzione dei valori della velocità sonica dopo il terzo ciclo, caratterizzata dalla presenza di un punto di flesso della curva, mentre i valori stessi tendono a stabilizzarsi dopo il sesto+ottavo ciclo, come evidenziato dalla presenza di un secondo punto di flesso.

Le misure di velocità sonica sono state interrotte dopo il 12° ciclo per la avvenuta rottura dei campioni.

I valori di velocità sonica, che sono stati inseriti nei diagrammi, sono stati ottenuti dalla media dei valori di tutti i dieci campioni costituenti ogni singolo gruppo.

Dopo il dodicesimo ciclo, vista l'omogeneità di comportamento dei singoli campioni, le prove sono proseguite con due soli campioni per gruppo, per ridurre il tempo delle operazioni.

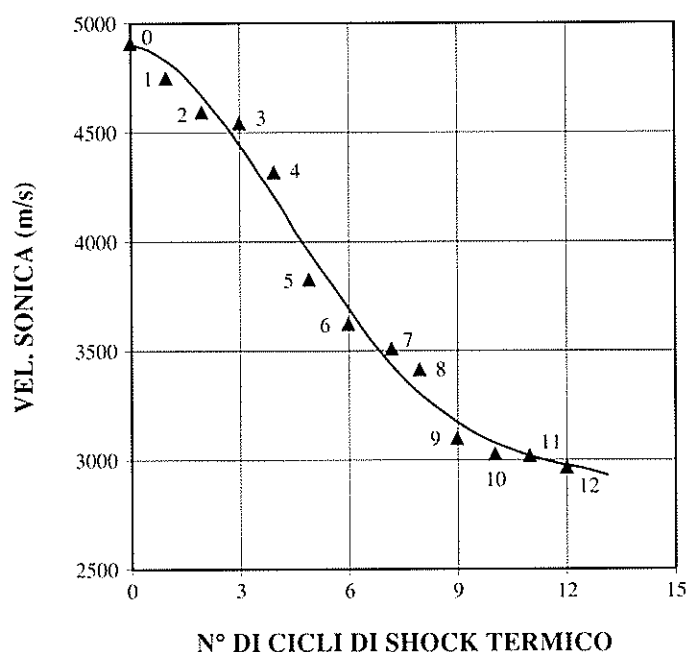


fig. 8 - Diagramma delle velocità soniche misurate sui campioni del gruppo B.

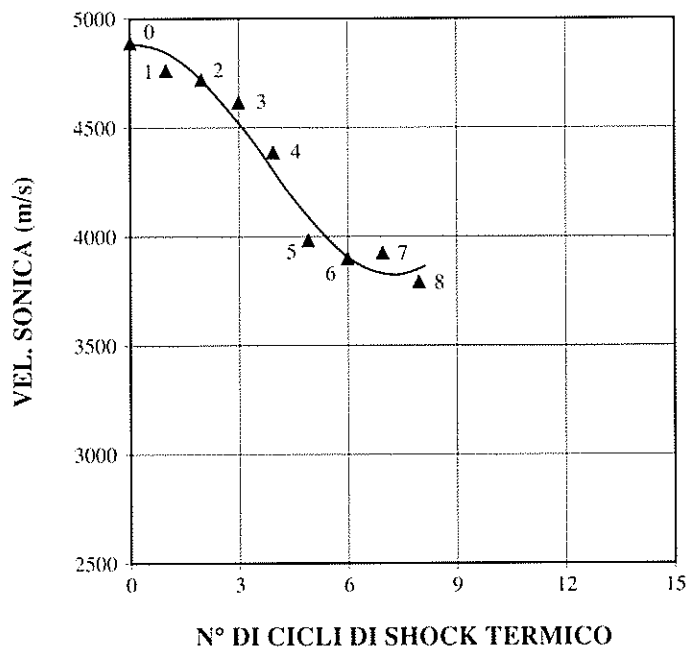


fig. 9 - Diagramma delle velocità soniche misurate sui campioni del gruppo C.

I cicli di shock termico sono proseguiti fino ad un massimo di 18 cicli per campione, quando le due fasi costituenti si presentavano sufficientemente separate.

2.4 Pulizia con ultrasuoni

Nella sperimentazione oggetto di questa relazione, sono stati studiati gli effetti degli ultrasuoni sui campioni di malta sia durante le varie fasi della disaggregazione, quando cioè il campione trattato era ancora intero, sia per la pulizia finale.

È stato riscontrato che fin quando il campione rimane intero, l'effetto degli ultrasuoni riduce l'effetto dello shock termico, come documentato dal diagramma sui campioni del gruppo C di campioni (fig. 9).

Dopo il collasso del campione, invece, il bagno ad ultrasuoni aiuta in modo determinante la separazione delle particelle di aggregante dai clasti di aggregato, operando una vera e propria pulizia, come si può osservare nelle fig. 10 e 11.

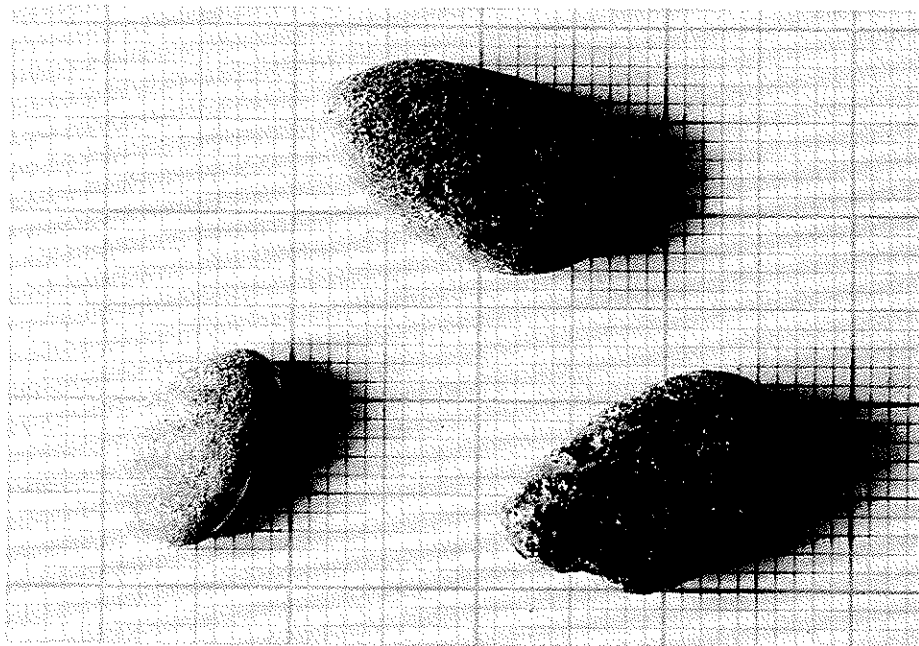


fig. 10 - Granuli di aggregato dopo l'azione degli ultrasuoni.

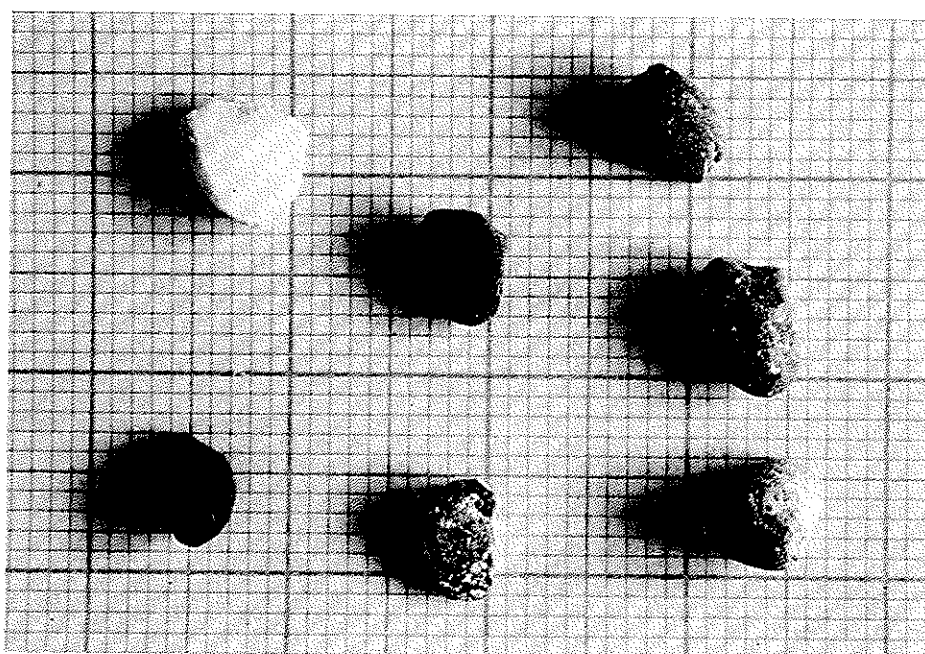


fig. 11 - Granuli di aggregato dopo l'azione degli ultrasuoni.

2.5 Vagliatura

Dopo aver ottenuto il distacco dell'aggregante dall'aggregato, è stato verificato con l'osservazione allo stereomicroscopio che i clasti fossero effettivamente ripuliti dall'aggregante e che soltanto in minima parte fossero ricoperti di patine a loro estranee, mentre l'aggregante risultava sufficientemente puro da poter essere analizzato per suo conto.

Aggregante ed aggregato, però, rimanevano coesistenti, pertanto è stato necessario individuare una serie di procedure per ottenere la discriminazione fisica delle due fasi.

I campioni, dopo essere stati trattati con i metodi sopra descritti fino ad ottenere il distacco dell'aggregato dall'aggregante, sono stati vagliati allo scopo di facilitare le osservazioni allo stereomicroscopio.

È stato osservato, in tutti i campioni, che la frazione inferiore a 75 micron risultava composta di aggregante, solo in minima parte inquinata da frammenti di aggregato, probabilmente proveniente da un lavaggio degli inerti (che dovrebbe essere eseguito sempre prima di confezionare gli impasti) non eccessivamente accurato.

L'inquinamento osservato (valutato in qualche unità percento) fa presupporre che la metodologia seguita non causa il distacco di frammenti minuti dai clasti di aggregato, in quantità tale da compromettere i risultati delle analisi.

Pertanto è stato ritenuto valido che mediante vagliatura si ottiene una prima separazione di due fasi: aggregante e aggregante+aggregato.

È stato inoltre riscontrato che l'aggregante non subisce una completa disgregazione fino alle condizioni originali, poiché, nelle frazioni superiori a 75 micron, è stata osservata la presenza di noduli di aggregante. Pertanto la separazione ottenuta con la sola vagliatura è da ritenersi insufficiente.

Si è reso quindi necessario procedere ad una ulteriore separazione con altri metodi, di cui diamo descrizione più avanti.

2.6 Separazione con liquidi pesanti

Si è proceduto alla separazione delle fasi aggregato-aggregante nelle classi superiori ai 75 μm con il metodo dei "liquidi pesanti".

In un imbuto separatore, sono stati messi liquidi caratterizzati da elevato peso specifico, scelti tra quelli aventi reattività nulla con i materiali costituenti la malta, al fine di separare granuli di densità diversa (fig. 12).

Allo scopo sono stati sperimentati i seguenti liquidi (puri, diluiti con alcole etilico, oppure miscelati tra loro):

- Etano tetracloro ($\rho = 1.598 \text{ g/cm}^3$);
- Metile ioduro ($\rho = 2.280 \text{ g/cm}^3$);
- Bromoformio ($\rho = 2.815 \text{ g/cm}^3$).

Dovendo verificare la possibilità di separare il materiale in due o più classi di diverso peso specifico, sono stati utilizzati liquidi (o miscele di liquidi) con densità diverse a partire da 1.5. Sono state ottenute separazioni significative solo a partire da densità 2.4, con un massimo di resa tra le densità 2.54 e 2.61.

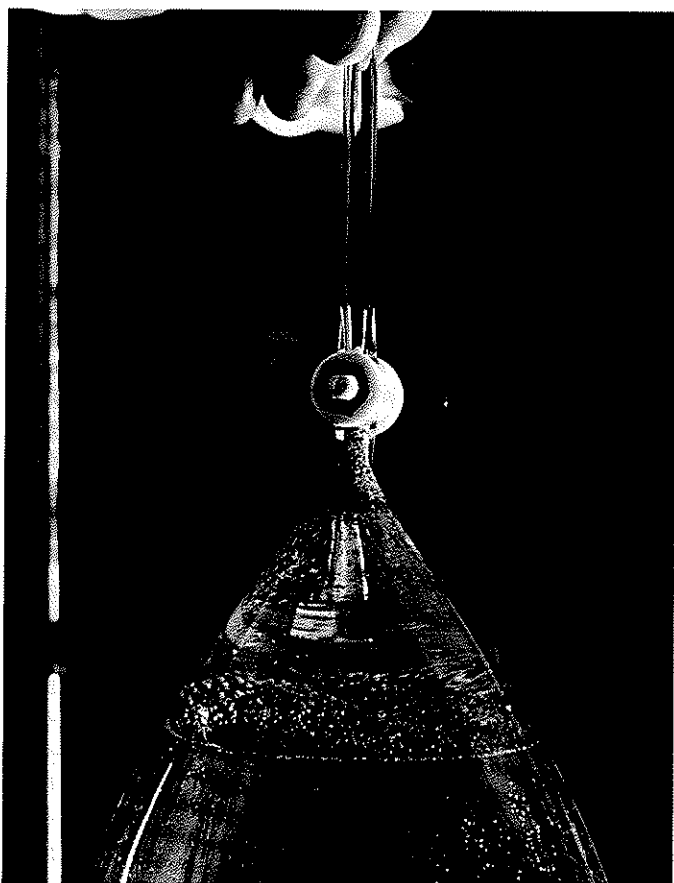


fig. 12.- Separazione gravimetrica con imbuto separatore.

Si è inoltre osservato che il liquido che dà i migliori risultati è il Bromoformio diluito con alcol etilico.

A separazione avvenuta il materiale veniva raccolto su carta da filtro e lavato con acetone o alcole etilico, poiché questi prodotti non sembrano lasciare residuo dopo evaporazione, nè reagire con il materiale oggetto della ricerca.

La separazione a questo punto non poteva ancora essere considerata conclusa; infatti mentre dal precipitato si ottiene un aggregato praticamente puro, nel sospenso non si ottiene un aggregante sufficientemente rappresentativo, ma una miscela di aggregante ed aggregato.

Si è quindi proceduto ad ulteriori separazioni con altri metodi qui di seguito descritti.

2.7 Separazione manuale allo stereomicroscopio

Le frazioni in sospensione ai liquidi pesanti, appartenenti alle classi granulometriche $> 0.250 \text{ mm}$ sono state separate manualmente allo stereomicroscopio.

La riduzione di materiale, ottenuta con i metodi precedentemente descritti, ha ridotto enormemente il carico di lavoro necessario per questa operazione.

A questo punto la maggior parte del materiale era suddiviso nelle due fasi. Rimaneva da separare il materiale in sospensione appartenente alle classi granulometriche comprese fra $75 \mu\text{m}$ e $250 \mu\text{m}$, le quali, pur rappresentando una percentuale minima del peso iniziale, influenzano la curva granulometrica nelle classi inferiori.

2.8 Valutazione percentuale ottica delle fasi con liquidi a indice di rifrazione noto

Le dimensioni dei granuli nelle frazioni comprese tra 75 e $250 \mu\text{m}$ hanno reso particolarmente difficile la separazione manuale; pertanto si è proceduto alla valutazione della composizione della frazione sospesa, mista, con osservazioni al microscopio a luce trasmessa.

Di una parte del materiale, precedentemente pesata, è stato contato il numero di granuli indistinti presenti; in un secondo tempo vengono "contati" esclusivamente i granuli di aggregante. I valori ottenuti espressi in percento in peso rispetto al peso della frazione, sono stati inseriti nelle curve granulometriche di appartenenza.

Nel caso specifico, in considerazione della composizione eminentemente silicea degli aggregati, le osservazioni sono state facilitate immergendo questi granuli in un liquido (balsamo del Canada diluito in toluolo) avente indice di rifrazione prossimo all'indice di rifrazione del quarzo; in queste condizioni il quarzo e la silice diventano meno evidenti, mentre vengono evidenziati i componenti ad indice di rifrazione diverso, in particolare l'aggregante.

2.9 Curva granulometrica. Rapporto aggregato-aggregante

L'insieme delle operazioni descritte ha permesso di ottenere la separazione dell'aggregante dall'aggregato, è stato quindi possibile ricostruire la curva granulometrica dell'aggregato utilizzato per confezionare i campioni. Le curve ottenute sono riportate nelle figg. 13÷15.

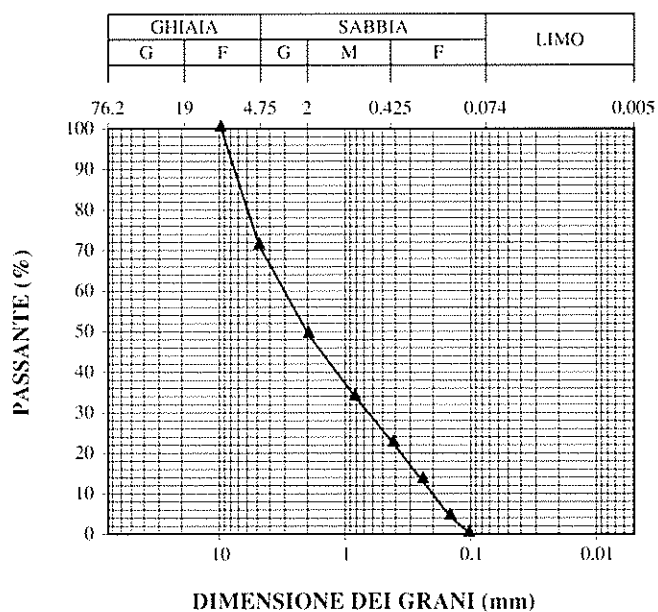


fig. 13 - Curva granulometrica
relativa al campione A.

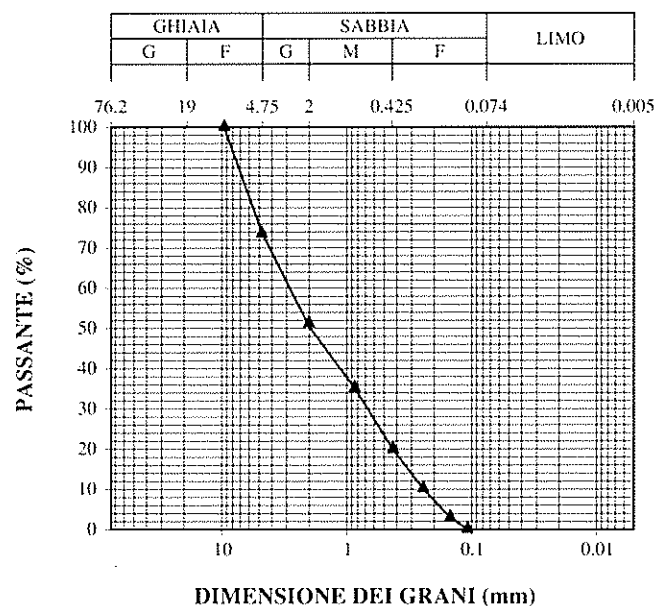


fig. 14 - Curva granulometrica
relativa al campione B.

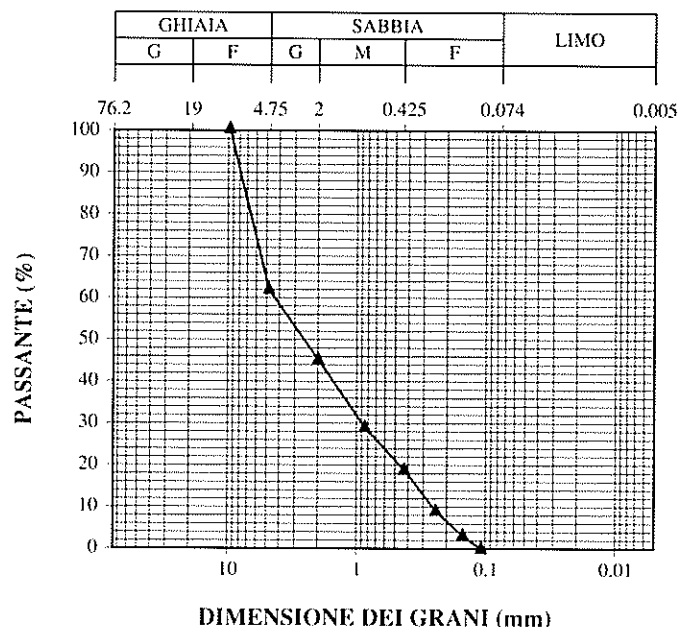


fig. 15 - Curva granulometrica relativa al campione C.

Con una serie di pesate è stato ricostruito il rapporto ponderale tra aggregante ed aggregato dei vari campioni, riportati nella tabella di fig. 16.

	campione gruppo A	campione gruppo B	campione gruppo C
peso iniziale	542.5	531.6	541.1
peso aggregato	383.2 70.6%	402.3 75.7%	403.5 74.6%
peso aggregante	158.4 29.2%	127.7 24.0%	135.7 25.1%
perdita in peso	0.9 0.2%	1.6 0.3%	1.9 0.3%

fig. 16 - Tabella riassuntiva dei rapporti ponderali tra aggregato ed aggregante.

Una parte della perdita in peso va sicuramente attribuita alla perdita di sali solubilizzati durante le operazioni di disgregazione, mentre una parte deve essere sicuramente attribuita ad una non corretta metodologia, che ha causato perdita di sostanza durante le fasi di lavorazione.

Il valore percentuale di tale perdita non assume, però, importanza tale da invalidare il risultato ottenuto.

2.10 Risultati

L'aggregato ottenuto con il metodo sopra descritto e riassunto nello schema a blocchi della fig. 17, osservato attentamente allo stereomicroscopio, è stato riscontrato sufficientemente pulito dall'aggregante. Inoltre si è rilevato che i clasti non venivano danneggiati dallo shock termico, tranne i rari casi in cui probabilmente preesistevano delle microfrazture, pertanto la curva granulometrica ottenuta è rappresentativa della situazione originale.

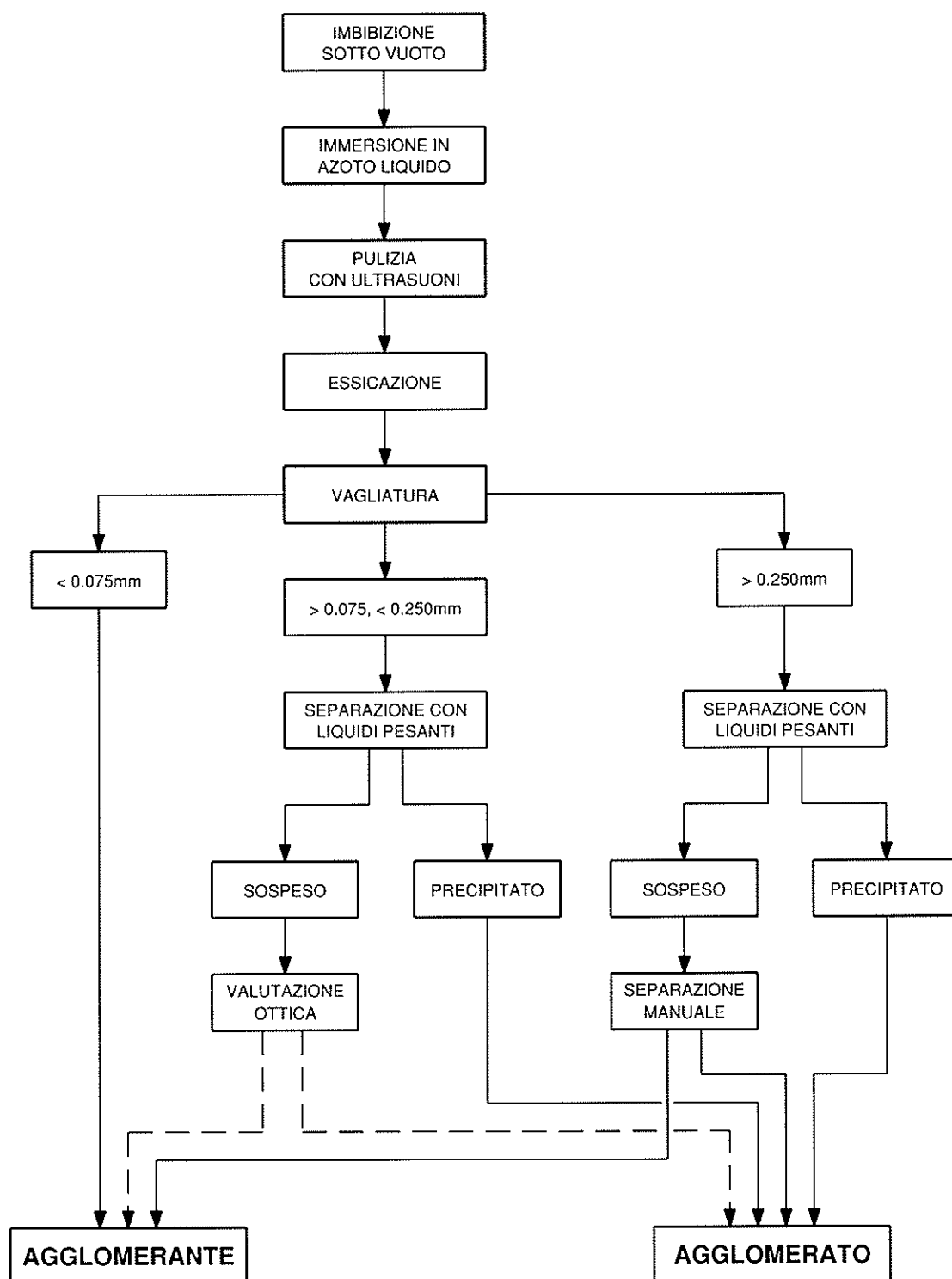


fig. 17 - Schema a blocchi riassuntivo.

L'aggregante ottenuto è da ritenersi non puro, ma sufficientemente corrispondente (sia quantitativamente che qualitativamente) della reale situazione di partenza; la sua valutazione percentuale in peso può pertanto essere considerata rappresentativa dell'aggregante contenuto nel campione di partenza.

Da quanto sopra, è da ritenere che questa metodologia sia applicabile, con buona approssimazione, in tutti i casi in cui sia utile ottenere la separazione delle frazioni aggregante-aggregato.

3 STUDIO SULL'APPLICAZIONE DEL METODO SULLE MALTE ANTICHE

Alcuni campioni di malte storiche di diversa provenienza sono stati sottoposti al trattamento precedentemente descritto, al fine di verificare l'applicabilità del metodo anche in questo campo di notevole interesse.

Vengono di seguito riportati due esempi di disgregazione applicata a malte storiche: il primo esempio è riferito ad una torre medievale ligure, mentre il secondo è riferito ad un edificio tardo medievale della Toscana.

3.1 Torre medievale - Liguria

I campioni analizzati sono stati prelevati dalle malte di allettamento dei quattro lati di una torre ligure, costruita in epoca medioevale. Questi, sulla base del lato di provenienza, sono stati denominati lato Est (LE), lato Sud (LS), lato Ovest (LO) e lato Nord (LN).

La disgregazione della malta è stata eseguita nelle stesse condizioni e modalità sopra descritte. L'agglomerante ottenuto dalla disgregazione, del quale riportiamo due immagini riprese al microscopio elettronico a scansione nelle fig. 18 e 19, e' stato sottoposto separatamente ad analisi.

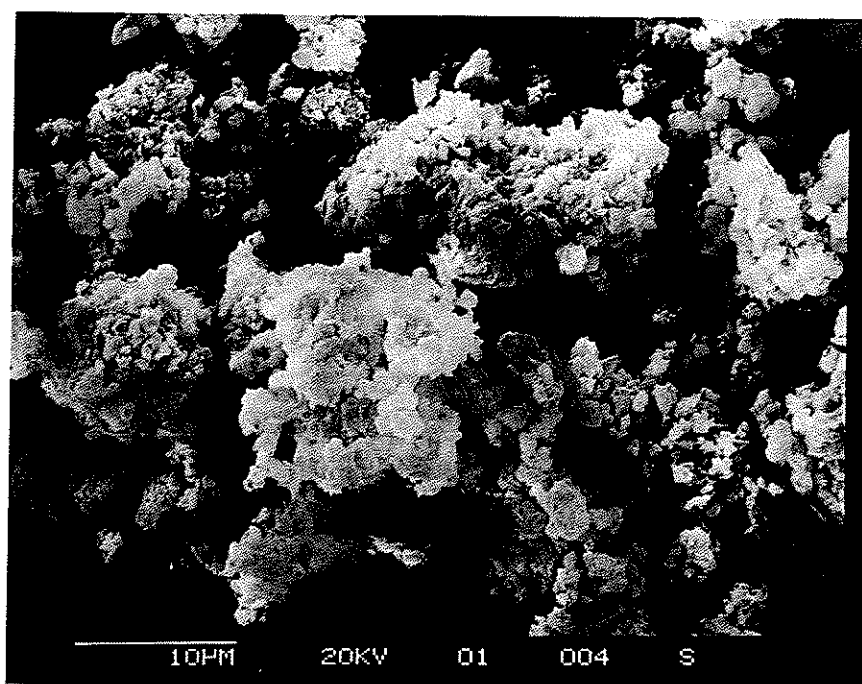


fig. 18 - Particolare del legante che tende ad aggregarsi in masserelle subtondeggianti (x 2100).

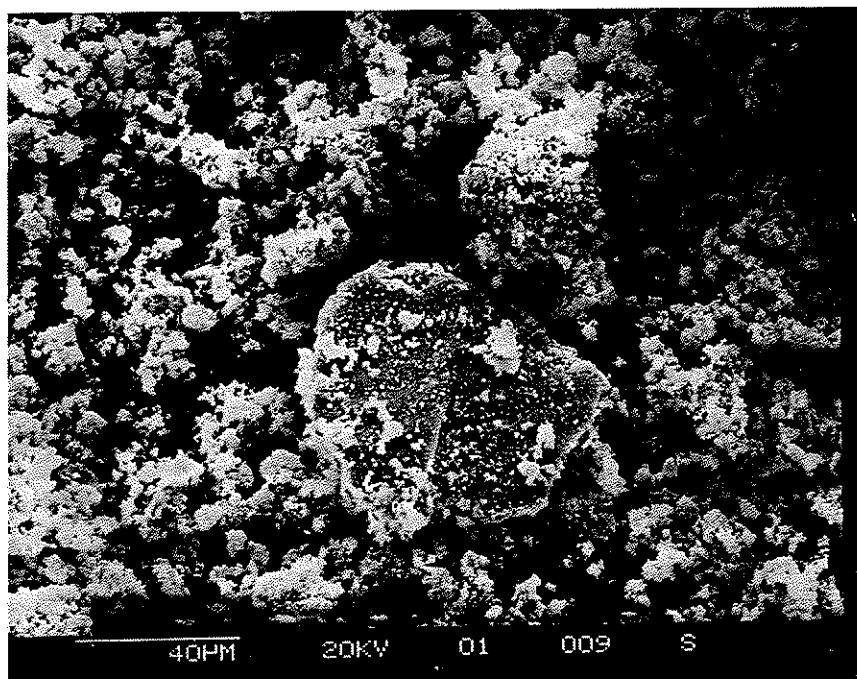


fig. 19 - Granulo di aggregato finissimo, non trattenuto alla vagliatura (x 500).

A causa della irregolarità della forma dei campioni non è stato possibile eseguire dei controlli, mediante misure della velocità di propagazione delle onde soniche, sull'efficacia del trattamento.

I campioni hanno raggiunto la rottura dopo soli cinque cicli di immersione in azoto liquido. In seguito si è proseguito con altri cicli di shock termico fino a completa disgregazione dei campioni stessi.

La completa pulitura dell'agglomerato è stata ottenuta con lavaggio con ultrasuoni.

Sono state effettuate le analisi di seguito elencate.

Sul totale della malta: calcimetria, dosaggio dei sali solubili in acqua, conducibilità, porosità totale, e analisi termogravimetrica (TG-ATD).

Dopo la disgregazione sono state eseguite altre indagini di seguito indicate.

Sul solo aggregato: calcimetria e analisi granulometrica.

Sul solo aggregante: calcimetria, analisi termogravimetrica, determinazione della silice totale e della silice libera e determinazione di Ca e Mg.

I risultati ottenuti dalle analisi sui campioni di malta sono riportati nelle figure 20 e 21.

ANALISI		LN	LE	LS	LO
CALCIMETRIA sul totale	%	36.5	42.5	35.5	33.5
CALCIMETRIA aggr.nte	%	66.0	71.5	62.5	67.0
CALCIMETRIA aggregato	%	10.1	14.6	12.0	14.0
TG - carbonato totale	%	34.3	42.5	34.9	32.5
TG - carbonato aggr.nte	%	65.5	71.3	62.2	57.4
TG - CaCO ₃ aggr.nte	%	42.6	44.1	37.4	42.2
TG - MgCO ₃ aggr.nte	%	21.9	27.2	24.7	15.2
TG - sostanza organica	%	4.0	2.0	3.3	3.0
SiO ₂ totale (mg/kg)		57.3	17.6	16.2	16.2
SiO ₂ libera (mg/kg)		16.2	6.4	2.3	3.0
CaO	%	52.27	51.10	51.65	25.7
MgO	%	37.04	38.24	31.73	59.93
POROSITÀ	%	32.7	31.5	32.6	25.7

fig. 20 - Tabella riassuntiva delle analisi eseguite sulle malte della torre ligure

ANALISI		LN	LE	LS	LO
Na+	%	0.06	0.39	0.19	0.07
K+	%	0.02	0.14	0.02	0.02
Ca+	%	0.21	0.27	0.31	0.37
Mg++	%	0.85	1.12	0.72	0.41
Cl-	%	0.05	0.68	0.22	0.04
NO ₃ -	%	ass.	0.62	0.08	ass.
SO ₄ -	%	0.04	0.32	0.72	0.07
TOTALI	%	1.23	3.54	2.26	0.98
Cond.	μS	95.1	159	99.4	68.2

fig. 21 - Tabella riassuntiva del dosaggio dei sali solubili sui campioni di malta di allettamento della Torre Ligure.

L'esame comparato delle curve termogravimetriche eseguite sul campione totale e sulla corrispondente frazione aggregante ha evidenziato notevoli differenze.

Riportiamo pertanto, a titolo di esempio, la descrizione dell'analisi del totale campione L.O., simile peraltro a tutte le altre, con la descrizione dell'analisi del solo aggregante. Nelle fig. 22 e 23 mettiamo a confronto il diagramma ottenuto dalla TG del totale con il diagramma ottenuto dalla TG dell'aggregante allo scopo di evidenziare la notevole diversità di risultati ottenuti. Si può notare il notevole appiattimento e regolarità di andamento della curva relativa al totale rispetto all'andamento, molto significativo, del secondo.

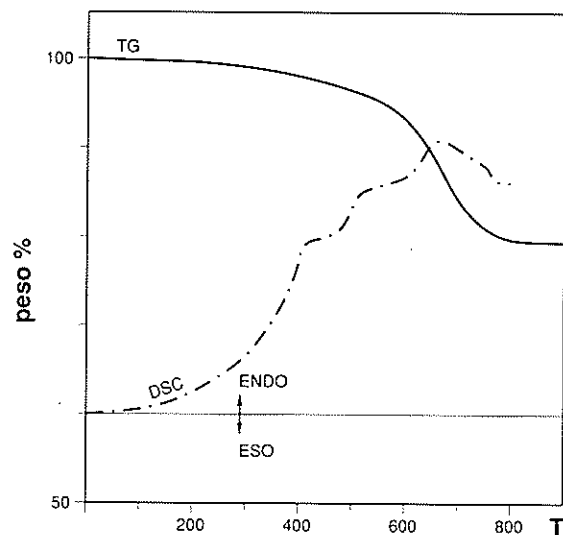


fig. 22 - Diagramma dell'analisi termogravimetrica sul totale del campione L.O.

Campione L.O.

Si nota una perdita costante di peso senza particolari anomalie e pertanto non chiaramente attribuibile a fenomeni specifici. Da 450 °C a 750 °C la perdita, pari al 14.0 %, viene attribuita alla decomposizione dei carbonati valutati in 32.51% in peso. Non sono evidenti fenomeni esotermici

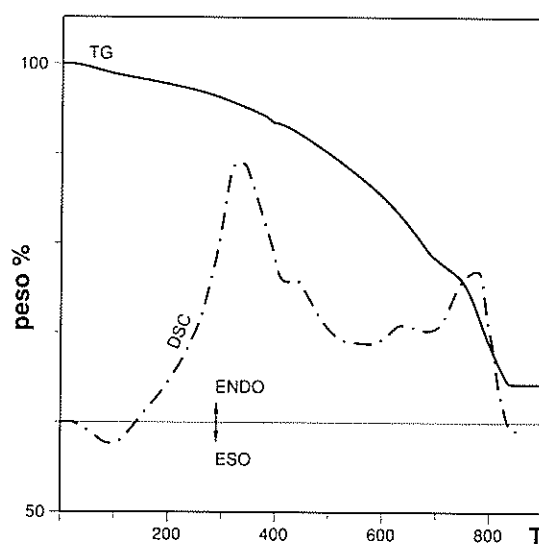


fig. 23 - Diagramma dell'analisi termogravimetrica sull'aggregante del campione L.O.

Campione L.O. - aggregante

Si nota una perdita in peso tra 326°C e 483°C, che potrebbe essere attribuita alla decomposizione di MgCO_3 . La perdita in peso è del 7.8 %, pari a 15.2% di MgCO_3 del peso della frazione in analisi. Tra 483°C e 750° C la perdita in peso è del 18.2% pari a 42.2 % di CaCO_3 del peso della frazione in analisi; Intorno ai 100° C una perdita in peso 3 %, con reazione esotermica, fa supporre la presenza di sostanza organica. In totale i carbonati valutati sono il 71.3 % in peso.

Si sottolinea che la quantità di sostanza organica presente è stata vista unicamente dall'analisi del solo aggregante, mentre non è stata rilevata nell'analisi del totale della malta, a causa della diluizione eccessiva dovuta all'aggregato. Tale presenza di sostanza organica nelle quantità ritrovate può essere giustificata solo da una aggiunta intenzionale e non da inquinamento.

L'ipotesi della presenza di MgCO_3 nell'aggregante ha indotto ad effettuare, per via umida, per la determinazione del Ca e del Mg totali, che è stata effettuata mediante dissoluzione del campione per attacco acido con HCl dopo calcinazione; le loro quantità sono state determinate sulla matrice così preparata in cromatografia ionica.

Dal risultato delle analisi eseguite, riportate nella tabella di fig. 20, si riscontra la presenza di magnesio, a totale conferma di quanto rilevato dalle analisi termogravimetriche eseguite sulla frazione aggregante.

3.1.1 Risultati

La separazione dell'aggregante dall'aggregato ha permesso la caratterizzazione dell'aggregato dei quattro campioni esaminati.

Dall'esame effettuato al microscopio si osserva che l'aggregato sabbioso con scarso contenuto in ghiaia fine è costituito da clasti a bassa o molto bassa sfericità e alto arrotondamento, inoltre, le osservazioni microscopiche, convalidano l'ipotesi che il materiale usato provenga da una unica cava di prestito.

Poiché dalla calcimetria dell'aggregato è stata evidenziata la presenza, in tutti i campioni analizzati, di clasti di rocce carbonatiche, l'apporto di carbonato dovuto all'aggregato stesso è stato messo in detrazione al valore ottenuto nella calcimetria del totale.

	CaCO_3 + MgCO_3 iniziale	CaCO_3 + MgCO_3 corretto	Ca (OH)_2 + Mg (OH)_2 equiv.	Mg (OH)_2 libera	Ca (OH)_2 + Mg (OH)_2 totale	CaSO_4
	%	%	%	%	%	%
L.N.	36.5	26.4	19.6	9.26	28.86	0.05
L.E.	42.5	27.9	20.7	9.26	29.99	0.45
L.S.	35.5	23.5	17.4	8.98	26.38	1.02
L.O.	33.5	19.5	14.4	6.34	20.74	0.10

fig.24 - Tabella riassuntiva dell'analisi dell'aggregante.

Nella tabella riassuntiva dell'analisi dell'aggregante, riportato nella fig. 24, vengono indicati: nella prima colonna i valori di $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ iniziali, nella seconda i valori corretti dal contenuto in clasti carbonatici, nella terza colonna il relativo equivalente di calce espressa come $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Mg(OH)}_2$, nella quarta colonna il contenuto di Mg(OH)_2 libera, nella quinta colonna il contenuto di calce totale e nell'ultima colonna il contenuto in CaSO_4 solubile.

Dai risultati delle analisi effettuate non emerge idraulicità nella malta, pertanto viene dedotto che le malte analizzate sono state ottenute con calce aerea nelle percentuali in peso sopra riportate. Le piccole quantità di solfati riscontrate sono probabilmente da attribuirsi a fenomeni di alterazione e di degrado.

Le malte sono state confezionate con calce dolomitica e sono state additivate con sostanze organiche.

3.2 Edificio tardo medievale - Toscana

Una seconda serie di indagini è stata effettuata sulle malte di allettamento di un edificio toscano di costruzione tardo medioevale.

Sono stati prelevati 5 campioni provenienti da quattro sondaggi eseguiti nelle murature della fondazione di tale costruzione, per consentirne l'osservazione con la videosonda.

I campioni sono stati siglati 1, 2, 3, 4 e 5.

Sono state effettuate le seguenti analisi sulla malta totale: calcimetria dosaggio dei sali solubili in acqua, conducibilità, analisi termogravimetrica e porosità totale.

Dopo la separazione dell'aggregato dall'aggregante sono state eseguite le seguenti determinazioni: calcimetria dell'aggregante, calce libera nell'aggregante, valutazione del rapporto ponderale fra aggregante ed aggregato e ricostruzione delle curve granulometriche.

I risultati ottenuti dalle analisi sono riassunti nelle tabelle delle figure 25, 26 e 27.

ANALISI	1	2	3	4	5
Calcimetria totale %	31.0	15.5	20.5	17.5	16.0
Calcimetria aggr.nte %	65.7	32.2	54.7	54.7	52.0
TGD - Carb. totale %	20.7	11.7	12.4	13.0	10.6
Porosità totale %	36.43	33.72	33.09	32.71	37.97

fig. 25 - Tabella riassuntiva delle analisi.

ANALISI		1	2	3	4	5
Na+	%	0.19	0.02	0.38	0.03	0.21
K+	%	0.11	0.02	0.04	0.03	0.06
Ca+	%	1.23	0.89	1.37	0.88	1.41
Mg++	%	ass.	ass.	ass.	ass.	0.02
Cl-	%	0.16	0.03	0.27	0.01	0.13
NO ₃ -	%	0.57	ass.	0.89	ass.	1.42
SO ₄ -	%	0.08	0.19	ass.	ass.	0.16
C ₂ O ₄ --	%	ass.	ass.	ass.	ass.	ass.
TOTALE	%	2.34	3.13	2.95	0.95	3.41
Cond.	μS	77.2	56.3	100	46.6	99.5
pH		6	6	6	6	6

Fig. 26 -Tabella riassuntiva dell'analisi dei sali solubili.

	silice nel totale		silice nell'aggregante	
	Quarzo %	Silice libera	Quarzo %	Silice libera
camp. 1	18.0	assente	2.5	assente
camp. 2	18.0	assente	3.0	assente
camp. 3	12.5	assente	3.5	assente
camp. 4	13.5	assente	5.0	assente
camp. 5	19.0	assente	3.5	assente

Fig. 27 -Tabella riassuntiva dell'analisi della silice.

La separazione dell'aggregante dall'aggregato, ottenuta mediante il trattamento con i cicli di shock termico, ha permesso la caratterizzazione granulometrica dell'aggregato nei cinque campioni considerati. Le curve granulometriche ottenute sono riportate nelle figg. 28+32.

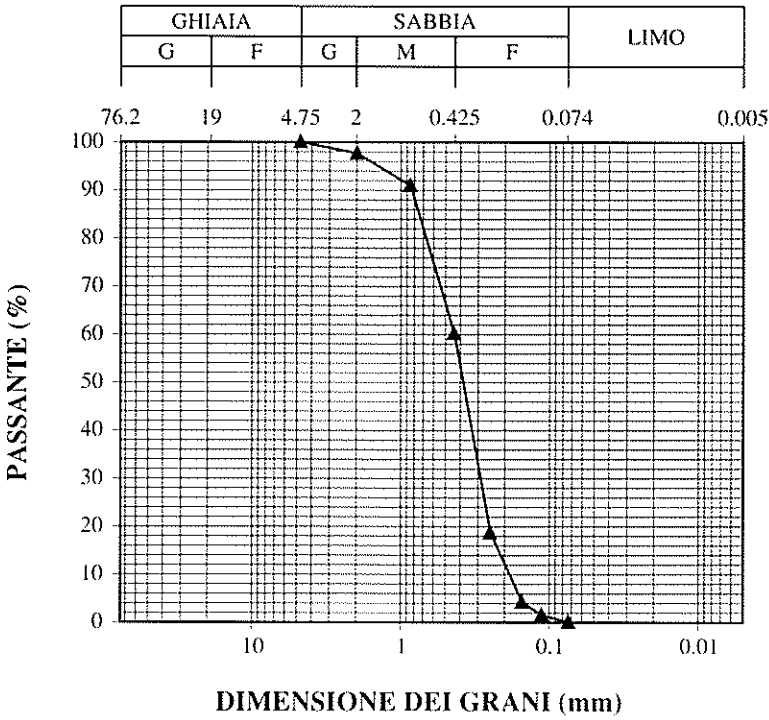


fig. 28 - Curva granulometrica relativa al campione 1.

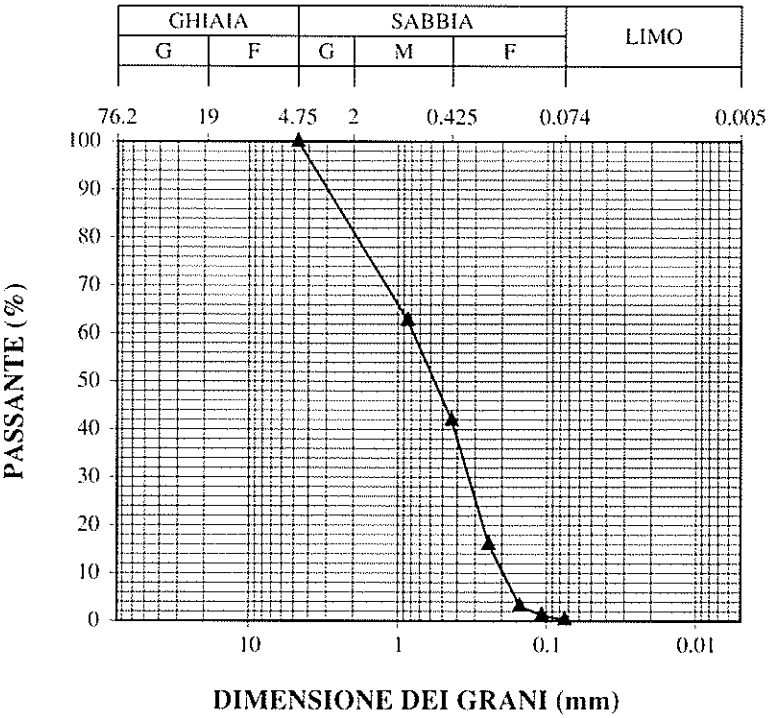


fig. 29 - Curva granulometrica relativa al campione 2.

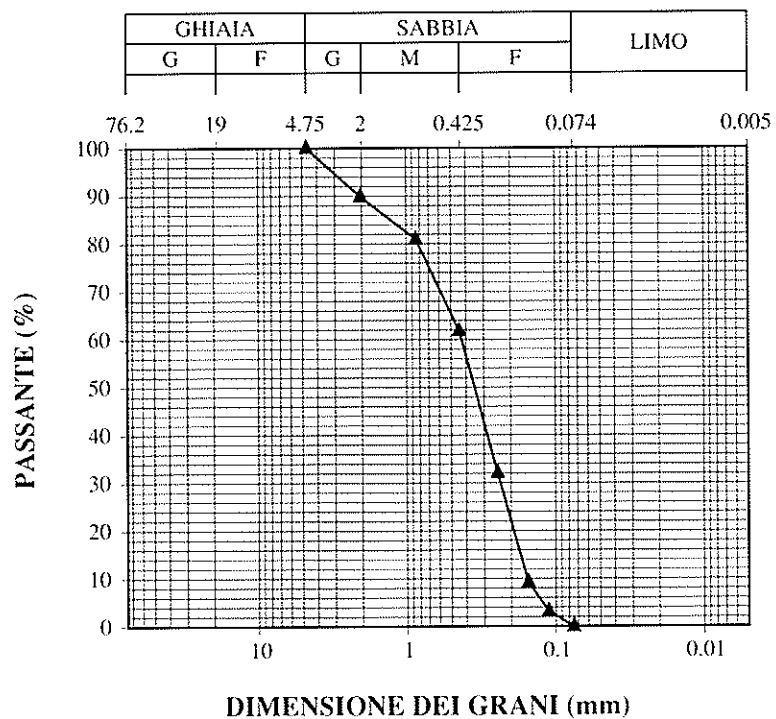


fig. 30 - Curva granulometrica relativa al campione 3.

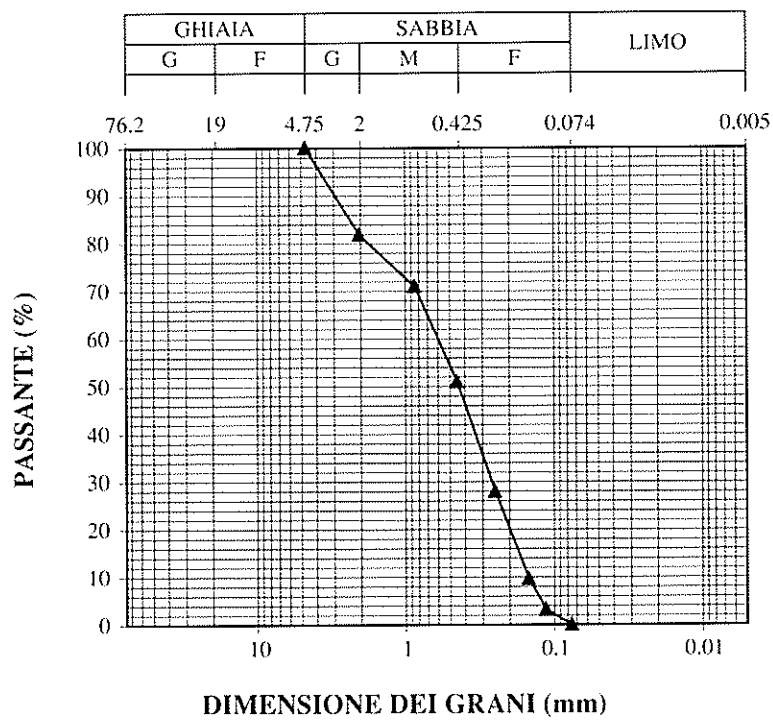


fig. 31 - Curva granulometrica relativa al campione 4.

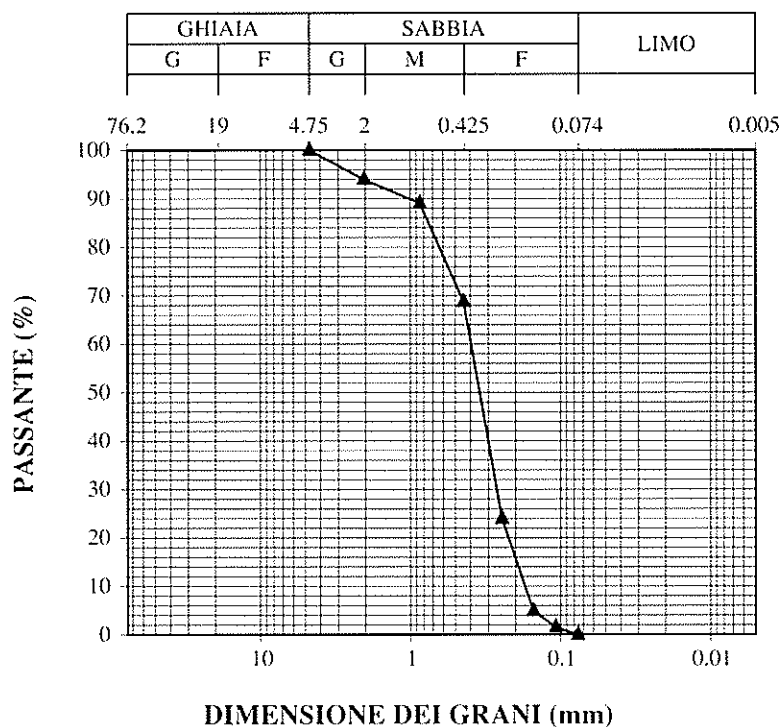


fig. 32 - Curva granulometrica relativa al campione 5.

In seguito alla disaggregazione è stato ricostruito il rapporto ponderale tra aggregante ed aggregato dei vari campioni e del "campione medio", riportati nella tabella di fig. 33.

	camp. 1	camp. 2	camp. 3	camp. 4	camp. 5	camp. medio
peso iniziale	29.6	52.7	45.5	51.8	44.5	224.1
peso aggregato	20.1 67.9%	38.0 72.1%	31.9 70.1%	37.8 73.0%	31.9 71.6%	159.7 71.3%
peso aggr.nte	8.1 27.4%	12.4 23.5%	11.9 26.2%	11.6 22.4%	11.7 26.3%	55.7 24.9%
profondità in peso	1.4 4.7%	2.3 4.4%	1.7 3.7%	2.4 4.6%	0.9 2.1%	8.7 3.9%

fig. 33 - Tabella riassuntiva dei rapporti ponderali aggregato-aggregante.

La perdita in peso riscontrata nella ricostruzione delle curve granulometriche è dovuta in parte alla dissoluzione di sali solubili (2.6%) ed il rimanente (1.3%) alla metodologia di disaggregazione, che dovrà pertanto essere messa ulteriormente a punto.

3.2.1 Risultati

Dalle curve granulometriche relative alle malte dell'edificio in esame, peraltro molto simili tra loro, si desume che l'agglomerato è eminentemente sabbioso e costituito da clasti da arrotondati a subangolosi di media/buona sfericità.

Dai risultati delle analisi non emerge idraulicità nella malta, pertanto viene dedotto che le malte analizzate sono state ottenute con calce aerea nelle percentuali in peso sopra riportate. Le piccole quantità di solfati riscontrate nelle malte sono probabilmente da attribuirsi a fenomeni di alterazione e di degrado.

Il quarzo presente nell'aggregante, corrispondente mediamente allo 0.6% del totale della malta, si ritiene sia da attribuire all'inquinamento dell'aggregante da parte dell'aggregato.

4. CONCLUSIONI

Le operazioni di disaggregazione condotte sui campioni di calcestruzzo, hanno condotto alla frantumazione in grossi frammenti dopo solo 12 cicli di shock termico, come evidenziato dalle curve relative alla misura della variazione della velocità di propagazione delle onde soniche. Ulteriori 5÷8 cicli hanno condotto alla totale separazione delle frazioni aggregante e aggregato.

Le misure di velocità sonica hanno inoltre evidenziato che il trattamento con ultrasuoni non agevola il frazionamento dei campioni quando questi sono ancora integri; al contrario, si verifica un miglioramento della velocità, che fa presupporre una "riorganizzazione interna" delle particelle.

Il lavaggio con ultrasuoni ha un effetto determinante dopo la separazione in frazioni minute, quando i singoli clasti vengono puliti per effetto di tali onde.

Le osservazioni eseguite allo stereomicroscopio hanno evidenziato che le fratture indotte dal congelamento hanno interessato unicamente l'aggregante e solo in rari casi qualche clasto di aggregato, che si suppone presentasse fratture precedenti.

Il tempo di realizzazione di un ciclo completo di disaggregazione per campioni di peso inferiore ai 500 g non supera le due giornate lavorative per una persona, possono inoltre essere trattati quattro campioni contemporaneamente.

Eventuali miglioramenti nelle attrezzature, già in fase di realizzazione, potrebbero permettere di trattare un numero maggiore di campioni nello stesso periodo di tempo.

Il metodo descritto è applicabile anche sulle malte storiche, sottolineando che non essendo stati esaminati casi di malte pozzolaniche o con cocci pesto, non conosciamo l'efficacia del metodo stesso in questi particolari casi.

Le operazioni che sono state condotte sui campioni di calcestruzzo e di malte storiche hanno permesso di ottenere;

- la valutazione ponderale del rapporto aggregante-aggregato;
 - la ricostruzione della curva granulometrica dell'aggregato;
 - una frazione aggregante significativamente rappresentativa e omogenea da poter essere analizzata con buoni risultati. L'assenza della diluizione dovuta all'aggregato permette inoltre la valutazione analitica di eventuali aggiunte di additivi anche in percentuali modeste.
- Qualora questo sia l'obiettivo principale da ottenere le operazioni sopradescritte potranno essere interrotte dopo la vagliatura a 75 micron.

La principale carenza riscontrata nel metodo è data dall'impossibilità di valutare il contenuto di sali solubili della malta dopo il trattamento, a causa delle ripetute imbibizioni, pertanto questo importante indicatore dello stato di degrado dei manufatti andrà ricercato con i metodi tradizionali sul totale della malta.

Si torna a ribadire che non avendo applicato questo metodo su malte pozzolaniche e su malte confezionate con inerti calcarei porosi, poiché i provini di laboratorio appositamente preparati sono ancora in fase di stagionatura, nulla si può dire sul suo comportamento in questi casi.

La ricerca è stata condotta con la collaborazione dell'ENEL-CRIS - Direzione Studi e Ricerche.

Si ringraziano la Dr.ssa B. Capitoni, il Sig. G. Radesca ed il Sig. M. Pellegrinelli per la preziosa collaborazione.

Si ringrazia inoltre il Prof. G. Torraca per la lettura critica.

Bibliografia

Alessandrini G.: *"Gli intonaci nell'edilizia storica: metodologie analitiche per la caratterizzazione chimica e fisica"*. Atti del convegno di Studi, pp 571-595. Bressanone 1986.

Colleparidi M.: *"Degradation and restoration of masonry walls of historical buildings"*. Materials and Structures, 1990, pp 81-102.

Doc. Normal n 19: *"Caratterizzazione di una malta"*, 1986.

Doc. Normal n 26: *"Caratterizzazione delle malte da restauro"*, 1987.

Oberti G., Goffi L.: *"Tecnica delle costruzioni"*. Ed. Levrotto & Bella, 1985.

Matteini M., Moles A.: *"Scienza e restauro"*. Ed. Nardini, 1984.

Newton R.G., Sharp J.H.: *"An investigation of the chemical constituents of some renaissance plasters"*. Studies in Conservation, 1987 - pp 163-175.

Riccioni R., Rossi P.P.: *"Restauro edilizio e monumentale"*. Ed. Il Cigno Galileo Galilei, 1990.

Schiele E., Berens L.W.: *"La calce"*. E.T. Edizioni Tecniche, 1976.

Tufani A.: *"Le malte nel restauro"*. Ediart, 1987.

Vianello F.: *"Analisi granulometriche applicate allo studio di intonaci"*. Atti del convegno di Studi, pp 251-263. Bressanone 1987.