

UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTÀ DI INGEGNERIA



Corso di laurea triennale in Ingegneria Civile ed Ambientale

Dipartimento Scienze e Ingegneria della Materia, dell' Ambiente ed
Urbanistica

**EFFETTO DI UN NANOCONSOLIDANTE A BASE CALCICA
SULLE PRESTAZIONI DI INTONACI IN CALCE IDRAULICA**

**EFFECT OF A CALCIUM-BASED NANOCONSOLIDANT ON THE
PERFORMANCE OF HYDRAULIC LIME RENDERS**

Relatrice:

Prof.ssa **Francesca Tittarelli**

Correlatrice:

Ing. **Chiara Giosuè**

Tesi di laurea di:

Giulia Di Luigi

Anno Accademico: **2019/2020**

INDICE

1. INTRODUZIONE.....	3
1.1 Le malte nei beni culturali.....	4
1.2 Degradato e ripristino delle malte.....	9
1.3 Stato dell'arte.....	15
2. OBIETTIVO DELLA TESI.....	19
3. MATERIALI.....	20
3.1 Aggregato.....	20
3.2 Legante	22
3.3 Additivo.....	23
4. MISCELE.....	24
4.1 Applicazione di nanocalce in superficie.....	26
5. CARATTERIZZAZIONE FISICA.....	31
5.1 Permeabilità al vapor d'acqua.....	31
5.1.1 Teoria.....	31
5.1.2 Metodo.....	32
5.1.3 Risultati e discussione.....	38
6. DURABILITÀ.....	46
6.1 Assorbimento d'acqua per capillarità.....	46
6.1.1 Assorbimento d'acqua per capillarità UNI EN 15801:2010.....	48
6.1.1.1 Metodo.....	48
6.1.1.2 Risultati e discussione.....	50
6.1.2 Assorbimento d'acqua per capillarità UNI EN 1015-18:2004.....	53

6.1.2.1 Metodo.....	53
6.1.2.2 Risultati e discussione.....	54
6.2 Water leaching.....	55
6.2.1 Teoria.....	55
6.2.2 Metodo.....	55
6.2.3 Risultati e discussione.....	57
7. CARATTERIZZAZIONE CHIMICA.....	74
7.1 Determinazione della profondità di carbonatazione.....	74
7.1.1 Teoria.....	74
7.1.2 Metodo.....	75
7.1.3 Risultati e discussione.....	77
8. CONCLUSIONI.....	82
BIBLIOGRAFIA.....	85
RINGRAZIAMENTI.....	88
APPENDICE.....	90
ALLEGATI.....	107

1. INTRODUZIONE

Le antiche civiltà ci hanno lasciato in eredità un importante patrimonio architettonico di valore storico e culturale che rischia però di deteriorarsi in quanto esposto, nel tempo, all'ambiente e quindi soggetto a fenomeni di degrado chimico, fisico-meccanico e biologico, spesso concatenati tra loro. Tale degrado deriva da agenti atmosferici, dagli inquinanti e dal cambiamento climatico. Infatti, nelle strutture storiche, i substrati calcarei subiscono processi di erosione dovuti alla cristallizzazione di sali, attività biologica, azione di gelo/disgelo e attacco chimico da parte di inquinanti atmosferici, portando ad un assottigliamento delle sezioni, perdita delle geometrie originali, dei dettagli e delle decorazioni degli elementi e causando, in questo modo, la perdita complessiva dell'immagine architettonica dell'edificio, persino minacciando la stabilità strutturale stessa [1] [2].

Nasce perciò l'esigenza di recuperare le proprietà del materiale perse attraverso un trattamento di consolidamento, il quale dovrebbe soddisfare tre requisiti principali:

- ✚ **Efficacia** (miglioramento della resistenza meccanica)
- ✚ **Compatibilità** (non indurre danni al substrato trattato)
- ✚ **Durata** (migliorare la resistenza del substrato ai meccanismi di danno per un periodo relativamente ampio) [3].

Questa tesi descrive una parte di un lavoro più ampio che propone di valutare gli effetti sulle proprietà di malte a base di calce idraulica con l'aggiunta o in superficie tramite aerografo o in massa durante la preparazione di un nanoconsolidate (nano calce).

1.1 Le malte nei beni culturali

Le malte, nel corso della storia delle costruzioni, sono state utilizzate ampiamente in molti manufatti, che oggi costituiscono il nostro patrimonio culturale, per realizzare intonaci a protezione delle pareti o come strati di allettamento necessari a collegare fra loro i diversi elementi delle murature ed assicurare una distribuzione omogenea dei carichi.

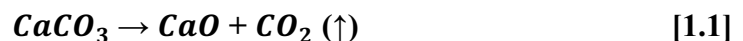
La malta è una miscela che contiene tre materie prime: acqua, legante e sabbia.

Il calcestruzzo è una miscela di almeno quattro ingredienti: acqua, legante, sabbia e aggregato lapideo grosso. Altri materiali supplementari, non indispensabili per confezionare un calcestruzzo, ma decisivi nel migliorarne le prestazioni, sono gli additivi chimici, le aggiunte minerali e le fibre.

La malta di calce idraulica si confeziona con sabbia, calce idraulica ed acqua, nella quantità necessaria per ottenere un impasto di giusta fluidità.

Di seguito viene descritto in modo più approfondito il processo per ottenere la calce idraulica, partendo proprio dalla produzione della calce.

La calce viene prodotta per cottura della pietra calcarea, costituita da carbonato di calcio ($CaCO_3$), a temperature relativamente elevate (800-1000°C), molto maggiori di quella adottata per la produzione del gesso legante rispetto alla quale, quindi, la produzione della calce rappresenta un decisivo progresso tecnologico. La cottura del calcare avviene con sviluppo dell'anidride carbonica (CO_2) che viene trascinato dai gas della combustione anch'essi prevalentemente costituiti da CO_2 .



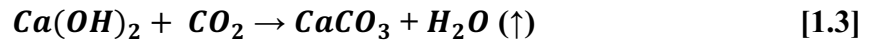
Il materiale ottenuto dalla cottura (CaO), denominato ossido di calcio o calce, come tale non può essere impiegato come legante, ma necessita di un successivo trattamento della calce consistente in una reazione tra calce e acqua per ottenere la calce idrata costituita da idrossido di calcio, $Ca(OH)_2$:



Mentre il processo di cottura [1.1] è fortemente endotermico, cioè occorre fornire molto calore al forno per far decorrere la reazione di termo-decomposizione, il processo di idratazione [1.2] è invece fortemente esotermico, avviene cioè con un forte sviluppo di calore. Il calore sviluppato è così elevato che la miscela di calce ed acqua per produrre calce idrata si surriscalda oltre 100°C ed arriva a far bollire l'acqua: per questo motivo il CaO è chiamato **calce viva**, mentre l'idrossido è chiamato **calce spenta**, ed il processo di

conversione del CaO in $Ca(OH)_2$ è noto come **spegnimento**. Sebbene ci siano testimonianze (Plinio il Vecchio) che gli Egiziani conoscessero il modo di produrre la calce, tuttavia essa fu largamente impiegata solo successivamente dai Greci e soprattutto dai Romani.

La calce idrata è un legante aereo perché l'indurimento avviene solo per contatto con l'aria ed in particolare con la CO_2 presente nell'aria:



Con la carbonatazione della calce idrata si chiude un ciclo: si parte dalla materia prima formata da calcare secondo il processo per produrre calce [1.1] ed al calcare si torna seconda la reazione [1.3]. Oltre alla formazione di calcare, l'indurimento della calce richiede un processo di asciugamento per la eliminazione all'aria dell'acqua che si forma secondo la reazione [1.3].

Esiste un secondo motivo per il quale la calce è considerata un legante aereo ed è il comportamento dilavante della pioggia nei confronti del calcare la cui solubilità in acqua è di circa 14 mg/L. Sebbene molto meno dilavabile del gesso, che è molto più solubile in acqua (2000 mg/L), la malta di calce non è molto adatta per intonaci esposti alla pioggia, e pertanto il suo impiego è stato applicato con successo prevalentemente per intonaci di murature in ambienti chiusi, o almeno riparati dal contatto diretto con acqua piovana.

Oltre che per gli intonaci, la calce è stata impiegata per la malta di allettamento di una muratura, allo scopo di creare un giunto adesivo tra gli elementi lapidei o ceramici. In questo caso, la carbonatazione e l'indurimento che ne consegue avvengono abbastanza rapidamente solo nella porzione di giunto adesivo esposto direttamente all'aria, mentre il fronte della carbonatazione si propaga più lentamente nello strato interno del giunto distante dall'aria per la lenta diffusione della CO_2 attraverso la malta già indurita. Infatti, se manca il diretto contatto con l'aria, il processo di carbonatazione della calce idrata è così lento che in alcune antiche costruzioni su è trovato ancora del $Ca(OH)_2$ tal quale e cioè non combinato con la CO_2 .

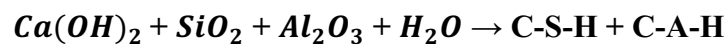
Con la scoperta della pozzolana cambiò radicalmente il processo produttivo delle malte e dei calcestruzzi a base di calce idrata.

Il merito dei Romani consiste nell'impiego razionale e costante della pozzolana, del tipo di quella esistente presso Pozzuoli (pulvis puteolana), in parziale sostituzione della sabbia normale. Essi si resero conto che, grazie alla combinazione della calce con la pozzolana,

la malta diventava idraulica: era in grado, cioè, di indurire anche sotto acqua e di raggiungere una maggiore resistenza meccanica.

In questo contesto si potrebbe definire pozzolanica una sabbia speciale capace di trasformare una malta da area in una **malta idraulica** nonostante il legante impiegato (calce) sia di per sé aereo. Oggi noi sappiamo che questo effetto è fondamentalmente dovuto alla presenza, nella pozzolana, di silice (SiO_2) ed allumina (Al_2O_3) reattive nei confronti della calce per il loro stato amorfo e vetroso, cioè non cristallino.

La sabbia di origine vulcanica (pozzolana naturale) come anche il cocchiopesto (pozzolana artificiale) hanno la capacità di reagire con la calce trasformandola in alluminati di calcio idrati (C-A-H) ed in particolare in un idrosilicato di calcio (C-S-H) che è capace di produrre una maggiore resistenza meccanica rispetto alla normale malta aerea:

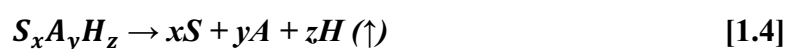


Dopo la scoperta delle malte idrauliche a base di calce e pozzolana, iniziò l'uso della calce per produrre il cosiddetto **calcestruzzo romano** mescolando calce, sabbia pozzolanica, acqua e rottami di mattoni o più frequentemente di pietra.

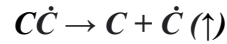
L'invenzione della **calce idraulica**, capace di per sé, cioè senza la presenza di pozzolana, di indurire anche in assenza di aria e di resistere all'azione dilavante dell'acqua piovana o del moto ondoso dell'acqua di mare, è attribuita al britannico Smeaton, prima di lui è stata descritta nel 1570 da Andrea Palladio e nella metà del 700 è stata ripresa da Juvarra. Oggi noi sappiamo che il comportamento idraulico delle malte descritte da Palladio e Juvarra era dovuto alla presenza di impurità argillose nel calcare di partenza (calcare marnoso). Questo calcare conteneva un 10% di materiale argilloso. Oggi noi sappiamo che la presenza di argilla, chimicamente rappresentabile con la formula $xSiO_2 \cdot yAl_2O_3 \cdot zH_2O$ o $S_xA_yH_z$ secondo la denominazione sintetica adottata nella chimica del cemento, è fondamentale per produrre una calce idraulica.

Nella cottura di un calcare marnoso si verificano diverse reazioni:

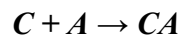
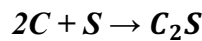
- ✚ A circa 500°C avviene decomposizione dell'argilla ($S_xA_yH_z$) con formazione di silice (S), allumina (A) e vapore acqueo (H) che viene trascinato in alto (↑) con i fumi della combustione:



- ✚ A circa 900°C avviene la decomposizione termica del calcare con produzione di calce (C) e anidride carbonica (Ċ) che viene trascinata in alto (↑) con i fumi della combustione:



- ✚ Alla stessa temperatura di 900°C si verificano due reazioni di combinazione tra la calce e la silice e tra la calce e l'allumina con formazione di silicato bicalcico e alluminato monocalcico:



La cottura del calcare argilloso al termine del processo provoca una miscela di tre prodotti: calce (C), silicato bicalcico (C₂S) e alluminato monocalcico (CA). Ciascuno di questi tre prodotti, allorquando è mescolato con acqua, dà luogo ad una reazione di idratazione:



La reazione [1.5] che è esattamente la stessa della reazione [1.2] per lo spegnimento della calce viva avviene molto rapidamente e provoca un violento sviluppo di calore. Le reazioni [1.6] e [1.7] che avvengono con una velocità molto più lenta dello spegnimento della calce, provocano un indurimento del sistema anche in assenza di aria (legante idraulico) per la formazione di prodotti del tutto identici a quelli formati secondo la reazione [1.4] quando la calce idrata viene impastata con acqua in presenza di pozzolana. Per evitare, in fase di utilizzazione di calce idraulica, il violento sviluppo di calore dovuto alla reazione esotermica [1.5] si sottopone la calce idraulica ad un preliminare trattamento con acqua stechiometrica, cioè capace di trasformare l'ossido (C) in idrossido di calcio (CH), senza però provocare alcuna sostanziale idratazione del C₂S e del CA secondo i processi [1.6] e [1.7]. Al termine di questo trattamento, lo stesso che si adotta per spegnere la calce viva (C) e trasformarla in calce spenta (CH), la calce idraulica contiene CH, C₂S e CA.

In sostanza, la reazione con acqua avviene una prima volta durante il processo di produzione trattando il prodotto cotto con un quantitativo di acqua ben controllato e sufficiente solo a trasformare l'ossido in idrossido di calcio. La seconda reazione della

calce idraulica con acqua avviene durante la sua utilizzazione allorché la miscela di calce idraulica e sabbia viene mescolata con il quantitativo di acqua sufficiente per produrre una malta plastica e facilmente lavorabile.

Commercialmente si distingue la calce idraulica naturale da quella artificiale. La calce idraulica prodotta per cottura di calcare argilloso (marna) come avveniva al tempo di Palladio, Juvarra e Smeaton è definita naturale; invece la calce idraulica definita artificiale è quella ottenuta miscelando il moderno cemento Portland con calce aerea o con filler minerali (polvere di calcare) per “diluire” il cemento Portland ed ottenere prestazioni meccaniche paragonabili a quelle della calce idraulica naturale. Uno degli aspetti più interessanti che contraddistingue la calce idraulica naturale da quella artificiale è la maggiore plasticità (grassezza) della prima che si lascia facilmente plasmare e stendere nella preparazione di un intonaco. Tuttavia è oggi possibile produrre una malta a base di solo cemento, anch’essa molto grassa, plastica e lavorabile, mediante aggiunta di additivi chimici a base di agenti aeranti capaci di sviluppare microbolle di aria al momento della miscelazione con acqua e capaci di migliorare la plasticità della malta.

Per ottenere il cemento Portland e altri tipi di cemento, il contenuto di argilla fu aumentato da circa il 10% fino al 40% con miscele artificiali di calcare ed argilla. Un altro aspetto che distingue la calce idraulica dal cemento Portland è la presenza in quest’ultimo di gesso che viene aggiunto al clinker per regolarne la presa ed evitare un troppo rapido rapprendimento dopo la miscelazione del cemento con l’acqua (presa rapida) [4].

1.2 Degrado e ripristino delle malte

Con il termine “degrado” si intende l’azione tipica di agenti chimici, fisici e biologici che provoca l’alterazione delle proprietà della materia. Pertanto possiamo parlare di degrado chimico (ad es. solfatazione) quando l’ambiente agisce sulla composizione dei materiali, di degrado fisico (ad es. il ciclo del gelo e disgelo) quando fattori ambientali agiscono esercitano azioni meccaniche sulla struttura dei materiali, e di degrado biologico quando ci si trova in presenza di batteri, muschi e licheni.

In tutti e tre i casi l’**acqua** rappresenta il principale fattore ambientale responsabile del degrado. Sui materiali bagnati, infatti, è dimostrato che le stesse reazioni chimiche vengono accelerate perché essi reagiscono molto più rapidamente con l’ossigeno disciolto nella soluzione acquosa. Lo stesso semplice processo chimico dell’ossidazione è fortemente favorito dalla presenza dell’acqua, per cui la presenza di umidità nelle murature è una condizione innescante del degrado. L’anidride carbonica e solforosa, gli acidi fluoridrico e cloridrico, gli ossidi di azoto e i sali solubili come solfati, nitrati e cloruri, sono le sostanze inquinanti che interferiscono maggiormente nei processi chimici.



Fig. 1 Effetti del deterioramento dell’intonaco

Macchie, erosioni, effluorescenze e muffe possono rappresentare i principali effetti del degrado dovuto all’umidità presente nelle murature visibili ad occhio nudo [5].

L’acqua circolante nei pori scioglie e trasporta tutti i sali solubili con cui viene in contatto. Questi sali possono riprecipitare (per soprassaturazione da evaporazione o per effetto dello

ione comune) sia all'interno del materiale che sulla superficie; in questo caso lo strato di sali precipitati prende il nome di efflorescenza.

I sali circolanti possono avere tre provenienze:

- i) dal suolo, trasportati assieme all'acqua che risale la struttura per capillarità;
- ii) dallo stesso materiale strutturale, disciolti dalle acque circolanti in esso;
- iii) dal deposito di aerosol superficiale (specie se marino, particolarmente ricco di sali solubili).

I sali maggiormente interessati a questi processi sono:

- ✚ **Gesso** ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)
- ✚ **Cloruro di sodio** (NaCl)
- ✚ **Solfato di Sodio** (Na_2SO_4)
- ✚ **Sali complessi** tipo $Na_2(CaSO_4)_2$

Le efflorescenze provocano soprattutto danni estetici in quanto causano decolorazione e macchie sulle facciate. Molto più dannose sono le precipitazioni saline all'interno dei materiali. In questi casi i ripetuti cicli di essiccamento e riumidificazione causano altrettanti cicli di ricristallizzazione e di idratazione di questi sali che generano tensioni meccaniche interne che portano allo sgretolamento del materiale.

I monumenti calcarei, sia di epoche remote che recenti, si mostrano, ad un'osservazione anche superficiale, ricoperti da una patina di alterazione nera o grigia che li ricopre in maniera non uniforme, essendo intervallata da zone in cui il monumento si presenta bianco. La diversità delle varie zone indica una diversa situazione di degrado; le varie tipologie di degrado sono classificate in letteratura come aree nere, aree grigie e aree bianche:

1) **Aree nere**: risultano formate da una patina di alterazione di colore nero di spessore variabile, e comunque consistente, tanto da apparire in rilievo rispetto alla superficie originaria del monumento. All'analisi chimico-mineralogica la crosta nera mostra di essere composta da cristalli aciculari di gesso inglobanti una miriade di particelle carboniose che impartiscono appunto la colorazione nera alla massa. L'esame microscopico all'interfaccia roccia-gesso rivela che lo strato di gesso si presenta non uniforme, si accresce e si incunea lungo le linee di frattura o nei macropori della roccia, ingloba qua e là piccoli frammenti di roccia evidenziando in maniera inequivocabile che

non si tratta di uno strato di deposizione, ma di un prodotto di trasformazione dello strato superficiale della roccia.

Un'attenta osservazione delle superfici di degrado rivela che le aree nere interessano zone sufficientemente esposte agli agenti atmosferici in modo da poter periodicamente venir in contatto di acqua in fase liquida sotto forma di pioggia, schizzi trasportati dal vento, etc., ma protette da un intenso dilavamento delle acque piovane ruscellanti da zone superiori del monumento. Rispondono a questi requisiti: le nicche poco profonde, le zone sottostanti i fregi e le pieghe, i sottoquadri e, più in generale, le zone confinanti con le linee di drenaggio delle acque di scorrimento.

2) **Aree grigie:** si mostrano all'osservazione microscopica come uno straterello di particelle parzialmente vincolate tra loro, incoerente con la roccia sottostante che si presenta assolutamente inalterata. Il particolato costituente lo straterello è di chiara origine atmosferica: all'analisi infatti è risultato essere costituito da soil dust (particelle sollevate dal suolo: quarzo, feldspati, minerali argillosi, calcite, etc.) e da tutti i componenti della dry deposition (meccanismo di deposizione sulla superficie terrestre di inquinanti atmosferici come CO_2 , SO_2 e NO_x , non associata ad idrometeorie).

L'osservazione delle superfici rivela che le aree grigie sono caratteristiche di zone del monumento protette dalla pioggia sia battente che ruscellante: portici, nicchie profonde, volte, etc. Questo spiega la colorazione grigia anziché nera: le zone protette sono soggette all'impatto turbolento e non alla deposizione gravitazionale; sono quindi meno ricche di particelle nere rispetto ad un'area di deposizione gravitazionale. La mancata formazione di queste zone della patina di alterazione, malgrado la presenza dei componenti della deposizione acida, ci porta necessariamente alla conclusione che per innescare il processo di solfatazione non è sufficiente l'umidità atmosferica, ma è necessaria la presenza di acqua allo stato liquido, assente in queste zone non raggiunte dall'acqua piovana.

Talora in zone più protette dalla pioggia, alla base di superfici verticali (colonne, pilastri, portali), si riscontrano zone di degrado simili alle aree nere. Questo è facilmente spiegabile considerando che lo strato di deposizione secca, caratteristico delle aree grigie, contiene precursori acidi. Quando le parti più basse vengono occasionalmente bagnate o da eventi straordinari o da rivoli di condensa provenienti dall'alto, la stagnazione di acqua innesca anche in questa zona la solfatazione che porta alla formazione della crosta nera.

3) **Aree bianche:** si presentano visivamente come chiazze o colate bianche che risultano tanto più evidenti in quanto in genere contigue ad aree nere. La presenza, l'ubicazione e l'estensione di queste aree sono correlabili, come già le aree nere, con la geometria e l'esposizione delle superfici interessate. Risulta evidente che questa tipologia di alterazione riguarda zone sottoposte ad intenso dilavamento da parte di acqua piovana ruscellante. All'analisi la superficie carbonatica risulta corrosa, assottigliata per asportazione del materiale ondulata e ricca di caricature; spesso è ben visibile un sottile strato di calcite finitissima di neoformazione, ben distinta dalla superficie carbonatica originaria; in qualche caso oltre alla calcite autogenica, sono state riscontrate tracce di gesso.

L'assottigliamento della superficie e la presenza di gesso ci indicano che la superficie carbonatica, oltre all'ovvio effetto di erosione meccanica, subisce un attacco acido simile a quello delle aree nere; la mancata formazione della crosta nera è da attribuire al dilavamento da parte dell'acqua ruscellante con solubilizzazione e/o asportazione meccanica del deposito atmosferico e dei prodotti di reazione. L'efficacia sia dell'attacco chimico che dell'asportazione meccanica è proporzionale alla portata e alla turbolenza del flusso; in regime laminare infatti gli effetti di saturazione sullo strato a contatto con la superficie riducono l'efficacia del processo.

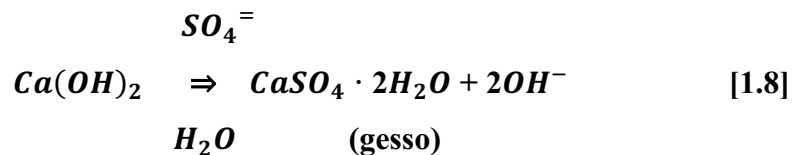
Le condizioni chimico-fisiche che portano alla dissoluzione della roccia carbonatica possono venire temporaneamente modificate (specie in regime di film fluido stazionario) per innalzamento del pH (conseguente alla neutralizzazione acido-base) e per evaporazione con perturbazione dell'equilibrio $HCO_3^-/CO_3^{=}/SO_4^{=}$ riprecipitazione di calcite che formerà un deposito ben distinto dalla matrice carbonatica originaria.

La schematizzazione in aree bianche ed aree nere risulta verificata per i materiali lapidei sufficientemente compatti da poter essere lucidati o levigati: marmi, calcari, graniti, etc. Non è valida invece per materiali ad alta porosità e a superficie rugosa, come ad es. le arenarie, le calcareniti, etc.

Le deposizioni atmosferiche su queste superfici penetrano infatti in profondità nella roccia rimanendo saldamente ancorate ad essa a causa dell'irregolarità superficiale, cosicché neanche l'acqua ruscellante è in grado di rimuovere la patina superficiale e si riscontrano così superfici annerite uniformemente; inoltre, penetrando le deposizioni

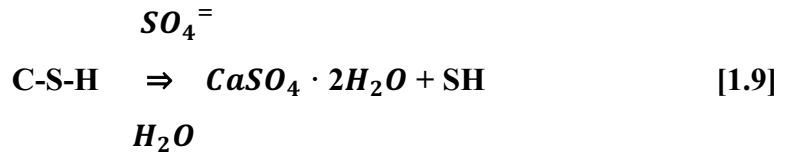
acide più in profondità, la solfatazione della fase carbonatica procede anche nella zona sottostante la crosta nera arenizzando spessi strati al di sotto di essa [6].

La porosità e la permeabilità determinano la facilità di penetrazione dell'acqua e la rapidità con cui i prodotti del deterioramento vengono rimossi dalla superficie. Le concentrazioni più o meno elevate di anidride carbonica e solforosa presenti nell'ambiente urbano (per effetto dei fumi e della combustione di sostanze contenenti zolfo) danno luogo a soluzioni acide (in presenza dell'umidità da pioggia o da nebbia) che si depositano sulle superfici, e a reazioni chimiche che si generano trasformando il carbonato in solfato di calcio (gesso) solubile, instaurando perciò un attacco solfatico [7]. L'attacco solfatico consiste nell'interazione tra lo ione solfato (SO_4^-) ed i prodotti presenti nella matrice cementizia: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, **C-S-H** e **C-A-H**. Lo ione solfato può provenire dall'ambiente esterno o essere già presente all'interno del calcestruzzo. L'attacco solfatico esterno è dovuto alla presenza dello ione solfato nell'ambiente in cui è esposto il calcestruzzo. Lo ione SO_4^- può essere presente nei terreni e nelle acque a contatto delle strutture in calcestruzzo (fondazioni, gallerie, pali, tubazioni interrato, vasche, piscine, opere marittime, ecc.). Indispensabile è comunque la presenza di acqua per il trasporto dello ione SO_4^- e quella di interagire con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e/o C-S-H per produrre il gesso:

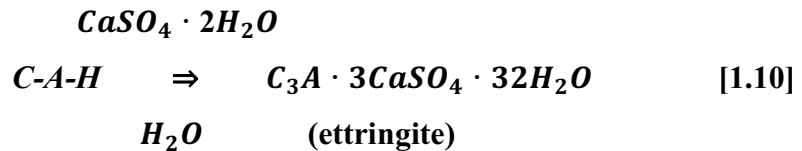


Questa reazione provoca fenomeni di rigonfiamento e delaminazione superficiale per la trasformazione di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nel più voluminoso gesso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

L'attacco solfatico può anche provocare un calo di resistenza meccanica e di adesione a causa del processo di **decalcificazione** (perdita di calcio) che, dopo la trasformazione di tutta la calce in gesso secondo l'equazione [1.8], coinvolge anche il C-S-H, il prodotto cui si devono principalmente le prestazioni meccaniche del calcestruzzo, secondo l'equazione [1.9]. La perdita di calcio del C-S-H comporta, appunto, la perdita di resistenza meccanica per la trasformazione del C-S-H in S-H (silice idrata) priva di capacità legante:

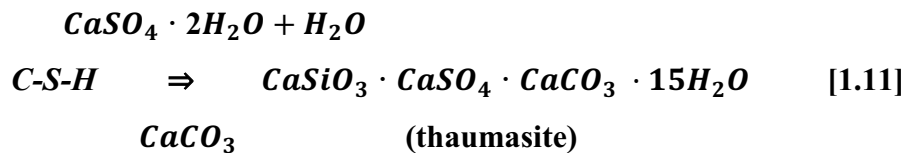


Il gesso prodotto secondo i processi [1.8] e [1.9] può, a sua volta, reagire con gli alluminati idrati (C-A-H) e formare **ettringite**:



La formazione di ettringite provoca rigonfiamenti, delaminazioni, fessurazioni e distacchi per l'aumento di volume associato alla reazione [1.10]. Questo tipo di ettringite è definita secondaria per essere distinta dall'ettringite primaria che si forma, invece, per reazione degli alluminati anidri (C_3A e C_4AF) con l'acqua ed il gesso finemente macinato aggiunto per regolare la presa del cemento. A differenza dell'ettringite secondaria, quella primaria non provoca alcun danno, anzi agisce utilmente attraverso una barriera attorno agli alluminati e rallentandone l'idratazione.

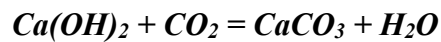
In particolari condizioni climatiche (fredde e umide sotto 10°C con UR>95%) ed in presenza di $CaCO_3$ finemente disperso nella pasta cementizia, l'attacco solfatico si esplica attraverso la formazione di **thaumasite**:



La formazione di thaumasite secondo il processo [1.11] è il più devastante tra tutti gli attacchi solfatici: ciò dipende dalla perdita di resistenza meccanica e di adesione in conseguenza della decalcificazione che si accompagna alla perdita di CSH [8].

1.3 Stato dell'arte

I primi trattamenti per consolidare i materiali da costruzione, come calcare poroso, intonaci a base di calce e pitture, sono stati eseguiti mediante delle soluzioni sature di idrossido di calcio (Ca(OH)_2) nell'acqua - noto anche come acqua di calce (limewater)–. Durante la carbonatazione, la CO_2 atmosferica si dissolve nella soluzione di idrossido di calcio, portando alla precipitazione del carbonato di calcio in base alla reazione:



Il CaCO_3 di nuova formazione può agire come legante, consolidare gli aggregati e/o riempire fessure.

Tuttavia, il metodo limewater non sembra essere molto efficace, principalmente a causa della solubilità limitata di Ca(OH)_2 in acqua ($1,7 \text{ g L}^{-1}$ a 20°C) che impedisce l'introduzione di quantità sufficienti di consolidante nel sistema poroso del materiale trattato. D'altra parte, l'uso di grandi quantità di acqua può portare ad una potenziale dissoluzione del substrato, espansione dell'argilla, mobilitazione dei sali o danni da congelamento e disgelo [9].

In epoca romana, alla malta di calce venivano aggiunti cenere vulcanica macinata, polvere di mattoni e frammenti di ceramica, migliorando notevolmente le prestazioni.

Questa tecnologia si diffuse e fu adottata in tutta Europa e nell'Asia occidentale. Forse a causa dell'assenza di materiali naturali come la cenere vulcanica, la malta idraulica non si diffuse nell'antica Cina. La civiltà cinese infatti, usava mischiare la calce con **riso colloso** e proprio da questo mix ottenevano una malta in grado di rendere gli edifici estremamente resistenti, perfino a terremoti. Un gruppo di ricercatori ha recentemente scoperto la peculiarità di questo materiale cioè la presenza di amilopectina. L'amilopectina (componente organica) è uno dei componenti dell'amido, polisaccaride o carboidrato complesso, che interagendo con il carbonato di calcio (componente inorganica) presente nella calce dà origine a microstrutture che migliorano le performance del materiale [10].

Un'ulteriore antica tecnologia è quella di modificare la malta a base di calce aerea con il sangue. In uno studio recente, hanno descritto che il sangue fresco era comunemente usato nell'antica Europa. Hanno provato ad applicare la polvere di sangue per modificare la malta e hanno dimostrato che l'aggiunta di sangue animale provoca una migliore forza di adesione, impermeabilità e resistenza alle intemperie in quanto si comportava come una sostanza aerante e promuoveva la resistenza al gelo, rispetto alla comune malta di calce, oltre che una maggiore velocità di polimerizzazione dovuta all'idrolisi della proteina [11].

Fino a poco tempo fa, i trattamenti più utilizzati, prevedevano l'applicazione di **polimeri sintetici** come resine acriliche, epossidiche o (poli) viniliche, nonché i loro copolimeri. Tuttavia, i protettivi e i consolidanti dei polimeri sono generalmente incompatibili (fisicamente e chimicamente) con il substrato inorganico dove applicati, favoriscono così il danno. L'incompatibilità fisico-chimica e il cattivo invecchiamento della maggior parte dei trattamenti di conservazione a base di polimeri hanno spinto alla rinascita di materiali di conservazione inorganici. Uno dei loro principali vantaggi è che possono essere chimicamente e strutturalmente simili al substrato inorganico a cui sono applicati, garantendo così un'alta compatibilità.

I consolidanti organici a base di **TEOS** (tetraetilortosilicato) e **precursori della silice** (ad es. Silicato di etile), ampiamente utilizzati per il consolidamento di pietre e malte, possono penetrare in profondità nei materiali porosi, sono stati ampiamente utilizzati in passato in trattamenti di restauro grazie alla loro facilità di applicazione, resistenza iniziale e comprovata efficacia su altri substrati. Tuttavia, la mancanza di compatibilità chimica tra questi ed il substrato calcareo porta a un'efficacia insoddisfacente a lungo termine, che in molti casi può portare a risultati insoddisfacenti su calcari e marmo a causa della difficoltà di incollare un materiale silicato calcite. Si formano reticoli disordinati di silice tetra-coordinata, con scarso legame chimico con substrati calcitici e tendenza a restringersi e incrinarsi durante l'essiccazione [12].

I **consolidanti inorganici** (ad es. trattamenti a base di **calce o bario**) sono un'alternativa adatta ai composti organici, grazie alla loro compatibilità con substrati calcarei e alla buona durabilità. Negli ultimi anni, sono state studiate dispersioni alcoliche colloidali di nanoparticelle di idrossido di calcio (di forma da sferica a esagonale e dimensioni che

vanno da 50 a 600 nm), comunemente note come nanoconsolidanti, i quali ormai stanno sostituendo le tradizionali soluzioni di acqua di calce come rivestimenti protettivi per la conservazione di materiali storici [13].

Il processo di carbonatazione, crea rivestimenti relativamente duri (consolidamento) che rafforzano il substrato sottostante. La somiglianza fisico-chimica tra la fase di consolidamento (rivestimento) e il materiale trattato (substrato) è uno degli aspetti più importanti nella conservazione. Per questo motivo, la reazione dell'idrossido di calcio con l'anidride carbonica che porta alla formazione del CaCO_3 , lo rende un trattamento superficiale adatto, infatti hanno dimostrato che i nanoconsolidanti funzionano correttamente per il pre-consolidamento e per il recupero della coesione superficiale [14]. Il primo nanoconsolidante ad essere disponibile sul mercato è stato **Calosil®** (IBZ-Salzchemie GmbH & Co.KR, Germania) nel 2006, seguito da **Nanorestore®** (CSGI - Università di Firenze, Italia) nel 2008. Recentemente, l'Università de l'Aquila ha brevettato un nuovo metodo per sintetizzare la nanocalce in cui le nanoparticelle sono prodotte da un processo di scambio di anioni in condizioni ambientali ambiente in sospensioni acquose. Il nanoconsolidante prodotto con questo metodo è attualmente in fase di commercializzazione.

Sia Calosil che Nanorestore sono stati ampiamente utilizzati per la conservazione di pitture murali e stucchi, ottenendo una buona re-adesione di particelle staccate o scaglie di pigmento e consolidando superfici in polvere [15].

L'efficacia della nanocalce come consolidante sembra essere influenzata da diversi fattori:

- i) la dispersione di nanoconsolidante a bassa concentrazione (ad es. 5 g / L) può ridurre l'accumulo delle particelle sulla superficie aiutando così la penetrazione delle nanoparticelle nei pori;
- ii) le domande ripetute aumentano l'efficacia del consolidamento;
- iii) ambienti ad elevata umidità relativa (> 75% RH) migliorano il processo di carbonatazione;
- iv) il tipo di solvente alcolico influenza il tasso di reazione di carbonatazione e la formazione di diversi polimorfi di idrossido di calcio;

v) la presenza di contenuto residuo di acqua nella sospensione di nanocalce e una ridotta concentrazione della dispersione di nanoconsolidante migliorano il processo di carbonatazione;

vi) la dimensione delle particelle di nanocalce può influenzare l'efficacia del consolidamento in relazione alla struttura dei pori del substrato in cui la nanocalce di dimensioni delle particelle più grandi tende a depositarsi principalmente nei pori di grandi dimensioni, mentre il nanoconsolidante di dimensioni delle particelle più piccole tende a riempire equamente sia i pori grandi che piccoli;

vii) le condizioni di conservazione dei nanoconsolidanti dopo la sintesi ($T < 5^\circ \text{C}$, per brevi periodi di tempo) riducono la conversione di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Ca-alcossidi che migliora il processo di carbonatazione.

Il tipo di solvente potrebbe essere fondamentale per l'efficacia della nanocalce in substrati altamente porosi. Queste ricerche hanno suggerito che la deposizione di nanoparticelle di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nei pori si verifica durante la fase di evaporazione del solvente in cui la maggior parte delle nanoparticelle potrebbe migrare di nuovo in superficie. Gli stessi autori hanno anche suggerito che i solventi con basso tasso di evaporazione (ad es. acqua) potrebbero essere più adatti per substrati porosi grossolani in quanto sembrano ridurre la migrazione posteriore delle nanoparticelle sulla superficie contribuendo alla loro deposizione in profondità [16].

2. OBIETTIVO DELLA TESI

In questa tesi si propone di indagare l'effetto della sospensione acquosa di nanoparticelle di idrossido di calcio, brevettata dall'Università dell'Aquila, sugli intonaci in calce idraulica. Si confrontano gli effetti sulle prestazioni dopo l'aggiunta in massa di nanocalce nelle miscele con diverse percentuali, cioè 0% per il MIX 1 (preso come riferimento), 2,5% per il MIX 2, 5% per il MIX 3 e 10% per il MIX 4. Si studiano gli effetti anche dell'applicazione superficiale della nanocalce mediante aerografo sul mix di riferimento. L'obiettivo di questa sperimentazione è valutare se le malte da intonaco con nanocalce additivata in massa o additivata mediante applicazione superficiale, garantiscono una maggiore resistenza meccanica rispetto ad una malta da intonaco a base di calce idraulica standard, una migliore traspirabilità, cioè la capacità di smaltire l'umidità presente nella muratura, e una maggiore durabilità attraverso un ridotto assorbimento d'acqua per capillarità, in seguito alla chiusura dei pori capillari dovuta alla carbonatazione delle nanoparticelle di idrossido di calcio, e attraverso un limitato rilascio in seguito all'esposizione alle condizioni esterne, che possono portare al deterioramento del materiale nel tempo.

3. MATERIALI

Il comportamento di una malta è fortemente influenzato dalla qualità e dalla tipologia dei vari materiali che la costituiscono, nonché dal loro differente dosaggio all'interno dell'impasto. In questa sperimentazione sono state realizzate malte di calce idrauliche da intonaco per il restauro di beni culturali, costituite da sabbia (aggregato), calce idraulica naturale (legante) e nanocalce usata come additivo. Si riportano i risultati delle prove eseguite su questa malta di calce idraulica da intonaco.

3.1 Aggregato

Nelle malte l'aggregato più comune è la sabbia, che ne costituisce l'ossatura portante; la sua percentuale all'interno dell'impasto varia dal 65 al 70%. Le sue caratteristiche sono fondamentali per la qualificazione di una buona malta: vanno soprattutto valutate l'origine, la granulometria, la purezza.

Una buona sabbia deve essere innanzitutto priva di parti terrose, meglio se estratta da cave subacquee, ma purificata dai sali, e di natura silicea, senza elementi calcari.

La sabbia può essere naturale, se proveniente da cave di alvei fluviali, laghi o fondi marini, o artificiale, se prodotta dalla frantumazione di rocce o scorie d'altoforno.

La **granulometria**, ossia la dimensione dei granuli di cui la sabbia è composta, influisce molto sulla resa del prodotto.

Malte confezionate con sabbie fini hanno caratteristiche qualitative ben diverse da quelle confezionate con sabbie grosse. Una sabbia fine assimila maggiormente acqua e legante ed è più difficilmente lavorabile; maggiore è la presenza di parte fine nella sabbia, maggiore è la quantità d'acqua necessaria per la lavorabilità della malta. Generalmente è preferibile sabbia a grana grossa, di diametro non superiore a mm 5; granuli inferiori a ½ mm danno malte porose e scarsamente resistenti, ma con caratteristiche di adesività che ne rendono l'utilizzo adatto per intonaci di finitura. Inoltre, non deve contenere più del 10% di parti fini e argillose, le quali non aderiscono al legante [17].

In questa sperimentazione come inerte si utilizza la sabbia 0/3 della **ESINCALCE**, costituita da granuli con dimensione massima di 3 mm dalla forma spigolosa, in quanto prodotti dalla macinazione di rocce carbonatiche e privi di sostanze organiche e sali. L'aggregato scelto ha una densità nella condizione saturo a superficie asciutta pari a 2650 g/l.

Di seguito si riporta nella *tabella 1* l'analisi granulometrica dell'inerte e nel *grafico 1* la curva dei passanti cumulativi.

Vaglio (mm)	Peso setaccio (mm)	Peso lordo setaccio (mm)	Trattenuto (g)	Trattenuto (%)	Trattenuto cumulativo (%)	Passante cumulativo (%)
2,80	561,28	564,01	2,73	0,20	0,20	98,81
2,00	438,01	493,12	55,11	3,94	4,13	95,87
1,40	534,07	858,01	323,94	23,14	27,27	72,73
1,00	369,76	638,02	246,26	17,23	44,50	55,50
0,30	420,11	938,05	517,94	37,00	81,50	18,50
0,15	402,04	533,01	130,97	9,36	90,85	9,15
0,09	406,01	462,02	56,01	4,00	94,85	5,15
fondo	466,02	538,02	72,00	5,14	100,00	0,00

Tabella 1: Analisi granulometrica della sabbia 0/3 ESINCALCE

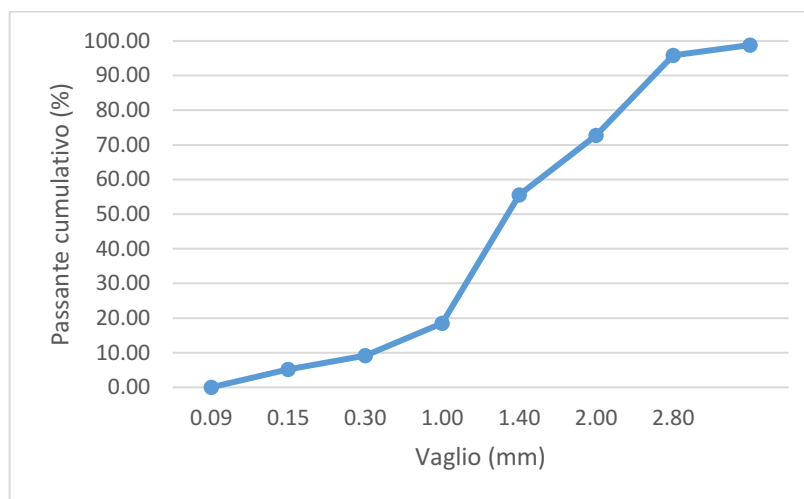


Grafico 1: Curva granulometrica cumulativa dei passanti sabbia 0/3 ESINCALCE



Figura 2: Sabbia 0/3 ESINCALCE

3.2 Legante

Il legante è una polvere fine i cui granuli hanno una dimensione solitamente compresa tra 10 e 100 μm . Il legante reagisce con l'acqua e forma una pasta inizialmente plastica che, nel giro di qualche ora, non è più modellabile (**presa**) e successivamente diventa dura come una pietra artificiale (**indurimento**) ed è quindi capace, nel giro di uno o più giorni, di sopportare sollecitazioni meccaniche senza subire alcun danno prima di arrivare al collasso. Il legante moderno prende il nome di cemento mentre nel passato il legante era formato da gesso o calce, preferibilmente da una miscela di calce con pozzolana, o anche da calce idraulica.

I leganti sono stati utilizzati dai tempi dei Fenici fino ai nostri giorni. Essi possono essere suddivisi in:

- ✚ **Legante aereo**, capace cioè di indurire e di permanere durevolmente in servizio solo se esposto all'aria ed in assenza di acque naturali (pioggia, mare, ecc.)
- ✚ **Legante idraulico**, invece, può indurire anche in assenza di aria ed è capace di resistere all'azione dilavante delle acque naturali.

I leganti nella storia sono:

- ✚ **Gesso**: legante aereo (a.C.)
- ✚ **Calce**: legante aereo (a.C.)
- ✚ **Calce + pozzolana**: legante idraulico (a.C.)
- ✚ **Calce idraulica**: legante idraulico (1750)
- ✚ **Cemento Portland**: legante idraulico (1824)
- ✚ **Cemento di miscela**: legante idraulico (1896) [18].

In questo studio è stata utilizzata la calce idraulica naturale **NHL 5**, prodotta dalla fornace Briigliadori e classificata secondo la norma **UNI EN 459-1:2010** “*Definizioni, specifiche e criteri di conformità delle calce da costruzione*”. Essa è stata ottenuta dalla calcinazione di calcari marnosi, ricchi di silice e allumina, in forni verticali a strati. Il calcare cotto viene in parte idrato e successivamente macinato senza l'aggiunta di alcun materiale che modifichi la composizione naturale della malta. Durante il trattamento termico si forma l'ossido di calcio che, andando a reagire con silice ed allumina, dà origine a due importantissimi composti: silicato bicalcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) e all'alluminato monocalcico ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), capaci di indurire anche in acqua. Infine, dal lento processo di cottura a circa 1000 °C si ottiene una miscela di idrossido di calcio, alluminato monocalcico,

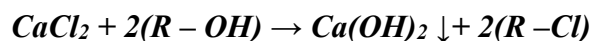
silicato bicalcico, silice ed allumina non combinate, detta calce idraulica naturale. Il legante selezionato ha una densità di 2500 kg/m³.



Figura 3: Calce idraulica naturale NHL 5

3.3 Additivo

Come consolidante si utilizza la nanocalce brevettata dall'Università dell'Aquila, con un nuovo metodo di sintetizzazione dove le nanoparticelle sono prodotte da un processo di scambio anionico in sospensione acquosa. Si ottiene mescolando con moderata agitazione la resina a scambio anionico (Dowex Monosphere 550° OH prodotta dalla Dow Chemical) con una soluzione acquosa di cloruro di calcio (CaCl₂), ottenuto da cloruro di calcio diidrato (CaCl₂ · 2H₂O, ≥ 99%), fornito da Merck, e acqua deionizzata con una conducibilità specifica di 1 S/cm, in condizioni di temperatura e pressione ambiente. Quando questi due componenti vengono mescolati insieme, la sostituzione dei gruppi ossidrilici (OH⁻) della resina con gli ioni cloruro (Cl⁻) in soluzione porta, in condizioni di supersaturazione, alla formazione di nanoparticelle di idrossido di calcio (Ca(OH)₂) pure e cristalline; in seguito la reazione:



La concentrazione di cloruro è stata monitorata durante il processo e quando questa ha raggiunto un valore costante inferiore a 30 mg/l, l'agitazione viene interrotta e si separa la sospensione acquosa dalla resina mediante un setaccio (80 μm). L'acqua supernatante viene allora estratta con una pipetta e sostituita con l'alcool isopropilico (2-propanolo) per mantenere una concentrazione di 5 g/l nel solvente di acqua – alcool isopropilico al 50 – 50 % vol. in questa sperimentazione si utilizza una sospensione acquosa di nanocalce

alla concentrazione di 100 g/l per il MIX 2 e MIX 3, 200 g/l per il MIX 4 e 10 g/l per l'applicazione in superficie del MIX 1 SUP.



Figura 4: Nanocalce in sospensione acquosa

4. MISCELE

Per confezionare le miscele si studia il **mix-design** cioè il progetto della miscela, riguarda in particolare il calcolo della composizione del calcestruzzo a partire dalle prestazioni richieste (lavorabilità, resistenza meccanica, durabilità, ecc.) e dalle caratteristiche delle materie prime disponibili (cemento, inerti, additivi).

In questo caso sono state realizzate 4 miscele, tutte con un rapporto aggregato (sabbia 0/3 ESINCALCE) su legante (calce idraulica naturale NHL 5) pari a 3 ed un rapporto acqua su legante (calce idraulica naturale NHL 5 ed eventuale nanocalce presente) pari a 0,64. Le miscele si differenziano sulla base del contenuto di consolidante (sospensione acquosa di nanoparticelle di idrossido di calcio) aggiunto in peso rispetto al legante:

MISCELA	NANOCALCE (% IN PESO RISPETTO AL LEGANTE)
MIX 1	0 RIFERIMENTO
MIX 2	2,5
MIX 3	5
MIX 4	10

Tabella 2: Percentuali di aggiunta della nanocalce

Si riporta nella *tabella 3* il peso di ogni componente nell'impasto per ogni litro di getto:

(g/l)	ACQUA	NHL 5	SABBIA	NANOCALCE
MIX 1	309	460	1366	0
MIX 2	203	458	1360	11
MIX 3	103	455	1350	22
MIX 4	123	451	1339	45

Tabella 3: Quantità dei componenti per il confezionamento di un litro d'impasto (g/l)

Per quanto riguarda il getto, per ciascuna delle quattro miscele sono stati realizzati:

- ✚ 27 provini prismatici di dimensione 40x40x160 mm,
- ✚ 8 provini cilindrici di 140 mm di diametro e 30 mm di altezza,
- ✚ 8 provini cilindrici (più piccoli) di 30 mm di diametro e 40 mm di altezza.



Figura 5: Stagionatura dei campioni all'esterno

4.1 Applicazione di nanocalce in superficie

Per procedere a questo trattamento, si prendono come riferimento i provini prismatici del MIX 1 (con 0% di nanocalce aggiunta in massa). Vengono trattati superficialmente con la nanocalce, in modo tale da confrontare le prestazioni delle malte da intonaco nei provini con il consolidante aggiunto superficialmente con i provini che hanno il consolidante aggiunto in massa. Come consigliato dall'Università dell'Aquila, è necessario sonicare la sospensione acquosa di nanocalce per almeno 10 minuti, utilizzando il bagno ad ultrasuoni, per renderla totalmente omogenea ed evitare che si formino sedimenti di nanoparticelle sul fondo.



Figura 6: Bagno ad ultrasuoni

Si procede con la pulizia dei campioni da trattare, utilizzando aria compressa e un pennello a setole morbide. Sono stati presi i campioni di malta da intonaco del MIX 1 di cui 5 prismatici, 4 dischi e 4 provini cilindrici, insieme a 6 frammenti prelevati dai residui delle prove di resistenza meccanica effettuate in una precedente tesi della stessa sperimentazione. Prima di essere puliti sono stati misurati e pesati come riportato in *Tabella 4*.



Figura 7: Pulizia con aria compressa



Figura 8: Provini pre-trattamento

Sono stati poi posti sotto cappa su dei sostegni che garantiscono che le facce dei provini siano sempre perpendicolari al getto dell'aerografo e non si accumulino materiale all'estremità inferiore.



Figura 9: Provini sotto cappa pre-trattamento

Prima di effettuare ogni trattamento, si è agitata manualmente la sospensione, così da essere sicuri di non avere corpo di fondo durante l'applicazione. Dopodiché si è applicata la sospensione acquosa di nanocalce mediante aerografo con serbatoio superiore dalla capienza di 125 gr e ugello di 0,8 mm di diametro, con una pressione di circa 3 bar per 3/4 secondi a provino, con dei movimenti circolari, in modo da consentire una migliore

penetrazione del trattamento stesso sulla superficie del campione, limitando o eliminando il problema legato al formarsi di velature bianche in superficie.

Il quantitativo di nanocalce totale da applicare ai provini, raccomandato dall'Università de l'Aquila, risulta tra 100 e 150 g di consolidante su superficie (m^2), circa 6 litri di sospensione acquosa con concentrazione di 10 g/l di nanocalce.

Il trattamento è stato effettuato “*fino a rifiuto*”, infatti la malta è stata bagnata completamente con la sospensione di nanocalce, evitando il gocciolamento del prodotto.



Figura 10: Preparazione aerografo

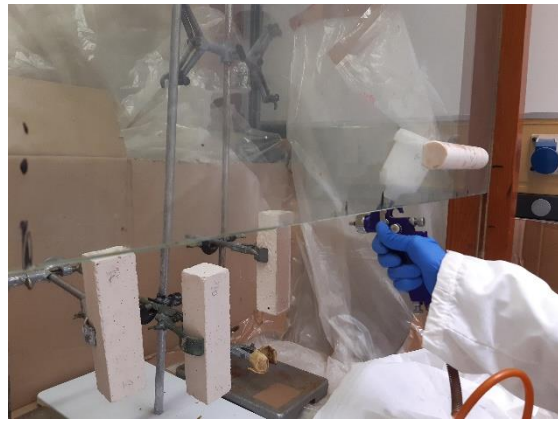


Figura 11: Utilizzo aerografo

Al termine del procedimento si applicano solo 3, dei 6 litri considerati, di soluzione acquosa, visto il notevole sbiancamento dei campioni. Dopo una settimana in camera di stagionatura ad UR 80 %, per favorire il processo di carbonatazione della nanocalce, e si lasciano asciugare a temperatura ambiente di circa 20 °C e UR 50 % fino a peso costante (la massa costante si considera raggiunta se due pesate consecutive, distanti 24 h durante l'asciugatura, non differiscono di oltre lo 0,1 % della massa totale).



Figura 12: Provini in camera di stagionatura



Figura 13: Provino pre (a sinistra) e post (a destra) trattamento

Raggiunto il peso costante, i provini vengono nuovamente pesati per individuare il quantitativo di nanocalce per unità di superficie, che risulta idoneo nei provini prismatici e cilindrici, e leggermente superiore a quello consigliato dall'Università dell'Aquila nei dischi (*tabella 4*).

Provini prismatici (4 x 4 x 16 cm)	AREA DA TRATTARE (cm²)	PESO PRE TRATT. (g)	PESO POST TRATT. (g)	ΔPeso (g)	NANOC. PER SUP. (g/cm²)		
1a	288	462,42	468,75	2,61	0,009		
1b	288	489,4	495,27	2,74	0,010		
1c	288	490,41	500,67	2,93	0,010		
1d	288	490,31	497,29	2,88	0,010		
1e	288	466,76	/	/	/		
1f	288	496,41	503,44	3,09	0,011		
1g	288	477,4	483,61	2,85	0,010		
1h	288	468,67	474,21	2,91	0,010		
1i	288	480,94	486,45	2,82	0,010		
1l	288	457,44	461,89	2,67	0,009		
1m	288	486,99	493,53	2,73	0,009		
1n	288	486,73	494,02	2,81	0,010		
Dischi	D medio (cm)	h medio (cm)	AREA DA TRATTARE (cm²)	PESO PRE TRATT. (g)	PESO POST TRATT. (g)	ΔPeso (g)	NANOC. PER SUP. (g/cm²)
1o	13,30	2,97	138,86	836,87	840,89	4,02	0,029
1p	13,10	2,87	134,71	832,51	836,88	4,37	0,032
1q	13,20	2,90	136,78	799,86	804,11	4,25	0,031
1r	13,13	2,87	135,40	816,28	819,66	3,38	0,025
Provini cilindrici	D medio (cm)	h medio (cm)	AREA DA TRATTARE (cm²)	PESO PRE TRATT. (g)	PESO POST TRATT. (g)	ΔPeso (g)	NANOC. PER SUP. (g/cm²)
1s	3,55	3,95	63,82	78,44	79,06	0,62	0,010
1t	3,50	3,95	62,64	79,62	80,19	0,57	0,009
1u	3,45	4,00	62,02	80,19	80,77	0,58	0,009
1v	3,53	4,00	63,78	79,92	80,52	0,60	0,009

Tabella 4: Peso pre e post trattamento e contenuto di nanocalce su superficie dei provini trattati

5. CARATTERIZZAZIONE FISICA

5.1 Permeabilità al vapor d'acqua

5.1.1 Teoria

La permeabilità al vapore di acqua (δ_p) misura il comportamento di un materiale al passaggio dell'umidità, cioè la quantità di vapore d'acqua che attraversa, per unità di tempo, un'unità di superficie del prodotto, per un campione di spessore unitario, quando c'è una differenza di pressione di vapore unitaria.

Le differenti e complesse unità di misura usate in ogni Paese hanno dato luogo ad un fattore adimensionale (senza unità) che è il Fattore di Resistenza al vapore di acqua o fattore μ .

Il Fattore di Resistenza al vapore di acqua (μ):

$$\mu = \frac{\delta_{\text{aria (permeabilità al vapore di acqua dell'aria)}}}{\delta_{\text{prodotto (permeabilità al vapore di acqua del prodotto)}}$$

Il fattore adimensionale μ indica quante volte è maggiore la resistenza alla diffusione del vapore di acqua di un prodotto rispetto ad un volume di aria di uguale spessore (per l'aria $\mu = 1$).

La normativa presa come riferimento è la **UNI EN 1015 – 19: 2008** “*Metodi di prova per malte per opere murarie – Determinazione della permeabilità al vapore d'acqua delle malte da intonaco indurite*” che specifica un metodo per la determinazione della permeabilità in condizioni di flusso stazionario per condizioni di elevate umidità.

Per l'elaborazione dei dati presi durante la prova si utilizza la norma **UNI EN ISO 12572: 2006** “*Prestazione igrotermica dei materiali e dei prodotti per l'edilizia – Determinazione delle proprietà di trasmissione del vapore d'acqua*” con la quale si

determina la permeanza igroscopica di prodotti edilizi e di materiali edilizi in condizioni isoterme.

5.1.2 Metodo

Per la prova vengono usati 2 dischi ($\varphi = 140$ mm e $h = 30$ mm circa) per il MIX 1, MIX 1 SUP, MIX 2 e MIX 4. Si preparano dei supporti di prova circolari, dove verranno poi posizionati i dischi, e all'interno di essi viene aggiunta una soluzione satura di nitrato di potassio (KNO_3) ottenuta dissolvendo in 200 g di acqua distillata 100 g di KNO_3 in polvere, per ogni supporto. Questo viene fatto allo scopo di avere una pressione di vapor d'acqua controllata: la temperatura di 20°C fornisce un'umidità relativa pari al 93,2%. Infatti, in una condizione statica, il nitrato di potassio (soluzione satura) riesce a mantenere un'umidità del 93,2%. Con una soluzione non satura, l'umidità andrebbe al 100%, il che non va bene perché l'acqua evapora; è importante quindi averlo controllato al 93,2%. Per ottenere questo si fa riferimento al limite di solubilità per 20°C e si vede che il nitrato di potassio ha una solubilità di circa 40 g/100 ml. Per questo motivo si ottiene che per 80 g di sale si hanno 200 g di acqua, quindi va bene prendere 100 g di sale per 200 g di acqua.

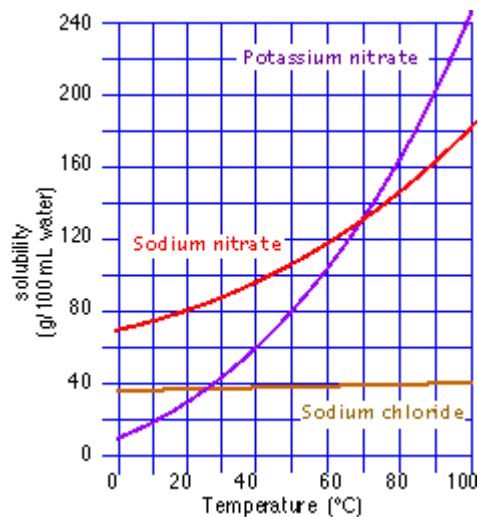


Figura 14: Limite di solubilità



Figura 15: Scelta e preparazione dei supporti



Figura 16: a sinistra 100 g di KNO_3 in polvere, al centro aggiunta di 200 g di acqua, a destra soluzione di KNO_3 in polvere e acqua miscelati

I dischi devono mantenere un'intercapedine d'aria di 10 ± 5 mm tra i campioni e le superfici della soluzione mentre la superficie laterale è stata sigillata, lungo tutto lo spessore, tramite silicone impermeabile in modo da evitare fuoriuscite di vapore esterne alla superficie inferiore dello stesso e garantire così solo un flusso monodirezionale attraverso il campione.

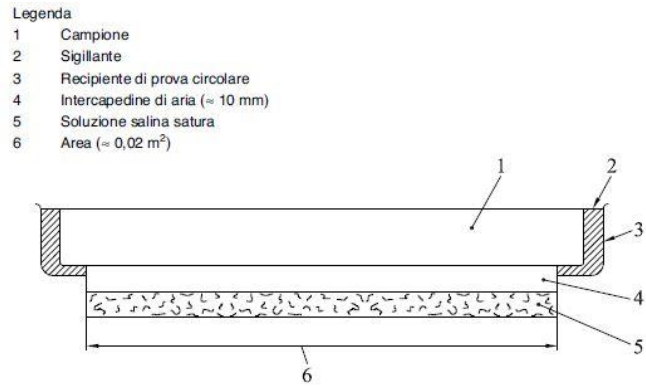


Figura 17: Schema disco-supporto

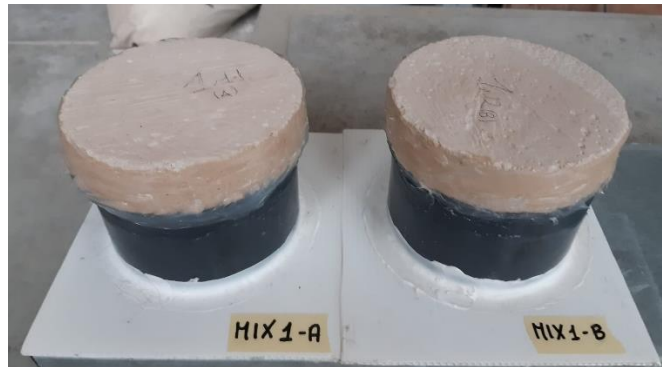


Figura 18: Schema disco-supporto sigillato con silicone

Si pesano i sistemi disco-contenitore che poi verranno inseriti nella camera climatizzata alla temperatura di 20 ± 2 °C ed umidità relativa del 50 ± 5 %.



Figura 19: Sistema disco-supporto all'interno della camera climatizzata

La cadenza delle misurazioni è stata in media di 3 giorni: dopo la prima misura del peso del sistema disco-supporto, si sono aspettati 5 giorni in modo tale da far equilibrare il sistema, successivamente si sono effettuate misurazioni più ravvicinate fino al raggiungimento delle condizioni di stazionarietà, ossia fino al raggiungimento di differenze di massa approssimativamente costanti e, se messi in funzione del tempo trascorso, le pesate si dispongono su una linea retta.

La prova si basa sulla stima del flusso di umidità che attraversa il campione di malta, misurato tramite variazioni di massa del sistema disco-supporto nell'unità di tempo. Si verifica un trasporto di vapore attraverso i provini permeabili a causa della differente pressione parziale del vapore tra il supporto di prova e la camera.

Di seguito sono stati riportati tutti i parametri, previsti dalla normativa UNI EN ISO 12572: 2006, necessari a determinare il fattore di resistenza alla diffusione del vapore d'acqua μ partendo dalle misurazioni di massa del sistema disco-supporto effettuate nel tempo.

Per ogni coppia di pesate successive dei provini è stata calcolata la velocità di variazione di massa Δm_{12} dalla seguente formula:

$$\Delta m_{12} = \frac{m_2 - m_1}{t_2 - t_1}$$

Dove:

Δm_{12} = variazione della massa nel tempo per una singola determinazione, misurata in kg/s

m_1 = massa del sistema di prova al tempo t_1 misurata in kg

m_2 = massa del sistema di prova al tempo t_2 misurata in kg

t_1 e t_2 = tempi di misurazione successivi misurati in s.

Quindi si calcola la linea di regressione tra la massa e il tempo, escludendo la parte iniziale non lineare. La pendenza di questa linea è la portata del flusso di vapore G (kg/s). Per la pendenza, si prendono gli ultimi 3 punti che hanno raggiunto lo stato stazionario. Tramite G si calcola la densità della portata del flusso di vapore d'acqua ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$) con:

$$g = \frac{G}{A}$$

Dove:

g = densità della portata del flusso di vapore d'acqua misurata in $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$

G = portata del flusso di vapore G misurata in kg/s

A = area esposta del disco, data dalla media aritmetica delle superfici libere superiore e inferiore misurata in m^2 .

Successivamente si determina la permeanza del vapore acqueo W_p ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) con:

$$W_p = \frac{g}{\Delta p_v}$$

Dove:

Δp_v = differenza di pressione del vapore acqueo attraverso il disco, calcolata dalla media dei valori misurati di temperatura e di umidità relativa durante tutta la prova, misurata in Pa:

$$\Delta p_v = p_{sat} \cdot (UR_1) - p_{sat} \cdot (UR_2)$$

Dove:

$p_{sat}(UR_1)$ = pressione di vapore all'interno del supporto di prova misurata in Pa

$p_{sat}(UR_2)$ = pressione di vapore all'interno della camera climatizzata misurata in Pa

Con:

$$p_{sat} = \exp \left[65,81 - \frac{7066,27}{T+273,15} - 5,976 \cdot \ln(T + 273,15) \right]$$

Dove:

T = temperatura misurata in °C.

Dalla permeanza del vapore acqueo W_p si calcola la permeabilità al vapore d'acqua δ_p con:

$$\delta_p = W_p \cdot h$$

Dove:

h = altezza del provino misurata in m.

Così è possibile calcolare il fattore di resistenza alla diffusione del vapore d'acqua μ con la seguente formula:

$$\mu = \frac{\delta_a}{\delta}$$

Dove:

δ_a = permeabilità calcolata con la formula di Schirmer, utilizzando la pressione barometrica media, p , durante tutta la prova ($\text{kg/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$):

$$\delta_a = 0,0000231 \cdot \left(\frac{p_0}{p \cdot R \cdot T} \right) \cdot \left(\frac{T}{273K} \right)^{1.81}$$

Dove:

p_0 = pressione barometrica standard pari a 1013,25 hPa

p = pressione barometrica pari a 1013,25 hPa

T = temperatura pari a 293,15 K

R = costante specifica per il vapore d'acqua pari a 462 Nm/(kg · K).

5.1.3 Risultati e discussione

Inizialmente sono stati misurati con un calibro il diametro (2 per ogni disco) e l'altezza (4 per ogni disco) di ogni provino ed è stata fatta la media. A partire dalle misurazioni di massa sono stati ricavati tutti i parametri elencati nel paragrafo precedente per ogni tipologia di malta.

Pressione di vapore dell'aria satura p_{sat} (Pa)	2339,3
Pressione di vapore interna al recipiente p_{vi} (Pa)	2180,23
Pressione di vapore esterna al recipiente p_{ve} (Pa)	1169,65
Differenza di tensione di vapore d'acqua attraverso il campione Δp_v (Pa)	1010,58
Pressione barometrica standard p_0 (hPa)	1013,25
Pressione barometrica p (hPa)	1013,25
Temperatura T (°K)	293,15
Costante specifica per il vapor d'acqua R (Nm/(kg·K))	462
Permeabilità al vapor d'acqua dell'aria δ_a (kg/(m·s·Pa))	1,9E-10

Tabella 5: Determinazione dei parametri

MIX 1	G (kg/s)	g (kg/(m ² ·s))	W _p (kg/(m ² ·s·Pa))	δ (kg/(m·s·Pa))	μ	μ media
A	4,7E-09	3,8E-07	3,7E-10	1,2E-11	16,30	17,01
B	4,3E-09	4,4E-09	3,4E-10	1,1E-11	17,72	

Tabella 6: Permeabilità al vapor d'acqua

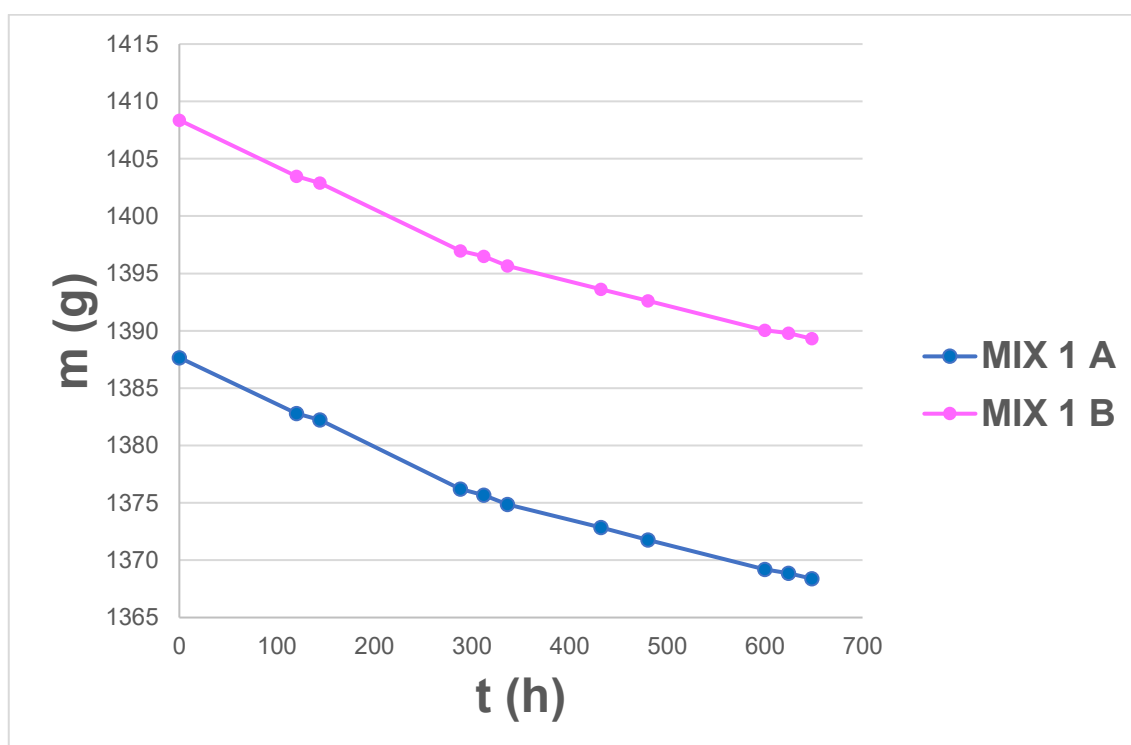


Grafico 2: Permeabilità al vapor d'acqua

MIX 1 sup	G (kg/s)	g (kg/(m ² ·s))	W _p (kg/(m ² ·s·Pa))	δ (kg/(m·s·Pa))	μ	μ media
A	6,8E-09	5,5E-07	5,4E-10	1,8E-11	10,98	10,71
B	7,2E-09	5,8E-07	5,8E-10	1,9E-11	10,44	

Tabella 7: Permeabilità al vapor d'acqua

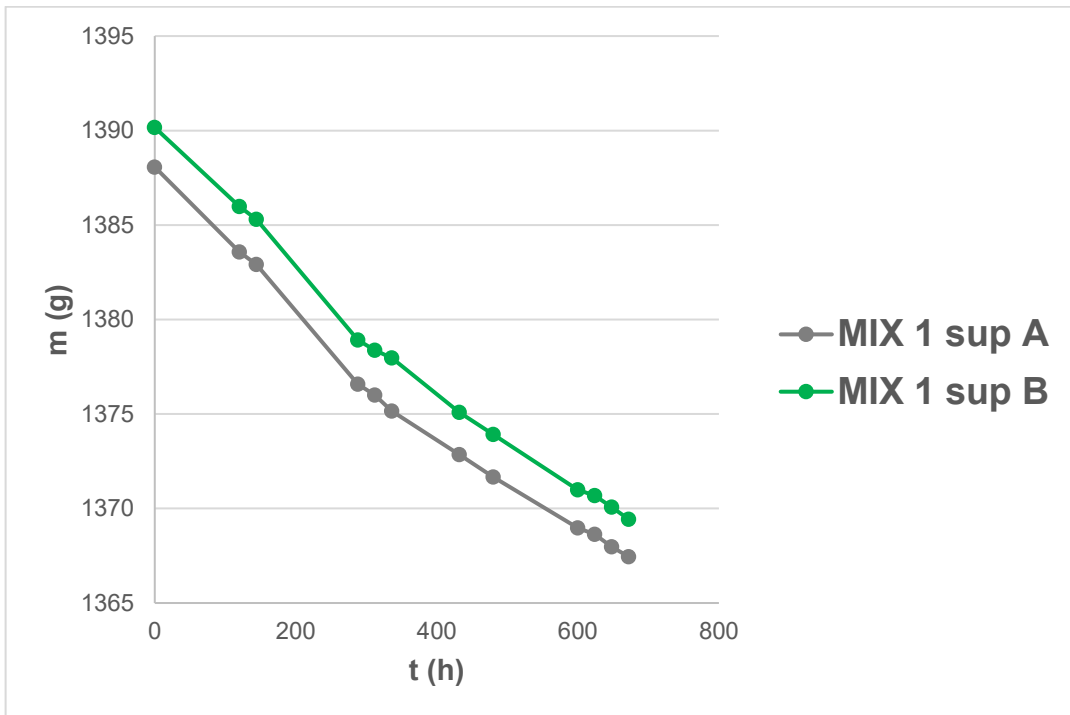


Grafico 3: Permeabilità al vapor d'acqua

MIX 2	G (kg/s)	g (kg/(m ² ·s))	W _p (kg/(m ² ·s·Pa))	δ (kg/(m·s·Pa))	μ	μ media
A	4,9E-09	3,9E-07	3,9E-10	1,2E-11	15,97	12,17
B	8,9E-09	7,2E-07	7,1E-10	2,3E-11	8,36	

Tabella 8: Permeabilità al vapor d'acqua

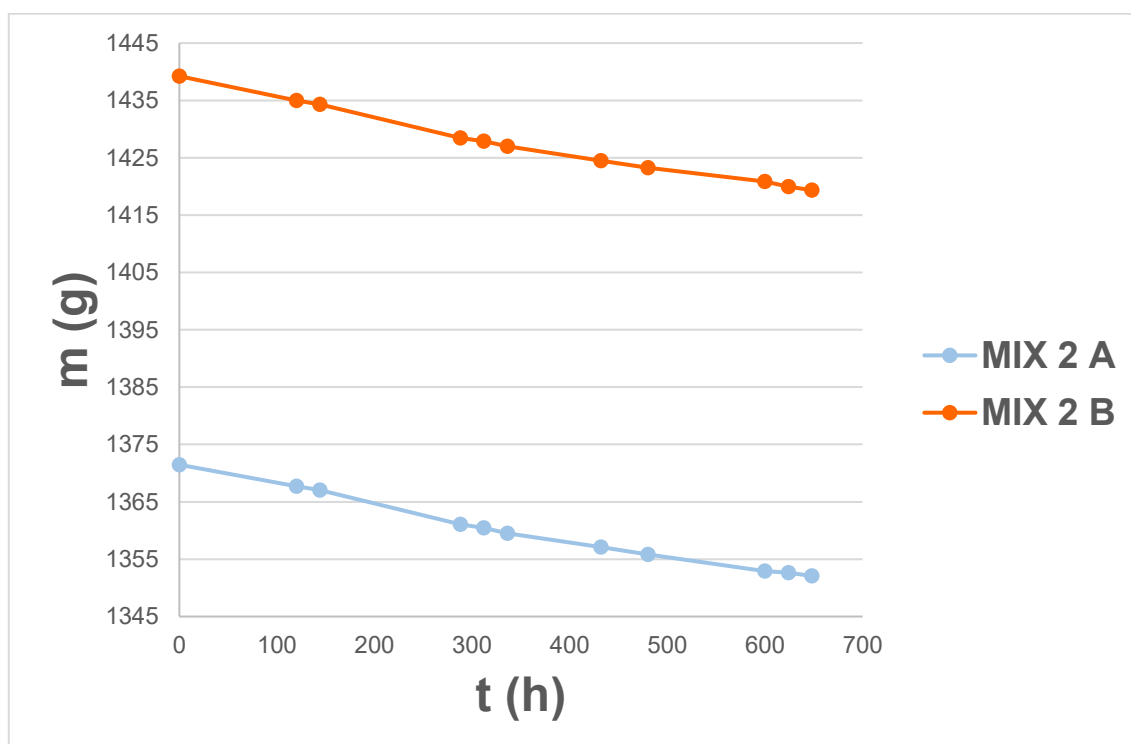


Grafico 4: Permeabilità al vapor d'acqua

MIX 4	G (kg/s)	g (kg/(m ² ·s))	W _p (kg/(m ² ·s·Pa))	δ (kg/(m·s·Pa))	μ	μ media
A	5,3E-09	4,3E-07	4,3E-10	1,4E-11	14,24	11,74
B	8,3E-09	6,7E-07	6,7E-10	2,1E-11	9,24	

Tabella 9: Permeabilità al vapor d'acqua

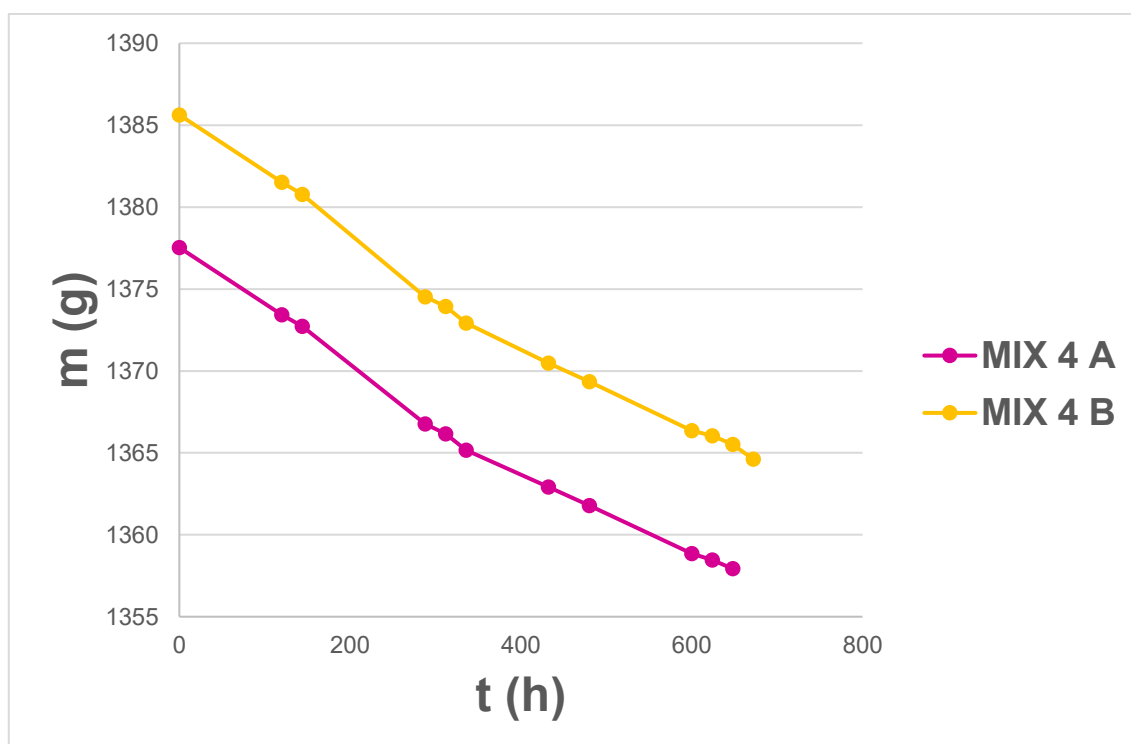


Grafico 5: Permeabilità al vapor d'acqua

Provino	μ media
MIX 1	17,0
MIX 1 sup	10,7
MIX 2	12,2
MIX 4	11,7

Tabella 10: Fattori di resistenza igroscopica media

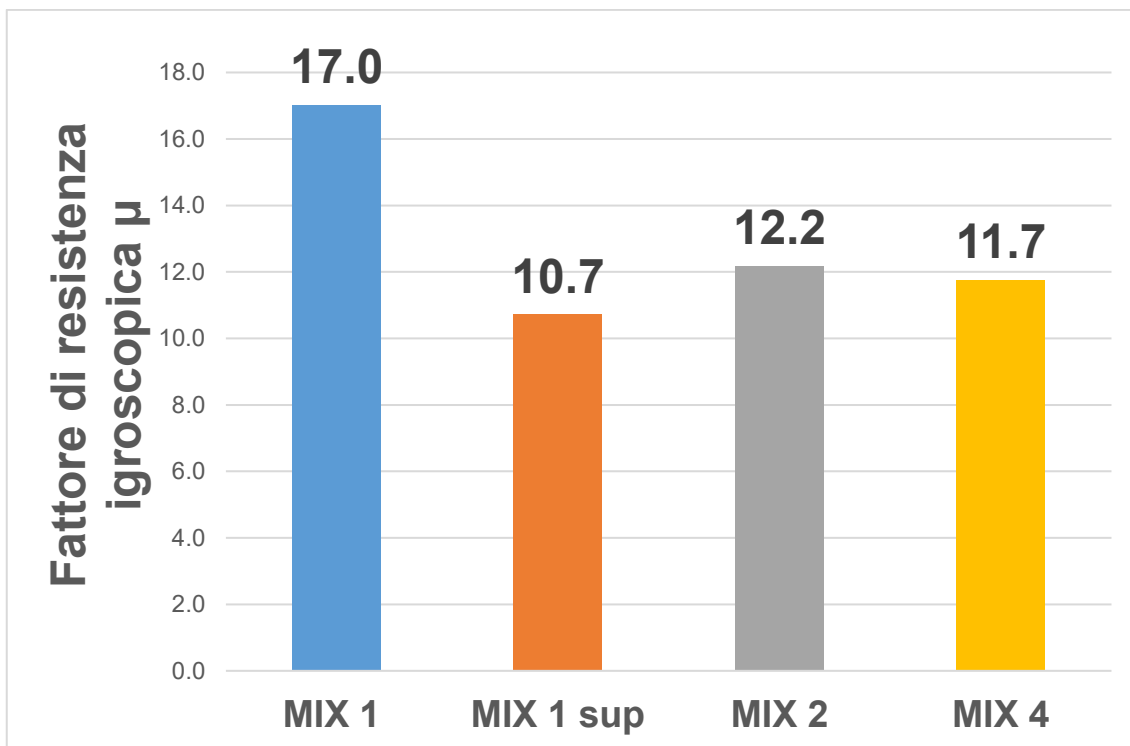


Grafico 6: Confronto fattori di resistenza igroscopica tra i diversi provini

La miscela meno permeabile risulta MIX 1 ($\mu=17,0$) mentre quelle più permeabili sono MIX 1 sup ($\mu=10,7$) e MIX 4 ($\mu=11,7$).

Prendendo come riferimento il MIX 1, il MIX 1 sup è il 37% più permeabile, il MIX 4 il 31% e il MIX 2 il 28%.

Prendendo come riferimento i risultati della misurazione delle porosità della collega Eleonora Cingolani, si ottiene la seguente tabella:

MIX	Diametro medio (μm)	Diametro modale (μm)	Porosità (%)	Variazione porosità (%)	Variazione di μ (%)
MIX 1	0,2007	0,1602	28,01	0 RIFERIMENTO	0 RIFERIMENTO
MIX 1 sup	0,5843	0,9933	28,47	1,64	75,41
MIX 2	0,5609	0,9932	28,63	2,21	59,02
MIX 4	0,7269	1,0424	29,01	3,57	34,4

Tabella 11: Confronto tra porosimetria e fattore μ del MIX 1, MIX 1 sup, MIX 2 e MIX 4

Il MIX 1, di riferimento, risulta il meno poroso dei quattro con una porosità del 28,0 %, il valore aumenta proporzionalmente col contenuto di nanocalce, infatti nel MIX 2 è del 28,5 % e nel MIX 4 è del 29,0 %; anche nel MIX 1 sup la porosità risulta superiore al riferimento e vale il 28,5 %, simile al MIX 2.

Seguono lo stesso andamento i valori dei diametri medio e modale, che infatti risultano minori nel MIX 1 ($D_{pm} = 0,2007 \mu\text{m}$ e $D_{pmod} = 0,1602 \mu\text{m}$), simili tra il MIX 1 SUP ($D_{pm} = 0,5843 \mu\text{m}$ e $D_{pmod} = 0,9933 \mu\text{m}$) e il MIX 2 ($D_{pm} = 0,5609 \mu\text{m}$ e $D_{pmod} = 0,9932 \mu\text{m}$), e maggiori nel MIX 4 ($D_{pm} = 0,7269 \mu\text{m}$ e $D_{pmod} = 1,0424 \mu\text{m}$).

Anche il raggio critico dei pori regola l'andamento della permeabilità al vapore d'acqua come è descritto dall'**equazione di Katz-Thompson**:

$$k \propto r_c^2$$

Dove:

k = permeabilità;

r_c = raggio critico dei pori.

Quasi tutti i mix presentano permeabilità al vapor d'acqua proporzionale alle porosità percentuali e al diametro dei pori: generalmente più la malta è porosa, con un più alto diametro dei pori, maggiore è la permeabilità.

Rispetto al MIX 1, definito come riferimento, il MIX 1 sup ha una porosità maggiore di 1 %, il MIX 2 è maggiore del 2% e il MIX 4 è maggiore del 4%.

Si riportano di seguito i grafici della prova di porosimetria ad intrusione di mercurio, svolta dalla collega Eleonora Cingolani:

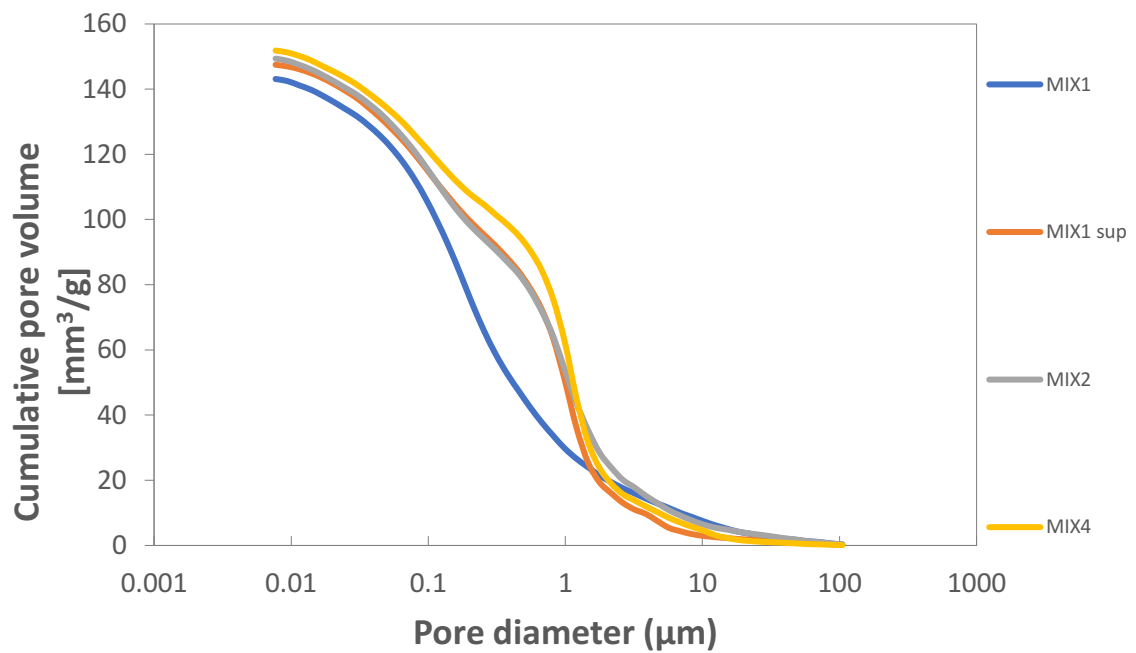


Grafico 7: Distribuzione porosimetrica del volume dei pori cumulativo

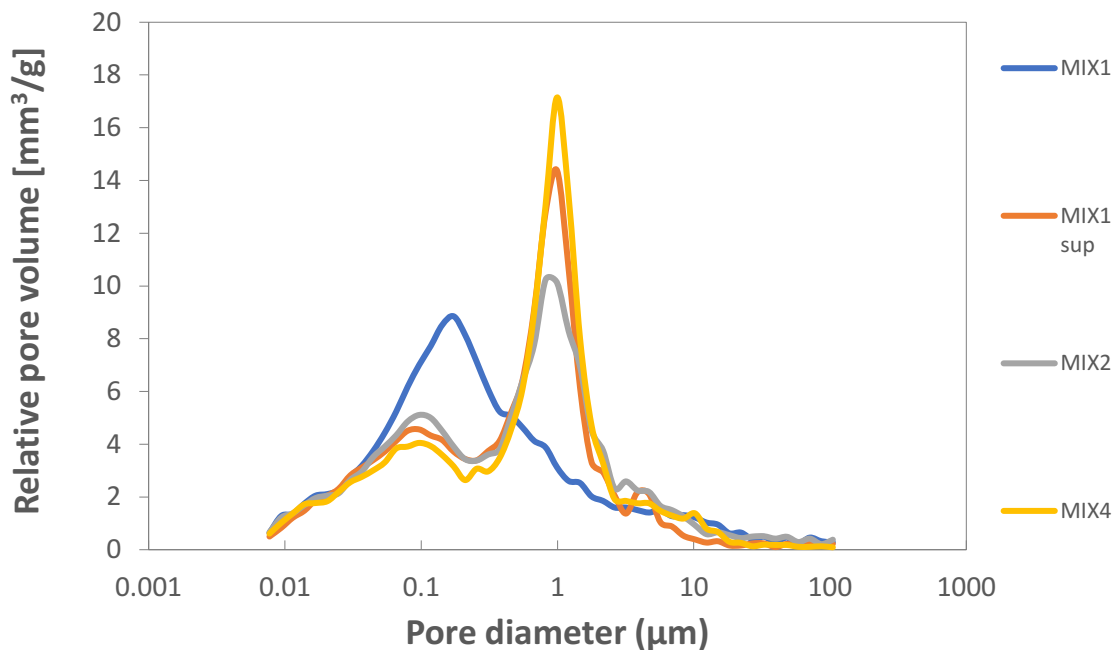


Grafico 8: Distribuzione porosimetrica del volume dei pori relativo

La distribuzione delle porosità è unimodale nel MIX 1, mentre il MIX 1 SUP, il MIX 2 e il MIX 4 presentano una distribuzione porosimetrica bimodale con un secondo picco verso pori con maggior diametro ($D \approx 1 \mu\text{m}$).

6. DURABILITÀ

6.1 Assorbimento d'acqua per capillarità

I manufatti in malta a contatto con il terreno sono interessati dal fenomeno di risalita capillare di acqua. Tale fenomeno avviene in ambienti ad elevata umidità o esposti a fenomeni atmosferici. L'acqua libera presente all'interno della malta contribuisce a veicolare sostanze solubili che, risalendo in superficie, possono contribuire la formazione di efflorescenze all'esterno del manufatto. Questo fenomeno è tra le principali cause che può portare al danneggiamento di murature e intonaci, di conseguenza, è importante conoscere la propensione alla risalita capillare di una determinata malta. La presenza di porosità capillari nella pasta aumenta il danno del fenomeno.

Nel caso del calcestruzzo, la porosità può essere di cinque tipologie:

- ✚ Quella dovuta all'insufficiente compattazione del conglomerato e quindi alla incompleta espulsione di **aria intrappolata** dal calcestruzzo fresco; si tratta di

macrovuoti (vespai o nidi di ghiaia) visibili ad occhio nudo da circa 1 mm a qualche decina di mm;

- ✚ La porosità eventualmente presente all'interno degli aggregati lapidei, per una massa volumica apparente inferiore a quella assoluta, e che può raggiungere una frazione ragguardevole nei cosiddetti **inerti leggeri** con miglioramento delle proprietà termoisolante ed una riduzione delle prestazioni meccaniche;
- ✚ La porosità generata dall'**inglobamento di aria**, in forma di microbolle sferiche di circa 100-300 μm visibili al microscopio ottico, grazie alla presenza di additivi aeranti per assicurare un'adeguata resistenza alla formazione di ghiaccio in servizio
- ✚ La porosità presente tra le particelle che compongono la pasta di cemento come pori di forma irregolare, con dimensione compresa tra 0,1 μm e 10 μm e visibili al microscopio elettronico, nota come **porosità capillare** e fortemente correlata con la composizione (rapporto acqua-cemento) e la stagionatura del calcestruzzo (grado di idratazione);
- ✚ Quella presente all'interno dei prodotti idratati solidi, ed in particolare del C-S-H detto in passato gel tobermoritico, nota come porosità del gel, con dimensione di 1-10 nm, non visibile anche con il microscopio elettronico, ma determinabile indirettamente attraverso misure di adsorbimento di sostanze gassose come azoto, elio o vapor acqueo [19].

Le normative utilizzate per la valutazione dell'assorbimento d'acqua per capillarità sono:

- ✚ **UNI EN 15801:2010** *“Conservazione dei beni culturali - Metodi di prova – Determinazione dell'assorbimento dell'acqua per capillarità”* ;
- ✚ **UNI EN 1015-18:2004** *“Metodi di prova per malte per opere murarie – Determinazione del coefficiente di assorbimento d'acqua per capillarità della malta indurita”*.

Le due differiscono per le modalità di esposizione al fluido dalla superficie inferiore del provino, gli intervalli di rilevazione dell'acqua assorbita e la successiva elaborazione dei dati.

6.1.1 Assorbimento d'acqua per capillarità UNI EN 15801:2010

6.1.1.1 Metodo

Per questa prova sono stati utilizzate due metà dei provini prismatici per le miscele: MIX 1, MIX 1 sup, MIX 2 e MIX 4, provenienti dalla rottura a flessione. La superficie inferiore di ogni provino è stata pulita dai residui di polvere con aria compressa, in modo tale che risulti piana e che la superficie esposta alla prova sia quella della pasta interna del provino e non ci sia polvere sulla superficie. La levigazione con carta abrasiva, consigliata dalla norma, non viene eseguita perché l'applicazione superficiale della nanocalce nel MIX 1 sup andrebbe persa, garantendo così uniformità tra i provini dei diversi mix sottoposti alla prova.

La condizione secca a massa costante dei provini si raggiunge quando la differenza tra due pesate consecutive in un intervallo di 24 h è minore dello 0,1 % del peso.

Dopo il raggiungimento di questo equilibrio è possibile iniziare la prova. Alla base del contenitore è stata inserita la carta filtro asciutta per uno spessore di 1 cm. Dopodiché è stata aggiunta l'acqua distillata fino al raggiungimento della saturazione della carta filtro (garantita per tutta la durata della prova aggiungendo acqua). Prima dell'inizio della prova sono stati pesate le metà dei provini, rilevando la loro massa a secco (m_0), messi all'interno della bacinella con la superficie inferiore a contatto con la carta filtro satura e avviato il cronometro.



Figura 20: Provini nella bacinella con carta filtro satura

Ad intervalli di 10 min, 20 min, 30 min, 60 min, 4 h, 6 h, e a successivi intervalli di 24 h fino al raggiungimento di una massa approssimativamente costante con un massimo fissato di 192 h (8 giorni), i provini vengono presi dal contenitore e vengono pesati, una volta rimossa l'eventuale acqua sulla superficie con una carta assorbente già umida (in modo che non possa assorbire altra acqua). Tra una pesata e l'altra il contenitore viene chiuso per evitare l'evaporazione dai provini bagnati. A partire da queste misurazioni si calcola la quantità di acqua assorbita per capillarità Q_i per unità di area al tempo t_i (\sqrt{s}) in kg/m^2 con la seguente formula:

$$Q_i = \frac{(m_0 - m_i)}{A} \cdot 1000$$

Dove:

m_0 = massa del provino secco misurata in g

m_i = massa del provino bagnato al tempo t_i (\sqrt{s}) misurata in g

A = superficie del provino a contatto con la carta filtro misurata in m^2 .

In seguito si calcola il coefficiente di assorbimento capillare AC , espresso in $kg/(m^2 \cdot \sqrt{s})$, che rappresenta la pendenza del tratto lineare della curva ottenuta tracciando la quantità di acqua assorbita per capillarità Q_i per unità di area al tempo t_i (\sqrt{s}), relativa ai primi cinque punti consecutivi (t_{30}):

$$AC = \frac{(Q_{30} - Q_0)}{\sqrt{t_{30}}}$$

Dove:

Q_0 = quantità di acqua assorbita dal provino per unità di superficie al tempo t_0 , pari a 0

Q_{30} = quantità di acqua assorbita dal provino per unità di superficie al tempo t_{30} misurata in kg/m^2

$\sqrt{t_{30}}$ = radice quadrata del tempo in secondi a 30 minuti

6.1.1.2 Risultati e discussione

Di seguito è riportata la quantità di acqua assorbita per capillarità Q_i per unità di area al tempo t_i (\sqrt{s}) in kg/m^2 delle miscele e le relative curve di assorbimento:

MIX 1			
Tempo (\sqrt{s})	Q_i (A)	Q_i (B)	Q_i media
0,0	0,00	0,00	0,00
24,5	2,56	2,5	2,53
34,6	3,94	3,74	3,84
42,4	4,71	4,59	4,65
60,0	6,20	5,58	5,89
120,0	7,69	7,03	7,36
147,0	8,03	7,30	7,66
293,9	9,06	8,22	8,64
415,7	10,61	9,89	10,25
509,1	11,01	10,46	10,73
831,4	13,78	14,47	14,13

Tabella 12: Quantità di acqua assorbita per capillarità Q_i per unità di area al tempo t_i (\sqrt{s}) in kg/m^2

MIX 1 sup			
Tempo (\sqrt{s})	Q_i (A)	Q_i (B)	Q_i media
0	0	0	0
24,5	1,68	1,49	1,58
34,6	2,47	2,16	2,32
42,4	2,95	2,47	2,71
60	3,74	3,09	3,42
120	5,29	3,85	4,57
147	5,92	4,01	4,96
293,9	6,8	4,78	5,79
415,7	8,58	6,08	7,33
509,1	9,08	6,67	7,88
831,4	12,44	9,26	10,85

Tabella 13: Quantità di acqua assorbita per capillarità Q_i per unità di area al tempo t_i (\sqrt{s}) in kg/m^2

MIX 2			
Tempo (\sqrt{s})	Qi (A)	Qi (B)	Qi media
0	0	0	0
24,5	3,21	2,94	3,08
34,6	4,82	4,25	4,53
42,4	5,81	5,31	5,56
60	6,8	7,15	6,98
120	7,91	8,89	8,4
147	8,21	9,28	8,75
293,9	9,11	10,13	9,62
415,7	11,23	12,34	11,78
509,1	11,78	12,83	12,3
831,4	16,32	16,49	16,4

Tabella 14: *Quantità di acqua assorbita per capillarità Q_i per unità di area al tempo t_i (\sqrt{s}) in kg/m^2*

MIX 4			
Tempo (\sqrt{s})	Qi (A)	Qi (B)	Qi media
0	0	0	0
24,5	3,75	3,91	3,83
34,6	6,26	5,55	5,91
42,4	6,93	6,72	6,83
60	8,93	8,72	8,82
120	11,75	10,36	11,05
147	12,21	10,64	11,43
293,9	13,56	11,23	12,4
415,7	15,49	11,92	13,71
509,1	15,97	12,11	14,04
831,4	18,7	13,88	16,29

Tabella 15: *Quantità di acqua assorbita per capillarità Q_i per unità di area al tempo t_i (\sqrt{s}) in kg/m^2*

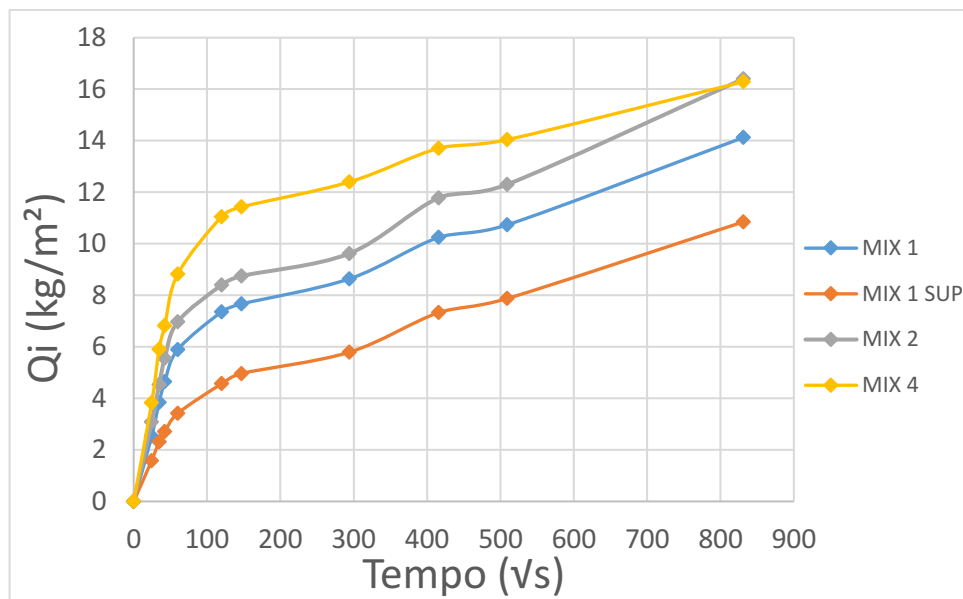


Grafico 9: Curva di assorbimento d'acqua per capillarità

Dal grafico 9 si nota che per tutte le miscele dove è presente la nanocalce come additivo in massa c'è un aumento del quantitativo d'acqua assorbita per capillarità nel tempo. La parte iniziale della curva di assorbimento capillare è dovuto al riempimento dei pori capillari di dimensioni maggiori, mentre la seconda parte delle curve corrisponde al riempimento dei pori più piccoli, che necessitano di un maggior tempo per riempire tutte le porosità presenti. Le variazioni dei valori rispetto al MIX 1 di riferimento sono riportate nella tabella sottostante:

MIX	POROSITÀ (%)	AC (kg/m ² √s)	ACm (kg/m ² √s)	VARIAZIONE ACm (%)
MIX 1	28,01	0,11	0,11	0 RIFERIMENTO
		0,11		
MIX 1 sup	28,47	0,07	0,06	-41,67
		0,06		
MIX 2	28,63	0,14	0,13	19,49
		0,13		
MIX 4	29,01	0,16	0,16	46,84
		0,16		

Tabella 16: Coefficiente di assorbimento e variazione rispetto al riferimento dei mix

Rispetto al riferimento, il MIX 2 e il MIX 4, nel coefficiente di assorbimento per capillarità (AC), evidenziano un incremento rispettivamente del 19% e del 47 %, in linea con l'aumento di porosità rispetto al riferimento. Al contrario, nel MIX 1 sup il coefficiente AC si riduce del 42 %.

6.1.2 Assorbimento d'acqua per capillarità UNI EN 1015-18:2004

6.1.2.1 Metodo

Per questa prova sono stati utilizzati gli stessi provini prismatici utilizzati per la prova di assorbimento d'acqua per capillarità UNI EN 15801:2010.

Dopo il raggiungimento della condizione secca a massa costante, è possibile iniziare la prova. Alla base del contenitore sono stati inseriti i supporti e aggiunta l'acqua distillata così da garantire che i provini siano immersi per uno spessore da 5 e i 10 mm. Prima dell'inizio della prova sono stati pesati i provini, rilevando la loro massa a secco (m_0), messi all'interno della bacinella sui supporti con la superficie inferiore a contatto con l'acqua e avviato il cronometro.



Figura 21: Provini posizionati sui supporti all'interno della bacinella con acqua distillata

Ad intervalli di 10 e 90 minuti dalla prima rilevazione, i provini sono stati presi dal contenitore, l'eventuale acqua sulla superficie è stata rimossa con un panno umido e sono stati pesati. Tra una misurazione e l'altra il contenitore è stato chiuso per evitare l'evaporazione dell'acqua. A partire dalle tre misurazioni di massa dei provini è stato

calcolato il coefficiente di assorbimento d'acqua C, misurato in (kg/m²·√min), e ottenuto dalla seguente formula:

$$C = 0,1 \cdot (m_{90} - m_{10})$$

Dove:

m₉₀ = massa del provino rilevata dopo 90 min di immersione, misurata in g;

m₁₀ = massa del provino rilevata dopo 10 min di immersione, misurata in g.

6.1.2.2 Risultati e discussione

Di seguito sono riportati i dati elaborati per ogni mix:

MIX	POROSITÀ (%)	C (kg/m ² ·√min)	C _m (kg/m ² ·√min)	C rel (kg/m ² ·√min)	Variazione C (%)
MIX 1	28,01	2,03	2,07	1,00	0 RIFERIMENTO
		2,11			
MIX 1 sup	28,47	1,99	1,98	0,96	-4,16
		1,98			
MIX 2	28,63	1,79	1,80	0,87	-12,85
		1,82			
MIX 4	29,01	2,15	2,11	1,02	1,74
		2,06			

Tabella 17: Confronto tra i risultati della figura 35 con la porosità

Rispetto al riferimento, il coefficiente di assorbimento per capillarità (C) del MIX 4, evidenzia un leggero incremento del 2 %, in linea con l'aumento di porosità. Al contrario, nel MIX 1 sup e MIX 2 si riduce rispettivamente del 4 % e del 13 %.

6.2 Water leaching

6.2.1 Teoria

Lo scopo del test di lisciviazione dinamica in acqua distillata è la determinazione della quantità rilasciate di sostanze pericolose dai prodotti nell'ambiente. Nel caso dei materiali da costruzione si utilizza per poter quantificare i costituenti della matrice stessa che vengono rilasciati quando a contatto con un fluido; in questo caso le sostanze rilevate sono il **calcio** (Ca) e il **silicio** (Si). Si fa riferimento alla normativa italiana per l'inetrizzazione di materiali di scarto non tossici come sottoprodotti simili ad altri standard internazionali (**ISO 6961 Long – term Leach Testing of Solidified Radioactive Waste Forms, 1982**), seguendo la procedura proposta da Monosi [21].

Il test consiste nel mettere a contatto un materiale solido con un lisciviante (acqua distillata) da cui si ricava l'eluato, cioè il lisciviante di partenza con l'aggiunta dei costituenti che vengono rilasciati dal materiale solido.

6.2.2 Metodo

Il test di lisciviazione viene fatto su campioni della stessa stagionatura in modo tale da confrontare i sistemi alle stesse condizioni. Facendo così, le differenze di porosità sono attribuibili solamente alla differente composizione delle malte.

Vengono presi due provini cilindrici per i MIX 1, MIX 1 sup, MIX 2 e MIX 4 e posti all'interno di contenitori con una quantità di acqua pari a cinque volte il volume dei campioni: si aggiungono quindi 200 ml di acqua, considerando il volume dei provini di circa 40 cm³. La prova inizia nel momento in cui i campioni vengono posti nei contenitori.

I provini vengono immersi in acqua distillata per testare la lisciviazione in un ambiente neutro (l'acqua distillata ha il pH circa 7).



Figura 22: Provini immersi in acqua distillata in contenitori

Il campionamento dell'acqua viene eseguito dopo 2, 8, 24 h (1 giorno), 48 h (2 giorni), 72 h (3 giorni), 102 h (circa 4 giorni), 168 h (7 giorni), 384 h (16 giorni). La procedura di campionamento consiste nel:

- ✚ Prelevare da ogni contenitore 50 ml di acqua, a cui vengono aggiunte gocce di acido nitrico che impedisce la precipitazione del calcio;
- ✚ L'acqua restante viene utilizzata per la misurazione del pH e la conducibilità

La conducibilità viene misurata tramite un conduttimetro e l'unità di misura è microsimens (μS). Il dispositivo viene immerso nelle soluzioni restanti nei contenitori.

Il pH viene rilevato con un pHmetro, costituito da un elettrodo a vetro che misura la concentrazione degli ioni idrogeno, sempre in seguito ad immersione nelle soluzioni restanti nei contenitori. Fornisce la misura dell'acidità/basicità di una soluzione acquosa.



Figura 23: Nella figura a sinistra è rappresentato il conduttimetro, a destra il pHmetro

A seguito di ciascun campionamento, i contenitori vengono lavati ed asciugati, poi i provini vengono riposizionati all'interno con l'acqua fino alla successiva misurazione. Passati 16 giorni, ed eseguito l'ultimo campionamento dei quattro mix, ai campioni acidificati vengono prelevati 10 cl di soluzione e questi vengono analizzati in un'unica sessione mediante spettroscopio di emissione al plasma (ICP Inductively Coupled Emission Spectroscopy) (figura 24). Il macchinario permette di quantificare elementi che i provini rilascerebbero in ambiente disciolti dall'acqua tra cui i componenti stessi della matrice che verrebbero degradati in caso di contatto con l'ambiente stesso. Lo strumento

è collegato ad un computer in cui vengono raccolte ed elaborate le informazioni, in termini di concentrazione, successivamente graficate in funzione del tempo di esposizione dei campioni alla prova.



Figura 24: Spettroscopio di emissione al plasma ICP

6.2.3 Risultati e discussione

Si riportano i valori del pH e il grafico dell'andamento nel tempo del pH delle miscele.

MIX 1			
tempo (h)	pH (A)	pH (B)	pHmedio
2	9,88	10,06	9,97
8	10,05	10,4	10,23
24	10,41	10,46	10,44
48	10,46	10,49	10,48
72	10,51	10,51	10,51
102	10,62	10,61	10,62
168	10,62	10,6	10,61
384	10,91	10,92	10,92

Tabella 18: Valori del pH MIX 1

MIX 1 sup			
tempo (h)	pH (A)	pH (B)	pHmedio
2	9,12	8,99	9,06
8	9,78	9,73	9,76
24	10,2	10,28	10,24
48	10,45	10,47	10,46
72	10,44	10,4	10,42
102	10,43	10,42	10,43
168	10,52	10,51	10,52
384	10,84	10,79	10,82

Tabella 19: Valori del pH MIX 1 sup

MIX 2			
tempo (h)	pH (A)	pH (B)	pHmedio
2	10,08	10,13	10,11
8	10,26	10,18	10,22
24	10,47	10,47	10,47
48	10,67	10,63	10,65
72	10,62	10,68	10,65
102	10,7	10,71	10,71
168	10,88	10,84	10,86
384	11,15	11,14	11,15

Tabella 20: Valori del pH MIX 2

MIX 4			
tempo (h)	pH (A)	pH (B)	pHmedio
2	10,62	10,69	10,66
8	10,6	10,69	10,65
24	10,82	10,89	10,86
48	11,01	11,02	11,02
72	11,07	11,1	11,09
102	11,06	11,1	11,08
168	11,33	11,34	11,34
384	11,55	11,6	11,58

Tabella 21: Valori del pH MIX 4

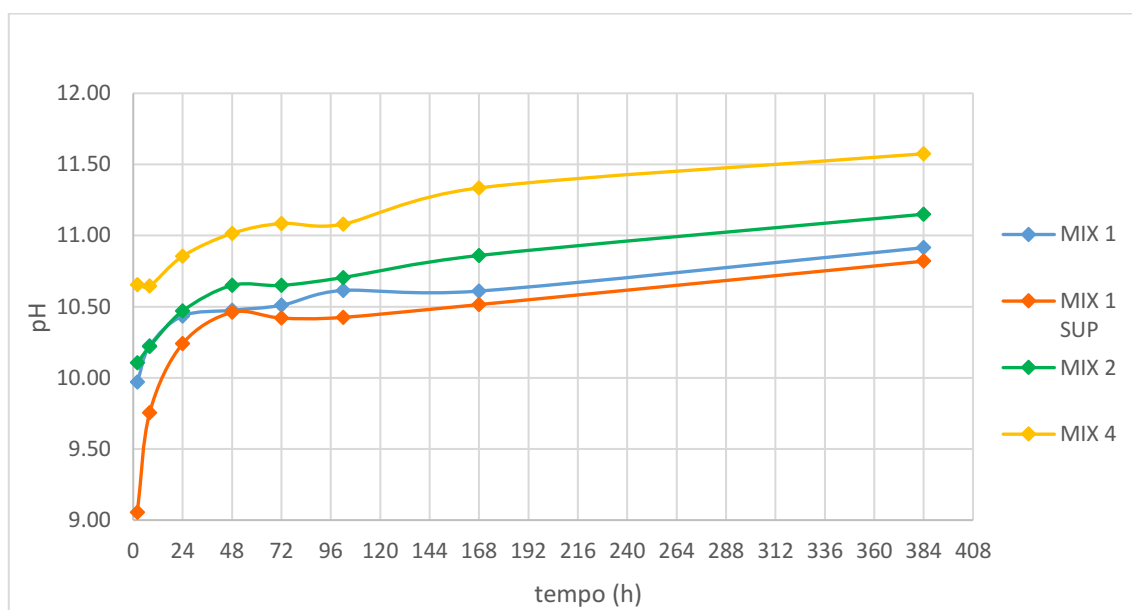


Grafico 10: Andamento del pH dei quattro mix nel tempo

Dal *grafico 10*, dove si confrontano i diversi mix, si evidenzia la basicità delle soluzioni analizzate, dovuta sia alla dissoluzione dell'idrossido di calcio ancora non carbonatato derivante dalla calce legante originario e dalla nanocalce aggiunta sia alla presenza di un aggregato calcareo; la basicità è dovuta anche al carbonato in soluzione fa. Tutte le miscele nelle prime 48 ore mostrano un incremento notevole del pH; a 48 ore questo aumento subisce un rallentamento, infatti diminuiscono le pendenze dei vari andamenti. Le variazioni rispetto al MIX 1, di riferimento, vengono riportate nella *tabella 22*.

tempo (h)	MIX	pHm	VARIAZIONE pHm (%)
2	MIX 1	9,97	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	9,06	-9,2
	MIX 2	10,11	1,4
	MIX 4	10,66	6,9
8	MIX 1	10,23	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	9,76	-4,6
	MIX 2	10,22	0,0
	MIX 4	10,65	4,1
24	MIX 1	10,44	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	10,24	-1,9
	MIX 2	10,47	0,3
	MIX 4	10,86	4,0
48	MIX 1	10,48	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	10,46	-0,1
	MIX 2	10,65	1,7
	MIX 4	11,02	5,2
72	MIX 1	10,51	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	10,42	-0,9
	MIX 2	10,65	1,3
	MIX 4	11,09	5,5
102	MIX 1	10,62	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	10,43	-1,8
	MIX 2	10,71	0,8
	MIX 4	11,08	4,4
168	MIX 1	10,61	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	10,52	-0,9
	MIX 2	10,86	2,4
	MIX 4	11,34	6,8
384	MIX 1	10,92	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	10,82	-0,9
	MIX 2	11,15	2,1
	MIX 4	11,58	6,0

Tabella 22: Variazione del pH rispetto al riferimento MIX 1

Dopo una riduzione iniziale del 9,2 % a 2 ore e del 4,6 % a 8 ore rispetto al riferimento, le variazioni del pH del MIX 1 sup risultano trascurabili, in quanto il pH riduce del 1,9 % a 24 ore, del 0,1 % a 48 ore, del 0,9 % a 72 ore, del 1,8 % a 102 ore e del 0,9 % a 168 e

384 ore. I valori del pH del MIX 2 risultano quasi ad ogni campionamento superiori al MIX 1, di 1,4 % a 2 ore, 1,7 % a 48 ore, 1,3 % a 72 ore, 2,4 % a 168 ore e 2,1 % a 384 ore. Le soluzioni del MIX 4 presentano una basicità molto accentuata già dai primi campionamenti, superiori rispetto al riferimento del 6,9 % a 2 ore, del 4,1 % a 8 ore, del 4 % a 24 ore, del 5,2 % a 48 ore, del 5,5 % a 72 ore, del 4,4 % a 102 ore, del 6,8 % a 168 ore e del 6 % a 384 ore. Gli incrementi del MIX 4 sono dovuti alla dissoluzione del maggiore quantitativo di idrossido di calcio quando il 10% di nanocalce è stata aggiunta all'impasto non ancora carbonatata.

Si riportano i valori della salinità (concentrazione dei sali di una soluzione) in me/(l·cm), dai risultati della conducibilità, e il grafico dell'andamento nel tempo della salinità delle miscele.

MIX 1			
tempo (h)	Salinità (A)	Salinità (B)	Salinità media
2	0,71	0,61	0,66
8	0,95	0,99	0,97
24	1,43	1,35	1,39
48	1,22	1,24	1,23
72	1,23	1,14	1,18
102	1,21	1,20	1,20
168	1,47	1,51	1,49
384	2,18	2,15	2,17

Tabella 23: Variazione della salinità MIX 1

MIX 1 sup			
tempo (h)	Salinità (A)	Salinità (B)	Salinità media
2	0,41	0,42	0,41
8	0,76	0,74	0,75
24	1,26	1,37	1,32
48	1,42	1,35	1,38
72	1,23	1,28	1,25
102	1,13	1,25	1,19
168	1,61	1,57	1,59
384	2,11	2,12	2,12

Tabella 24: Variazione della salinità MIX 1 sup

MIX 2			
tempo (h)	Salinità (A)	Salinità (B)	Salinità media
2	0,7815	0,7365	0,76
8	0,847	0,786	0,82
24	1,48	1,285	1,38
48	1,71	1,69	1,70
72	1,655	1,69	1,67
102	1,81	1,76	1,79
168	2,435	2,405	2,42
384	3,6	3,61	3,61

Tabella 25: Variazione della salinità MIX 2

MIX 4			
tempo (h)	Salinità (A)	Salinità (B)	Salinità media
2	1,86	2,80	2,33
8	2,46	2,92	2,69
24	2,94	2,98	2,96
48	3,79	3,69	3,74
72	3,78	3,72	3,75
102	3,94	3,93	3,93
168	6,43	6,16	6,30
384	9,90	9,74	9,82

Tabella 26: Variazione della salinità MIX 4

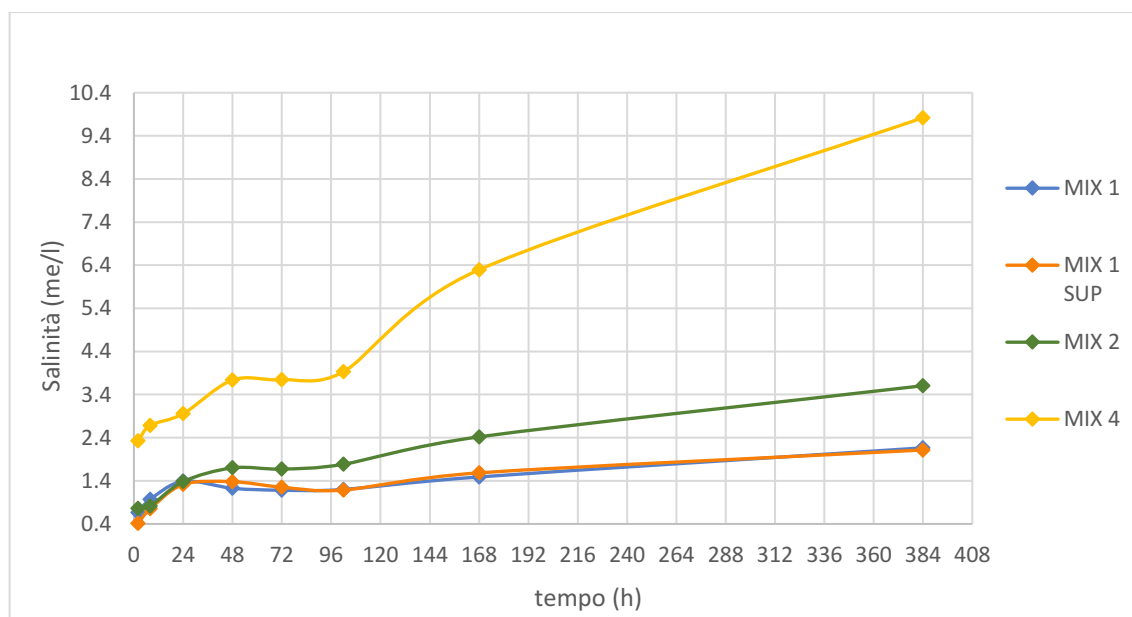


Grafico 11: Andamento della salinità dei quattro mix nel tempo

Dal grafico 11 risulta evidente l'incremento graduale nel tempo della salinità dei MIX 1, MIX 1 sup e MIX 2, in seguito alla degradazione della matrice dei provini immersi in acqua distillata. Il MIX 4 mostra invece un incremento notevole della salinità delle soluzioni. Le variazioni rispetto al MIX 1, di riferimento, vengono riportate nella tabella 27.

tempo (h)	MIX	Salinità media	VARIAZIONE salinità (%)
2	MIX 1	0,66	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	0,41	-37,9
	MIX 2	0,76	15,2
	MIX 4	2,33	253,0
8	MIX 1	0,97	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	0,75	-22,7
	MIX 2	0,82	-15,5
	MIX 4	2,69	177,3
24	MIX 1	1,39	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	1,32	-5,0
	MIX 2	1,38	-0,7
	MIX 4	2,96	112,9
48	MIX 1	1,23	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	1,38	12,2
	MIX 2	1,70	38,2
	MIX 4	3,74	204,1
72	MIX 1	1,18	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	1,25	5,9
	MIX 2	1,67	41,5
	MIX 4	3,75	217,8
102	MIX 1	1,20	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	1,19	-0,8
	MIX 2	1,79	49,2
	MIX 4	3,93	227,5
168	MIX 1	1,49	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	1,59	6,7
	MIX 2	2,42	62,4
	MIX 4	6,30	322,8
384	MIX 1	2,17	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	2,12	-2,3
	MIX 2	3,61	66,4
	MIX 4	9,82	352,5

Tabella 27: Variazione della salinità rispetto al riferimento MIX 1

Le variazioni del MIX 1 SUP rispetto al riferimento non mostrano un andamento con trend costante, in quanto dopo una riduzione del 38 % a 2 ore, del 23 % a 8 ore e del 5 % a 24 ore, segue un incremento del 12 % a 48 ore e del 6 % a 72 ore, e di nuovo una

riduzione del 0,8 % a 102 ore, un incremento del 7 % a 168 ore e una finale riduzione del 2 % a 384 ore.

Il MIX 2, nonostante le riduzioni del 15 % a 8 ore e del 0,7 % a 24 ore, mostra incrementi del 15 % a 2 ore, del 38 % a 48 ore, del 41 % a 72 ore, del 49 % a 102 ore, del 62 % a 168 ore e del 66 % a 384 ore. Il MIX 4, come specificato in precedenza, mostra invece un incremento costante e molto superiore della salinità rispetto al MIX 1, del 253 % a 2 ore, del 177 % a 8 ore, del 113 % a 24 ore, del 204 % a 48 ore, del 218 % a 72 ore, del 227 % a 102 ore, del 323 % a 168 ore e del 352 % a 384 ore.

Si riportano i quantitativi di OH⁻ (misurati dal pH con la seguente formula: OH⁻ = 10⁻ (14 - pH)) in eq/l e il grafico dell'andamento nel tempo degli OH⁻ delle miscele.

MIX 1			
tempo (h)	OH⁻ (A)	OH⁻ (B)	OH⁻ medio
2	7,58E-05	0,0001148	0,000095
8	0,0001122	0,0002512	0,000182
24	0,000257	0,0002884	0,000273
48	0,0002884	0,000309	0,000299
72	0,0003236	0,0003236	0,000324
102	0,0004169	0,0004074	0,000412
168	0,0004169	0,0003981	0,000407
384	0,0008128	0,0008318	0,000822

Tabella 28: OH⁻ - MIX 1

MIX 1 SUP			
tempo (h)	OH⁻ (SUPA)	OH⁻ (SUPB)	OH⁻ medio
2	1,318E-05	9,772E-06	0,000011
8	6,026E-05	5,37E-05	0,000057
24	0,0001585	0,0001905	0,000175
48	0,0002818	0,0002951	0,000288
72	0,0002754	0,0002512	0,000263
102	0,0002692	0,000263	0,000266
168	0,0003311	0,0003236	0,000327
384	6,92E-04	0,0006166	0,000654

Tabella 29: OH - MIX 1 sup

MIX 2			
tempo (h)	OH⁻ (A)	OH⁻ (B)	OH⁻ medio
2	0,0001202	0,0001349	0,000128
8	0,000182	0,0001514	0,000167
24	0,0002951	0,0002951	0,000295
48	0,0004677	0,0004266	0,000447
72	0,0004169	0,0004786	0,000448
102	0,0005012	0,0005129	0,000507
168	0,0007586	0,0006918	0,000725
384	0,0014125	0,0013804	0,001396

Tabella 30: OH - MIX 2

MIX 4			
tempo (h)	OH ⁻ (A)	OH ⁻ (B)	OH ⁻ medio
2	0,0004169	0,0004898	0,000453
8	0,0003981	0,0004898	0,000444
24	0,0006607	0,0007762	0,000718
48	0,0010233	0,0010471	0,001035
72	0,0011749	0,0012589	0,001217
102	0,0011482	0,0012589	0,001204
168	0,002138	0,0021878	0,002163
384	0,0035481	0,0039811	0,003765

Tabella 31: OH⁻ - MIX 4

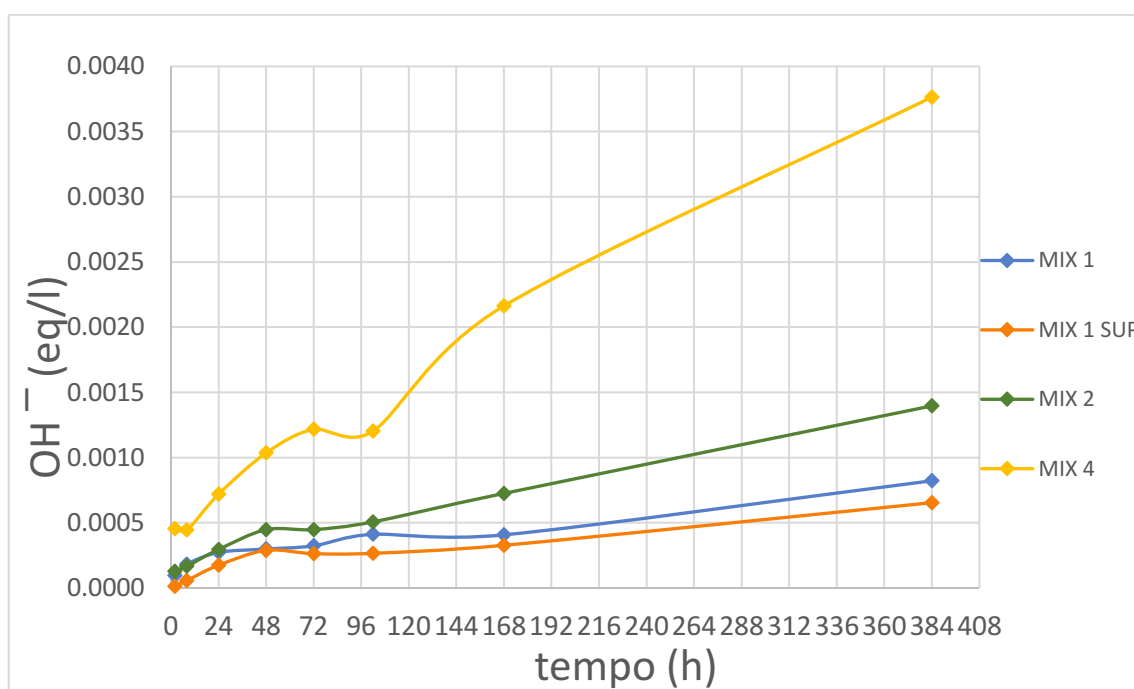


Grafico 12: Andamento degli OH⁻ dei quattro mix nel tempo

Dal *grafico 12* risulta evidente l'andamento simile della concentrazione di OH con quello della salinità: l'incremento graduale nel tempo degli OH dei MIX 1, MIX 1 SUP e MIX 2 e l'incremento notevole degli OH nelle soluzioni del MIX 4. Le variazioni rispetto al MIX 1, di riferimento, vengono riportate nella *tabella 32*.

tempo (h)	MIX	OH⁻ medio	VARIAZIONE OH⁻m (%)
2	MIX 1	9,534E-05	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	1,148E-05	-88,0
	MIX 2	0,0001276	33,8
	MIX 4	0,0004533	375,5
8	MIX 1	0,0001817	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	5,698E-05	-68,6
	MIX 2	0,0001667	-8,3
	MIX 4	0,0004439	144,3
24	MIX 1	0,0002727	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	0,0001745	-36,0
	MIX 2	0,0002951	8,2
	MIX 4	0,0007185	163,4
48	MIX 1	0,0002987	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	0,0002885	-3,4
	MIX 2	0,0004472	49,7
	MIX 4	0,0010352	246,6
72	MIX 1	0,0003236	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	0,0002633	-18,6
	MIX 2	0,0004477	38,4
	MIX 4	0,0012169	276,1
102	MIX 1	0,0004121	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	0,0002661	-35,4
	MIX 2	0,000507	23,0
	MIX 4	0,0012035	192,0
168	MIX 1	0,0004075	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	0,0003274	-19,7
	MIX 2	0,0007252	78,0
	MIX 4	0,0021629	430,8
384	MIX 1	0,0008223	0 RIFERIMENTO
	MIX 1 sup	0,000654	-20,5
	MIX 2	0,001396	69,8
	MIX 4	0,003765	357,9

Tabella 32: Variazione degli OH - rispetto al riferimento MIX 1

L'andamento delle variazioni degli OH coincide con quello delle variazioni del pH delle miscele rispetto al riferimento. Nel MIX 1 SUP risulta inferiore ad ogni campionamento, del 88 % a 2 ore, del 69 % a 8 ore, del 36 % a 24 ore, del 3 % a 48 ore, del 19 % a 72 ore, del 35 % a 102 ore, del 20 % a 168 ore e del 20 % a 384 ore. L'incremento degli OH nel MIX 2, eccetto a 8 ore dove manifesta una riduzione rispetto al MIX 1 del 8 %, è del 34 % a 2 ore, del 8 % a 24 ore, del 50 % a 48 ore, del 38 % a 72 ore, del 23 % a 102 ore, del 78 % a 168 ore e del 70 % a 384 ore. Si riportano infine i risultati dell'analisi quantitativa degli elementi Ca e Si mediante ICP sui campioni acidificati.

MIX 1				
tempo (h)	Ca		Si	
	<i>relativo</i>	<i>cumulativo</i>	<i>relativo</i>	<i>cumulativo</i>
	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>
2	18,30	18,30	10,06	10,06
8	54,39	72,68	14,45	24,50
24	40,64	113,32	15,34	39,84
48	58,81	172,14	12,22	52,07
72	38,99	211,13	9,59	61,66
102	66,37	277,50	9,38	71,04
168	119,71	397,21	12,68	83,72
384	98,09	495,30	16,52	100,24

Tabella 33: Risultati da ICP MIX 1

MIX 1 sup				
tempo (h)	Ca		Si	
	<i>relativo</i>	<i>cumulativo</i>	<i>relativo</i>	<i>cumulativo</i>
	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>
2	58,86	58,86	2,61	2,61
8	22,60	81,46	7,55	10,17
24	61,00	142,46	16,22	26,39
48	72,76	215,21	17,99	44,38
72	50,33	265,54	14,09	58,47
102	95,38	360,92	14,22	72,69
168	117,51	478,43	18,45	91,14
384	98,20	576,63	34,33	125,46

Tabella 34: Risultati da ICP MIX 1 sup

MIX 2				
tempo (h)	Ca		Si	
	<i>relativo</i>	<i>cumulativo</i>	<i>relativo</i>	<i>cumulativo</i>
	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>
2	58,86	58,86	2,63	2,63
8	53,27	112,14	4,85	7,48
24	90,01	202,15	6,66	14,14
48	39,83	241,97	8,67	22,81
72	30,63	272,60	7,85	30,66
102	77,45	350,05	9,80	40,46
168	114,85	464,91	11,11	51,57
384	105,09	570,00	14,75	66,33

Tabella 35: Risultati da ICP MIX 2

MIX 4				
tempo (h)	Ca		Si	
	<i>relativo</i>	<i>cumulativo</i>	<i>relativo</i>	<i>cumulativo</i>
	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>
2	34,82	34,82	1,94	1,94
8	57,03	91,86	3,51	5,45
24	131,98	223,84	5,56	11,01
48	129,67	353,50	7,63	18,64
72	110,47	463,97	7,17	25,82
102	116,83	580,80	7,18	33,00
168	146,59	727,39	8,28	41,27
384	183,42	910,81	5,54	46,82

Tabella 36: Risultati da ICP MIX 4

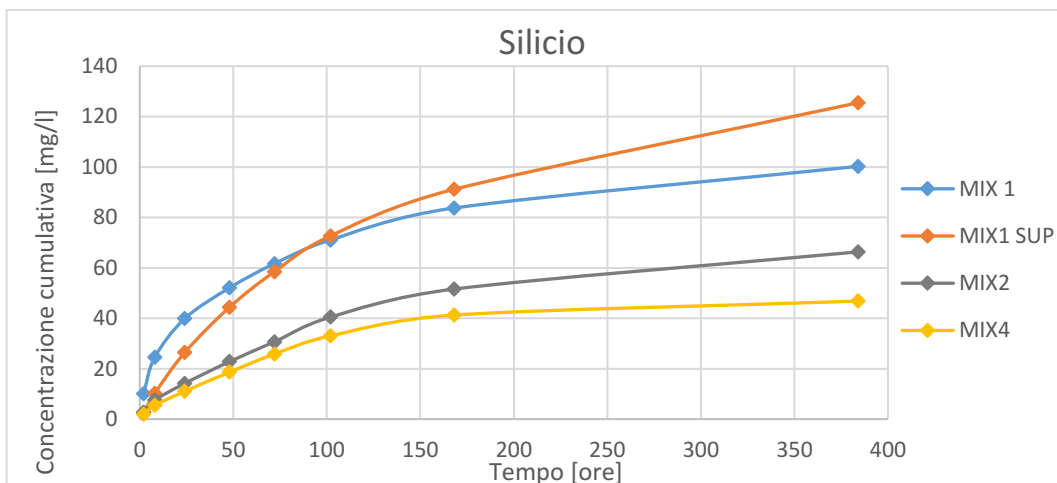


Grafico 13: Andamento nel tempo della concentrazione cumulativa del Silicio

Il silicio proviene solo dal legante a base di calce idraulica e in minima parte dall'aggregato utilizzato (carbonatico con impurezze di quarzo). Dal *grafico 13* si nota l'incremento nel tempo della concentrazione cumulativa del silicio rilasciato nelle soluzioni in seguito alla degradazione della matrice dei provini. Il MIX 1, di riferimento, manifesta il rilascio maggiore, fino a 102 ore, poiché nella miscela è presente un quantitativo superiore di legante (calce idraulica naturale) rispetto al MIX 2 e MIX 4. Il trattamento superficiale del MIX 1 sup, fino a 102 ore, ha un certo effetto protettivo sul degrado della matrice poiché, nonostante nella miscela sia presente lo stesso quantitativo di silice dovuto al legante, se ne trova di meno in soluzione inizialmente.

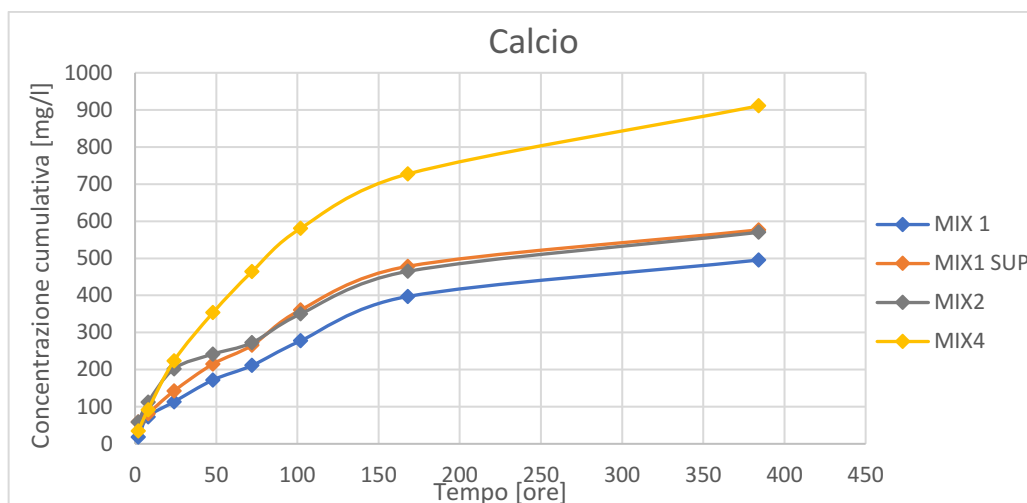


Grafico 14: Andamento nel tempo della concentrazione cumulativa del Calcio

Il grafico 14 mostra l'andamento nel tempo della concentrazione cumulativa del Calcio rilasciato dai campioni immersi.

Nel MIX 1 sup, nel MIX 2 e nel MIX 4 si nota una maggiore quantità di calcio rilasciato nelle soluzioni rispetto al riferimento, questo è dovuto ad un aumento della quantità di idrossido di calcio in partenza sia in massa che superficiale.

In tutti i campionamenti, eccetto quello a 2 ore, il MIX 4 evidenzia il maggior rilascio di calcio nelle soluzioni (in termini di mg/l relativi), coerente con la minor resistenza meccanica e la maggior porosità della miscela: ha ancora una componente di idrossido di calcio più solubile, che manda quindi di più il calcio in soluzione rispetto al carbonato di calcio. Il MIX 1 è quello con minor quantità di calcio, mentre il MIX 1 sup e MIX 2 quasi si eguagliano.

7 CARATTERIZZAZIONE CHIMICA

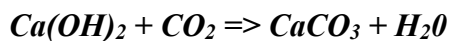
7.1 Determinazione della profondità di carbonatazione

7.1.1 Teoria

La valutazione della profondità di carbonatazione fa riferimento alla norma **UNI EN 14630:2007** "*Prodotti e sistemi per la protezione e la riparazione delle strutture in calcestruzzo - Metodi di prova - Determinazione della profondità di carbonatazione di un calcestruzzo indurito con il metodo della fenolftaleina*" [22].

La prova consiste nel rilievo della profondità di penetrazione dell'anidride carbonica CO₂, presente nell'aria, all'interno di materiali contenenti idrossido di calcio, la quale entra dentro questi materiali grazie alla presenza di micro-porosità superficiali [23].

L'idrossido di calcio (Ca(OH)₂) a contatto con la CO₂ favorisce la formazione di carbonato di calcio (CaCO₃):



Per quanto riguarda il calcestruzzo l'ambiente fortemente alcalino (pH 12,5-13,5) è determinato dalla presenza di idrossido di calcio. Con la carbonatazione diminuisce l'idrossido di calcio e la matrice cementizia diviene meno basica (pH 8,5-9). [24].

La misura della profondità di carbonatazione può essere determinata spruzzando sulla superficie della malta un indicatore basico, fenolftaleina all'1% in alcool etilico, che vira al rosso a contatto con materiale a pH > 9 (dove non c'è carbonatazione) e rimane incolore per valori di pH inferiori [25]. Perciò:

- ✚ Non vira al rosso quando il pH vale circa 9 (carbonatazione in corso)
- ✚ Vira al rosso se il pH è compreso tra 12,5 e 9 (carbonatazione assente) [26]

7.1.2 Metodo

Per eseguire la prova, vengono utilizzati 3 provini prismatici appartenenti al MIX 2, MIX 3 e MIX 4, dal peso rispettivo di 479,22 g, 476,99 g e 474,22 g. I provini sono stati spezzati in 2 parti (campioni 1 e 2) ed in entrambe è stata spruzzata immediatamente dopo la rottura una soluzione di fenolftaleina. Le seguenti figure rappresentano i campioni prima della sua applicazione e immediatamente dopo.



Figura 25: Campioni 1 e 2 del MIX 2 pre e post (immediato) trattamento con fenolftaleina.

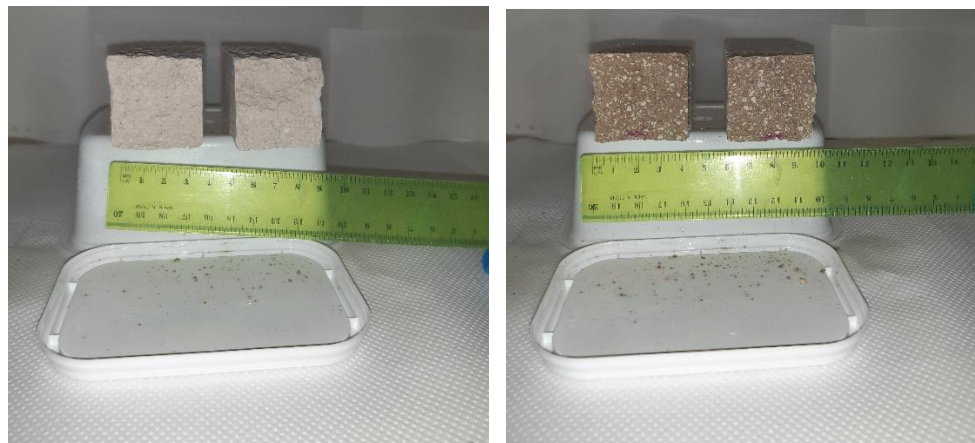


Figura 26: Campioni 1 e 2 del MIX 3 pre e post (immediato) trattamento con fenolftaleina.

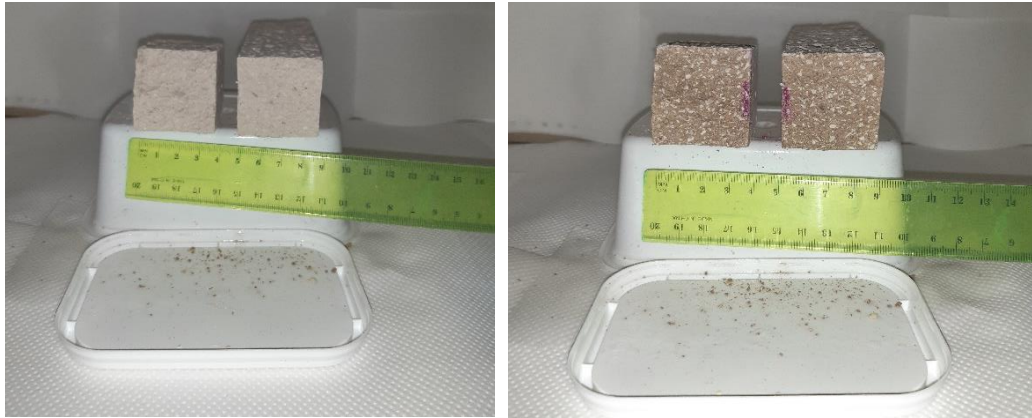


Figura 27: Campioni 1 e 2 del MIX 4 pre e post (immediato) trattamento con fenolftaleina.

Dopo circa 30 min dall'applicazione della soluzione di fenolftaleina, avviene la formazione di due ellissi concentriche non perfette, corrispondenti al punto dove è stato fatto il trattamento.



Figura 28: Campioni 1 e 2 del MIX 2 dopo 30 min.



Figura 29: Campioni 1 e 2 del MIX 3 dopo 30 min.



Figura 30: Campioni 1 e 2 del MIX 4 dopo 30 min.

7.1.3 Risultati e discussione

Dopo 30 minuti dall'applicazione tutti i provini hanno raggiunto una colorazione violacea che vira verso il rosso, questo accade quando il pH è compreso tra 12,5 e 9 e quindi la carbonatazione è assente nelle miscele prese in esame, cioè il MIX 2, MIX 3 e MIX 4. In questa sperimentazione si è voluto quantificare il fenomeno in quanto i provini hanno assunto una colorazione ma non per tutta l'area del provino dove è stata spruzzata la soluzione di fenolftaleina.

Si procede con la quantificazione della colorazione, andando a misurare, in tutti e 4 i lati del prisma, le distanze dal cerchio più esterno fino alla fine del provino.

MIX 2					
<i>Campione 1</i>	<i>L (cm)</i>	<i>Media (cm)</i>	<i>Campione 2</i>	<i>L (cm)</i>	<i>Media (cm)</i>
L1	0,7	0,9	L1	0,7	0,9
L2	0,9		L2	0,8	
L3	0,8		L3	0,9	
L4	1,2		L4	1,2	

Tabella 37: Misura della colorazione nei campioni 1 e 2 del MIX 2.

MIX 3					
<i>Campione 1</i>	<i>L (cm)</i>	<i>Media (cm)</i>	<i>Campione 2</i>	<i>L (cm)</i>	<i>Media (cm)</i>
L1	0,8	1,1	L1	0,9	1,0
L2	1,3		L2	0,8	
L3	1,0		L3	1,3	
L4	1,1		L4	1,1	

Tabella 38: Misura della colorazione nei campioni 1 e 2 del MIX 3.

MIX 4					
<i>Campione 1</i>	<i>L (cm)</i>	<i>Media (cm)</i>	<i>Campione 2</i>	<i>L (cm)</i>	<i>Media (cm)</i>
L1	1,0	1	L1	1,0	1,0
L2	1,0		L2	1,0	
L3	1,1		L3	1,0	
L4	1,0		L4	1,1	

Tabella 39: Misura della colorazione nei campioni 1 e 2 del MIX 4.

Si può anche far riferimento alle immagini trasformate in formato 8 pixel, in modo da rilevare la percentuale di colorazione e quindi di non carbonatazione. Ne ricaviamo i seguenti risultati:

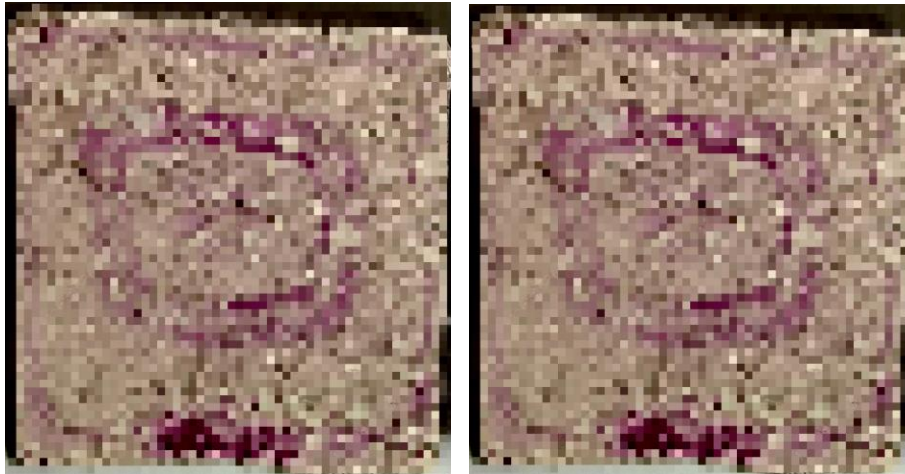


Figura 31: Immagine in pixel dei campioni 1 e 2 del MIX 2.

MIX 2			
<i>Campione 1</i>	<i>pixel</i>	<i>Campione 2</i>	<i>pixel</i>
Area tot.	3420	Area tot.	3420
Area interna colorata	627	Area interna colorata	627
Lato colorato	138	Lato colorato	138
Area tot colorata	765	Area tot colorata	765
% colorazione tot	22	% colorazione tot	22

Tabella 40: Misura della colorazione tramite pixel nei campioni 1 e 2 del MIX 2.

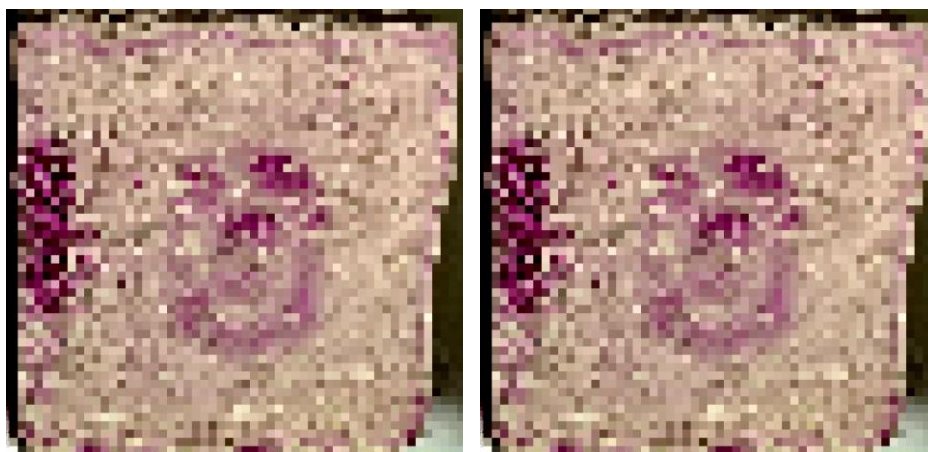


Figura 32: Immagine in pixel dei campioni 1 e 2 del MIX 3.

MIX 3			
<i>Campione 1</i>	<i>pixel</i>	<i>Campione 2</i>	<i>pixel</i>
Area tot.	2862	Area tot.	2862
Area interna colorata	313	Area interna colorata	313
Lato colorato	230	Lato colorato	230
Area tot colorata	543	Area tot colorata	543
% colorazione tot	19	% colorazione tot	19

Tabella 41: Misura della colorazione tramite pixel nei campioni 1 e 2 del MIX 3.

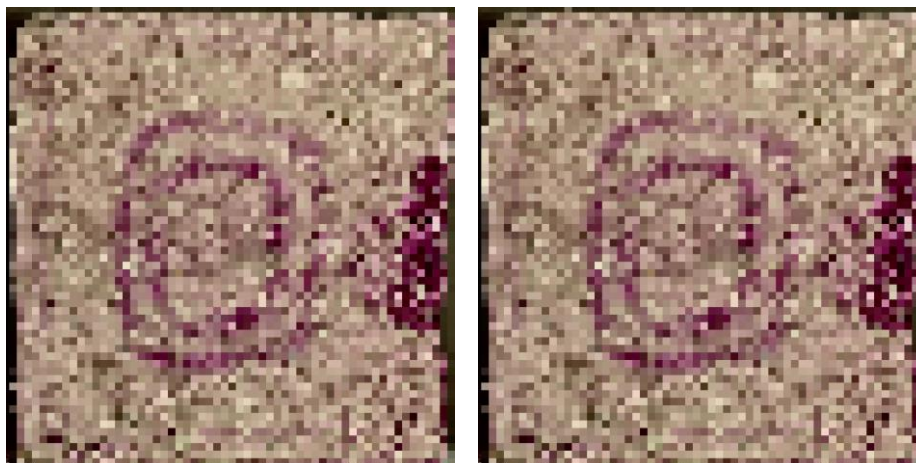


Figura 33: Immagine in pixel dei campioni 1 e 2 del MIX 4.

MIX 4			
<i>Campione 1</i>	<i>pixel</i>	<i>Campione 2</i>	<i>pixel</i>
Area tot.	3364	Area tot.	3364
Area interna colorata	596	Area interna colorata	596
Lato colorato	253	Lato colorato	253
Area tot colorata	849	Area tot colorata	849
% colorazione tot	25	% colorazione tot	25

Tabella 42: Misura della colorazione tramite pixel nei campioni 1 e 2 del MIX 4.

La miscela meno carbonatata risulta il MIX 4 con una percentuale di colorazione totale di 25%. A seguire si ha il MIX 2 con il 22% di colorazione; la miscela più carbonatata risulta il MIX 3 con il 19% di colorazione per entrambi i campioni.

8. CONCLUSIONI

Per preservare il patrimonio culturale, minacciato dal degrado, indotto dall'azione combinata di agenti atmosferici, inquinanti e del cambiamento climatico, sono state sviluppate molteplici modalità di intervento conservativo e di restauro.

In questa sperimentazione sono stati analizzati gli effetti di un innovativo trattamento sulle malte a base di calce idraulica (la calce considerata è l' NHL 5), il quale consiste in aggiunte di nanocalce in 4 miscele in diverse percentuali in peso rispetto al legante, tutte aggiunte sul volume totale di impasto: MIX 1 con 0% (riferimento), MIX 2 con 2,5%, MIX 3 con 5% e MIX 4 con 10%. Tutte le miscele hanno un rapporto inerte su legante pari a 3 ed un rapporto acqua su legante pari a 0,64, in peso. I provini del MIX 1 vengono anche trattati superficialmente con il nanoconsolidante mediante aerografo, così da confrontare le prestazioni di malte addizionate in massa e di malte addizionate in superficie. Per valutare gli effetti dell'aggiunta in massa o in superficie dell'additivo, sono state realizzate le seguenti prove: caratterizzazione fisica mediante la valutazione del fattore di resistenza igroscopica, valutazione della durabilità mediante l'assorbimento d'acqua per capillarità (con due diverse metodologie) e lisciviazione, si è inoltre valutata la profondità di carbonatazione.

Attraverso la prova di **permeabilità al vapor d'acqua** si è ottenuto come risultato che la miscela meno permeabile risulta MIX 1 ($\mu=17,0$) mentre quelle più permeabili sono MIX 1 sup ($\mu=10,7$) e MIX 4 ($\mu=11,7$).

Prendendo come riferimento il MIX 1, il MIX 1 sup è il 37% più permeabile, il MIX 4 il 31% e il MIX 2 il 28%.

Il MIX 1, di riferimento, risulta il meno poroso dei quattro con una porosità del 28,0 %, il valore aumenta proporzionalmente col contenuto di nanocalce, infatti nel MIX 2 è del 28,5 % e nel MIX 4 è del 29,0 %; anche nel MIX 1 sup la porosità risulta superiore al riferimento e vale il 28,5 %, simile al MIX 2.

Quasi tutti i mix presentano permeabilità al vapor d'acqua proporzionale alle porosità percentuali e al diametro dei pori: generalmente più la malta è porosa, con un più alto diametro dei pori, maggiore è la permeabilità.

Rispetto al MIX 1, definito come riferimento, il MIX 1 sup ha una porosità maggiore di solo l'1 %, il MIX 2 è maggiore del 2% e il MIX 4 è maggiore del 4%.

Per quanto riguarda la durabilità delle malte si eseguono **prove di assorbimento d'acqua per capillarità** secondo la UNI EN 15801:2010, valutazione del coefficiente di assorbimento di acqua per capillarità secondo la UNI EN 1015-18:2004 e test di lisciviazione dinamica (water leaching). Secondo la **UNI EN 15801:2010**: rispetto al riferimento il coefficiente di assorbimento per capillarità (AC) del MIX 2 e del MIX 4 evidenziano un incremento rispettivamente del 19 % e del 47 %, in linea con l'aumento di porosità. Al contrario quando la nanocalce è applicata in superficie l'AC si riduce del 42 %, grazie all'occlusione dei pori superficiali con la sospensione acquosa di nanocalce. Si ottengono risultati un po' diversi con la **UNI EN 1015-18:2004**: rispetto al riferimento, il coefficiente di assorbimento per capillarità (C) del MIX 4, evidenzia un incremento di 2 %, in linea con l'aumento di porosità. Al contrario, nel MIX 1 sup e MIX 2 si riduce rispettivamente del 4 % e del 13%.

Per quanto riguarda il **test di lisciviazione dinamica**, risulta evidente la basicità delle soluzioni dovuta alla dissoluzione dell'idrossido di calcio presente sia nel legante sia nella nanocalce aggiunta non ancora carbonatata. Le soluzioni del MIX 4 presentano come aspettato una basicità molto accentuata già dai primi campionamenti dovuta ad una maggior quantità di nanocalce probabilmente non ancora carbonatata. Le variazioni del pH del MIX 1 sup risultano invece trascurabili, indice che la nanocalce applicata in superficie è tutta carbonatata. La salinità, ossia la concentrazione dei sali di una soluzione, in seguito alla degradazione della matrice dei provini immersi in acqua distillata, mostra un andamento simile a quello del pH. L'analisi dei due traccianti, silicio e del calcio presenti nella matrice e disciolti rilevati mediante spettroscopia in emissione al plasma sulle soluzioni acidificate evidenziano che la concentrazione cumulativa del silicio rilasciata nelle soluzioni in seguito alla degradazione della matrice dei provini risulta maggiore nel MIX 1, fino a 102 ore. Il trattamento superficiale con nanocalce del MIX 1 sup ha un certo effetto protettivo, inizialmente, diminuendo del 14 % il quantitativo di silicio trovato in soluzione a 48 ore. Dalla concentrazione cumulativa del calcio rilasciato dai campioni si nota l'aumento del rilascio proporzionale al quantitativo di nanocalce presente negli impasti.

Per quanto riguarda la **determinazione della profondità di carbonatazione** in questa sperimentazione si è voluto studiare il fenomeno attraverso la quantificazione dei pixel, in quanto i provini hanno assunto una colorazione ma non per tutta l'area del provino

dove è stata spruzzata la soluzione di fenolftaleina. Dall'analisi delle immagini, la miscela meno carbonatata risulta il MIX 4 con una percentuale di colorazione totale di 25%. A seguire si ha il MIX 2 con il 22% di colorazione; la miscela più carbonatata risulta il MIX 3 con il 19% di colorazione.

In conclusione, la miscela con nanocalce aggiunta superficialmente MIX 1 sup risulta la più permeabile al vapor d'acqua rispetto alle altre, quindi più traspirante, mentre la miscela senza nanocalce risulta la meno permeabile rispetto a tutte le altre. Nella protezione di un edificio è più conveniente avere una miscela il più traspirante possibile, in modo da evitare l'accumulo di condensa, perciò il trattamento superficiale in questo caso produrrebbe benefici.

Inoltre, il trattamento superficiale sembra incrementare la durabilità in termini di minor assorbimento d'acqua per capillarità e rilascio dell'elemento Si, soprattutto a brevi tempi di contatto con l'acqua. L'assorbimento d'acqua per capillarità, infatti, nel MIX 1 sup si riduce del 42% (con il procedimento della normativa UNI EN 15801:2010) e del 4% (con il procedimento della normativa UNI EN 1015-18:2004) rispetto alla miscela di riferimento nella quale non c'è aggiunta di nanoconsolidante.

Nonostante ciò, è necessario far attenzione alla concentrazione della soluzione da applicare in superficie, poiché provoca variazioni cromatiche ben visibili, patine biancastre che possono compromettere l'estetica dei manufatti da conservare; tali patine non si formano con l'aggiunta in massa del nanoconsolidante ma questa aggiunta non ha la stessa resa dell'applicazione superficiale stessa.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Nanolime for the consolidation of lime mortars: A comparison of three available products; J. Otero; V. Starinieri; A.E. Charola; *Construction and Building Materials*; 30 August 2018; Pages 394-407.
- [2] Ethyl silicate for surface treatment of concrete – Part I: Pozzolanic effect of ethyl silicate; Franco Sandrolini; Barbara Pigino; *Cement and Concrete Composites*; Volume 34; 3 March 2012; Pages 306-312.
- [3] Evaluation of the effectiveness and compatibility of nanolime consolidants with improved properties; Borsoi Giovanni; Lubelli Barbara; van Hees Rob; Veiga Rosário; Santos Silva António; *Construction and Building Materials*; v 142; 1 July 2017; p 385-394.
- [4] “Il nuovo calcestruzzo”; M. Collepari; S. Collepari; R. Troli; Tintoretto; Treviso; 2009; p. 2-23.
- [5] Restauro e recupero degli edifici a struttura muraria. Analisi e interventi sul “costruito storico”; Rodolfo Antonucci; IV edizione aggiornata e ampliata; Giugno 2012; p.114-120.
- [6] Slide del corso di “Scienza e tecnologia dei materiali”; Prof.ssa F. Tittarelli, Università Politecnica delle Marche.
- [7] La conservazione delle facciate: materiali e tecniche per il recupero; Fabio Carria; ottobre 2004.
- [8] “Il nuovo calcestruzzo”; M. Collepari; S. Collepari; R. Troli; Tintoretto; Treviso; 2009; p. 169-171.
- [9] Alcohol dispersions of calcium hydroxide nanoparticles for stone conservation; Rodriguez-Navarro Carlos, Suzuki Amelia, Ruiz-Agudo Encarnacion; *Langmuir*; v 29; 10 September 2013; p. 11457-11470.
- [10] <https://www.tuttogreen.it/quando-il-riso-e-anche-un-materiale-da-costruzione/>
- [11] A study of traditional blood lime mortar for restoration of ancient buildings; S. Fang, K. Zhang, H. Zhang, B. Zhang; *Cem. Conc. Res.*, vol. 76, pag. 232-241, 2015.

- [12] Evaluation of the effectiveness and compatibility of nanolime consolidants with improved properties; Borsoi Giovanni; Lubelli Barbara; van Hees Rob; Veiga Rosário; Santos Silva António; *Construction and Building Materials*; v 142; 1 July 2017; p 385-394.
- [13] Effect of solvent on nanolime transport within limestone: How to improve in-depth deposition; G. Borsoi; B. Lubelli; R. van Hees; R. Veiga; A. Santos Silva; L. Colla; L. Fedele; P. Tomasin; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*; Volume 497, 20 May 2016, Pages 171-181.
- [14] Calcium hydroxide nanoparticles coatings applied on cultural heritage materials: Their influence on physical characteristics of earthen plasters; Victoria E. García-Veraa; Antonio José Tenza-Abrilb; Afonso Miguel Solakb; Marcos Lanzóna; *Applied Surface Science*; Volume 504; 28 febbraio 2020; 144195.
- [15] Nanolime for the consolidation of lime mortars: A comparison of three available products; J. Otero; V. Starinieri; A.E. Charola; *Construction and Building Materials*; Volume 181; 30 August 2018; Pages 394-407.
- [16] Influence of different types of solvent on the effectiveness of nanolime treatments on highly porous mortar substrates; Otero, J.; Starinieri, V.; Charola, A.E.; Taglieri, G.; *Construction and Building Materials*; Volume 230, 10 January 2020, 117112.
- [17] *Architettura sistemica: materiali ed elementi costruttivi*; Alberto & Cesare Sposito; Terza edizione; 2011; P. 144.
- [18] “Il nuovo calcestruzzo”; M. Collepari; S. Collepari; R. Troli; Tintoretto; Treviso; 2009; p. 4.
- [19] “Il nuovo calcestruzzo”; M. Collepari; S. Collepari; R. Troli; Tintoretto; Treviso; 2009; p. 125-126.

- [20] <https://italy.ediltec.com/it/note-tecniche/la-permeabilita-al-vapore-acqueo#:~:text=%E2%80%9CPermeabilit%C3%A0%20al%20vapore%20di%20acqua,di%20pressione%20di%20vapore%20unitaria.>
- [21] Monosi, S., Ruello, M. L., & Sani, D. (2016). Electric arc furnace slag as natural aggregate replacement in concrete production. *Cement and concrete composites*, 66, 66-72.
- [22] <https://diagnosticastrutturale.it/servizi/divisione-prove-su-strutture-monitoraggi-controlli/controlli-su-calcestruzzo-indurito/determinazione-della-profondita-di-carbonatazione/determinazione-della-profondita-di-carbonatazione/7,1400639,107618>
- [23] http://www.mtse.it/public/bcatalogo/21/621/allegati/default/Scheda_Carbonatazione.pdf
- [24] <https://diagnosticastrutturale.it/servizi/divisione-prove-su-strutture-monitoraggi-controlli/controlli-su-calcestruzzo-indurito/determinazione-della-profondita-di-carbonatazione/determinazione-della-profondita-di-carbonatazione/7,1400639,107618>
- [25] <http://www.istemi.it/prodotto/calcestruzzo/misura-della-profondita%E2%80%99-di-carbonatazione/4ab4eb2fcda568f293212b03aedf7b5a>
- [26] <http://www.labgbamico.it/determinazione-carbonatazione.html>

RINGRAZIAMENTI

Con questa tesi giunge ufficialmente a termine la prima parte del mio percorso universitario. Sento di dover ringraziare le persone che hanno contribuito al raggiungimento di questo importante traguardo.

In primis, ringrazio la mia relattrice, la Prof.ssa Francesca Tittarelli, per avermi affidato una sperimentazione innovativa e per le conoscenze trasmesse, che hanno stimolato maggiormente il mio interesse verso lo studio dei materiali da costruzione.

Ringrazio inoltre la mia correlatrice, Ing. Chiara Giosuè, per la sua pazienza ed i suoi indispensabili consigli, sia nella stesura dell'elaborato che nella trattazione pratica delle prove di laboratorio. Grazie a loro ho accresciuto le mie competenze.

Ringrazio mio padre e mia madre per avermi appoggiata, dall'inizio alla fine, nella scelta di intraprendere questo percorso, fatto di momenti di gioia e altri più duri; i miei fratelli Giacomo e Alessandro per avermi sempre accolta, ad ogni ritorno a casa, con i loro scherzi; la mia dolcissima nonna, cugini e zii, in particolare mio zio Gigi, per il loro supporto.

Ringrazio l'amore della mia vita, Andrea, che è sempre stato capace di starmi affianco e farmi sorridere. È anche grazie al suo incoraggiamento che sono riuscita a fare dei progressi, sia a livello personale che universitario. Sono felicissima di aver condiviso insieme a lui questi anni ad Ancona e questa sessione di laurea (anche se in facoltà diverse). Ringrazio anche la sua famiglia per l'affetto e la vicinanza che mi hanno dato.

Grazie alla mia coinquilina, non che buona amica, Alessia per la sua infinita dolcezza e per essermi stata sempre vicina, soprattutto nei momenti più difficili.

Grazie ai miei amici delle medie, in particolare Simone e Raffaele per tutti i momenti belli passati sia ad Ascoli che ad Ancona.

Grazie anche alla mia migliore amica Emanuela e a tutte le amiche di sempre, a cui voglio un bene immenso, Barbara, Federica, Ilaria, Francesca, Elena per avermi sostenuta e fatta divertire durante questi anni.

Ringrazio il Movimento dei Focolari per avermi regalato tanto da quando sono nata e per essere stato una valvola di sfogo anche durante questi anni di università.

Grazie ad Emanuela M. per avermi guidata nel percorso di alternanza scuola-lavoro durante le scuole superiori ed avermi sostenuta anche nella scelta dell'Università.

Grazie ad Eleonora, collega in questo lavoro di tesi e dottoranda magistrale, per la sua disponibilità durante la sperimentazione e per le chiacchierate tra una pausa e l'altra.

Ringrazio questa facoltà per avermi formata in parte professionalmente e in parte come persona; soprattutto per avermi insegnato ad affrontare problemi apparentemente irrisolvibili (che possono essere anche quelli della vita) con criterio, fino ad arrivare a dare un mio parere.

Ringrazio tutti quelli che mi hanno in qualche modo dedicato il proprio tempo e attenzioni, arrivando ad esserci fino al raggiungimento di questo obiettivo. In realtà questo traguardo è anche un po' vostro!

APPENDICE

Tabelle permeabilità al vapor d'acqua

MIX 1 A						
Tempo misure (h)	Peso sistema (g)					
0	1387,66	Dati provino				
120	1382,8	altezza (m)	0,032	0,032	0,031	0,032
144	1382,22	diametro (m)	0,134	0,133	/	/
288	1376,19	media altezza (m)	0,032			
312	1375,67	media diametro (m)	0,134			
336	1374,86	area inf (recipiente) (m ²)	0,011			
432	1372,85	area sup (m ²)	0,014			
480	1371,76	media aree (m ²)	0,012			
600	1369,2	Elaborazione dati permeabilità				
624	1368,87	ΔG (kg)	Δt (s)			
648	1368,39	0,01846	2160000			
		0,01879	2246400			
		0,01927	2332800			
		Portata di vapore G (kg/s)	4,7E-09			
		Densità portata di vapore g (kg/(m ² ·s))	3,8E-07			
		Permeanza al vapore Wp (kg/(m ² ·s·Pa))	3,7E-10			
		Permeabilità al vapore d'acqua δ (kg/(m·s·Pa))	1,2E-11			
		Fattore di resistenza igroscopica μ	16,30			

Tabella 43: Misurazioni permeabilità al vapor d'acqua MIX 1 A

MIX 1B						
Tempo misure (h)	Peso sistema (g)					
0	1408,37	Dati provino				
120	1403,47	altezza (m)	0,031	0,033	0,034	0,031
144	1402,88	diametro (m)	0,135	0,134	/	/
288	1396,98	media altezza (m)	0,032			
312	1396,5	media diametro (m)	0,135			
336	1395,66	area inf (recipiente) (m²)	0,011			
432	1393,63	area sup (m²)	0,014			
480	1392,61	media aree (m²)	0,012			
600	1390,05	Elaborazione dati permeabilità				
624	1389,8	ΔG (kg)	Δt (s)			
648	1389,31	0,01832	2160000			
		0,01857	2246400			
		0,01906	2332800			
		Portata di vapore G (kg/s)	4,3E-09			
		Densità portata di vapore g (kg/(m²·s))	3,4E-07			
		Permeanza al vapore Wp (kg/(m²·s·Pa))	3,4E-10			
		Permeabilità al vapore d'acqua δ (kg/(m·s·Pa))	1,1E-11			
		Fattore di resistenza igroscopica μ	17,72			

Tabella 44: Misurazioni permeabilità al vapor d'acqua MIX 1 B

MIX 1 sup A						
Tempo misure (h)	Peso sistema (g)					
0	1388,07	Dati provino				
120	1383,57	altezza (m)	0,034	0,032	0,032	0,032
144	1382,92	diametro (m)	0,132	0,136	/	/
288	1376,58	media altezza (m)	0,033			
312	1376,01	media diametro (m)	0,134			
336	1375,15	area inf (recipiente) (m²)	0,011			
432	1372,85	area sup (m²)	0,014			
480	1371,67	media aree (m²)	0,012			
600	1368,98	Elaborazione dati permeabilità				
624	1368,63	ΔG (kg)	Δt (s)			
648	1367,98	0,01944	2246400			
672	1367,45	0,02009	2332800			
		0,02062	2419200			
		Portata di vapore G (kg/s)	6,83E-09			
		Densità portata di vapore g (kg/(m²·s))	5,5E-07			
		Permeanza al vapore Wp (kg/(m²·s·Pa))	5,44E-10			
		Permeabilità al vapore d'acqua δ (kg/(m·s·Pa))	1,77E-11			
		Fattore di resistenza igroscopica μ	10,98			

Tabella 45: Misurazioni permeabilità al vapor d'acqua MIX 1 sup A

MIX 1 sup B						
Tempo misure (h)	Peso sistema (g)					
0	1390,16	Dati provino				
120	1385,98	altezza (m)	0,032	0,033	0,032	0,032
144	1385,3	diametro (m)	0,134	0,134	/	/
288	1378,92	media altezza (m)	0,032			
312	1378,38	media diametro (m)	0,134			
336	1377,96	area inf (recipiente) (m²)	0,011			
432	1375,09	area sup (m²)	0,014			
480	1373,91	media aree (m²)	0,012			
600	1370,98	Elaborazione dati permeabilità				
624	1370,68	ΔG (kg)	Δt (s)			
648	1370,08	0,01948	2246400			
672	1369,43	0,02008	2332800			
		0,02073	2419200			
		Portata di vapore G (kg/s)	7,2E-09			
		Densità portata di vapore g (kg/(m²·s))	5,8E-07			
		Permeanza al vapore Wp (kg/(m²·s·Pa))	5,8E-10			
		Permeabilità al vapore d'acqua δ (kg/(m·s·Pa))	1,9E-11			
		Fattore di resistenza igroscopica μ	10,44			

Tabella 46: Misurazioni permeabilità al vapor d'acqua MIX 1 sup B

MIX 2 A						
Tempo misure (h)	Peso sistema (g)					
0	1371,47	Dati provino				
120	1367,7	altezza (m)	0,03	0,032	0,032	0,031
144	1367,03	diametro (m)	0,133	0,134	/	/
288	1361,05	media altezza (m)	0,031			
312	1360,46	media diametro (m)	0,134			
336	1359,52	area inf (recipiente) (m²)	0,011			
432	1357,09	area sup (m²)	0,014			
480	1355,85	media aree (m²)	0,012			
600	1352,92	Elaborazione dati permeabilità				
624	1352,63	ΔG (kg)	Δt (s)			
648	1352,08	0,01855	2160000			
		0,01884	2246400			
		0,01939	2332800			
		Portata di vapore G (kg/s)	4,9E-09			
		Densità portata di vapore g (kg/(m²·s))	3,9E-07			
		Permeanza al vapore Wp (kg/(m²·s·Pa))	3,9E-10			
		Permeabilità al vapore d'acqua δ (kg/(m·s·Pa))	1,2E-11			
		Fattore di resistenza igroscopica μ	15,97			

Tabella 47: Misurazioni permeabilità al vapor d'acqua MIX 2 A

MIX 2 B						
Tempo misure (h)	Peso sistema (g)					
0	1439,22	Dati provino				
120	1434,98	altezza (m)	0,032	0,033	0,032	0,033
144	1434,3	diametro (m)	0,133	0,132	/	/
288	1428,46	media altezza (m)	0,033			
312	1427,9	media diametro (m)	0,133			
336	1426,97	area inf (recipiente) (m²)	0,011			
432	1424,5	area sup (m²)	0,014			
480	1423,27	media aree (m²)	0,012			
600	1420,88	Elaborazione dati permeabilità				
624	1419,96	ΔG (kg)	Δt (s)			
648	1419,35	0,01834	2160000			
		0,01926	2246400			
		0,01987	2332800			
		Portata di vapore G (kg/s)	8,9E-09			
		Densità portata di vapore g (kg/(m²·s))	7,2E-07			
		Permeanza al vapore Wp (kg/(m²·s·Pa))	7,1E-10			
		Permeabilità al vapore d'acqua δ (kg/(m·s·Pa))	2,3E-11			
		Fattore di resistenza igroscopica μ	8,36			

Tabella 48: Misurazioni permeabilità al vapor d'acqua MIX 2 B

MIX 4 A						
Tempo misure (h)	Peso sistema (g)					
0	1377,53	Dati provino				
120	1373,42	altezza (m)	0,032	0,031	0,032	0,033
144	1372,72	diametro (m)	0,133	0,134	/	/
288	1366,76	media altezza (m)	0,032			
312	1366,16	media diametro (m)	0,134			
336	1365,17	area inf (recipiente) (m²)	0,011			
432	1362,92	area sup (m²)	0,014			
480	1361,78	media aree (m²)	0,012			
600	1358,85	Elaborazione dati permeabilità				
624	1358,46	ΔG (kg)	Δt (s)			
648	1357,93	0,01868	2160000			
		0,01907	2246400			
		0,0196	2332800			
		Portata di vapore G (kg/s)	5,3E-09			
		Densità portata di vapore g (kg/(m²·s))	4,3E-07			
		Permeanza al vapore Wp (kg/(m²·s·Pa))	4,3E-10			
		Permeabilità al vapore d'acqua δ (kg/(m·s·Pa))	1,4E-11			
		Fattore di resistenza igroscopica μ	14,24			

Tabella 49: Misurazioni permeabilità al vapor d'acqua MIX 4 A

MIX 4 B						
Tempo misure (h)	Peso sistema (g)					
0	1385,63	Dati provino				
120	1381,52	altezza (m)	0,031	0,032	0,031	0,032
144	1380,78	diametro (m)	0,134	0,133	/	/
288	1374,52	media altezza (m)	0,032			
312	1373,94	media diametro (m)	0,134			
336	1372,93	area inf (recipiente) (m²)	0,011			
432	1370,48	area sup (m²)	0,014			
480	1369,35	media aree (m²)	0,012			
600	1366,36	Elaborazione dati permeabilità				
624	1366,05	ΔG (kg)	Δt (s)			
648	1365,51	0,01958	2246400			
672	1364,61	0,02012	2332800			
		0,02102	2419200			
		Portata di vapore G (kg/s)	8,3E-09			
		Densità portata di vapore g (kg/(m²·s))	6,7E-07			
		Permeanza al vapore Wp (kg/(m²·s·Pa))	6,7E-10			
		Permeabilità al vapore d'acqua δ (kg/(m·s·Pa))	2,1E-11			
		Fattore di resistenza igroscopica μ	9,24			

Tabella 50: Misurazioni permeabilità al vapor d'acqua MIX 4 B

Assorbimento d'acqua per capillarità UNI EN 15801:2010

		MIX1		MIX1 SUP		MIX2		MIX4		
		1A	1B	1SUPA	1SUPB	2A	2B	4A	4B	
	Tempo (s)	Tempo (vs)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	
t ₀	0	0,00	242,66	258,26	239,34	232,18	245,09	216,89	259,97	219,41
t ₁₀	600	24,49	246,76	262,26	242,03	234,56	250,23	221,6	265,97	225,66
t ₂₀	1200	34,64	248,97	264,24	243,29	235,64	252,80	223,69	269,99	228,29
t ₃₀	1800	42,43	250,2	265,6	244,06	236,14	254,38	225,38	271,06	230,17
t ₆₀	3600	60,00	252,58	267,19	245,32	237,13	255,97	228,33	274,26	233,36
t _{4h}	14400	120,00	254,97	269,5	247,8	238,34	257,74	231,12	278,77	235,98
t _{6h}	21600	146,97	255,5	269,94	248,81	238,59	258,23	231,74	279,51	236,44
t _{24h}	86400	293,94	257,15	271,41	250,22	239,83	259,67	233,1	281,67	237,38
t _{48h}	172800	415,69	259,63	274,08	253,07	241,9	263,06	236,63	284,76	238,48
t _{72h}	259200	509,12	260,28	274,99	253,87	242,85	263,93	237,42	285,52	238,79
t _{192h}	691200	831,38	264,71	281,41	259,25	246,99	271,2	243,27	289,89	241,61

Tabella 51: Misurazioni capillarità

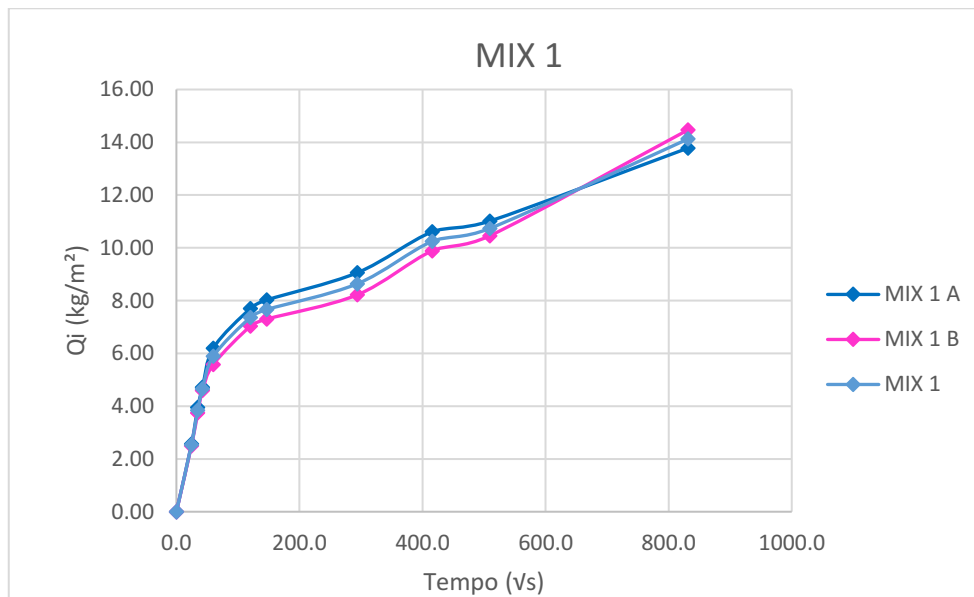


Grafico 15: Curva di assorbimento d'acqua per capillarità media del MIX 1

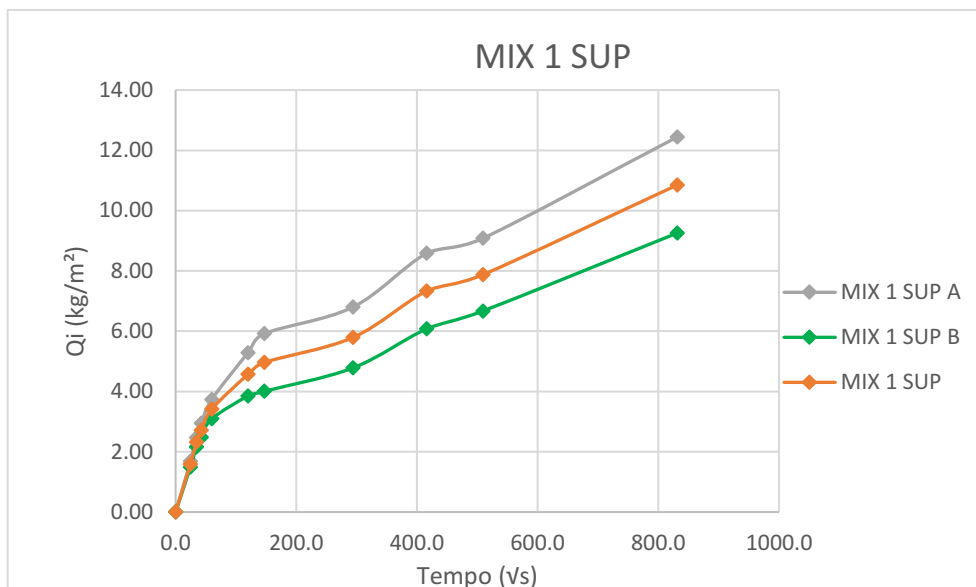


Grafico 16: Curva di assorbimento d'acqua per capillarità media del MIX 1 sup

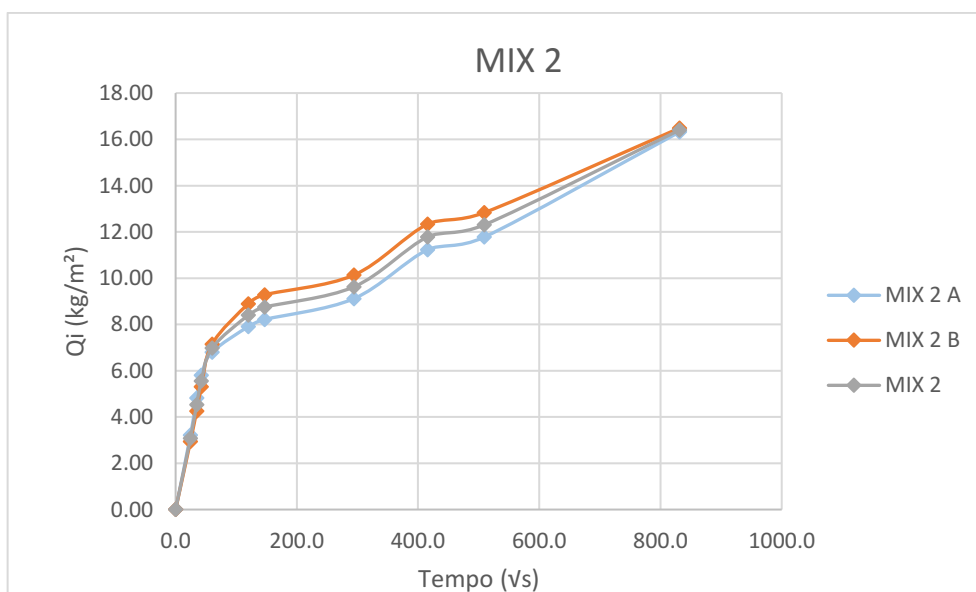


Grafico 17: Curva di assorbimento d'acqua per capillarità media del MIX 2

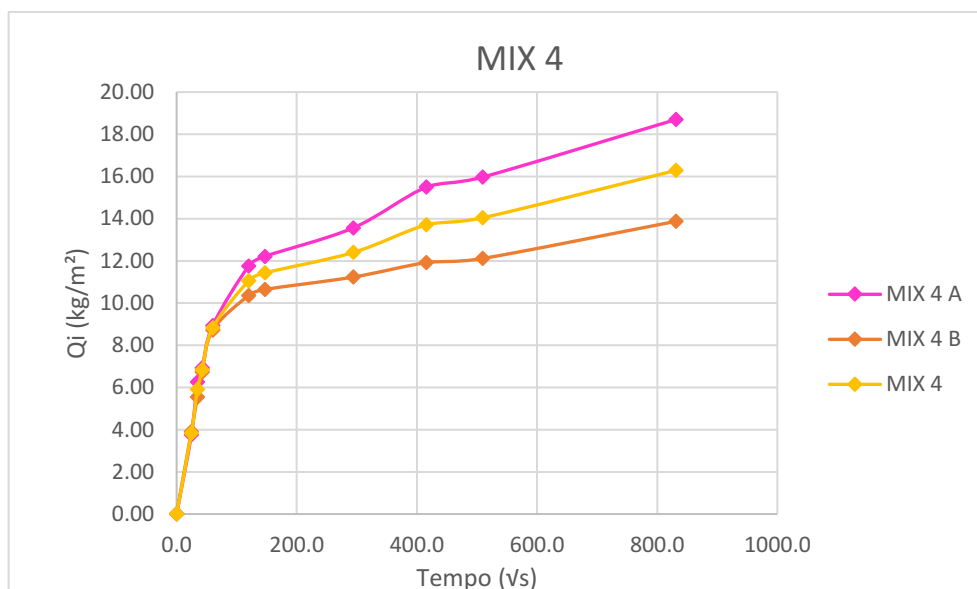


Grafico 18: Curva di assorbimento d'acqua per capillarità media del MIX 4

Assorbimento d'acqua per capillarità UNI EN 1015-18:2004

		MIX 1		MIX 1 SUP		MIX 2		MIX 4	
		A	B	A	B	A	B	A	B
	Tempo (s)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)
t0	0	242,63	258,22	239,12	231,86	245,31	217,09	261,38	220,6
t10	600	251,08	267,24	248,61	240,58	255,64	227,99	272	232,15
t90	1200	271,37	288,34	268,51	260,35	273,5	246,2	293,5	252,76
C	(kg/m ² ·√min)	2,029	2,11	1,99	1,977	1,786	1,821	2,15	2,061
Cm	(kg/m ² ·√min)	2,0695		1,9835		1,8035		2,1055	
C rel	(kg/m ² ·√min)	1		0,958444069		0,871466538		1,017395506	

Tabella 52: Misurazioni capillarità

Test di lisciviazione dinamica (Water leaching test)

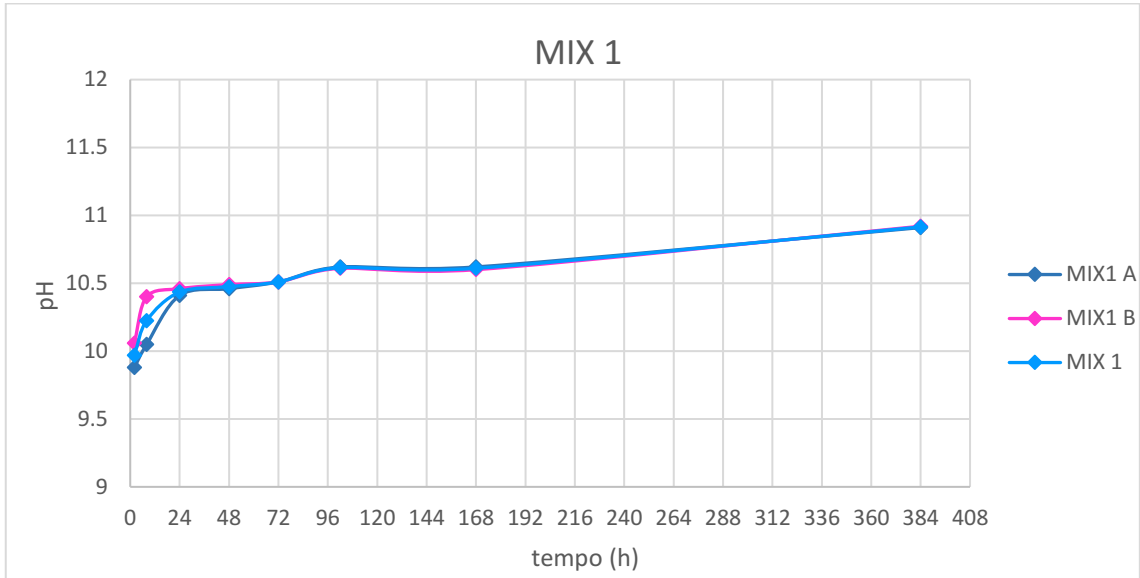


Grafico 19: Andamento pH MIX 1

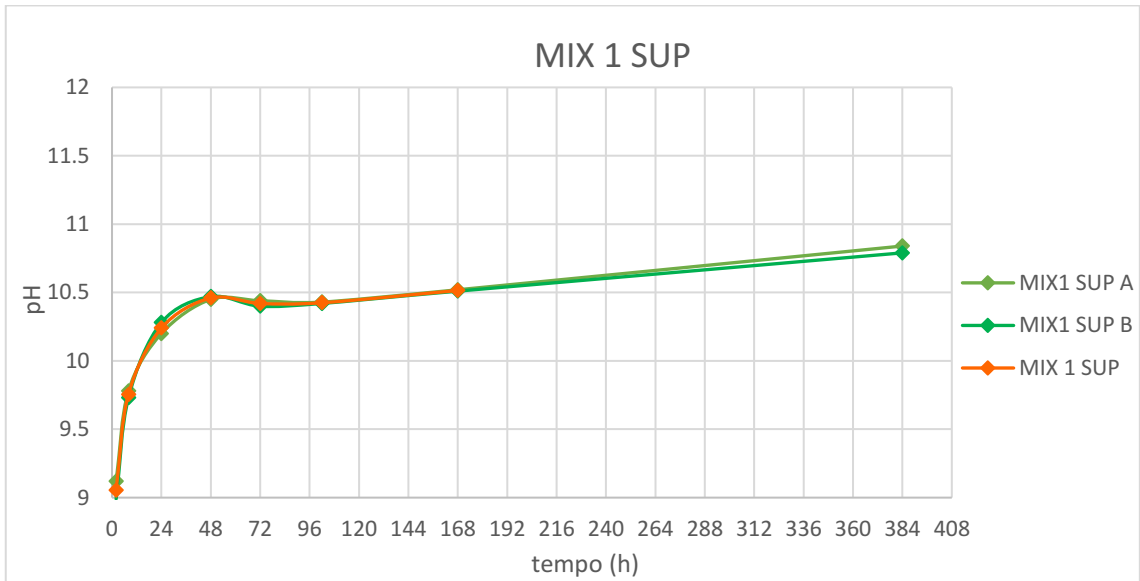


Grafico 20: Andamento pH MIX 1 sup

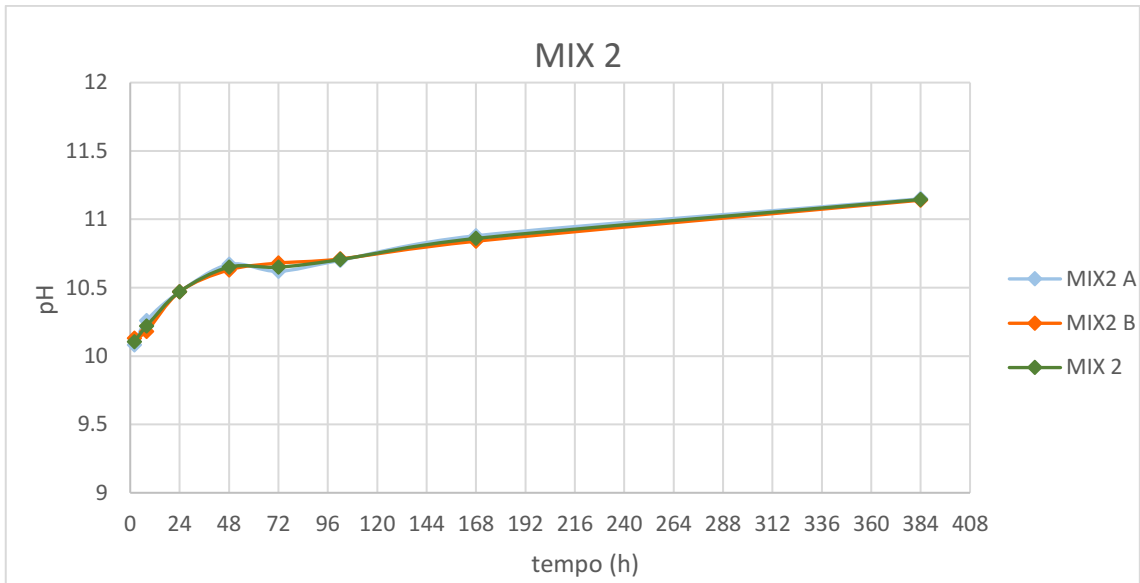


Grafico 21: Andamento pH MIX 2

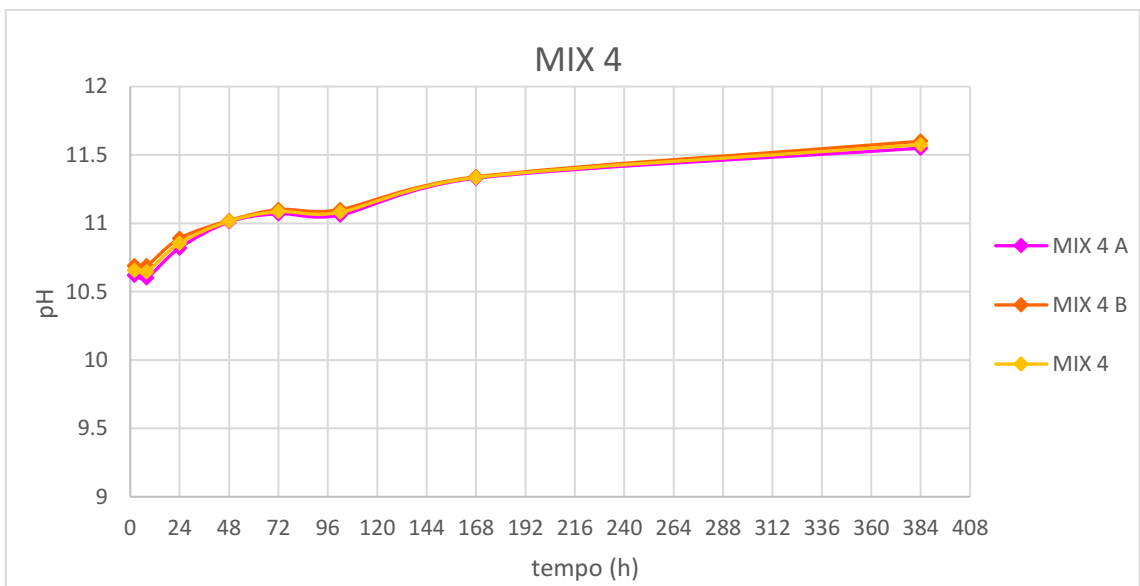


Grafico 22: Andamento pH MIX 4

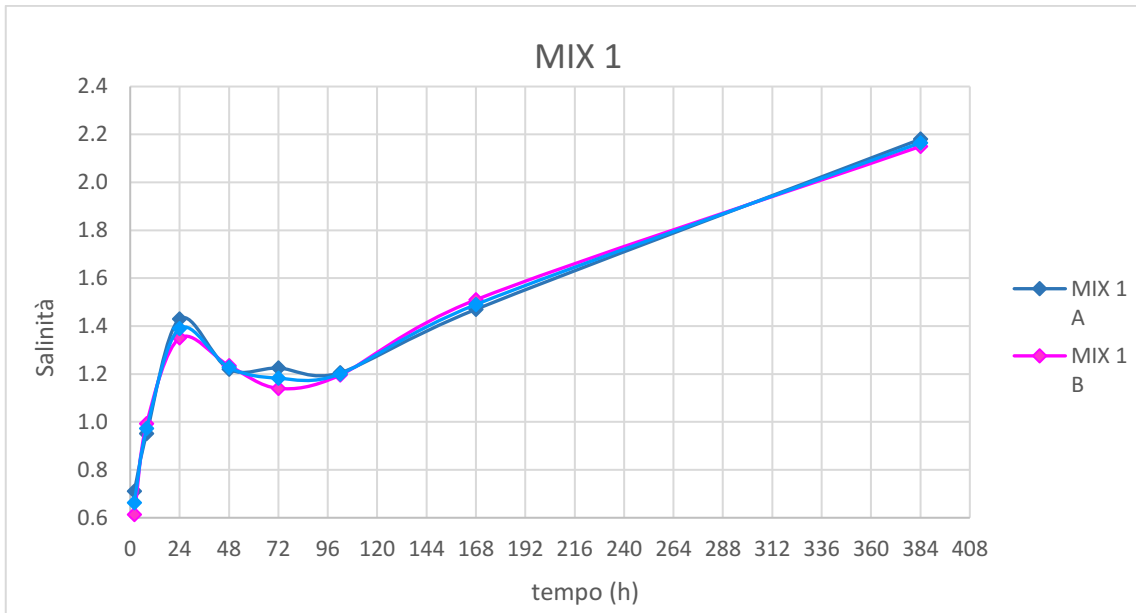


Grafico 23: Andamento salinità MIX 1

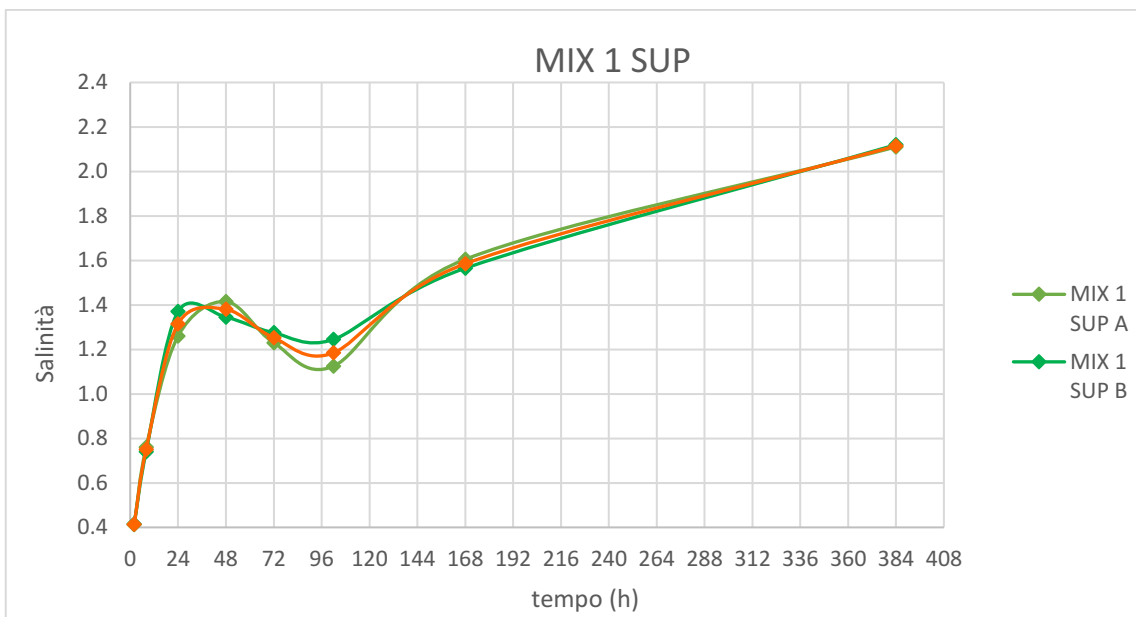


Grafico 24: Andamento salinità MIX 1 sup

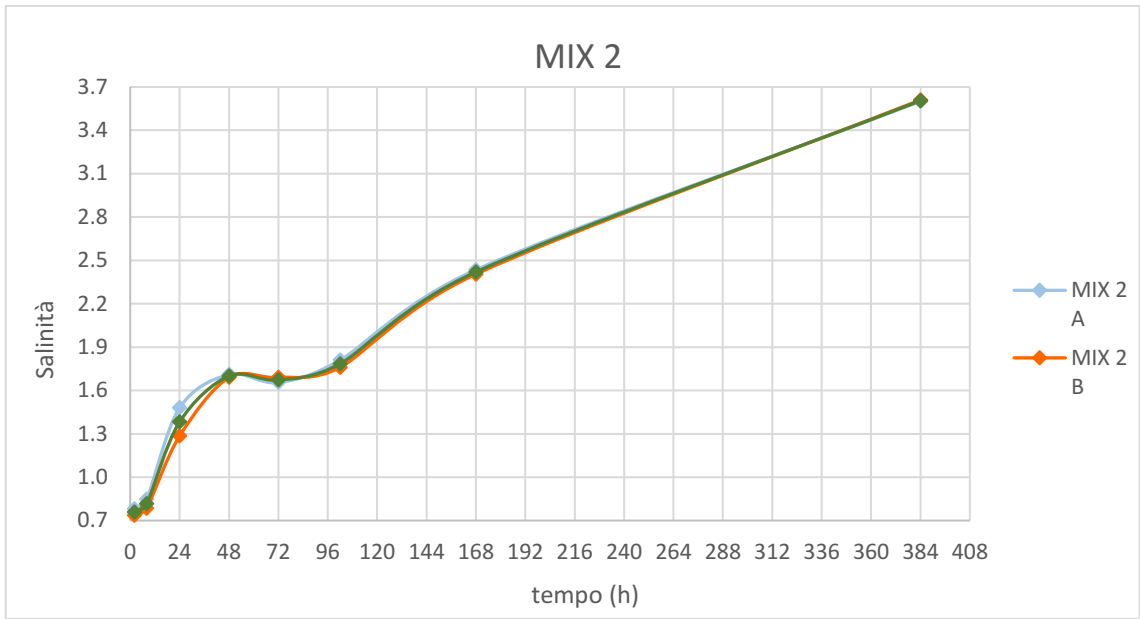


Grafico 25: Andamento salinità MIX 2

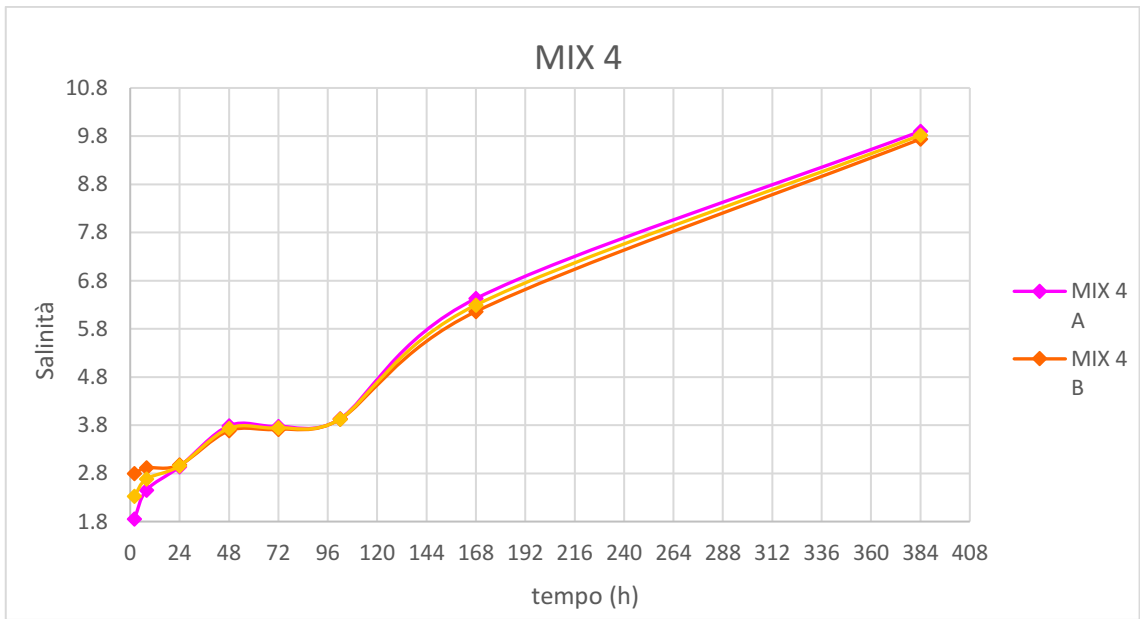


Grafico 26: Andamento salinità MIX 4

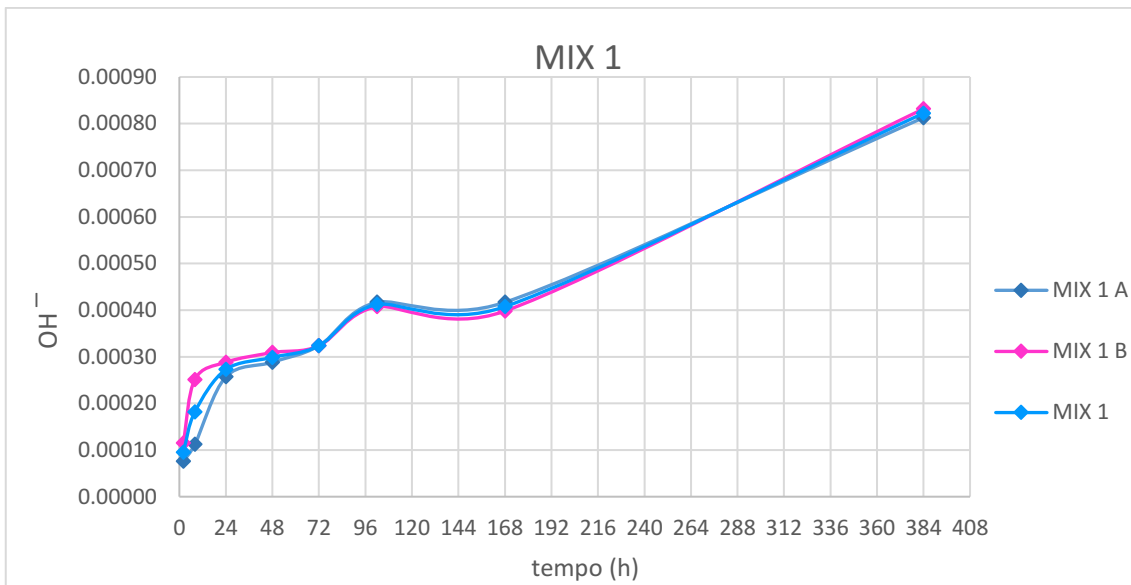


Grafico 27: andamento OH^- MIX 1

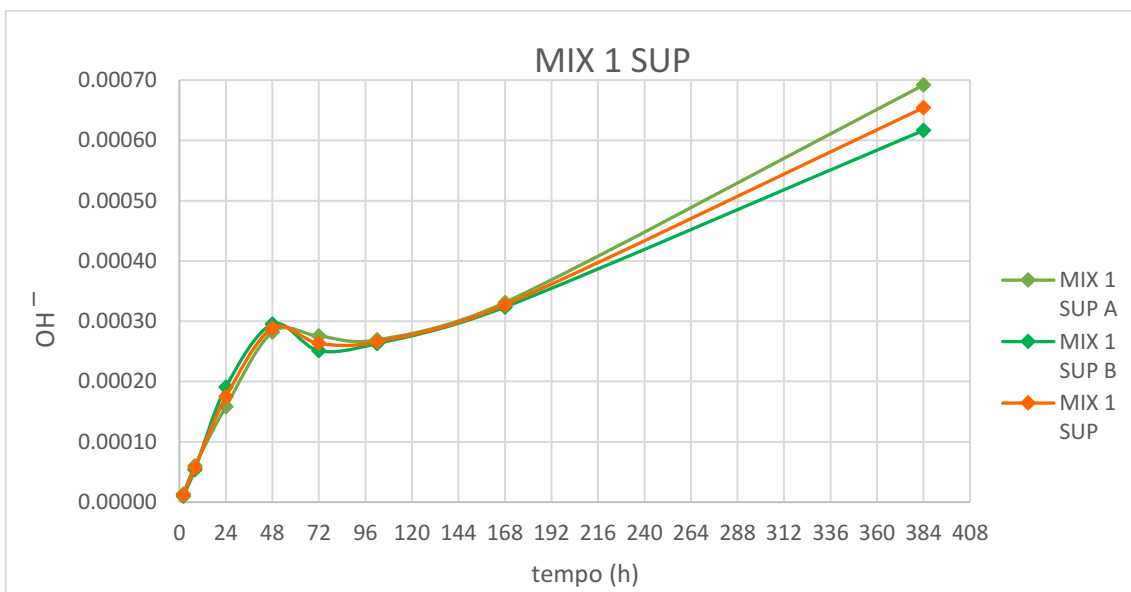


Grafico 28: andamento OH^- MIX 1 sup

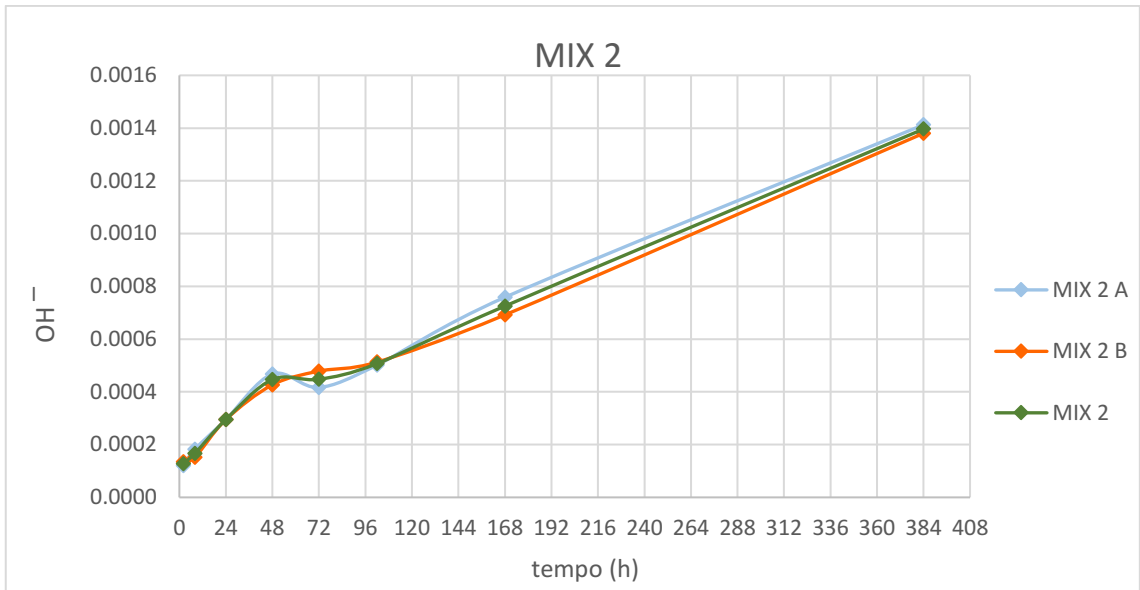


Grafico 29: andamento OH^- MIX 2

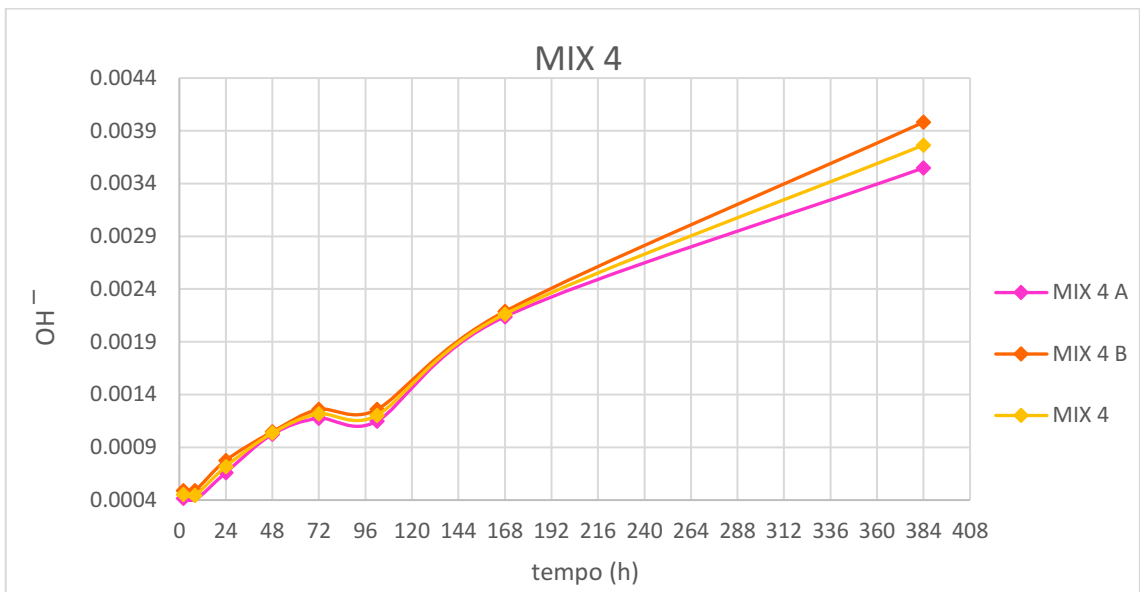


Grafico 30: andamento OH^- MIX 4

ALLEGATI



BRIGLIADORI
FORNACE CALCE



EDILIZIA, RESTAURO & COSTRUZIONI

CALCE IDRAULICA NATURALE NHL 5

CE 16

EN 459-1

Cod. prodotto 7

DESCRIZIONE E CAMPI DI IMPIEGO

La Calce Idraulica Naturale NHL 5 classificata secondo la norma EN 459-1:2010 è ottenuta dalla calcinazione di calcari marnosi molto ricchi di silice e allumina in forni verticali a strati con un processo lento e a temperature intorno ai 1000°C.

Il calcare cotto viene in parte idratato e successivamente macinato senza aggiunta di alcun materiale che modifichi la composizione naturale della marna. E' una calce ideale nelle malte di allettamento e intonaci, nell'edilizia per il restauro storico e monumentale, nella bioedilizia e nelle costruzioni in genere.

Prodotto marcato CE con certificazione n. 0925 CPR Ce b n. 22/2016.

CARATTERISTICHE TECNICHE

Caratteristiche	Calce Idraulica Naturale NHL 5	Requisiti UNI EN 459-1:2010
Colore	nocciola-rosato	
Resistenza a compressione	a 7 gg > 2 MPa	a 7 gg > 2 MPa
Resistenza a compressione	a 28 gg > 5 MPa	a 28 gg ≥ 5 e ≤ 15 MPa
Tempo inizio presa	> 1 h	> 1 h
Tempo fine presa	≤ 11 h	≤ 15 h
Finezza residuo a 0,09 mm	< 10%	≤ 15%
Finezza residuo a 0,2 mm	< 0,5%	≤ 2%
Stabilità volume	≤ 0,5 mm	≤ 2 mm
Contenuto di solfato SO ₃	< 1%	≤ 2%
Contenuto di calce libera	> 15%	≥ 15
Massa volumica apparente	0,7 g/cm ³	
Contenuto di aria	≤ 5%	≤ 5%
Confezione	sacco 25 kg	

MESSA IN OPERA

Per interventi su vecchie strutture pulire e bagnare accuratamente i supporti, così pure se si riutilizzano vecchi mattoni o pietre.

Preparare il supporto asportando polvere, efflorescenze, parti inconsistenti, disarmani, ecc... Nel caso si debbano eseguire intonaci su muri fortemente ammalorati con forti presenze di sali è sempre bene consultarci.

Nei periodi freddi con temperature al di sotto dei +6°C o in caso di gelate notturne prendere i dovuti accorgimenti o evitare i lavori, così pure nei periodi troppo caldi e ventosi per evitare essiccazioni troppo rapide.

Non applicare la malta su pareti imbevute di acqua o dove ci sia la possibilità che l'intonaco entri in contatto, in particolare entro i primi giorni dall'applicazione, con acqua corrente o stagnante.

Non applicare su supporti in gesso o verniciati. Non applicare su calcestruzzo senza opportuna preparazione.

I supporti misti di tufo pietra mattoni devono avere un'adeguata preparazione preventiva (rinzafo, rete, ecc)

E' sempre buona norma nella costruzioni di intonaci applicare un primo rinzafo e lasciare asciugare.

Procedere poi per spessori di 1,5 cm per mano.

Impastare la Calce Idraulica Naturale NHL 5 in betoniera con sabbie del luogo prive di limo a granulometria ben distribuita nel rapporto 1:3 e aggiungere l'acqua necessaria per ottenere un impasto di giusta fluidità privo grumi (in funzione del tipo di sabbia effettuare prove preventive).

Lasciare riposare l'impasto per qualche minuto, aggiungere un poco di acqua e impastare nuovamente per un paio di minuti.

La Calce Idraulica Naturale NHL 5 avendo una presa abbastanza veloce va applicata possibilmente nell'arco di 45 minuti.

Negli interventi dove viene impiegata come legante per malte o finiture lasciate a vista si consiglia di utilizzare la Calce Idraulica Naturale NHL 5 di un unico lotto di produzione al fine di evitare differenze cromatiche. Essendo un prodotto naturale la Calce Idraulica Naturale NHL 5 può subire variazioni di colore.

Gli intonaci realizzati con la Calce Idraulica Naturale NHL 5 sono estremamente porosi e vanno rifiniti con finiture e pitture fortemente traspiranti.

AVVERTENZE

Mantenere in luogo coperto ed asciutto. Teme l'umidità.

I dati forniti sono ricavati da prove di laboratorio effettuate durante le normali procedure di controllo della produzione in condizioni standard; potranno quindi variare in funzione delle condizioni di messa in opera e sono da considerarsi indicativi.

La fase applicativa avviene in cantiere al di fuori del nostro controllo e la ditta Brigliautori Fornace Calce SRL non si assume nessuna responsabilità sull'esito dell'applicazione. L'azienda si assume unicamente la responsabilità del prodotto, mentre l'applicazione, l'impiego e la lavorazione sono di esclusiva responsabilità della clientela. L'azienda si riserva la possibilità di modificare nel tempo la composizione mantenendo naturalmente inalterate le caratteristiche. La presente scheda tecnica annulla e sostituisce le precedenti.

Prodotto a uso professionale.

Scheda aggiornata Maggio 2016

BRIGLIADORI FORNACE CALCE s.r.l.

Via Cellelta dell'Olio 1731 - 47822 Santarcangelo di Romagna (RN) telefono +39 0541 626144 - fax +39 0541 626708 - C.F. e P.IVA 04241400409

www.fornacebrigliadori.it