



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI GEOSCIENZE

Corso di Laurea Triennale in

SCIENZE E TECNOLOGIE PER I BENI CULTURALI

A.A. 2012-2013

TESI DI LAUREA TRIENNALE

**DETERMINAZIONE DEL RAPPORTO AGGREGATO/LEGANTE DI  
MALTE: AFFIDABILITÀ DELLO STUDIO PETROGRAFICO IN SEZIONE  
SOTTILE**

DETERMINATION OF THE AGGREGATE/BINDER RATIO IN LIME  
MORTARS: RELIABILITY OF PETROGRAPHIC STUDY IN THIN SECTION

Relatore: ***Prof. Claudio Mazzoli***

Correlatori: ***Dott. Paolo Cornale***  
***Dott. Michele Secco***

Laureanda: ***Anna Pistilli***  
***(Matricola 601536)***

# INDICE

INTRODUZIONE .....	3
1. Le malte.....	4
1.1 L'origine dell'utilizzo della malta.....	4
1.2 Definizione e caratterizzazione della malta.....	5
1.3 Le componenti di una malta .....	7
1.3.1 Il legante .....	7
1.3.2 L'aggregato.....	10
2. Lo studio delle malte.....	11
2.1 Strumenti utilizzati per lo studio delle malte e dei suoi componenti .....	11
2.1.1 L'approccio petrografico allo studio delle malte.....	11
2.1.2 L'analisi compositiva delle malte.....	13
2.2. Tecniche di elaborazione d'immagine .....	16
2.2.1 L'analisi d'immagine su sezione .....	16
3. Procedimenti operativi.....	20
3.1 I campioni: caratteristiche e confezionamento.....	20
3.2 Caratterizzazione delle materie prime e della malta.....	22
3.2.1 Il legante: grassello di calce .....	22
3.2.2 L'aggregato: sabbia di quarzo .....	25
3.2.3 La malta .....	26
3.3 Studio petrografico: valutazione del rapporto aggregato/legante.....	28
3.4 Determinazione del volume reale di aggregato .....	31
3.5 Determinazione del rapporto aggregato/legante mediante analisi d'immagine .....	34
3.5.1 Analisi del rapporto aggregato/legante in micro-CT.....	34
3.5.2 Analisi del rapporto aggregato/legante mediante DIA di immagini 2D scannerizzate.....	36
3.6 Valutazione dell'errore di misura del rapporto aggregato/legante .....	38
4. Determinazione del rapporto aggregato/legante su un campione di intonaco storico .....	42
CONCLUSIONI.....	44
BIBLIOGRAFIA .....	46
<i>Ringraziamenti</i> .....	49

## INTRODUZIONE

Nello studio delle malte storiche, un parametro fondamentale, sia per la determinazione e caratterizzazione delle tecniche costruttive, sia per la progettazione di eventuali interventi di restauro, è rappresentato dal rapporto aggregato/legante. Sebbene esistano varie tecniche che, in maniera routinaria, vengono impiegate per la determinazione di questo parametro, spesso non si ha la consapevolezza della precisione del dato ottenuto. In questo elaborato sono esposte le valutazioni sulla determinazione del rapporto aggregato/legante basato su un approccio sperimentale in due fasi principali; la prima che riguarda la preparazione di campioni di malta con diverso rapporto aggregato/legante, la seconda la determinazione del rapporto aggregato/legante mediante stima visiva in microscopia ottica per confronto con tavole di comparazione, analisi d'immagine su sezione e analisi in microtomografia a raggi X.

Per questo studio sono stati realizzati una serie di campioni, o provini, utilizzando sabbie di quarzo normalizzate, grassello di calce ed acqua, con distribuzione granulometrica sia unimodale che bimodale, e diversi rapporti aggregato/legante (1:1; 2:1; 3:1; 4:1). Il materiale di partenza è stato caratterizzato ed i provini confezionati presso il laboratorio geotecnico C. S. G. Palladio di Vicenza, società che si occupa di analisi diagnostiche per i Beni Culturali, presso la quale ho avuto la possibilità di lavorare come stagista per un periodo di due mesi e mezzo (Marzo-Maggio 2012) per un totale di 400 ore, nel corso del quale ho avuto l'opportunità di apprendere diversi procedimenti di analisi per la diagnostica dei Beni Culturali. Lo studio delle malte e degli intonaci, è un settore importantissimo nel campo dell'analisi del degrado e del restauro dei Beni Culturali, e di questo argomento mi sono appassionata fin da subito.

Lo scopo del presente studio è la valutazione dell'affidabilità di diverse tecniche analitiche nella misura del rapporto aggregato/legante, ed in particolare dell'analisi petrografica al microscopio ottico in sezione sottile, dato che questa tecnica analitica viene considerata la più affidabile nello studio dei materiali artificiali, quali appunto le malte, tenendo conto anche della sua praticità ed economicità.

## 1. Le malte

Viene denominata “malta”, un impasto costituito da un legante, un aggregato sabbioso ed acqua, che forma una miscela di consistenza plastica e che è in grado di convertirsi progressivamente, attraverso specifiche reazioni chimiche irreversibili, in un prodotto di consistenza litoide, con un’adeguata resistenza meccanica e aderenza alle superfici sulle quali viene applicato (Cantisani *et al.*, 2008). Le malte più comuni sono costituite da leganti aerei alla calce.

Le malte furono, e lo sono tuttora, dei materiali diffusi e versatili; sono utilizzate come comuni malte di allettamento, ma anche per l’esecuzione di affreschi o decorazioni. Il largo impiego nel corso dei secoli è reso possibile dalle loro caratteristiche peculiari: la facilità di realizzazione, e applicazione e la notevole economicità.

Come molti altri materiali artificiali, ogni epoca e luogo di produzione, è caratterizzato dall’utilizzo di particolari materie prime e tecniche produttive per il loro confezionamento.

### 1.1 L’origine dell’utilizzo della malta

L’origine della malta risale all’utilizzo della calce come legante, prodotta dalla cottura di rocce di varia natura, anziché dell’argilla. La scoperta della calce fu probabilmente casuale, quando, nel periodo preistorico, venivano utilizzati dei sassi per delimitare i fuochi all’aperto, che in seguito all’esposizione ad alta temperatura appunto, producevano una polvere bianca e che, dopo il contatto con l’acqua, induriva all’aria (Berens *et al.*, 1976).

I primi esempi riguardanti l’impiego della calce li troviamo fin dalla protostoria (9000 a.C. a Catal Huyuk in Asia Minore (Stark *et al.*, 1999), ma anche nelle civiltà mesopotamiche, egizie (a partire dal III millennio a.C.), e minoiche (1500-2000 a.C.). Le conoscenze tecnologiche di queste ultime civiltà furono trasmesse ai Greci, e attraverso questi, agli Etruschi (VIII sec a.C.) e ai Romani (III sec a.C.). Del periodo di produzione della calce romana abbiamo delle testimonianze scritte, quali il *De Agricola* (160 a.C.), scritto da Catone, in cui viene trattato il funzionamento del forno per la cottura della calce, e il *De Architettura*, di M. Vitruvio Pollione (I sec a.C.), che descrive l’arte di edificare. I Romani avevano

sviluppato un alto livello tecnologico nella produzione della calce, basti pensare all'elevata resistenza delle malte romane che giungono a noi grazie ai diffusi siti archeologici di epoca Romana; qualità data dall'accurata scelta dei materiali e l'utilizzo di validi e standardizzati metodi di lavorazione, che hanno permesso lo sviluppo delle corrette reazioni durante la presa conferendo prestazioni ottimali.

Un'ulteriore rivoluzione nella tecnica di produzione delle malte, fu quella di miscelare depositi vulcanici con sabbia e calce per dare origine a una malta che permetteva la reazione di presa in presenza di acqua in eccesso, la cosiddetta calce idraulica. La pozzolana, deposito vulcanico estratto dai Campi Flegrei (località di Pozzuoli), poteva essere sostituita da frammenti di materiali artificiali, come laterizi e ceramiche (il cosiddetto ciocciopesto) dalle simili proprietà idrauliche.

## **1.2 Definizione e caratterizzazione della malta**

Secondo l'attuale legislazione, esposta nel Documento UNI 10924 (2001) "Malte per elementi costruttivi e decorativi: classificazione e terminologia" delle Normative U.N.I. – Normal, la malta è definita come *una miscela di leganti inorganici ed organici, aggregati prevalentemente fini, acqua ed eventuali aggiunte di additivi organici e/o inorganici (o miscela di solo legante ed acqua) in proporzioni tali da conferire all'impasto, allo stato fresco un'opportuna lavorabilità e, allo stato indurito, adeguate caratteristiche fisiche (porosità, permeabilità all'acqua ecc.), meccaniche (resistenza, deformabilità, aderenza ecc.), di aspetto, di durabilità ecc.*

Le malte vengono classificate in base alla funzione a cui sono destinate (malte per muratura, malte per intonaco, malte per rivestimenti, malte per decorazioni ecc.), alla loro composizione, quindi a seconda del legante (calce aerea, gesso, leganti idraulici, ecc.), al tipo di aggregato (sabbia, frammenti di rocce, materiali a comportamento pozzolanico, ecc.) e ad eventuali componenti di natura organica e/o inorganica aggiunti all'impasto per conferire particolari caratteristiche (ad esempio l'aggiunta di paglia, pula, crine animale, polvere di vetro, carbone ecc. sono in grado di limitare il ritiro dell'impasto; l'aggiunta di pigmenti, invece, permette di ottenere una malta colorata).

L'intonaco è il modo in cui si utilizza più spesso la malta, avente funzione protettiva e di finitura superficiale; questi si classificano a seconda della

composizione, del numero di strati, della lavorazione, delle prestazioni e della presenza, o meno, del rivestimento.

Lo strato d'intonaco più vicino alla muratura è denominato *rinzaffo* che serve come strato di livellazione superficiale; successivamente si trova lo strato di livellamento, o di corpo, detto anche *arriccio*, ed infine si trova lo strato più superficiale, o strato di finitura, l'*intonachino* o *velo*.

Il numero di strati e la composizione possono variare a seconda del luogo di produzione, negli edifici storici essi sono perciò indicativi della storia dell'opera.

La preparazione del supporto murario per l'esecuzione dell'affresco è un tipico caso in cui è necessario prestare molta attenzione alla tecnica di lavorazione ed alla scelta dei materiali. Questo procedimento prevede innanzitutto la preparazione del muro, che deve essere di pietre o mattoni, esente da umidità e deve presentare una superficie rugosa, ottenuta grazie all'applicazione del *rinzaffo*, che consente l'attecchimento dell'*arriccio*. Lo spessore e la composizione di quest'ultimo variano a seconda dell'epoca, la formula più idonea è quella di usare una parte di calce grassa spenta e due o tre parti di sabbia di fiume. Quest'ultima, infatti, contiene una minor quantità di sali rispetto a quella di mare, che potrebbero causare danni al muro, inoltre l'aggregato deve essere esente da argilla, che genera sfaldature. Per l'*arriccio* la sabbia usata è a grana grossa, l'impasto ottenuto potrà essere applicato in due o tre strati successivi, che di volta in volta verranno inumiditi; lo spessore finale si aggira intorno al centimetro. L'ultimo strato d'intonaco, sul quale poi sarà applicato il colore, è detto *intonachino*, composto da sabbia fine, polvere di marmo e calce in parti uguali, e viene applicato sull'*arriccio* preventivamente inumidito; esso deve rimanere umido durante la coloritura, in questo modo si otterrà il fissaggio del colore grazie alla reazione di carbonatazione della calce, ottenendo una straordinaria presa, tale da far prediligere questa tecnica per la pittura murale (Maltese, 1973).

## 1.3 Le componenti di una malta

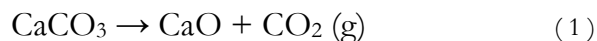
### 1.3.1 Il legante

I leganti sono dei materiali “litoidi”, poiché derivano dalla cottura di materiali litici e come tali si comportano dopo la presa. I leganti si dividono in aerei (calce aerea e gesso), idraulici (calci idrauliche e calci aeree con materiale pozzolanico), organici e argillosi.

La calce aerea è un legante che viene prodotto dalla cottura (calcinazione) di rocce carbonatiche, cioè costituite prevalentemente da carbonati di calcio o di calcio e magnesio, a temperature non superiori a 950 °C. La calce ottenuta, detta calce viva, viene spenta con acqua, formando calce spenta, costituita dall'idrossido che, in seguito all'aggiunta di ulteriore acqua produce un impasto plastico che indurisce per contatto con l'aria. Nel caso di calci calciche l'indurimento dipende dall'azione dell'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), mentre nel caso di calci magnesiache la velocità di carbonatazione è fortemente influenzata dalla temperatura dell'aria.

Per la produzione della calce sono preferiti calcari puri (95% di carbonato di calcio e/o magnesio). Nel caso in cui il calcare sia ricco in dolomite (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), le calci prodotte saranno classificate come calci magnesiache, e differenziate a seconda della percentuale di dolomite nel materiale di partenza.

La produzione delle calci calciche inizia con la calcinazione della pietra calcarea, che attraverso una reazione fortemente endotermica (1) genera ossido di calcio (calce viva);



La liberazione di anidride carbonica è del 44% in massa rispetto al carbonato di calcio iniziale. La decomposizione termica del carbonato di calcio è influenzata da vari parametri: la facilità di fuoriuscita dell'anidride carbonica, la struttura della pietra da calce, le dimensioni dei frammenti di pietra, la temperatura di cottura e la presenza di impurità. Le condizioni ottimali per ottenere una calce pregiata, cioè più reattiva a contatto con l'acqua sono: l'utilizzo di calcari porosi in frammenti di piccole dimensioni, che consentono la diffusione dell'anidride carbonica verso l'esterno (Cantisani *et al.*, 2008), una cottura “dolce”, ovvero tra

850-900 °C, che produce cristalli di ossido di calcio reattivi, quindi facilmente idratibili, poiché di piccole dimensioni e con elevata superficie specifica; e la presenza di impurità (minerali argillosi e silice in quantità non troppo elevata) in grado di catalizzare la decomposizione del carbonato già attorno ai 600 °C, facilitando l'eliminazione dell'anidride carbonica.

Lo *spegnimento* (o *estinzione*) della calce viva avviene secondo la seguente reazione esotermica:



La quantità di acqua necessaria, per l'ossido di calcio puro, è del 32% in peso, ma per ottenere uno spegnimento completo, viene aggiunta fino al 50% di acqua. L'idratazione della calce produce idrossido di calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) in forma di portlandite, e comporta un aumento di volume di circa due o tre volte (Rattazzi, 2007). Si possono ottenere tre diversi tipi di calce aerea: calce idrata in polvere, calce idrata in pasta e grassello. Le prime due si differenziano per il contenuto di acqua libera, mentre tra calce idrata in polvere e grassello cambia il metodo di spegnimento che, nel primo caso, viene effettuato industrialmente con una quantità d'acqua stechiometrica in apparati detti *idratatori*, mentre per la produzione di grassello, la calce viene spenta secondo il metodo tradizionale con un eccesso di acqua. Il grassello contiene il 35-45% di acqua libera e da questo dipende la sua consistenza. Per metodo di spegnimento tradizionale s'intende il procedimento contenuto nelle testimonianze di Vitruvio e Plinio, i quali raccomandano l'utilizzo di calcari puri e microcristallini, lo spegnimento con un eccesso di acqua e una successiva fase di stagionatura in ambiente anerobico. Queste condizioni, purtroppo, attualmente non vengono seguite in modo fedele per produrre il grassello commerciale, quindi la resa finale spesso non è di ottima qualità (Rattazzi, 2007).

Come è specificato nella reazione (2), l'acqua per lo spegnimento della calce deve essere allo stato liquido; in tal modo l'ossido di calcio andrà rapidamente in soluzione rendendo soprassatura la soluzione e causando così la nucleazione di numerosi e piccoli cristalli di portlandite.

La peculiare plasticità e lavorabilità del grassello è data da due motivazioni di carattere chimico: la piccola dimensione dei cristalli di portlandite, che riescono a

trattenere molta acqua, e la forma tabulare dei cristalli, che permette uno scivolamento reciproco degli stessi. La forma dei cristalli di portlandite passa da prismatica a tabulare durante la *stagionatura* (trasformazione che non avviene nella calce idrata in polvere). Purtroppo i procedimenti industriali per la produzione del grassello di uso commerciale, non prestano molta attenzione alle modalità e ai tempi di stagionatura, e nemmeno alla certificazione delle caratteristiche chimico-fisiche del materiale.

L'ultima parte di questo lungo processo è rappresentato dalla *presa* e dall'*indurimento* della calce; la prima è determinata dall'evaporazione dell'acqua libera, la seconda dalla reazione di carbonatazione dell'idrossido di calcio, attraverso la reazione in soluzione con l'acido carbonico, derivante dalla dissoluzione dell'anidride carbonica presente nell'aria, e successiva precipitazione del carbonato. La reazione comporta lo sviluppo di calore e un aumento di volume di circa l'11,7%. Questo processo, in murature di notevole spessore, può durare decine di anni, a causa della bassa mobilità dell'aria all'interno del sistema di pori, che riduce la disponibilità di CO<sub>2</sub>, e della progressiva evaporazione dell'acqua di impasto, che rallenta la dissoluzione della portlandite e la precipitazione della calcite, così che la velocità di reazione tende a diminuire esponenzialmente con la profondità.

Si parla di calci magnesiate quando si ha la presenza di carbonati di magnesio nei calcari di partenza (calcari magnesiaci e dolomitici), che in seguito a cottura, possono dar luogo a ossido di magnesio (MgO), meno reattivo dell'ossido di calcio (CaO) nei confronti dell'acqua e con una minore cinetica di carbonatazione. Le malte risultanti avranno buone proprietà meccaniche e buona durabilità, specialmente in ambiente marino. Scorreremo rapidamente le differenze che si riscontrano nei vari stadi che portano alla produzione delle calci magnesiate rispetto alle calci calciche. La temperatura di cottura della calce magnesiacca è più bassa (750-850 °C) poiché la dolomite si decompone a una temperatura inferiore rispetto alla calcite; la cottura deve realizzarsi preferibilmente in ambiente ricco di vapore acqueo in quanto favorisce la perdita di anidride carbonica, quindi la dissociazione del carbonato e la formazione di cristalli di ossido di magnesio (MgO), di piccole dimensioni e quindi reattivi; la

reazione di spegnimento delle calce magnesiache avviene più lentamente poiché il periclasi ( $MgO$ ) ha una minor velocità di idratazione, ed è meno solubile dell'ossido di calcio. Un'altra differenza è il grado di carbonatazione dell'idrossido, che nelle calce magnesiache non supera il 60% (contro il 95% dell'idrossido di calcio), reazione che non dipende strettamente dalla concentrazione di anidride carbonica ( $CO_2$ ) ma dalla temperatura ambientale. Nonostante ciò l'idrossido di magnesio è in grado di sviluppare un buon potere legante e una buona resistenza meccanica anche prima della sua carbonatazione, grazie alla caratteristica struttura fibrosa e microcristallina

### 1.3.2 L'aggregato

L'aggregato, o inerte, rappresenta lo scheletro dell'impasto ottenuto miscelando legante e acqua, ed è costituito da minerali singoli, frazioni di rocce ecc. Le sabbie migliori sono quelle silicee, senza elementi calcarei teneri o chimicamente alterabili, esenti da argilla e da sostanze organiche. La funzione principale dell'inerte è quella di limitare fessurazioni e fratture causate dal ritiro del legante durante le fasi di presa ed indurimento. La scelta dell'inerte influisce sulle caratteristiche meccaniche della malta, ad esempio la presenza di un ampio assortimento granulometrico rende la malta resistente, questo perché i grani più piccoli vanno ad occupare gli spazi tra quelli più grandi, e ciò comporterà un minor utilizzo di legante e quindi una diminuzione del ritiro.

Una malta con buona resistenza alla trazione è caratterizzata da una buona aderenza tra aggregato e legante, che dipende dalla tessitura superficiale dell'inerte e dalla quantità d'acqua dell'impasto, che però tende ad aumentare la porosità del manufatto diminuendone la resistenza meccanica. Nella scelta dell'aggregato è determinante considerarne anche la composizione; la presenza di impurità può infatti compromettere la durabilità della malta; in particolare la presenza di sostanze a base di zolfo (solfati e solfuri) possono dare luogo a fenomeni espansivi (ad esempio la formazione di gesso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) nella calce aerea), la presenza di minerali argillosi sulla superficie dell'aggregato impedisce una buona adesione con il legante e quindi aumenta le possibilità di degrado, come anche la presenza di cloruri, presenti specialmente in sabbie marine.

## 2. Lo studio delle malte

Negli ultimi decenni lo studio delle malte storiche ha compiuto notevoli progressi grazie all'adozione dell'approccio mineralogico-petrografico per la caratterizzazione delle stesse e delle forme di degrado in esse presenti. Fino agli inizi degli anni '80 infatti, le analisi sulle malte erano prevalentemente di tipo chimico (per via umida) ciò comportava dei problemi circa l'interpretazione dei risultati ottenuti, a causa della difficoltà di separare l'aggregato dal legante, spesso di natura molto diversa.

Lo studio delle malte comprende un ampio raggio d'indagine, sono molte le tecniche usate al giorno d'oggi, la scelta del procedimento operativo per lo studio di un campione viene fatta a seconda dei parametri indagati e della quantità di materiale disponibile.

### 2.1 Strumenti utilizzati per lo studio delle malte e dei suoi componenti

#### 2.1.1 L'approccio petrografico allo studio delle malte

Il metodo che permette di ottenere la maggior quantità di informazioni da un campione di malta è lo studio in sezione sottile al microscopio ottico (OM, *Optical Microscope*) in luce trasmessa.

Lo studio petrografico delle malte, così come quello delle rocce, viene effettuato utilizzando un microscopio ottico in luce trasmessa nelle configurazioni a “*nicol* paralleli” (cioè con luce polarizzata da un singolo polarizzatore posto alla base del condensatore) e a “*nicol* incrociati” (cioè con l'inserimento di un secondo polarizzatore al primo perpendicolare), con ingrandimenti dell'obiettivo generalmente compresi tra 2,5x e 40x. La preparazione della sezione sottile è un procedimento che richiede una particolare abilità da parte dell'operatore; essa consiste nell'inglobamento del campione in resina epossidica, un successivo incollaggio su un vetrino ed infine la spianatura e la lisciatura, mediante carte abrasive (per mezzo di una lappatrice) e paste abrasive (carburo di silicio) a diversa *grana*, che portano il campione ad uno spessore di 30  $\mu\text{m}$ .

L'osservazione al OM consente l'individuazione delle principali caratteristiche tessiturali e composizionali dei materiali lapidei artificiali e naturali.

Lo studio delle malte al OM comprende vari aspetti:

- La determinazione della composizione mineralogico-petrografica dell'aggregato, dalla quale si ottengono informazioni sulla provenienza dei materiali utilizzati;
- La granulometria e la forma dell'aggregato, che danno informazioni sulla tecnologia di produzione del manufatto (ad esempio se l'inerte era stato setacciato e/o macinato prima di essere aggiunto all'impasto);
- La distribuzione all'interno del legante e l'orientazione dei grani dell'aggregato, che ci informano indirettamente sulle tecniche di produzione, in particolare sull'accuratezza e sulla pressione esercitata durante la miscelazione dell'impasto;
- La composizione e altre caratteristiche del legante: la presenza di grumi di calce, frammenti della pietra da calce che non sono stati sufficientemente cotti, indica un difetto tecnologico ma permette di identificare il tipo di pietra utilizzata per la produzione della calce utilizzata nell'impasto. È possibile anche osservare la eventuale presenza di particolari grumi di calce chiamati "bottaccioli", cioè porzioni di calce che si è idratata e carbonatata in opera, indicando scarsa accuratezza nella fase di spegnimento della calce (calcinazione di frammenti di pietra troppo grossi oppure utilizzo di frammenti stracotti per i quali il processo di idratazione risulta considerevolmente rallentato carbonatazione, grazie alla caratteristica struttura fibrosa e microcristallina). Questi determinano una minore resistenza meccanica della malta e l'instaurarsi di tensioni dovute all'aumento di volume delle specie mineralogiche durante l'idratazione. Possono essere anche riconosciute fasi cristalline caratteristiche di specifici leganti, come ad esempio l'idromagnesite nel caso di calci magnesiache;
- La quantità e la tipologia della porosità (primaria e secondaria) permette di ipotizzare il quantitativo di acqua aggiunto all'impasto ed il metodo di preparazione della malta;
- Il rapporto aggregato/legante (rapporto A/L) consiste nella determinazione delle proporzioni tra i due principali componenti dell'impasto, ed è indicativo

delle variazioni di volume (ritiro del legante), della formazione di porosità e della microstruttura; parametri che hanno una forte influenza sulle caratteristiche fisico-meccaniche della malta (in particolare, la capacità di trattenere l'acqua, la permeabilità, la resistenza meccanica e la durabilità) (Casadio *et al.*, 2005);

- Stato di conservazione dell'impasto e riconoscimento di eventuali fasi secondarie, sia all'interno della porosità, che per reazioni tra aggregato e legante.

### 2.1.2 L'analisi compositiva delle malte

Per lo studio della composizione mineralogica dell'aggregato, del legante o della malta nella sua interezza sono disponibili numerose tecniche analitiche, la cui scelta avviene a seconda dello scopo dell'indagine, dell'accessibilità agli strumenti e della quantità di campione disponibile.

#### *La diffrazione dei raggi X*

La diffrazione dei raggi X (XRD, *X-ray diffraction*) è una tecnica analitica che si basa sull'identificazione dell'angolo di diffrazione  $\theta$  di un fascio monocromatico di raggi X incidente su un campione di materiale avente una struttura cristallina o policristallina. Tale angolo è funzione di una specifica distanza interplanare  $d$  del reticolo cristallino, alla quale corrisponderà un diverso angolo di diffrazione  $\theta$ . L'insieme degli angoli di diffrazione e le intensità relative sono caratteristiche delle diverse fasi cristalline, e ne permettono pertanto il riconoscimento.

Il fenomeno della diffrazione avviene quando viene soddisfatta l'equazione di Bragg, la quale afferma che:

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (3)$$

in cui:

$\lambda$ , è la lunghezza d'onda della radiazione incidente monocromatica (Å);

$\theta$ , è l'angolo di diffrazione (°);

$d$ , è la distanza interplanare del cristallo (nm);

$n$ , è un numero intero che indica l'ordine della diffrazione.

$\lambda$  e  $\theta$  sono noti dalle misurazioni dello strumento.

Il diffrattometro a raggi X utilizza generalmente il "metodo delle polveri", che comporta la macinazione del campione in una polvere impalpabile, che viene collocata su un apposito porta-campioni. In condizioni ideali, le particelle

all'interno di questa polvere hanno una orientazione casuale, e sono pertanto in grado di diffrangere i raggi X per ciascuna famiglia di piani cristallografici ogni volta che la legge di Bragg risulta soddisfatta; questo avviene per ragioni statistiche, in gran parte del campione.

I dati vengono raccolti in un diffrattogramma, che riporta il numero di impulsi in funzione dei gradi dell'angolo  $2\theta$ , cioè l'angolo tra il raggio incidente ed il raggio rifratto, che risultano equi-inclinati rispetto alla normale al piano cristallografico. Ogni fase cristallina presente nel campione produrrà un insieme di picchi di diffrazione la cui intensità dipende da molti fattori (abbondanza della specifica fase cristallina, cristallinità, orientazione preferenziale delle particelle, numero di piani reticolari per unità di volume, assorbimento dei raggi X, ecc.), cosicché in generale si potranno ottenere dati qualitativi o semiquantitativi sulla composizione mineralogica, e solo attraverso tecniche specifiche (ripresa in capillare, raffinamento Rietveld) si potranno ottenere dati quantitativi sulle abbondanze relative delle diverse fasi mineralogiche ed eventualmente di quella amorfa.

#### *La spettrofotometria ad infrarossi*

La spettrofotometria ad infrarossi permette di individuare le sostanze organiche (oli, resine, colle, coloranti ecc.) e numerose sostanze inorganiche (carbonati, solfati, silicati, ossalati, ecc.) presenti nel campione (Derrick *et al.*, 1999).

Lo strumento si basa sulla proprietà dei gruppi funzionali (carbonati, solfati, ecc.) di assorbire in modo caratteristico la radiazione infrarossa. I risultati vengono presentati in uno spettro IR (*infrared reflection*), cioè un grafico che riporta la trasmittanza (o la assorbanza) in funzione della lunghezza d'onda della radiazione infrarossa. La trasmittanza (T %), è una grandezza che indica la percentuale di radiazione incidente che passa attraverso il campione senza essere assorbita, mentre l'assorbanza (A %) è il logaritmo inverso della trasmittanza.

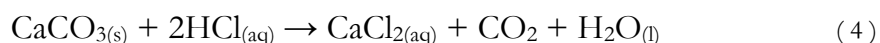
Gli spettrofotometri FT-IR sono dotati, inoltre, di un interferometro della trasformata di Fourier, che permette di ottenere dei buoni risultati anche quando il campione disponibile è ridotto, oppure la concentrazione di una determinata sostanza nel campione è bassa.

L'analisi può essere effettuata su campione totale o su una frazione dello stesso; l'associazione di un microscopio ottico allo spettrofotometro ad infrarossi consente di conservare l'informazione microstrutturale e di analizzare campioni di ridotte dimensioni.

#### *L'analisi calcimetrica*

La calcimetria è una tecnica analitica che permette di calcolare il contenuto di carbonati, in genere di carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), in base al volume di anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ) prodotta dalla reazione del campione con l'acido cloridrico ( $\text{HCl}$ ) (Leone *et al.*, 1988). La procedura analitica da utilizzare per l'esecuzione di questa misura è descritta nelle norme UNI 11139-2004 e UNI 11140-2004.

Il campione, macinato, essiccato, pesato (circa 0,5 g) e posto in un contenitore di vetro collegato al calcimetro, viene fatto reagire in un ambiente confinato con 10 mL di soluzione di acido cloridrico ( $\text{HCl}$ ) concentrato in rapporto 2:3, secondo la reazione;



Il volume di  $\text{CO}_2$  sviluppata viene misurata dal calcimetro e, grazie ad opportuni calcoli qui di seguito riportati, si ottiene la percentuale di carbonato presente inizialmente nel campione.

Il calcolo delle moli di anidride carbonica prodotte dalla reazione ( 4 ) viene effettuato mediante la formula;

$$n = PV / RT \quad (5)$$

in cui:

$P$ , è la pressione atmosferica (atm);

$V$ , è il volume di  $\text{CO}_2$  misurata nella buretta graduata del calcimetro;

$R$ , è la costante universale dei gas (  $(\text{L} \cdot \text{atm})/(\text{°K} \cdot \text{mol})$  );

$T$ , è la temperatura ambientale (del laboratorio) ( $\text{°K}$ ).

La quantità, in grammi, di carbonato di calcio si ottiene moltiplicando il numero di moli di anidride carbonica sviluppata dalla reazione ( 4 ) per il peso molecolare del carbonato di calcio, secondo la seguente relazione:

$$g = n \cdot MMR \quad (6)$$

in cui:

$g$ , è la quantità di sostanza in grammi;

$n$  e  $MMR$ , sono rispettivamente il numero di moli e il peso molecolare della sostanza considerata.

Calcolo della percentuale di carbonato di calcio presente nel campione iniziale si ricava infine dalla seguente relazione:

$$\% \text{CaCO}_3 = (g \text{CaCO}_3 / g \text{campione}) \cdot 100 \quad (7)$$

## 2.2. Tecniche di elaborazione d'immagine

### 2.2.1 L'analisi d'immagine su sezione

L'analisi d'immagine (DIA, *digital image analysis*), è un metodo d'indagine che si serve di specifici *software* per elaborare le immagini relative ai campioni in esame, al fine di ottenere una quantificazione delle diverse componenti considerate. Le immagini possono essere acquisite in microscopia ottica su sezione sottile oppure mediante scannerizzazione di sezioni di campioni (malte, ceramiche, cementi, materiali lapidei, ecc.), utilizzando adeguati scanner ad alta risoluzione, o ancora impiegando tecniche sensibili all'assorbimento dei raggi X e al numero atomico medio, quali ad esempio la microtomografia, e la misura degli elettroni retrodiffusi in microscopia elettronica a scansione.

Il principale limite della DIA è che la segmentazione automatica non è efficace nei casi in cui la differenza di colore o di tonalità di grigio tra i diversi costituenti della malta è irrilevante. Per risolvere questo problema, spesso si utilizzano specifici coloranti chimici o resine colorate in grado di evidenziare alcune porzioni di campione.

Se si dispone di campioni di malta con una delle componenti di natura carbonatica, si può utilizzare una soluzione di Alizarina Red S (un colorante utilizzato solitamente in sedimentologia per distinguere la calcite dalla dolomite) che reagendo con il carbonato di calcio lo evidenzia colorandolo di una tonalità rosacea. Questo metodo funziona anche nei casi in cui la malta sia costituita da legante ed aggregato di natura carbonatica; infatti, nella matrice, costituita da particelle di piccolissime dimensioni, e quindi con un'ampia superficie di reazione, la colorazione sarà molto più rapida ed intensa, rispetto a quella

dell'aggregato, costituito da grani più grandi (Casadio *et al.*, 2005). I pori di maggiori dimensioni possono invece essere evidenziati inglobando i campioni con una resina epossidica alla quale è stato aggiunto un colorante a base di ftalocianina che conferisce alla resina una colorazione verde smeraldo. Questi trattamenti permettono quindi di procedere con maggiore agilità alla segmentazione delle immagini, e di separare la superficie dell'immagine occupata dalla porosità, dal legante e dall'aggregato, ed eventualmente da granuli di aggregato di diversa composizione. Questo permette di calcolare il rapporto areale aggregato/legante, che può essere considerato rappresentativo del rispettivo rapporto volumetrico (Carò & Di Giulio, 2004; Carò *et al.*, 2006).

Nel caso generale di un aggregato multi-componente, dal rapporto volumetrico aggregato/legante si può ricavare il valore del rapporto F delle masse utilizzando la seguente relazione:

$$F = \alpha \cdot (\text{volume aggregato/volume legante}) \quad (8)$$

in cui,  $\alpha = \frac{\sum_{i=1}^n (v_i/V \cdot d_i \cdot \text{MMR}_i)}{(d_l \cdot \text{MMR Ca(OH)}_2)}$ ,

$n$  è il numero dei componenti nell'aggregato;

$V$  è il volume totale dell'aggregato;

$v_i$  è il volume del componente  $i$ -esimo dell'aggregato;

$d_i$  è la densità dell'aggregato;

$\text{MMR}_i$  il peso molecolare dell'aggregato;

$d_l$  è la densità del legante (modificato da Casadio *et al.*, 2005).

La DIA è uno strumento di analisi versatile che dimostra di essere preciso, applicabile a un numero elevato di malte differenti, con tempi di analisi inferiori e che comporta una minore soggettività rispetto ad altre tecniche quali l'utilizzo del contatore di punti oppure la stima per confronto con tavole di comparazione. Mediante la DIA si ottengono risultati rappresentativi se la superficie del campione è abbastanza ampia o se vengono indagate più sezioni per uno stesso campione. La tecnica è inoltre facilmente accessibile, richiedendo solamente la preparazione di una sezione del campione, un microscopio e un software per l'elaborazione dell'immagine digitale.

Si tratta tuttavia di una analisi in 2D di un oggetto tridimensionale, il che comporta necessariamente delle limitazioni. Si è osservata infatti una tendenza a

sottostimare la grana delle particelle, che sembra aumentare con l'aumento della dimensione dei granuli (Carò & Di Giulio, 2004). Questa caratteristica può anche essere evidenziata dalla illustrazione di Figura 1, che riporta il modello 3D di un materiale con rapporto aggregato/legante 1:3 (Figura 1a), e la relativa curva di distribuzione granulometrica ottenuta in 3D per un certo numero di sezioni 2D (Figura 1b). (Immagini realizzate con GRADGENE3D, un *software* in fase di sviluppo da parte di M. Faccenda, C. Mazzoli e M. Secco, Dip. di Geoscienze. Comunicazione personale di C. Mazzoli).

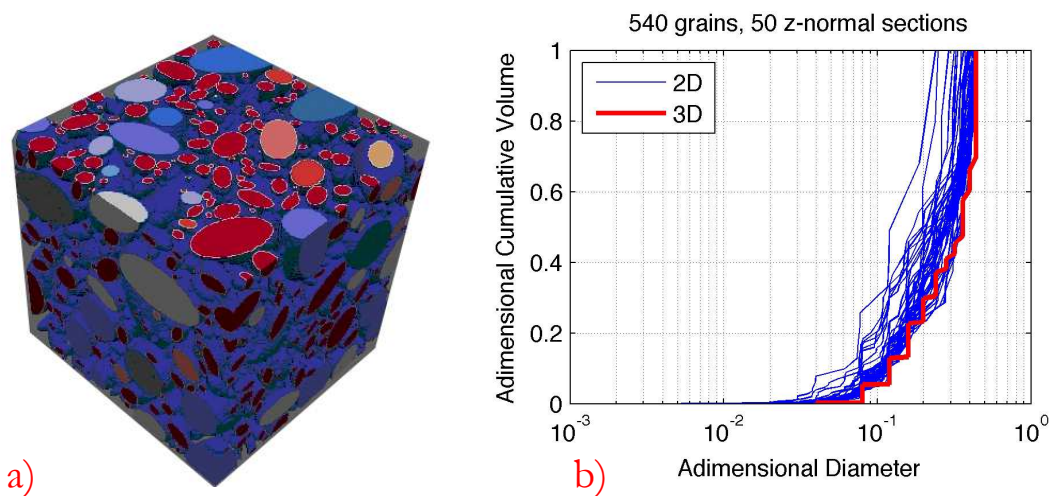


Fig. 1: a) modello 3D di una malta; b) curve di distribuzione granulometrica ottenute su 50 sezioni ed in 3D.

### 2.2.2 La microtomografia a raggi X

La microtomografia computerizzata a raggi X, o micro-CT (*X-ray computed microtomography*), è una tecnica analitica che sfrutta la differenza di assorbimento dei raggi X in materiali a densità diversa, e che permette di effettuare un'analisi quantitativa in 3D dei diversi componenti all'interno di materiali eterogenei con elevata risoluzione spaziale. Si tratta di una tecnica molto versatile, che viene utilizzata in molti campi, da quello medico-sanitario a quelli della biologia, delle scienze dei materiali, delle geoscienze, anche se utilizzando strumentazioni dalle geometrie ed energie impiegate molto differenti.

Il metodo si basa sull'individuazione e sulla localizzazione sequenziale del grado di attenuazione della radiazione X incidente, essa dipende dalla composizione chimica di un dato volume di campione e dalla sua densità. Il metodo micro-CT permette l'identificazione delle interconnessioni del sistema poroso e quindi

l'analisi della struttura dei pori, ma anche l'analisi morfometrica di oggetti 3D e la frequenza della classe dimensionale, tutti parametri che identificano la tecnologia di produzione dei materiali artificiali, quali malte, ceramiche ecc (Kahl & Ramminger, 2012).

I dati acquisiti durante l'analisi sono rappresentati da una serie di radiografie ottenute per rotazioni successive del campione posto tra una sorgente puntiforme di raggi X e una telecamera CCD, la cui dimensione definisce la massima risoluzione possibile delle immagini. Da questo si deduce che avvicinando il campione alla sorgente si otterrà una maggiore risoluzione spaziale, ma su un volume di campione minore. Le immagini radiografiche vengono registrate ed elaborate per ricostruire una serie di sezioni dell'oggetto perpendicolari all'asse di rotazione, applicando alcune necessarie correzioni che tengono conto di imperfezioni geometriche dell'apparato, di derive strumentali e di artefatti legati all'assorbimento dei raggi X in prossimità dei bordi dell'oggetto (*thermal correction, misalignment compensation, ring artefact reduction, beam hardening*). Le sezioni così ricostruite, generalmente in scala di grigi ad 8 oppure 16 bit, nelle quali le tonalità di grigio corrispondono a differenti gradi di attenuazione dei raggi X, possono essere successivamente elaborate con tecniche di analisi d'immagine per segmentare le diverse componenti del campione che presentino un contrasto di attenuazione, ed ottenerne altrettanti modelli 3D, dai quali estrapolare dati quantitativi quali il volume, o i parametri morfometrici. Nel caso delle malte, si potranno ad esempio quantificare i volumi occupati dall'aggregato, dal legante, dai vuoti, dai componenti organici, ecc.

I vantaggi dell'analisi microtomografica risiedono nel fatto che restituisce informazioni in 3D, e pertanto è in grado di descrivere con precisione forma, posizione e orientazione di parti di un oggetto, ad una risoluzione che può raggiungere il micron.

Le principali limitazioni di questa tecnica risiedono nei tempi relativamente lunghi di acquisizione ed elaborazione, e nella dimensione massima dell'oggetto che può essere analizzato, limitata dalla attenuazione dei raggi X che lo attraversano, che in alcuni casi possono determinare problemi di rappresentatività del volume analizzato.

### 3. Procedimenti operativi

#### 3.1 I campioni: caratteristiche e confezionamento

I campioni esaminati nel presente studio sono stati prelevati da 8 provini di malta, da me preparati nel Laboratorio Geotecnico della C.S.G. Palladio (Figura 2) seguendo la Norma UNI EN 1015-2 (2000).

I materiali utilizzati sono stati un grassello di calce ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) commerciale come legante, ed una sabbia di quarzo ( $\text{SiO}_2$ ) normalizzata e setacciata secondo la Norma UNI EN 1015-1 (2000), con due diverse granulometrie, 1-2 mm e 5-8 mm, rispettivamente, mescolati utilizzando acqua distillata. La quantità d'acqua utilizzata per ogni impasto è stata di circa 50 ml, in modo da ottenere una buona lavorabilità ed omogeneità nella distribuzione delle due componenti fondamentali (aggregato e legante).

La malta così ottenuta, è stata messa in opera su tavelle di terracotta e lasciata indurire per circa 50 giorni in un ambiente fresco e relativamente umido.



Figura 2: Alcune fasi della preparazione dei provini di malta.

Durante la fase di presa e all'inizio del successivo processo di indurimento, i provini sono stati mantenuti umidi nebulizzando periodicamente acqua distillata

sulla superficie (un totale di circa 200 ml per ogni campione), per evitare che il fenomeno iniziale di evaporazione dell'acqua, causasse un eccessivo ritiro del legante, e quindi producesse fessurazioni sulla superficie e all'interno del provino. Gli 8 provini realizzati (Figura 3) si distinguono per la granulometria dell'aggregato e per il rapporto volumetrico aggregato/legante (Tabella 1).

Lo spessore dei provini varia a seconda della granulometria dell'aggregato, i provini con distribuzione granulometrica unimodale e granulometria compresa tra 1 e 2 mm, hanno uno spessore di circa 1 cm, mentre i provini con distribuzione granulometrica bimodale hanno spessore di circa 2 cm.

Terminata la fase della presa, ed iniziata quella dell'indurimento, sono stati prelevati due campioni (Figura 3) rappresentativi per ogni provino, uno secondo una sezione trasversale ed uno secondo una tangenziale. Di questi sono state da me preparate le sezioni sottili nel laboratorio della C.S.G. Palladio seguendo procedure standard secondo la Norma UNI 9724-4 (1990) (inglobamento del campione in resina epossidica, taglio, incollaggio su vetrino, levigatura).

Tabella 1: Caratteristiche granulometriche dei provini di malta confezionati, e rapporto aggregato/legante.

Campione	Granulometria	Distribuzione	Rapporto A/L
1U	1-2 mm	Unimodale	1:1
2U	1-2 mm	Unimodale	2:1
3U	1-2 mm	Unimodale	3:1
4U	1-2 mm	Unimodale	4:1
1B	1-2 mm e 5-8 mm in rapporto 3:1	Bimodale	1:1
2B	1-2 mm e 5-8 mm in rapporto 3:1	Bimodale	2:1
3B	1-2 mm e 5-8 mm in rapporto 3:1	Bimodale	3:1
4B	1-2 mm e 5-8 mm in rapporto 3:1	Bimodale	4:1

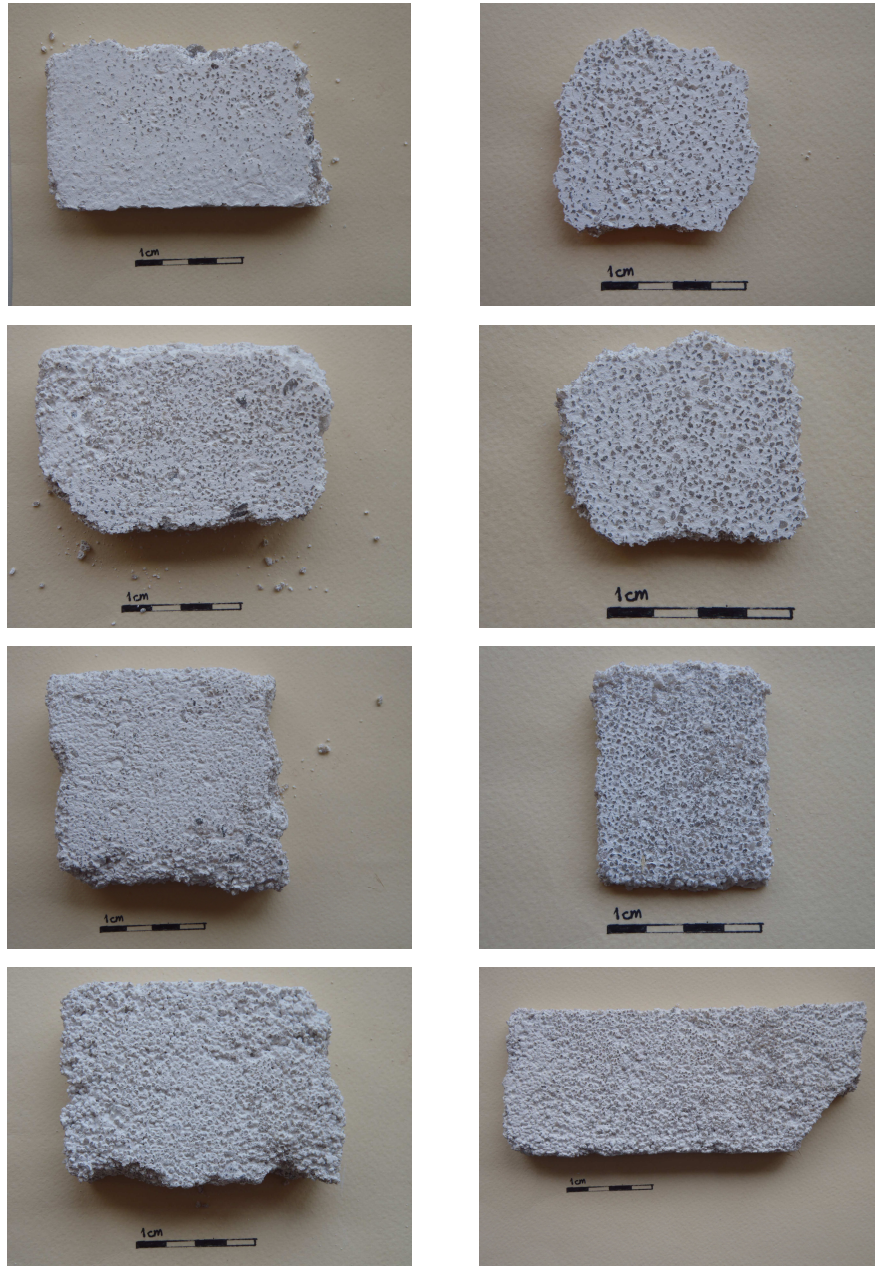


Figura 3: Campioni di malta prelevati dai provini. Dall'alto a sinistra: 1B, 1U, 2B, 2U, 3B, 3U, 4B, 4U.

## 3.2 Caratterizzazione delle materie prime e della malta

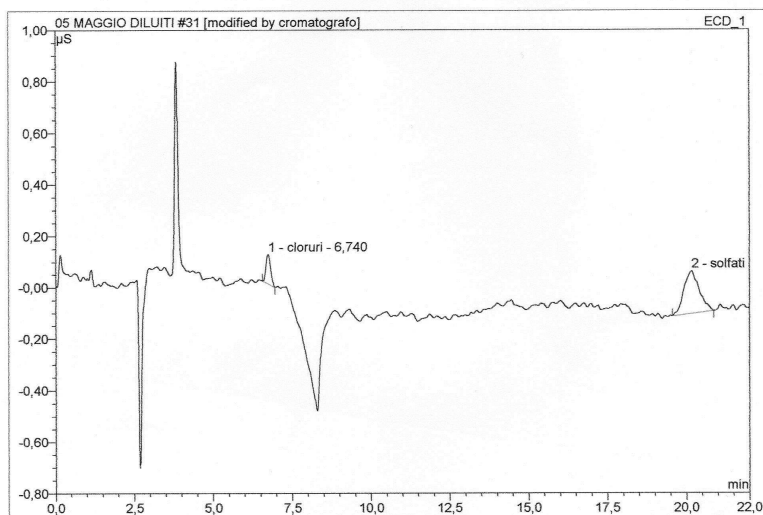
### 3.2.1 Il legante: grassello di calce

Per la produzione del grassello la calce viene spenta con un eccesso di acqua. Il grassello contiene il 35-45% di acqua libera e da questo dipende la sua consistenza plastica (Cantisani *et al.*, 2008). Nel nostro caso, il contenuto medio d'acqua del grassello, espresso come percentuale della massa della porzione di prova essiccata, è risultato del 98,5 % (ovvero circa il 50% di acqua della massa totale del campione umido).

L'assenza di sali e/o additivi è stata verificata mediante la cromatografia ionica (per l'individuazione di eventuali cloruri, nitrati e solfati secondo la NORMA UNI 11087, 2003) e l'analisi in spettrofotometria ad infrarossi in trasformata di Fourier (per l'individuazione di eventuali composti organici secondo la NORMA ASTM E1252-98, 2007) su campioni di grassello essiccati a 50 °C, fino al raggiungimento della massa costante.

L'interpretazione del cromatogramma ha evidenziato la presenza di quantità non rilevanti di cloruri (0,084 mg/l), solfati (0,642 mg/l) e fluoruri (valori medi di tre misure eseguite su soluzioni con concentrazione di 10 ppm di diversi campioni di grassello di calce) (Figura 4).

<b>Grassello</b>			
<b>Cl 10 ppm, SO4 10 ppm, NO3 10 ppm</b>			
Sample Name:	<b>Grassello</b>	Injection Volume:	<b>25,0</b>
Vial Number:	<b>127</b>	Channel:	<b>ECD_1</b>
Sample Type:	<b>unknown</b>	Wavelength:	<b>n.a.</b>
Control Program:	<b>Anioni</b>	Bandwidth:	<b>n.a.</b>
Quantif. Method:	<b>anioni1</b>	Dilution Factor:	<b>1,0000</b>
Recording Time:	<b>16/5/2012 15.00</b>	Sample Weight:	<b>1,0000</b>
Run Time (min):	<b>22,00</b>	Sample Amount:	<b>1,0000</b>



No.	Ret.Time min	Peak Name	Height µS	Area µS*min	Rel.Area %	Amount mg/L	Type
1	6,74	cloruri	0,114	0,019	17,11	0,042	BMB
2	20,18	solfati	0,166	0,094	82,89	0,542	BMB
<b>Total:</b>			0,279	0,113	100,00	0,584	

Figura 4: Risultato dell'analisi in cromatografia ionica.

L'analisi spettrofotometrica ha evidenziato i picchi appartenenti a moti vibrazionali di diverse specie quali, O-H (O-H *stretching* a 3640,1 cm<sup>-1</sup>), CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> *bending* a 873,3 cm<sup>-1</sup>) e C-O (C-O *stretching* a 1418,6 cm<sup>-1</sup>), che rispecchiano la natura chimica del grassello (portlandite, Ca(OH)<sub>2</sub>) e una piccola percentuale di materiale già carbonatato (CaCO<sub>3</sub>), dovuto probabilmente a scarsa attenzione alle modalità di conservazione, ed esposizione all'aria durante il prelevamento (Figura 5a).

L'analisi FT-IR dell'estratto acetone, ha ulteriormente evidenziato l'assenza di composti organici (Figura 5b) che avrebbero potuto essere aggiunti al grassello dal produttore, ma non dichiarati nelle specifiche tecniche.

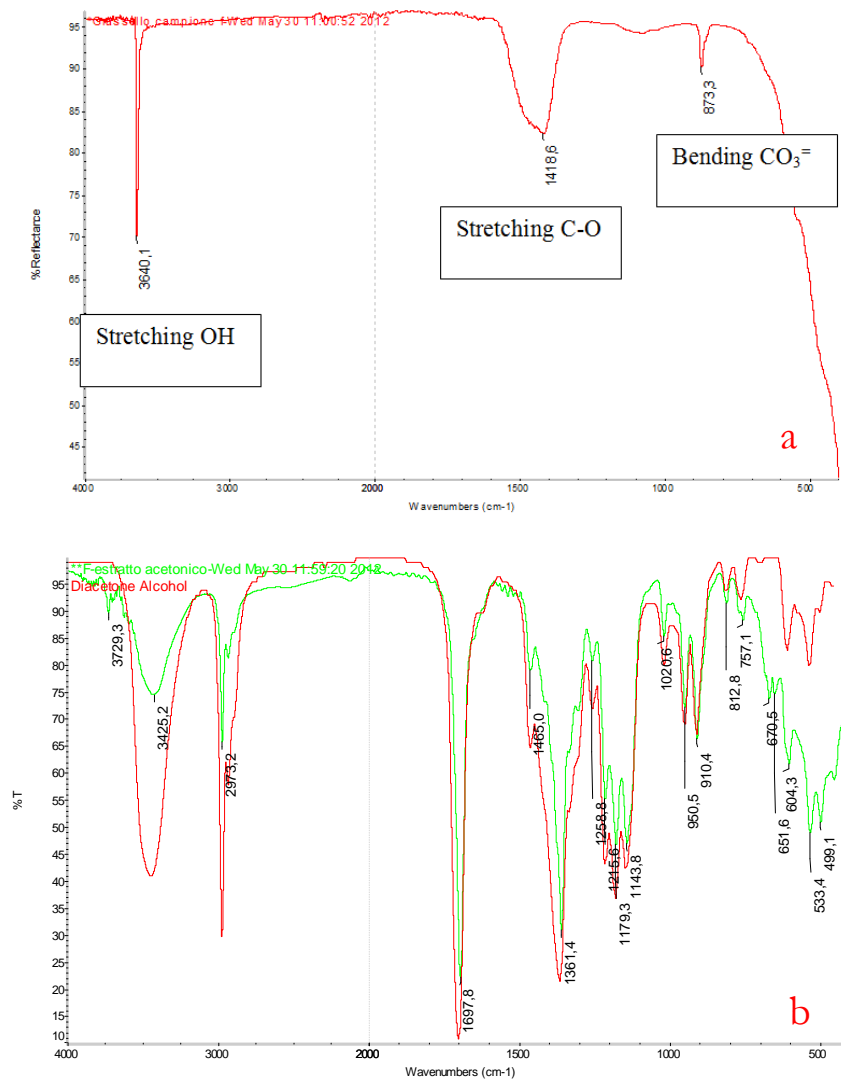


Figura 5: Spettro IR di un campione di grassello di calce essiccato: a) campione tal quale; b) estratto acetone del campione (in verde) confrontato con lo spettro del diacetone alcool (in rosso).

Un'ulteriore analisi qualitativa delle fasi presenti nel grassello è stata effettuata in diffrazione dei raggi X, secondo la Raccomandazione NorMal 34/91 (1991), la quale ha evidenziato la presenza di abbondante portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), come era ovvio aspettarsi, e di una piccola quantità di calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), stimata in modo semi-qualitativo intorno al 10% (Figura 6).

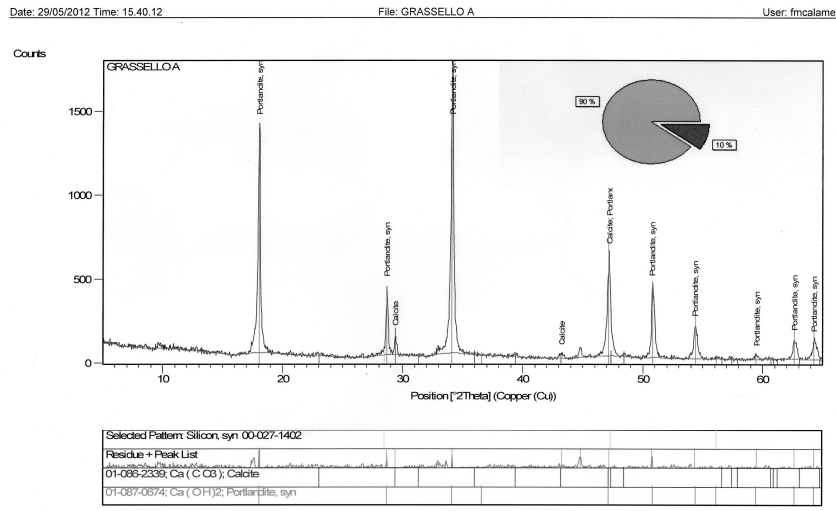


Figura 6: Spettro acquisito in diffrattometria delle polveri.

L'analisi calcimetrica del grassello, effettuata secondo la norma UNI 11139 (2004), ha fornito un risultato coerente con questo dato, rilevando la presenza di circa il 17% di carbonato di calcio. È tuttavia possibile che durante la fase di essiccaamento del grassello in forno ventilato il processo di carbonatazione abbia proceduto, portando ad una sovrastima del contenuto in carbonato di calcio.

### 3.2.2 L'aggregato: sabbia di quarzo

Le prove per la caratterizzazione chimico - fisica della sabbia di quarzo sono state eseguite su sei campioni, tre su campioni di sabbia di quarzo con granulometria 1-2 mm e tre su campioni di sabbia di quarzo con granulometria 5-8 mm (Figura 7). Sono stati calcolati il contenuto d'acqua, o umidità naturale (Norma UNI EN 1097-5, 2000), la massa volumica, apparente (Norma UNI EN 1097-6, 2002) e in mucchio (Norma UNI EN 1097-3, 1999), la percentuale di vuoti intergranulari (Norma UNI EN 1097-3, 1999), e l'assorbimento d'acqua (Norma UNI EN 1097-6, 2002) (Tabella 2).



Figura 7: Sabbia di quarzo normalizzata, utilizzata per il confezionamento delle malte:  
a) granulometria 1-2 mm; b) granulometria 5-8 mm.

Tabella 2: Caratteristiche relative all'aggregato utilizzato per il confezionamento delle malte, misurate seguendo le Norme UNI EN 1097-5 (2000), UNI EN 1097-6 (2002) e UNI EN 1097-3 (1999). I dati riportati si riferiscono alla media di tre misure. I valori percentuali di umidità naturale e di assorbimento d'acqua, sono relativi alle masse volumiche del campione essiccato.

Analisi	Sabbia di quarzo con granulometria 1-2 mm	Sabbia di quarzo con granulometria 5-8 mm
Umidità naturale	0,05 %	0,04 %
Massa volumica apparente	2,627 Mg/m <sup>3</sup>	2,618 Mg/m <sup>3</sup>
Assorbimento d'acqua	6,7 %	1,4 %
Massa volumica in mucchio	1,491 Mg/m <sup>3</sup>	1,454 Mg/m <sup>3</sup>
Percentuale di vuoti intergranulari	43,27 %	44,29 %

Come si può osservare in Tabella 2, i dati relativi alla massa volumica apparente ed in mucchio per le due sabbie sono molto simili, con differenze sulla seconda cifra decimale, ma differiscono sensibilmente per il valore dell'assorbimento d'acqua, che risulta notevolmente più elevato per la sabbia a granulometria più fine. Questo è dovuto alla maggiore superficie specifica ed alla minore dimensione media dei pori di quest'ultima.

### 3.2.3 La malta

La malta ottenuta dopo un periodo di stagionatura di circa 50 giorni, appare come un materiale friabile, poroso, in alcuni casi sensibile all'azione dell'acqua, ben adeso al supporto. L'osservazione su sezioni parallele e perpendicolari alla superficie ha evidenziato l'omogeneità nella distribuzione dell'inerte. Su ognuno dei campioni di malta è stato misurato il contenuto d'acqua ed il grado di carbonatazione.

Tabella 3: Dati ottenuti dalla determinazione del contenuto d'acqua della malta indurita ed essiccata (Norma UNI EN 1015-6, 2000).

Campione	Contenuto d'acqua (%)	Media (%)
1U	0,27	0,17
2U	0,17	
3U	0,12	
4U	0,12	
1B	0,13	0,16
2B	0,14	
3B	0,11	
4B	0,10	

Per quanto riguarda il contenuto d'acqua, il valore medio (Norma UNI EN 1015-6, 2000) è risultato di circa 0,165%. I dati relativi ai singoli campioni sono riportati in Tabella 3.

La determinazione del grado di carbonatazione percentuale è stata effettuata attraverso analisi calcimetrica su un provino di malta con distribuzione granulometrica unimodale dell'aggregato. Si è ottenuto un contenuto in  $\text{CaCO}_3$  pari al 22,55%, notevolmente inferiore rispetto a quello generalmente osservato, che dovrebbe essere pari al 60-70% dopo 2-3 settimane (Cantisani *et al.*, 2008). Le cause possibili possono essere molteplici, tra le quali si ipotizza la scarsa qualità del grassello, in quanto prodotto commerciale di origine industriale. Si è infatti osservato che questi prodotti hanno una minore reattività rispetto a quelli artigianali preparati seguendo le procedure e la tempistica previste dalle ricette storiche. Anche le condizioni di stagionatura hanno probabilmente avuto una qualche influenza sulla scarsa carbonatazione. Infatti, i campioni sono stati mantenuti parzialmente protetti da alcuni teli di nylon per ridurre l'evaporazione e mantenere valori di umidità relativa più elevati, dato che la stagionatura è avvenuta durante l'inverno in un ambiente chiuso parzialmente riscaldato.

### 3.3 Studio petrografico: valutazione del rapporto aggregato/legante

Attraverso uno studio petrografico in microscopia ottica a trasmissione (MO) su sezione sottile, si è stimata la percentuale di aggregato presente rispetto al legante, al fine di determinare un rapporto aggregato/legante (A/L), espresso come percentuale in volume dell'aggregato rispetto al legante (Norma UNI 11176, 2006). La determinazione del rapporto A/L è fondamentale per la caratterizzazione di una malta poiché, assieme alla determinazione della porosità, fornisce informazioni sul processo di preparazione del materiale, il grado di accuratezza della miscelatura dell'impasto e della scelta dei materiali oltre che la quantità di acqua usata. Tuttavia la Norma UNI 11176 (2006) non indica la modalità di determinazione di detto parametro. Tra i metodi per la determinazione del rapporto A/L più comunemente adottati dai laboratori commerciali che si occupano di diagnostica nel campo dei Beni Culturali, si possono annoverare il confronto con tavole di comparazione per la stima visuale delle percentuali (Figura 8), il metodo del conteggio dei punti, e l'elaborazione digitale di immagini microscopiche.

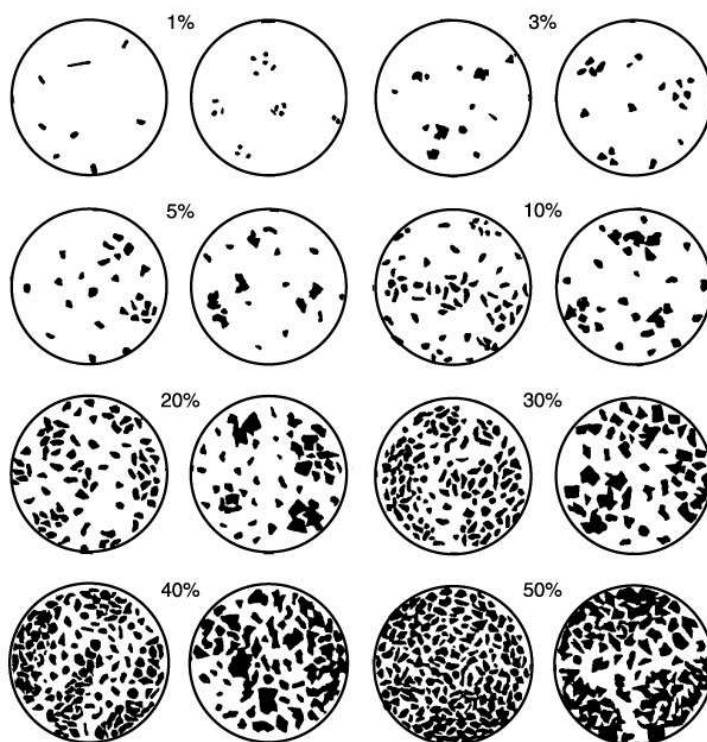


Figura 8: Tavola di comparazione per la stima visuale delle percentuali (Terry & Chilingar, 1955).

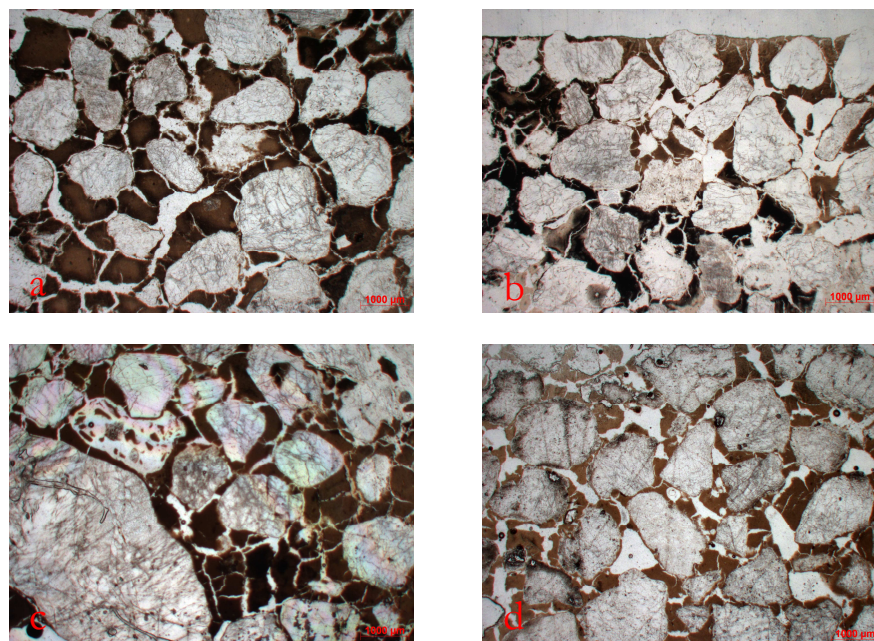


Figura 9: Immagini in microscopia ottica dei campioni 1U (a), 2U (b), 3B (c) e 4B (d), che si differenziano per il diverso rapporto aggregato legante, che aumenta da (a) a (d).

L'analisi petrografica al microscopio ottico è stata effettuata per tutti i campioni di malta, sia sulle sezioni trasversali che su quelle tangenziali. In Figura 9 sono rappresentati, a titolo di esempio, alcuni dei campioni. La stima del rapporto aggregato/legante utilizzando il metodo del confronto con tavole di comparazione ha fornito i dati riportati in Tabella 4. I valori ivi riportati si riferiscono alla media di tre determinazioni in zone diverse di ogni singola sezione sottile, eseguite con un ingrandimento del 2,5X. Per evitare l'introduzione di un fattore di soggettività, è stata adottata una procedura che garantisse di effettuare le misure senza conoscere il numero del campione, e quindi il relativo rapporto A/L di preparazione.

Le percentuali di aggregato stimate si sono concentrate entro gli intervalli riportati in Tabella 5. Per ognuno di essi è stato associato un possibile rapporto A/L, tra quelli utilizzati nella realizzazione delle malte.

Come si può notare (Tabella 6) in più della metà dei casi (11 sezioni su un totale di 17) il rapporto A/L ottenuto con il metodo del confronto con tavole di comparazione risulta considerevolmente sovrastimato rispetto a quello di preparazione. Anche i campioni con un minore rapporto A/L risultano mediamente sovrastimati. In generale, il metodo del confronto con tavole di

comparazione è riuscito a separare i campioni con rapporto A/L 1:1 e 2:1 da quelli con rapporto A/L 3:1 e 4:1, ma è risultato del tutto inadeguato per una caratterizzazione di maggior dettaglio di questo parametro.

Tabella 4: Percentuali di aggregato stimate dall'osservazione al microscopio ottico, per confronto con tavole di comparazione.

Campione	Percentuale di aggregato stimata al Microscopio (%)	
	Sezione a taglio trasversale	Sezione a taglio tangenziale
1B	26,7	30
1U	25	33,3
2B	28,3	30,8
2U	33,3	34,3
3B	46,7	45
3U	48	46,75
4B	45	48,3
4U	40	50

Tabella 5: Intervalli delle percentuali e possibile associazione con i rapporti A/L.

Intervalli di percentuali di aggregato (%)	Rapporto assegnato
$\leq 28,3$	1:1
$30 < x < 33,3$	2:1
$38,3 < x < 40$	3:1
$\geq 45$	4:1

Tabella 6: Stima dei rapporti A/L secondo gli intervalli di Tabella 5. *tr*: sezione trasversale; *tg*: sezione tangenziale.

Campione	Percentuale di aggregato stimato (%)	Rapporto A/L di preparazione	Rapporto A/L stimato
1B <i>tr</i>	26,7	1:1	1:1
1B <i>tg</i>	30	1:1	2:1
1U <i>tr</i>	25	1:1	1:1
1U <i>tg</i>	33,3	1:1	2:1
2B <i>tr</i>	28,3	2:1	1:1
2B <i>tg</i>	30,8	2:1	2:1
2U <i>tr</i>	33,3	2:1	2:1
2U <i>tg</i>	48,3	2:1	4:1
3B <i>tr</i>	46,7	3:1	4:1
3B <i>tg</i>	45	3:1	4:1
3U <i>tr</i>	50	3:1	4:1
3U <i>tg</i>	46,7	3:1	4:1
4B <i>tr</i>	45	4:1	4:1
4B <i>tg</i>	48,3	4:1	4:1
4U <i>tr</i>	40	4:1	3:1
4U <i>tg</i>	50	4:1	4:1

### 3.4 Determinazione del volume reale di aggregato

Per interpretare in modo corretto le stime ottenute in sezione sottile è necessario considerare il reale rapporto A/L, cioè considerando i volumi reali di aggregato usati durante la preparazione della malta, piuttosto che il volume in mucchio.

Nella Tabella 7 è riportato il calcolo dei volumi reali di aggregato utilizzati negli impasti degli 8 provini e il rapporto A/L, considerata la massa volumica dell'aggregato. La massa volumica di un materiale, poroso o sciolto, esprime il rapporto tra la massa del campione essiccato e il suo volume, misurato come

porzione di volume occupato in acqua, ovvero considerando il volume effettivo dei granuli, escludendone i vuoti intergranulari.

Nella Tabella 8 sono confrontati i rapporti A/L nominali con quelli reali calcolati sulla base della massa volumica. Si osserva come il rapporto A/L reale risulti sempre inferiore rispetto a quello nominale. Il motivo risiede nel fatto che il rapporto A/L nominale si basa sul volume in mucchio dell'aggregato, mentre quello reale, cioè quello che viene effettivamente osservato sul campione, si basa sul suo volume reale. Di conseguenza, le differenze tra campioni che hanno diversi rapporti A/L nominali, saranno meno evidenti, e pertanto difficilmente discriminabili, in sezione sottile.

Tabella 7: Calcolo del rapporto A/L per ciascun provino considerando la massa volumica dell'inerte usato. Massa volumica apparente (Norma UNI EN 1097-3:1999) della sabbia di quarzo: granulometria 1-2 mm: 2,627 g/cm<sup>3</sup>; granulometria 5-8 mm: 2,6175 g/cm<sup>3</sup>.

Campione	Rapporto A/L	Vol. apparente dell'aggregato (ml)		Volume reale totale (ml)	Rapporto A/L reale	Percentuale reale di aggregato nell'impasto
		Granulometria 1-2 mm	Granulometria 5-8 mm			
1B	1:1	350	150	278,16	0,56 : 1	35,90
1U	1:1	800	-	447,09	0,56 : 1	35,90
2B	2:1	350	150	278,16	1,14 : 1	53,27
2U	2:1	800	-	434,72	1,09 : 1	52,15
3B	3:1	350	150	278,16	1,46 : 1	59,35
3U	3:1	600	-	317,47	1,59 : 1	61,39
4B	4:1	350	150	278,16	1,93 : 1	65,87
4U	4:1	400	-	204,04	2,04 : 1	67,11

Tabella 8: Confronto tra i rapporti A/L nominali e reali.

Campione	Rapporto A/L preparazione	Rapporto A/L (Tabella 5 e 6)	Rapporto A/L (Tabella 7)
1B <i>tr</i>	1:1	1:1	0,56 : 1
1B <i>tg</i>		2:1	
1U <i>tr</i>		1:1	0,56 : 1
1U <i>tg</i>		2:1	
2B <i>tr</i>	2:1	1:1	1,14 : 1
2B <i>tg</i>		2:1	
2U <i>tr</i>		2:1	1,09 : 1
2U <i>tg</i>		4:1	
3B <i>tr</i>	3:1	4:1	1,46 : 1
3B <i>tg</i>		4:1	
3U <i>tr</i>		4:1	1,59 : 1
3U <i>tg</i>		4:1	
4B <i>tr</i>	4:1	4:1	1,93 : 1
4B <i>tg</i>		4:1	
4U <i>tr</i>		3:1	2,04 : 1
4U <i>tg</i>		4:1	

Ulteriori fattori che influenzano la variazione del rapporto A/L reale rispetto a quello nominale sono la perdita d'acqua per evaporazione, che causa un certo ritiro del legante, e le reazioni di carbonatazione del legante, che comportano un aumento del volume pari al 11,7 %.

### 3.5 Determinazione del rapporto aggregato/legante mediante analisi d'immagine

#### 3.5.1 Analisi del rapporto aggregato/legante in micro-CT

L'analisi microtomografica a raggi X è stata effettuata su quattro campioni a distribuzione granulometrica unimodale, rispettivamente con rapporto A/L pari a 1:1, 2:1, 3:1 e 4:1. I campioni sono stati inglobati in resina epossidica e successivamente carotati utilizzando una punta carotatrice dal diametro interno di 8 mm, presso i laboratori del Dipartimento di Geoscienze (Università di Padova). Data la dimensione dei granuli nella frazione grossolana dei campioni a distribuzione granulometrica bimodale (5-8 mm), dello stesso ordine di grandezza del diametro delle carote, queste non sarebbero risultate sufficientemente rappresentative del campione, e quindi non in grado di fornire una stima attendibile del rapporto A/L. D'altra parte, un aumento del diametro delle carote, avrebbe portato ad una eccessiva attenuazione della radiazione incidente.

Dopo aver provveduto ad un *averaging* 2x2 nelle immagini in scala di grigi a 8 bit delle sezioni tomografiche ricostruite (Figura 10), per aumentare il contrasto tra aggregato e legante, e ridurre il rumore (*blurring*), si è proceduto ad un complesso procedimento di segmentazione utilizzando il *software* CTAn della SkyScan. Inizialmente si è provveduto alla segmentazione delle fasi a maggiore attenuazione, seguite dalla porosità, imponendo opportune soglie (*threshold*). Le immagini così ottenute sono state ulteriormente raffinate attraverso un processo di pulizia con specifiche procedure di *despeckling*, e utilizzate per definire una regione di interesse (ROI, *region of interest*) che contenesse esclusivamente aggregato e legante. All'interno di questa ROI si è infine proceduto con la segmentazione dell'aggregato, scegliendo una opportuna soglia, ed utilizzando una serie di filtri per migliorare la qualità delle immagini (*despeckling, erosion and dilation morphological operations, shrink-wrap*). Il legante è stato successivamente segmentato per differenza. Una volta ottenute le immagini binarie di queste quattro componenti, è stato possibile ricostruire un modello 3D e calcolare il rapporto aggregato/legante. I risultati relativi alle percentuali dei volumi dei

diversi elementi segmentati, ottenuti dal modello 3D, sono schematicamente riportati in Tabella 9.

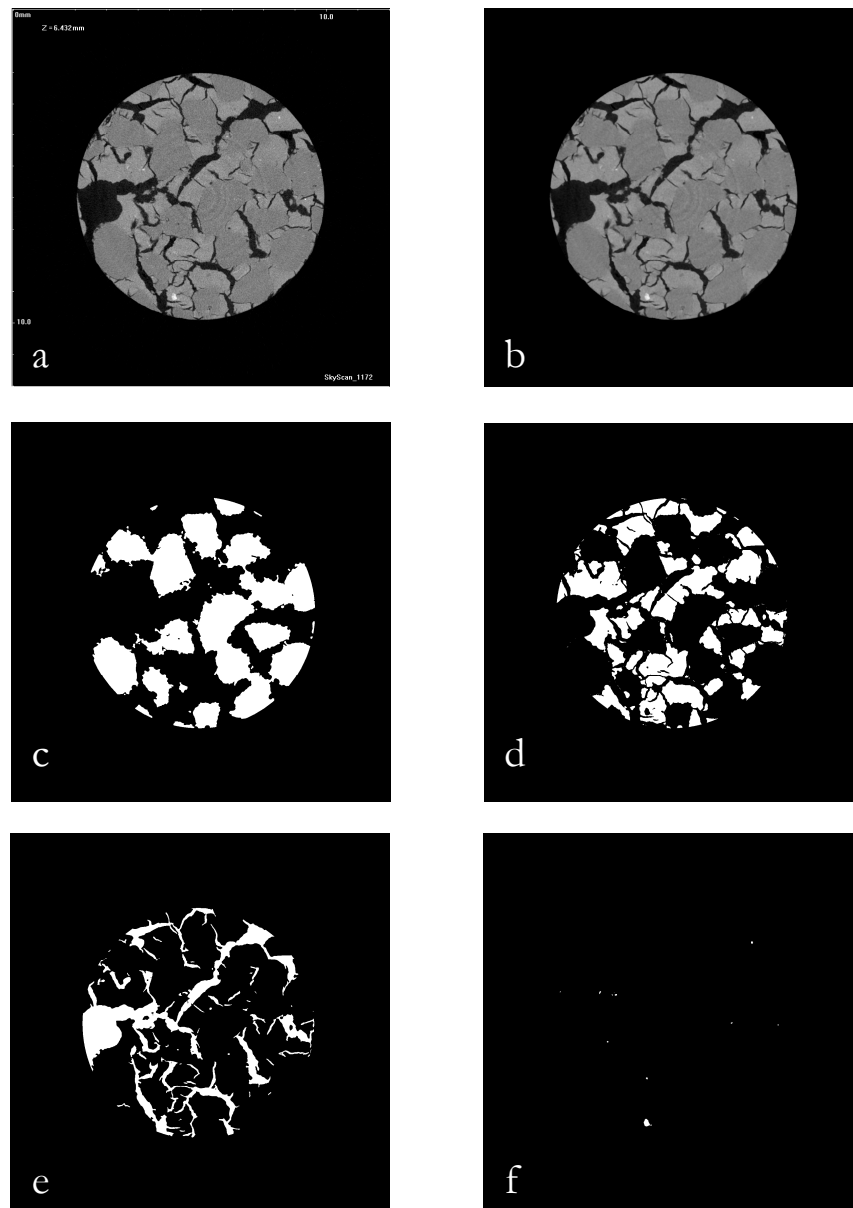


Figura 10: Esempio di segmentazione di una sezione ricostruita tramite microtomografia (Campione 1U). Il diametro della carota è di circa 8 mm. a) sezione ricostruita dalle riprese tomografiche; b) la medesima sezione dopo l'applicazione di un filtro di *averaging*; c) segmentazione dell'aggregato; d) segmentazione del legante; e) segmentazione della porosità; f) segmentazione delle particelle ad alta attenuazione.

Tabella 9: Percentuali ottenute dall'analisi microtomografia (3D).

Campione	Aggregato (%)	Legante (%)	Porosità (%)	Particelle ad alto assorbimento (%)
1U	46,65	36,02	17,03	0,23
2U	56,62	24,84	18,20	0,25
3U	73,21	8,54	18,10	0,05
4U	61,90	16,47	21,46	0,07

### 3.5.2 Analisi del rapporto aggregato/legante mediante DIA di immagini 2D scannerizzate

Le immagini in 2D sono state acquisite mediante scannerizzazione a colori RGB a 24 bit mediante uno scanner piatto a doppia lastra ad alta risoluzione, Epson V750 PRO con una densità ottica di 4.0 DMax e con risoluzione di 3600x3600 dpi (8x8  $\mu\text{m}$ ).

Per questo tipo di analisi, i campioni di malta sono stati inglobati a vuoto in resina epossidica contenente un colorante verde smeraldo a base di ftalocianina, e lucidati con carte abrasive a grana progressivamente più fine (carte da 60, 800, 1200, 2400, 4000). In questa maniera è stato possibile segmentare con facilità la porosità. Per la segmentazione del legante, si è invece provveduto alla acquisizione ed al confronto di immagini dei campioni prima e dopo l'applicazione di una soluzione di Rosso d'Alizarina in acido cloridrico (Figura 11). La percentuale di aggregato, calcolata grazie all'analisi d'immagine su campioni 2D, è stata ricavata per differenza dalla somma della matrice e della porosità. L'elaborazione d'immagine è stata effettuata con il *software ImageJ*.

Le operazioni che sono state fatte su ciascuna delle immagini relative ai campioni sono descritte nelle immagini che seguono (Figure 12, 13). Le percentuali ottenute grazie al comando “*Analyze Particles*” del *software ImageJ*, che calcola le aree dell'immagine segmentata, sono riportate nella tabella seguente (Tabella 10).

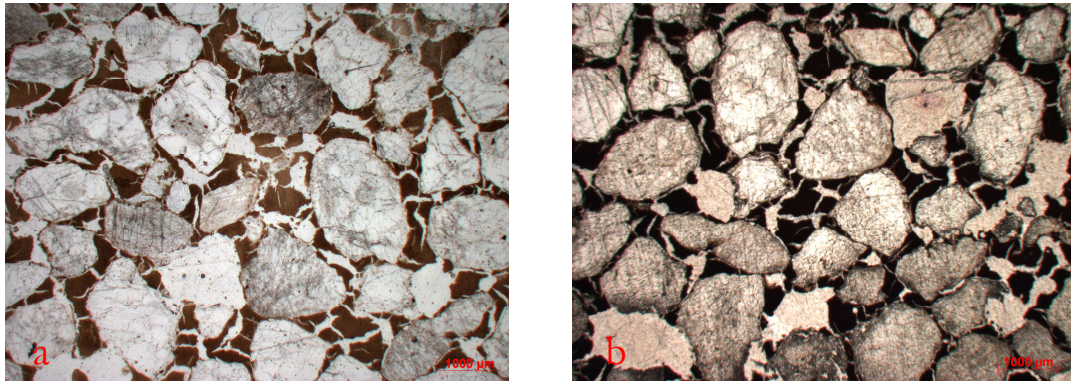


Figura 11: Immagini in microscopia ottica in luce parallela del campione 3U prima (a) e dopo (b) il trattamento con Alizarina.

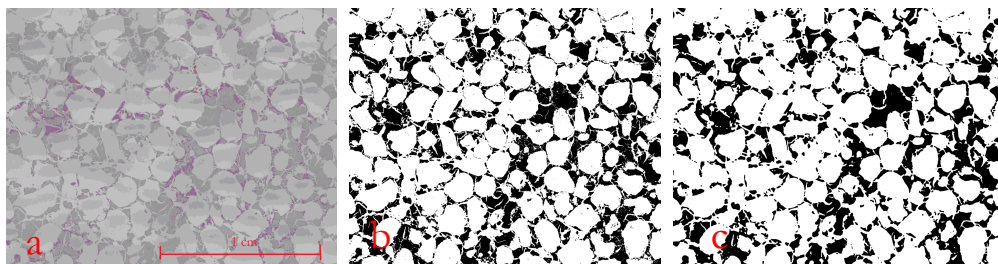


Figura 12: Analisi d'immagine di sezioni sottili acquisite con lo scanner per la segmentazione della matrice (Campione 2U). a) Sezione acquisita dopo la colorazione con Alizarina; b) Segmentazione con la funzione "Remove Outliers" del programma *ImageJ* (sostituisce di un pixel con la mediana dei pixel circostanti, se esso si discosta dalla media di più di un certo valore (soglia). Impostando il *Radius* si può determinare l'area utilizzata per il calcolo della mediana, che può differire per i chiari e per i scuri). c) Segmentazione con filtro "Median" del programma *ImageJ*.

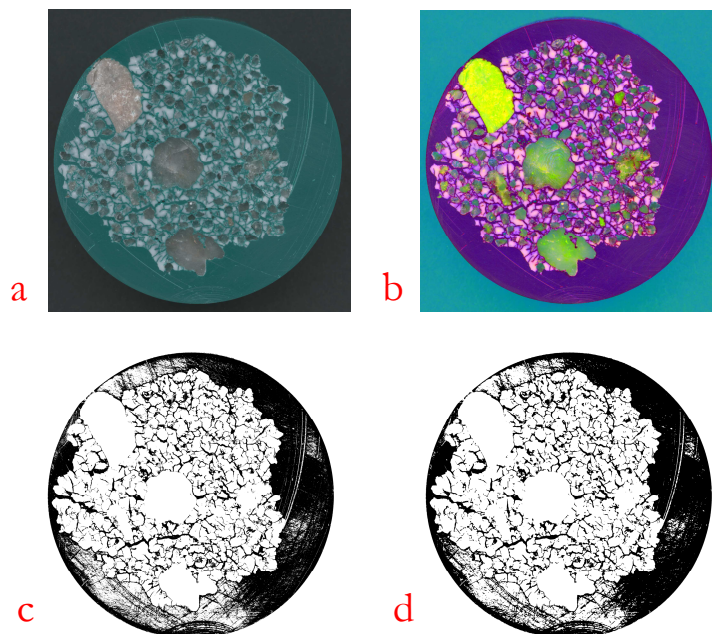


Figura 13: Analisi d'immagine di campioni inglobati in resina verde acquisite con lo scanner per la segmentazione della porosità. a) Campione acquisito per scansione. b) Analisi con il comando "Principal Component" con il programma *Emv 4.7*. c) Segmentazione con la funzione "Remove Outliers" del programma *ImageJ*. d) Segmentazione con filtro "Median" del programma *ImageJ*.

Tabella 10: Percentuali ottenute dall'analisi d'immagine dei campioni scannerizzati (2D).

Campione	Legante (%)	Porosità (%)	Aggregato (%)
1U	37,58	16,86	48,40
2U	27,65	21,29	47,97
3U	18,97	9,65	57,86
4U	23,62	26,19	62,42
1B	34,85	16,75	45,57
2B	32,76	19,27	51,06
3B	25,07	17,08	71,38
4B	20,32	17,27	50,18

### 3.6 Valutazione dell'errore di misura del rapporto aggregato/legante

Il confronto dei dati dell'analisi d'immagine applicata alle immagini tomografiche in 3D ed a quelle in 2D ottenute con scanner piano, e delle stime ottenute con il metodo del confronto con tavole di comparazione in sezione sottile al microscopio ottico, con le percentuali di volume di aggregato reale (Tabella 11) ha portato a conclusioni interessanti, considerando anche la stima dell'errore (Tabelle 12, 13 e Figura 14).

Tabella 11: Confronto tra percentuali di aggregato reale, stimato al OM per confronto con tavole di comparazione, ottenuto in micro-CT e calcolate mediante analisi di immagini in 2D.

Campione	Aggregato reale (%) (Tabella 7)	Aggregato stimato al OM (%) (Tabella 4)	Aggregato ottenuto in micro-CT (%) (Tabella 9)	Aggregato da immagini 2D (%) (Tabella 10)
1U	35,90	29,15	46,65	45,57
2U	52,15	40,80	56,62	51,06
3U	61,39	48,35	73,21	71,38
4U	67,11	45,00	61,90	50,18
1B	35,90	28,35	-	48,40
2B	53,27	29,55	-	47,97
3B	59,35	45,85	-	57,86
4B	65,87	46,65	-	62,42

Tabella 12: Valutazione degli errori relativi alle misurazioni delle percentuali di aggregato. Calcolo dei seguenti parametri: valore medio, deviazione standard, errore standard e intervallo di confidenza al 95 %.

\*Calcoli effettuati considerando il valore assoluto delle misure.

Campione	Errore percentuale dei dati stimati al MO	Errore percentuale dei dati ottenuti dalla micro-CT	Errore percentuale dei dati ottenuti dallo scanner
1U	-18,80	29,94	26,92
2U	-21,76	8,57	-2,09
3U	-21,24	19,25	16,27
4U	-32,95	-7,76	-25,23
1B	-21,03	non effettuata	34,81
2B	-44,53	non effettuata	-9,95
3B	-22,75	non effettuata	-2,52
4B	-29,18	non effettuata	-5,25
Valore medio % *	26,53	16,38	15,38
Valore medio unimodali*	23,69	16,38	17,63
Valore medio bimodali*	29,37	-	11,87
Deviazione standard* ( $\sigma$ )	8,68	10,45	8,37
Errore standard	3,07	5,22	2,96
Intervallo di confidenza al 95 %	7,26	16,62	7,00

Tabella 13: Misure e relativo errore.

	Analisi al MO	Analisi in micro-CT	Scanner
Misura con errore	$26,53 \pm 7,26$	$16,38 \pm 16,62$	$15,38 \pm 7,00$

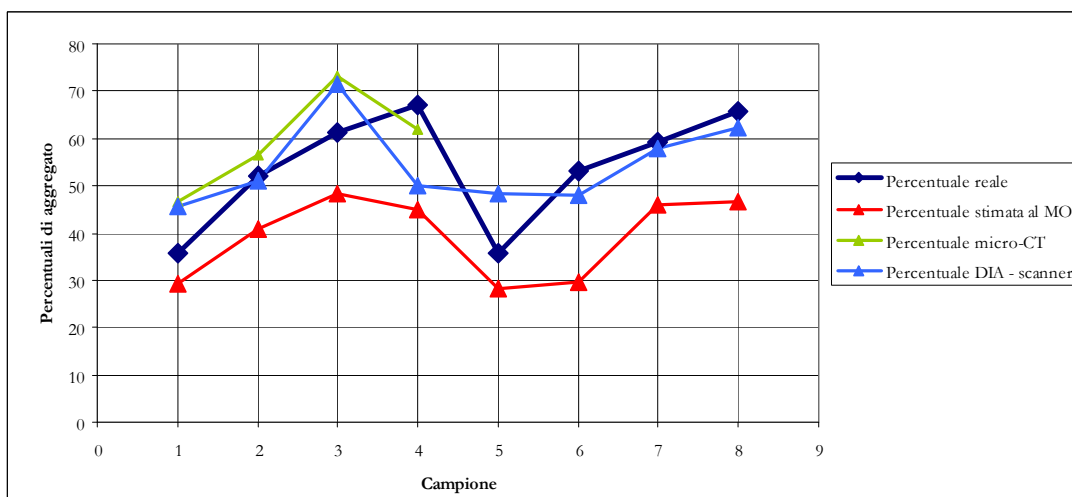


Figura 14: Diagramma di confronto delle stime del rapporto A/L tra le diverse tecniche utilizzate, rispetto al rapporto A/L reale.

La valutazione degli errori nelle stime delle percentuali di aggregato ottenute utilizzando i diversi approcci analitici fino ad ora trattati, rispetto a quello calcolato dal valore della massa volumica, permette di effettuare alcune evidenti osservazioni sulle diverse tecniche utilizzate (Figura 14).

La determinazione delle percentuali di aggregato al microscopio ottico, ottenute per confronto con le tavole comparative, produce sistematicamente una sottostima mediamente del 20-30% rispetto alla percentuale di aggregato reale; è possibile anche osservare che l'errore delle analisi fatte su campioni a distribuzione granulometrica unimodale risulta inferiore del 10 % rispetto a quello dell'analisi eseguita su quelli a distribuzione bimodale. Questa discrepanza è data dall'impossibilità di osservare al microscopio un campo visivo sufficientemente ampio per fornire una stima rappresentativa. Questo è anche evidenziato dallo scarto del valore medio degli errori ( $\sigma=8,68$ ), che indica un'ampia dispersione dei dati.

Nel caso dell'elaborazione dei dati microtomografici, si osserva un errore medio percentuale minore (16,38 %), in cui però è notevole l'intervallo di confidenza al 95 % (16,62 %) a causa del ridotto numero di misure effettuato (quattro), che pertanto è scarsamente confrontabile con i dati ottenuti con le altre metodologie. La percentuale di aggregato calcolata con questa tecnica nel 75 % dei casi è sovrastimata.

I dati restituiti dall'elaborazione d'immagine delle sezioni acquisite con lo scanner, sono affette da un errore percentuale molto vario, la deviazione standard è molto elevata e la misurazione viene talvolta sovrastimata e talvolta sottostimata. L'errore percentuale medio è confrontabile con quello della microtomografia e nettamente inferiore a quello dato dall'analisi al microscopio.

#### 4. Determinazione del rapporto aggregato/legante su un campione di intonaco storico

Considerando i risultati fino ad ora ottenuti, è stata effettuata la valutazione del rapporto aggregato/legante su una sezione sottile di un campione di intonaco storico proveniente dall'Abbazia di S. Maria di Staffarda a Revello (Cuneo) risalente al XII secolo.

La determinazione della percentuale di aggregato mediante l'analisi al microscopio ottico, per confronto con le tavole di comparazione, è stata effettuata ad un ingrandimento di 5x su tre diverse zone dell'area indagabile; il valore medio delle tre stime ha fornito una percentuale di aggregato pari al 30%.

L'analisi petrografica della malta ha permesso di classificarla come una malta confezionata con grassello di calce e sabbia calcareo-quarzosa di tipo alluvionale in ambiente litoraneo-marino, e granulometria arenacea medio-fine.

L'analisi d'immagine è stata fatta su foto al microscopio ottico, anziché su scansioni dell'intera sezione, poiché non era possibile, in questo caso, procedere alla colorazione con Alizarina. Nonostante ciò, la segmentazione ha dato buoni risultati (Figura 15).

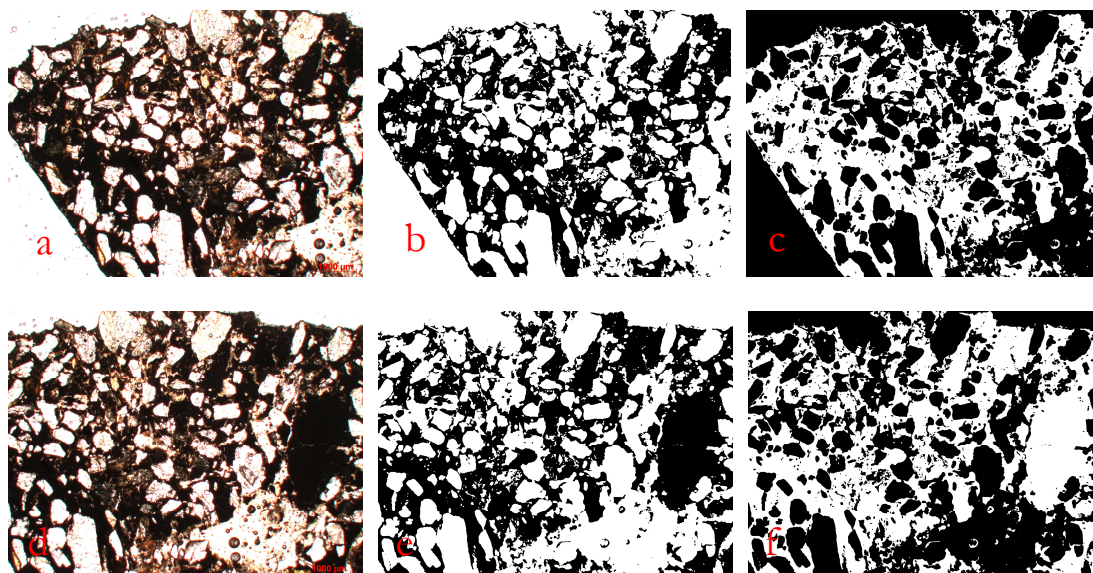


Figura 15: Elaborazione d'immagini di due foto al microscopio appartenenti a un'unica sezione sottile. a) e d); immagini al microscopio ottico in luce parallela; b) ed e); segmentazione con la funzione "Remove Outliers" e con il filtro *Median* del programma *ImageJ*; c) e f) inversione del bianco e del nero per il calcolo della percentuale di aggregato in una zona selezionata.

Le percentuali di aggregato calcolate in seguito alla segmentazione ottenuta utilizzando *ImageJ* sono, per l'immagine riportata in figura 15a il 50,43%, e per quella riportata in figura 15d il 51,12 %, rispetto al legante.

Se consideriamo i risultati discussi nel capitolo 3.6 relativi all'errore sistematico evidenziato dai diversi approcci analitici alla stima del rapporto aggregato/legante, si può provare ad applicare una correzione ai valori qui ottenuti. Considerando che la tecnica del confronto con tavole di comparazione tende a sottostimare la percentuale di aggregato di circa il 30%, incrementando di tale valore quello ottenuto per questo campione si ottiene una stima più verosimile del 38%.

Nel caso invece della analisi di immagini in 2D, si è osservata una tendenza a sovrastimare la percentuale reale di circa il 15%. Applicando tale correzione alla percentuale di aggregato ottenuta, si ottiene un valore percentuale di aggregato reale pari al 42,5%, un valore molto simile al precedente. Se queste assunzioni sono corrette, e considerando la corrispondenza tra valori nominali e reali del rapporto A/L riportati in Tabella 7, il campione di intonaco qui considerato è stato confezionato con un rapporto A/L di 1,5 : 1.

Bisogna tuttavia considerare che i campioni ottenuti in laboratorio nel presente studio sono alquanto diversi da quelli reali, che presentano un maggiore assortimento granulometrico e una composizione petrografica dell'aggregato anche molto varia. Le condizioni di analisi, inoltre sono state differenti. Nel caso dell'intonaco storico sono state infatti considerate immagini al microscopio, con una ridotta superficie di analisi rispetto alla scansione dell'intera sezione sottile utilizzata per i campioni di laboratorio.

## CONCLUSIONI

Il rapporto aggregato/legante determinato al microscopio ottico in sezione sottile per confronto visivo con tavole di comparazione è stato confrontato con quelli risultanti dall'elaborazione di dati microtomografici in 3D e di immagini 2D ad alta risoluzione acquisite con uno scanner, e con i dati calcolati in base alla massa volumica dei campioni. La valutazione degli errori, ha permesso di effettuare diverse considerazioni sull'affidabilità delle tecniche considerate.

L'errore nella valutazione del rapporto aggregato/legante è comprensibile se si considerano, caso per caso, le caratteristiche specifiche dei metodi adottati. Nel caso del confronto con tavole di comparazione per la stima visuale delle percentuali al microscopio ottico in sezione sottile, l'errore è abbastanza elevato; questo è legato alla elevata soggettività dell'operatore, alla limitatezza della superficie indagata, ed alla minore rappresentatività di una sezione rispetto ad una indagine volumetrica.

Nel caso dell'analisi d'immagine, sia essa per la ricostruzione tridimensionale di riprese tomografiche, che per la caratterizzazione di scansioni piane, le possibili fonti di errore risiedono sia nella rappresentatività del campione, che nel caso delle riprese tomografiche deve essere di dimensioni limitate, nel caso delle riprese con scanner, assume la corrispondenza tra dati areali e volumetrici, sia nei processi di segmentazione digitale, che richiedono ad ogni passo delle scelte che avranno inevitabilmente una conseguenza sulle superfici segmentate.

L'analisi degli errori evidenziati dallo studio eseguito mettono in luce che la stima del rapporto A/L al microscopio con l'utilizzo di tavole di comparazione è abbastanza inaffidabile, ed in alcuni casi si è osservato un errore pari al 50%. Pertanto, la semplicità operativa e il basso costo non possono giustificare l'utilizzo di questo metodo. Per quanto riguarda le altre due tecniche, l'errore percentuale medio è confrontabile (16,38 per la micro-CT e 16,08 per lo scanner), un dato che è confortante per l'adozione di queste tecniche in maniera routinaria. Data la scarsa accessibilità ad apparecchiature per micro-CT, la tecnica che fornisce il migliore rapporto costi/benefici sembra essere l'analisi d'immagine di

scansioni di provini, opportunamente preparati e trattati per ottenere una migliore segmentazione.

Il percorso formativo di questa tesi mi ha quindi permesso da un lato di conoscere approfonditamente alcune metodologie di analisi fondamentali per lo studio e la caratterizzazione delle malte, e le rispettive norme di riferimento, dall'altro come affrontare un lavoro di ricerca, analizzando materiali attraverso diversi approcci analitici, confrontando i relativi risultati, per trarre delle conclusioni sull'affidabilità dei metodi utilizzati. I risultati effettivamente prodotti nell'ambito della presente tesi sono parziali da un punto di vista quantitativo, a causa dell'esiguo numero di campioni e per la scarsa varietà delle tipologie considerate, vincolati dai crediti a disposizione per la preparazione di questo elaborato, che si traducono inevitabilmente in vincoli temporali, e quindi sono da considerare con cautela. È tuttavia interessante notare come la tecnica più comunemente utilizzata nel campo della caratterizzazione da parte degli operatori del settore, e cioè il confronto con tavole di comparazione per la stima visuale, sia risultata molto inaffidabile per la caratterizzazione del rapporto A/L, mentre l'analisi 3D in microtomografia e quella 2D basata sull'analisi d'immagine dell'intera sezione acquisita con scanner, hanno prodotto risultati perfettamente confrontabili, anche se sembrano persistere differenze sistematiche rispetto ai valori reali calcolati sulla base delle masse volumiche.

## BIBLIOGRAFIA

Berens L.W., Schiele E. (1976), *La calce. Calcare, calce viva, idrato di calce*. Ed. Tecniche ET., Milano.

Cantisani E., Frattini F., Pecchioni E. (2008), *Le malte antiche e moderne tra tradizione ed innovazione*, Ed Pàtron, Bologna.

Casadio F., Chiari G., Simon S. (2005), Evaluation of binder/aggregate ratios in archaeological lime mortars with carbonate aggregate: a comparative assessment of chemical, mechanical and microscopic approaches, *Archaeometry*, **47**, 671-689.

Carò F., Di Giulio A., Marmo R. (2006) – Textural analysis of ancient plasters and mortars: reliability of image analysis approaches. In: *Geomaterials in Cultural Heritage*, Maggetti M., Messiga B. (eds), Geological Society of London, Special Publications, **257**, 337-345.

Carò F., Di Giulio A. (2004) - Reliability of textural analysis of ancient plasters and mortars through automated image analysis. *Materials Characterization*, **53**, 243-257.

Derrick M.R., Landry J.M., Stulik D. (1999), *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles CA.

Kahl W.-A., Ramminger B. (2012) - Non-destructive fabric analysis of prehistoric pottery using high - resolution X-ray microtomography: a pilot study on the late Mesolithic to Neolithic site Hamburg – Boberg. *Journal of Archaeological Science*, **39**, 2206–2219.

Leone G., Leoni L., Sartori F. (1988), Revisione di un metodo gasometrico per la determinazione di calcite e dolomite, *Atti della Società Toscana di Scienze Naturali*, Memoria, **95**, 7-20.

Maltese C. (1973) (a cura di), *Le tecniche artistiche*, Ugo Mursia Editore, Torino.

NORMA UNI EN 1015-2 (2000), *Metodi di prova per malte per opere murarie - Campionamento globale e preparazione delle malte di prova*, Ed. UNI (Ente Nazionale di Unificazione).

NORMA UNI EN 1015-1 (2000), Metodi di prova per malte per opere murarie - Determinazione della distribuzione granulometrica (mediante staccatura), Ed. UNI (Ente Nazionale di Unificazione).

NORMA UNI EN 1097-5 (2000), Prove per determinare le proprietà meccaniche e fisiche degli aggregati - Determinazione del contenuto d'acqua per essiccazione in forno ventilato , Ed. UNI (Ente Nazionale di Unificazione).

NORMA UNI EN 1097-3 (1999), Prove per determinare le proprietà meccaniche e fisiche degli aggregati – Determinazione della massa volumica in mucchio e dei vuoti intergranulari, Ed. UNI (Ente Nazionale di Unificazione).

NORMA UNI EN 1097-6 (2002), Prove per determinare le proprietà meccaniche e fisiche degli aggregati – Determinazione della massa volumica dei granuli e dell'assorbimento d'acqua , Ed. UNI (Ente Nazionale di Unificazione).

NORMA UNI 9724-4 (1990), Materiali lapidei. Confezionamento sezioni sottili e lucide, Ed.UNI (Ente Nazionale di Unificazione).

NORMA UNI 11060 (2003), Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Determinazione della massa volumica e della percentuale di vuoti, Ed. UNI (Ente Nazionale di Unificazione).

NORMA UNI 11085 (2003), Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali – Determinazione del contenuto d'acqua : metodo ponderale, Ed. UNI (Ente Nazionale di Unificazione).

NORMA UNI 11087 (2003), Beni Culturali-NORMAL, Dosaggio di solfati, nitrati e cloruri mediante cromatografia ionica.

NORMA UNI 11139 (2004), Beni culturali - Malte storiche - Determinazione del contenuto di calce libera e di magnesia libera, Ed. UNI (Ente Nazionale di Unificazione).

NORMA UNI 11140 (2004), Beni culturali – Malte storiche – Determinazione del contenuto di anidride carbonica, Ed.UNI (Ente Nazionale di Unificazione).

NORMA ASTM E1252-98(2007), Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis

Raccomandazione Normale 34/91 (1991), Analisi di Materiali argillosi mediante XRD, Ed. UNI (Ente Nazionale di Unificazione).

Rattazzi A. (2007), Conosci il grassello di calce? Origine, produzione e impiego del grassello nell'architettura, nell'arte e nel restauro, Ed. Edicom Bologna, Bologna.

Stark J., Wicht B. (1999) Zur Historie des Gipse. ZKG (Zement, Kalks, Gips), **52**, Ed. Bauverlag, Wiesbaden.

Terry R.D. & Chilingar G.V. (1955) - Percent coverage comparison charts. Journal of Sedimentary Petrology, 24, 229-234.

## *Ringraziamenti*

Porgo un ringraziamento speciale innanzitutto al prof. Claudio Mazzoli, per avermi guidato sin dall'inizio e per avermi arricchito professionalmente nell'ambito dei materiali artificiali, quali le malte, studio che ha fatto nascere in me un interesse particolare per questo settore di ricerche nell'ambito dei beni culturali.

Un grazie altrettanto sentito al dott. Paolo Cornale, che mi ha dato la possibilità di fare lo stage nella sua azienda, la C.G.S. Palladio, esperienza che è stata significativa per il mio percorso formativo. Un grazie particolare a tutto lo *staff* dell'azienda, soprattutto a coloro che, oltre ad avermi aiutata a realizzare i campioni e le analisi in laboratorio, mi hanno dato dei preziosi consigli di carattere professionale ed umano. Ringrazio la dott. Elena Monni che mi ha seguita in modo attento ed affettuoso durante la mia permanenza alla C.S.G. Palladio e non solo.

Esprimo la mia gratitudine nei confronti del dott. Michele Secco, per la disponibilità e per la pazienza che ha avuto nell'accompagnarmi nell'ultima fase di questo lavoro, in particolare per l'elaborazione delle immagini. Ringrazio anche i tecnici del Dipartimento di Geoscienze (Sig. Leonardo Tauro e dott. Lorenzo Franceschini) per la disponibilità dimostrata nelle occasione in cui ho avuto bisogno del loro aiuto.

Ringrazio con tutto il cuore la mia famiglia, Daniele, Chiara, Enrica e tutti gli amici che mi hanno sostenuta ed incoraggiata durante la realizzazione di questo lavoro.

*Anna Pistilli*