

# VALUTAZIONE DELLE VARIAZIONI DI CONGELAMENTO DELL'ACQUA ALL'INTERNO DI MATERIALI POROSI A SEGUITO DI TRATTAMENTI DI CONSERVAZIONE SULLA PIETRA: IL CASO DEL TEATRO ROMANO DI AOSTA

Lorenzo Appolonia, Andrea Bertone, Luca Fambri\*, Amabile Penati\*

L'articolo è stato presentato al convegno:

*Conservazione dei Beni Culturali: Materiali e Tecniche*,  
Cassino (FR), 3-4 ottobre 2003.

## Descrizione del contesto

Il teatro romano di Aosta rappresenta il simbolo della civiltà romana fondatrice della città. Attualmente è visibile la facciata, con quattro ordini sovrapposti di archi e finestre, e parte della cavea, sulla quale si sono avute le ricostruzioni degli spalti intorno agli anni '30 del XX secolo. Precedentemente la facciata, alta circa 22 m, risultava parzialmente coperta da altre costruzioni addossate. La sua "musealizzazione" celebrativa è anche causa dei suoi attuali problemi. L'esposizione diretta di alcune parti del monumento e la variazione del clima, o meglio del microclima dell'intorno, può ritenersi uno dei fattori scatenanti l'attuale degrado delle pietre, al quale si aggiunge l'aggressività dell'ambiente alpino e degli agenti atmosferici.

Le misure di clima, effettuate sulla superficie, hanno messo in evidenza forti fenomeni di stress termico sulla facciata sud del Teatro e più deboli sulla facciata nord, dato che in questo caso l'insolazione diretta è limitata ad alcune ore della stagione estiva. Lo stress termico è accentuato dalla completa esposizione della superficie, dalla colorazione scura del monumento, dalla bassa umidità e dal conseguente minor assorbimento delle radiazioni, tipico delle zone alpine. La temperatura superficiale ha un'escursione termica anche di 30°C, con un gradiente massimo superficiale intorno ai 10°C/h. La temperatura ambientale, tuttavia, scende raramente a temperature molto basse, ovvero inferiori ai -10°C, restando normalmente entro -5°C. Le valutazioni delle temperature di rugiada mostrano che i fenomeni di condensazione superficiali sono poco evidenti e ciononostante possono verificarsi delle situazioni particolari, soprattutto nelle microcavità dei pori a causa della presenza di acqua ghiacciata di percolamento. Si può ipotizzare, inoltre, l'esistenza di fenomeni di trasporto di vapore dovuti a differenze di pressioni parziali. Studi a riguardo sono attualmente in corso.

La comparazione fra la temperatura ambiente e quella di superficie mostra, in ogni caso, che il monumento resta sempre più caldo dell'ambiente, soprattutto nelle ore notturne.

I principali materiali da costruzione in passato, in Valle d'Aosta, erano: il travertino, la puddinga e il bardiglio.

Il travertino è un tipo di roccia sedimentaria, di natura carbonatica e di origine locale. La tessitura è fibrosa e, in parecchie zone, fortemente vacuolare. È formata da calcite e aragonite con impurezze di limonite e di fossili vegetali. Il travertino del Teatro ha tonalità gialle, rosa o grigie. Il colore è dato da carbonato finemente cristallizzato. Nella matrice, inoltre, si trovano plaghe scure, per esempio marroni per i silicati di ferro, e trasparenti, di calcite. La porosità varia mediamente dal 5% al 30%.

La puddinga è un tipo di roccia sedimentaria clastica,

formatasi per consolidamento di ghiaie poco selezionate. Quella usata per il Teatro, denominabile "puddinga della Dora Baltea", di colore grigio, è un conglomerato poligenico recente di qualche migliaio di anni. La puddinga è stata distinta tra grossolana, media e fine, in funzione della granulometria degli inserti. È formata da minerali arenaceo-siltici e calcite microcristallina. Nelle puddinghe medio-fini la porosità è inferiore al 10%, con vuoti di dimensioni irregolari. Nelle puddinghe molto fini, invece, la porosità arriva al 20%, con pori anche di 2 mm. Nella lettura delle sezioni sottili si evidenziano fenomeni di ricristallizzazione, limitati e localizzati nei pori.

Il bardiglio è un marmo grigio di origine valdostana, originario delle cave tra Aymavilles e Villeneuve. In questo studio esso è stato incluso, anche se non presente sul Teatro, sia per il suo largo impiego nei monumenti pubblici romani, sia perché rappresenta un materiale di riferimento, avente struttura e composizione omogenea, nonché minima porosità. È una roccia carbonatica metamorfica con porosità intorno a 3-4%. Per la prima fase di studio si è cercato di valutare il comportamento di uno dei consolidanti di maggiore impiego, nelle attuali prassi di restauro della pietra, ovvero il silicato di etile. La sua formula chimica è  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ .

È un liquido incolore, infiammabile, con una densità di 0,93 g/cm<sup>3</sup>, è insolubile in acqua, ma solubile in alcol. Si decompone lentamente. Il processo di polimerizzazione avviene in presenza di due equilibri: idrolisi con eliminazione di alcol etilico, policondensazione con eliminazione di acqua o di alcol a catena alchilica. La polimerizzazione può essere modificata con opportuni agenti, i quali influiscono sulla velocità di reazione o sulle possibilità di ramificazione.

## Metodologie di misura

I campioni sono stati realizzati a partire da blocchi di epoca romana provenienti dalla zona del Teatro, ma di cui non è ormai più recuperabile la posizione originaria. La forma cilindrica, richiesta dal crogiolo di misura, è stata ottenuta con taglio e abrasione manuale. Le dimensioni sono approssimativamente 5 mm di altezza e 6 mm di diametro.

La prima parte del progetto riguardante la messa a punto del metodo, ha preso in esame tre campioni, per ogni tipo di materiale, sui quali si sono effettuate le misure prima e dopo il trattamento con silicato di etile. Il progetto in corso, che riguarderà l'uso anche di alcuni protettivi oltre ai consolidanti, si basa, invece, su 12-15 campioni per ogni materiale.

Quando è stato possibile, i campioni sono stati portati a massa costante, mettendoli a 60°C per 24 ore e poi in essiccatore fino a quando la differenza tra due pesate successive, eseguite con 2 ore di distanza, fosse minore o uguale allo 0,1% della massa del campione. Per avere valori più precisi, in considerazione delle scarse quantità di acqua presenti, si sono usate bilance analitiche che arrivano al decimo di microgrammo.

Per il trattamento si è impiegato il consolidante Etil Silicato 70 Antares. Il consolidamento è iniziato con immersione in

silicato di etile per 30 minuti ed è proseguito per 30 giorni in atmosfera controllata con umidità all'80%. L'umidità costante è stata ottenuta in un essiccatore con un fondo di soluzione satura di cloruro di ammonio.

Per meglio comprendere i processi di polimerizzazione legati al trattamento del materiale, si è impiegata l'analisi spettroscopica mediante fotoacustica (PAS) FTIR. Si sono, quindi, ricavati gli spettri iniziali dei campioni tal quali e degli stessi dopo il trattamento con silicato di etile. Su alcuni campioni si è seguito il processo di polimerizzazione in un periodo di circa 30 giorni, al termine del quale tutti i campioni sono stati nuovamente analizzati. Dopo circa 4 mesi si è concluso definitivamente il ciclo di osservazione con PAS.

A tale scopo si è impiegato uno spettrofotometro Spectrum 2000 Perkin Elmer, con detector per la fotoacustica M-TEC 200 e flusso di He. L'intervallo studiato è quello del medio infrarosso, da 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . I parametri operativi sono stati: acquisizione di 64 spettri, con risoluzione 8  $\text{cm}^{-1}$ , gain imposto al detector pari a 4 per il riferimento o 8 per i campioni, velocità OPD 0,2  $\text{cm}/\text{sec}$ . Con queste velocità dello specchio, si può ritenere che lo strato di profondità analizzato sia compreso all'incirca tra 6 e 16  $\mu\text{m}$ .

In considerazione delle sue ridotte dimensioni, ogni campione è stato considerato saturo dopo immersione completa in acqua bidistillata per una durata superiore a 30 minuti. Per eliminare l'acqua di superficie si è impiegato un panno di daino inumidito.

La misura della temperatura di congelamento è stata effettuata mediante l'impiego di un Calorimetro a Scansione Differenziale (DSC). La scelta di questa strumentazione è legata al fatto che essa rappresenta uno dei pochi strumenti adattati a lavorare a temperature sotto lo zero e ad effettuare cicli di discesa a varie velocità. Le caratteristiche strumentali hanno condizionato la tipologia della misura, soprattutto per le dimensioni ridotte del campione da portare allo strumento e per la disomogeneità dei materiali da studiare, in particolar modo nel caso della puddinga.

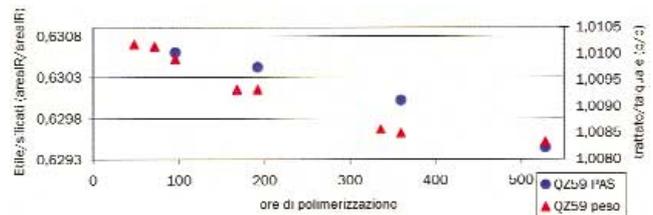
Si è usato un Mettler DSC 30, con raffreddamento ad azoto. I campioni saturi sono stati chiusi in crogioli di alluminio con tappo a pressione. Il *range* di temperatura selezionato è stato tra +10 e -25°C, per la discesa, (gradiente di -1°C/min), e da -25 a +30°C, per la risalita (gradiente di +5°C/min). A seguito di prove effettuate, il gradiente di -1°C/min risulta essere un adeguato compromesso tra la simulazione del lento processo di raffreddamento invernale naturale e la possibilità pratica di utilizzo del DSC.

## Risultati

Gli spettri del travertino e del bardiglio si distinguono per i segnali del carbonato: un ampio segnale a 1435  $\text{cm}^{-1}$  e quattro picchi stretti e meno intensi intorno 2516, 1795, 876, 712  $\text{cm}^{-1}$ . Dopo il trattamento con silicato di etile, gli spettri si differenziano, come è logico attendersi, principalmente nella regione dei gruppi CH3 e CH2 e in quella dei silicati. Per la valutazione delle cinetiche si è scelto il metodo del rapporto interno eseguendo il rapporto tra l'integrale di due aree dello spettro, quella del gruppo etilico (3000-2858  $\text{cm}^{-1}$ ) e quella dei silicati (1242-1007  $\text{cm}^{-1}$ ), tenendo però in considerazione, già evidenti prima del trattamento, che in questo intervallo si possono integrare anche i picchi relativi ai solfati, molto probabilmente presenti negli aggregati, che pongono il loro segnale principale intorno

a 1160  $\text{cm}^{-1}$ . Con il passare del tempo, si è potuta notare la diminuzione dei picchi dell'etile per la perdita dei gruppi etilici gassosi.

Oltre che con PAS, il processo di consolidamento è stato seguito anche con analisi ponderale (fig. 1).



### 1. Processo di polimerizzazione, analisi PAS e analisi ponderale per il campione di puddinga QZ59.

La variazione di peso, alla fine del processo di polimerizzazione, è stata di circa il 3,5% per il travertino, dell'1,1% per la puddinga e dello 0,4% per il bardiglio, il che ha corrisposto a specifici valori di assorbimento percentuale di acqua come riportato in tabella 1.

| Materiale  | Misurazioni 2003 |                  | Misurazioni 2002 |                  |
|------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|            | pre trattamento  | post trattamento | pre trattamento  | post trattamento |
| travertino | 3,38 %           | 6,36 %           | 10,19 %          | 6,36 %           |
| puddinga   | 2,08 %           | 0,93 %           | 1,70 %           | 0,93 %           |
| bardiglio  | 0,39 %           | 0,19 %           | 0,42 %           | 0,19 %           |

Tabella 1. *Media della percentuale in peso dell'acqua di saturazione (pacq/psatur).*

Le differenze riscontrate fra i valori del 2002 e quelli del 2003, prima del trattamento, evidenziano la variabilità del materiale, in particolare del travertino molto vacuolare e con una distribuzione porosimetrica assai dissimile nelle varie parti anche dello stesso blocco.

I risultati ottenuti con il DSC, devono essere interpretati secondo diversi parametri. Se si considera la temperatura di transizione fra liquido e solido, ovvero quella a cui avviene il fenomeno del congelamento dentro la pietra, che è il tema che ci siamo posti in origine, si può dire che i dati mostrano una discreta coerenza e ripetibilità. Fa eccezione il bardiglio, per il quale, le differenze incontrate potrebbero essere imputabili alla bassa quantità di acqua di saturazione. I dati relativi a due campagne di misura, almeno per il non trattato, sono riportati in tabella 2.

La misurazione della temperatura di congelamento sembra sfatare un luogo comune, cioè che l'acqua ghiacci a 0°C. Infatti, si sono sempre ottenuti valori di congelamento a temperature inferiori allo zero. Ciò si è verificato anche nei campioni di puddinga, i quali presentano pori più marcatamente grandi per i quali si è arrivati al congelamento intorno a valori pari ai -2,5°C.

Questo dato non ci ha stupiti, anche in considerazione di ragionamenti teorici relativi alle interazioni esistenti fra acqua e superfici dei pori o a fenomeni concorrenti quali l'abbassamento crioscopico dovuto alla formazione di soluzioni saline. Inoltre, si sono potute verificare le azioni che possono generarsi durante la fase di congelamento.

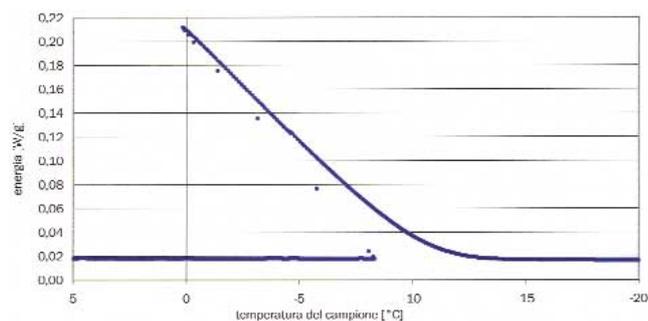
| Materiale  | Misurazioni 2003 |  | Misurazioni 2002 |                  |
|------------|------------------|--|------------------|------------------|
|            | pre trattamento  |  | pre trattamento  | post trattamento |
| travertino | -7,8             |  | -7,3             | -8,2             |
| puddinga   | -4,2             |  | -4,5             | -8,5             |
| bardiglio  | -8,6             |  | -7,7             | -8,5             |

Tabella 2. *Valutazione media delle temperature di inizio della transizione liquido-solido dell'acqua di saturazione, espressa in °C.*

Infatti, nel momento in cui le molecole si ordinano per formare i cristalli di ghiaccio, rallentando i loro moti e ponendo i legami idrogeno coassiali ai legami OH, il sistema "ghiaccio" cede energia all'ambiente, che viene dissipata sotto forma di calore. La presenza contemporanea di germi cristallini e di acqua libera si conserva per un certo periodo, generando un equilibrio instabile. Quando quest'ultimo si altera avviene il rapido congelamento di quasi tutta l'acqua. La rottura dell'equilibrio può essere imputata a diversi fattori chimico-fisici, uno dei quali potrebbe essere la presenza di pulviscolo atmosferico, che, in questo caso, avrebbe la funzione di creare un fattore di disturbo nel sistema e, di conseguenza, favorire la formazione dei nuclei di ghiaccio.

Invece, un fattore che favorisce il sottoraffreddamento è la non alterazione del sistema. In altri termini, in mancanza di una causa scatenante, l'acqua può rimanere liquida anche a bassissime temperature. Indicativamente, nell'atmosfera le gocce di acqua possono resistere liquide fino a -40°C.

Alcune valutazioni sono emerse anche nel comportamento del sistema durante la transizione liquido-solido. Questo passaggio è fortemente esotermico e produce una quantità di energia che interferisce con il processo di raffreddamento imposto. Il calorimetro DSC non riesce a raffreddare altrettanto rapidamente il campione. Addirittura, alcuni campioni, come quello presentato nella figura 2, riescono a superare, come in questo caso, la temperatura di 0°C prima di poter essere di nuovo raffreddati.



## 2. Intervallo di raffreddamento del termogramma DSC del campione di travertino QZ30 saturo di acqua (5%).

Bisogna notare che la temperatura del campione all'inizio della transizione è -8,2°C e che dopo 9 secondi è aumentata fino a 0,2°C.

Si potrebbe "modellizzare" questo fenomeno semplificando adeguatamente il processo di formazione dei germi di

ghiaccio. Ogni volta che se ne crea uno, le molecole di acqua raggiungono uno stato più stabile, ad energia inferiore. Il surplus di energia viene emesso verso l'ambiente; ciò corrisponde all'aumento di temperatura localizzato nell'intorno di ciascun cristallo. Pertanto, la transizione tende a mantenere l'acqua restante allo stato liquido. Si viene a creare una situazione di instabilità: da una parte la temperatura esterna permetterebbe il congelamento, la presenza di germi cristallini anche, ma dall'altra parte proprio la temperatura intorno ai germi, più elevata di quella imposta dallo strumento, opera in senso contrario. Questa condizione persiste finché il riscaldamento prodotto dalla solidificazione prevale sul raffreddamento imposto dal DSC. Superato questo limite, si arriva in maniera catastrofica alla rottura dell'equilibrio, con rapidissimi accrescimenti dei germi cristallini e la conseguente rapidissima emissione di una grande quantità di energia. La situazione in natura deve invece tenere conto che la velocità di discesa è generalmente più lenta e, pertanto, il fenomeno potrebbe avere anche una maggiore importanza.

Alcune considerazioni si devono fare sulle valutazioni dei dati relativi alle energie misurate nel processo (tabella 3), dove i valori dei campioni non trattati, ottenuti nelle due differenti campagne di misura, soprattutto per quello che riguarda il travertino, presentano discrete variazioni. Per spiegare questa variabilità valgono i commenti precedenti sulla disomogeneità dei materiali in esame.

| Materiale  | Misurazioni 2003 |  | Misurazioni 2002 |                  |
|------------|------------------|--|------------------|------------------|
|            | pre trattamento  |  | pre trattamento  | post trattamento |
| travertino | 4,06             |  | 5,41             | 5,40             |
| puddinga   | 5,39             |  | 5,12             | 5,00             |
| bardiglio  | 4,79             |  | 4,68             | *                |

\* i risultati sono omessi perché influenzati da errori sperimentali dovuti alla bassa quantità di acqua

Tabella 3. *Entalpia media per la transizione liquido-solido, rispetto all'acqua di saturazione, espressa in KJ/mol.*

## Conclusioni

La temperatura di congelamento dei diversi materiali studiati, assai diversa prima del trattamento, risulta omogenea dopo di questo. Travertino, puddinga e bardiglio raggiungono tutti i -8,5°C, prima che l'acqua di saturazione congeli al loro interno. Una delle ipotesi avanzate per spiegare questo andamento, riguarda la possibile "foderatura" dei pori da parte del silicio di neoformazione, al punto da rendere omogeneo il comportamento dell'acqua nei pori, cosicché il processo di formazione dei germi cristallini diviene simile nei tre materiali.

Dopo il consolidamento si nota che la percentuale di acqua di saturazione diminuisce del 38% per il travertino, del 45% per la puddinga e del 55% per il bardiglio. Questo risultato è in accordo con quanto prevedibile dall'ingombro sterico creato dall'aggiunta di materiale esterno. Interessante è invece rilevare come dopo il trattamento, l'entalpia di cristallizzazione, parametrata rispetto alla massa dei campioni saturi, diminuisca anch'essa di circa il 38% per il travertino e di circa il 48% per la puddinga.

Si può, quindi, ritenere che il processo energetico non subisca interferenze dal consolidamento.

Qualora l'entalpia dell'acqua di saturazione venga, invece, considerata come entalpia molare, si è verificato che i risultati non cambiano sostanzialmente, tra prima e dopo il trattamento. Infatti, l'entalpia molare dell'acqua di saturazione rimane circa uguale a 5 KJ/mol, sia per il travertino che per la puddinga. Questo dato ci conferma che il consolidamento non interferisce con il processo di formazione del ghiaccio. Purtroppo non si possono valutare i risultati per il bardiglio in quanto la bassa percentuale di acqua presente dopo il consolidamento non permette una valutazione adeguata.

Lo studio ha, quindi, fornito una interessante informazione sui danni potenziali che le rocce possono subire durante la stagione invernale relativamente all'azione del gelo e disgelo interna ai pori.

In considerazione che la temperatura cui si forma il ghiaccio è inferiore allo zero, diventa importante conoscere la temperatura superficiale delle pietre. Da studi già conclusi si ricava che i giorni nei quali detta temperatura scende sotto i dieci gradi sono rari, in pratica si contano mediamente meno di cinque eventi durante tutto l'inverno.

L'impiego di silicato di etile, da questo punto di vista, limita ulteriormente le tensioni dovute alla formazione del ghiaccio, perché sposta la temperatura di transizione verso valori ancora inferiori, intorno a -8,5°C, e pertanto non è da ritenersi pericoloso.

#### Abstract

Confronting the problems concerning the preservation of open-air monuments in typical Alpine environments inevitably includes dealing with the question of frost resistance. Their great resistance to this phenomenon is evident as few of these monuments would be still standing if this weren't so, considering the periods of abandon in weather conditions often worse than those of the present day. The study of this problem moves on, therefore, to verify the variations in frost resistance due to, or following the treatments generally applied during the phases of restoration. Research on this subject is presently directed towards the study of the freezing temperatures of water inside structural materials and their variation following consolidation treatment with ethyl silicate.

#### Bibliografia

N. Akta, Y. Tülek and H.Y. Gökalp, *Determination of differences in free and bound water contents of beef muscle by DSC under various freezing conditions*, in "Journal of Thermal Analysis", n. 50, 1997, pp. 617-624.  
M. Akyurt, G. Kaki, B. Habeebullah, *Freezing Phenomena in Ice-Water Systems*, in "Energy Conservation and Management", n. 43, 2002, pp. 1773-1789.  
G.G. Amoroso, M. Camaiti, *Scienza dei materiali e restauro*, Alinea editrice, Bologna, 1997.  
G.G. Amoroso, V. Fassina, *Stone Decay and Conservation*, Elsevier, Amsterdam 1983.  
L. Appolonia, D. Vaudan, S. De Leo, *Projet des travaux de conservation du Théâtre Romain d'Aoste: recherche et résultats, VIII<sup>e</sup> International Congress on deterioration & conservation of stone*, Berlin (D) 1996, pp. 1097-1107.  
S. De Leo, *Studio per la caratterizzazione petrografica dei materiali costituenti la facciata del Teatro Romano di Aosta*, relazione interna, Soprintendenza per i Beni e le Attività Culturali della Regione Autonoma Valle d'Aosta, 1989.

P.V. Hobbs, *Ice Physics*, Clarendon, Oxford 1974.

G.W.H. Hoehne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry: an Introduction for Practitioners*, Springer, Berlin 1996.

Institut Belge de Normalisation, *Géllivité-Capacité d'imprégnation d'eau par capillarité*, novembre 1975, Bruxelles.

M. Laurenti Tabasso, L. Lazzarini, *Il restauro della pietra*, Cedam, Padova 1986.

J.F. McClelland, R.W. Jones, S.J. Bajic, *FT-IR Photoacoustic Spectroscopy*, in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, J.M. Chalmers and P.R. Griffiths, John Wiley & Sons Ltd., Chichester 2002.

Normal 4/80, *Distribuzione del volume dei pori in funzione del loro diametro*, CNR-ICR, Roma 1980.

M. Saggese, *Teatro Romano di Aosta, misure microclimatiche*, relazione interna, Assessorato per il Turismo, lo Sport e i Beni Culturali della Regione Autonoma Valle d'Aosta, 1989.

All' *équipe* del Laboratorio Analisi Scientifiche della Soprintendenza della Valle d'Aosta vanno i nostri calorosi ringraziamenti per il costante supporto. Ringraziamo anche per la collaborazione e la cortesia Lorenzo Moschini, del Dipartimento di Ingegneria dei Materiali di Trento.

\* Università di Trento, Dipartimento di Ingegneria dei Materiali.