

PROTOCOLLI DI INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE PER MALTE INNOVATIVE AUTOPULENTI

Federica Fernandez¹, Roberta Basile¹, Maria Teresa Enna², Silvia Germinario¹, Maria Mangiapane², Roberta Montagno¹.

¹ Department of Nanotechnologies, innovative materials for health and safety, architecture and cultural heritage, I.E.ME.S.T. Palermo, Italy

² Department of Renewable energy, resource efficiency and aerospace research, I.E.ME.S.T. Palermo, Italy

CORRESPONDANCE:

Federica Fernandez

e-mail: federicafernandez@iemest.eu

Received: May 4th, 2019

Revised: May 12th 2019

Accepted: May 31st, 2019.

Abstract

Negli ultimi anni l'uso e la sperimentazione di malte multifunzionali è aumentato significativamente con interessanti applicazioni nei settori della bioedilizia e della conservazione del patrimonio culturale.

L'obiettivo di questa ricerca è stato quello di definire le prestazioni e il comportamento nel tempo di questi materiali, al fine di utilizzarli correttamente ed evitare danni irreparabili nel tempo, definendo i protocolli di invecchiamento necessari alla validazione. Il focus del lavoro svolto all'interno del Laboratorio NIMA Val (Validazione di Nanotecnologie e Materiali Innovativi) è stato, pertanto, quello di testare metodi per accelerare l'invecchiamento naturale dei materiali, al fine di simulare diversi agenti ambientali di degrado a cui può essere sottoposta la malta negli edifici e definire così specifici protocolli di invecchiamento artificiale.

I campioni di malta sono stati esaminati dopo esposizione a cicli di shock termico in aerosol di soluzione salina, cicli di gelo e disgelo in aerosol di vapore e invecchiamento mediante trattamento termico ad elevate temperature. Prima e dopo ogni ciclo di invecchiamento artificiale, sono state eseguite misure ponderali e osservazioni

macroscopiche e microscopiche al fine di valutare possibili cambiamenti strutturali; le caratteristiche delle malte sono state valutate mediante determinazione della massa volumica apparente, prove di veicolazione dell'acqua per assorbimento totale e la loro capacità di self clearing è stata misurata mediante test di degradazione del blu di metilene sotto irradiazione UV e radiazione solare. I risultati ottenuti mostrano effetti di degradazione nei campioni di malta dovuti all'invecchiamento dopo ogni test e indicano che le malte additivate con TiO₂ sono quelle maggiormente performanti.

Key Words: Innovative Mortars, Photocatalytic, Cultural Heritage, Bio Architecture, Titanium Dioxide, Artificial Ageing, Self-cleaning.

Introduzione

Negli ultimi anni, data l'elevata potenzialità nell'applicazione di malte multifunzionali per la bioedilizia e per la conservazione del patrimonio culturale sono state realizzate nuove tipologie di malte in grado di superare i limiti riscontrati dalle soluzioni normalmente in uso.

Le superfici esterne degli edifici realizzate in intonaco sono spesso considerate "superfici di

sacrificio”, da sostituire in tutto o in parte ciclicamente, in modo da mantenere alti i livelli prestazionali della muratura, oltre naturalmente alle scelte di carattere estetico. Studi recenti invece focalizzano l’attenzione sul “materiale” costituente l’edificio con lo scopo di tutelarlo nel tempo e conservarlo nel miglior modo possibile, evitando quindi una loro totale sostituzione. Durante questa ricerca si è proceduto alla sperimentazione di nuove tipologie di malta da intonaco a base di calce e metacaolino. Trattandosi di materiali innovativi, è necessario procedere a una validazione preliminare in laboratorio finalizzata alla valutazione del comportamento e dell’efficacia dei materiali. In questa direzione, grande importanza è rivestita dai test di invecchiamento che consentono di verificare la durata e l’affidabilità delle malte nel tempo, pertanto lo scopo delle attività di ricerca è stato quello di valutarne l’efficacia al fine di selezionare la tipologia più prestante.

Per raggiungere tale obiettivo si sono definite delle condizioni sperimentali e delle procedure di test di invecchiamento accelerato, utilizzate per simulare diversi fattori di degradazione dovuti a cause ambientali sulle malte studiate.

1. Il degrado delle malte e degli intonaci

Una delle maggiori problematiche conservative degli intonaci esterni è legata al rapporto tra gli agenti atmosferici e la superficie del manufatto edilizio, con particolare riferimento alle modalità di veicolazione dell’acqua nelle sue varie forme all’interno della struttura porosa del materiale. Spesso la mancata comprensione dei fenomeni di degrado della materia e delle cause che li hanno generati, ha portato all’applicazione sulle superfici esterne degli edifici di prodotti protettivi che si sono rivelati successivamente dannosi per la conservazione e la loro durabilità, requisito fondamentale per le applicazioni di bioedilizia del patrimonio culturale.

Il degrado di un edificio spesso ha inizio sulle sue superfici esterne a causa delle continue interazioni che i materiali sostengono con l’ambiente circostante (Lazzarini L., Laurenzi Tabasso M.

1986). Questo avviene sia a causa di fattori intrinseci ai materiali, sia per le diverse condizioni climatiche riscontrabili all’interno del tessuto urbano.

Una delle possibili cause legate al degrado dei materiali lapidei è dovuto alla cristallizzazione del sale, quando i cristalli di sale precipitano dal liquido nei pori della pietra (Zehnder K., Arnold A. 1989, Zedef V. et al. 2007, Scherer G. W. 2004, Ruiz-Agudo E. et al. 2007, Benavente D. et al. 2007, Benavente D. 2011, Andriani G. F. and Walsh N. 2007). In particolare Barbera ha dimostrato che quando una soluzione salina si ferma nei vuoti materiali in condizioni di saturazione, i cristalli di sale iniziano a precipitare all’interno. La crescita dei cristalli è legata alla pressione di cristallizzazione che è inversamente proporzionale al raggio medio dei pori e che aumenta con la tensione dell’interfaccia (Barbera et al. 2012).

Altri autori hanno dimostrato che la variazione di temperatura è uno dei principali fattori che influenza le proprietà e l’integrità fisica dei materiali lapidei. La conducibilità termica delle rocce è direttamente correlata alla sua consistenza e, in generale, aumenta con la diminuzione della porosità (Yavuz H. et al. 2010, Cantisani E. et al. 2009, 2009, Rodríguez-Gordillo J., 2009, Andriani G.F., Germinario L. 2014, Siegesmund S. et al. 2007, Germinario S. 2016).

Inoltre diversi studi hanno dimostrato che l’azione ininterrotta di frequenti shock termici in condizioni di temperature estreme è una delle principali cause di alterazione dei materiali che costituiscono gli edifici monumentali e artistici (Rodríguez-Gordillo J. Sáez-Pérez M.P. 2006, Fernandez F., Germinario S. 2017, Oczcelik Y. et al. 2012).

2. Materiali e Metodi

Per lo sviluppo di questa ricerca sono state sperimentate malte da intonaco a base di calce e metacaolino (di seguito denominate A, B) e malte da intonaco a base di calce e metacaolino

additivate con biossido di Titanio TiO₂ (di seguito denominate A+, B+).

In questo lavoro si presentano, in particolare, gli aspetti legati alla definizione dei protocolli di invecchiamento effettuati all'interno del Laboratorio NIMA Val (Validazione di Nanotecnologie e Materiali Innovativi). Sono stati eseguiti test di invecchiamento accelerato, e prima di ogni test e durante le fasi esecutive, gli effetti della degradazione sono stati valutati attraverso diverse tecniche. Dopo aver atteso idonea stagionatura (28 giorni), tutti i campioni di malta, di dimensioni 5x5x5 cm, sono stati posti in condizioni climatiche controllate di temperatura e umidità per il periodo necessario al raggiungimento del peso costante e di equilibrio igrometrico con l'ambiente.

È stata condotta un'attenta **analisi macroscopica e microscopica** su tutti i campioni di malte, che ha consentito il rilevamento delle caratteristiche morfologiche e superficiali. La determinazione della **massa volumica apparente** dei campioni di malta induriti è stata determinata come il rapporto fra la massa secca M₀ ed il volume totale occupato dal solido (inclusa la porosità), facendo riferimento alla normativa UNI EN 1015-10. Per ogni tipologia di malta è stata calcolata la massa volumica apparente su almeno 3 provini.

Le prove di veicolazione dell'acqua eseguite prima e dopo i test di invecchiamento artificiale, previa essiccazione dei campioni, sono state condotte mediante **assorbimento di acqua per immersione totale**.

L'attività fotocatalitica di degradazione di componenti organiche tramite la reazione di ossidazione attivata dal TiO₂ irradiato dai raggi UV e radiazione solare è stata esaminata utilizzando come liquido di contrasto il blu di metilene in soluzione acquosa.

Al fine di valutare il comportamento delle malte nel tempo e la durabilità in condizioni di esercizio, una selezione dei campioni è stata sottoposta a differenti cicli di invecchiamento artificiale per valutare le eventuali modificazioni all'esposizione a condizioni di stress termo-igrometrico.

Il primo test ha riguardato l'invecchiamento accelerato per mezzo di **shock termici in aerosol**

di soluzione salina (9g di NaCl /1 L di H₂O) e ha permesso di valutare le potenziali modifiche strutturali delle malte agli improvvisi cambiamenti di temperatura. I campioni sono stati sottoposti ciclicamente ad una fase di aerosol con soluzione salina (2 ore) ed una successiva fase in stufa a 60°C (3 ore) per un totale di 10 cicli.

Il secondo test ha riguardato l'invecchiamento per mezzo di **gelo e disgelo**, in particolare tutte le tipologie di malte sono state sottoposte ad una fase di aerosol con vapore (2 ore) ed una fase di gelo in freezer a -20°C (3 ore), per un totale di 10 cicli.

Il terzo ha previsto un **trattamento termico ad elevate temperature**, consistente in 10 cicli alternati di riscaldamento a 60°C (12 ore) e 100°C (12 ore).

La quarta e la quinta serie di test sono stati eseguiti per comprendere e valutare meglio la resistenza delle malte agli **shock termici** (-20°C/+80°C) e la reazione ad ambienti aggressivi come immersione in acqua e esposizione a vapore di nebbia salina.

In Tabella 1 si riportano i cinque differenti protocolli di invecchiamento accelerato (I, II, III, IV, V) definiti per le malte oggetto di studio:

I		
Due serie (1 ciclo)	2 ore	Vapore di nebbia salina (9 gr/l)
	3 ore	Trattamento termico +60° C
II		
Due serie (1 ciclo)	2 ore	Vapore
	3 ore	Trattamento termico -20°C
III		
Una serie (1 ciclo)	12 ore	Trattamento termico +60°C
	12 ore	Trattamento termico +100°C
IV		
Una serie (1 ciclo)	1 ora	Immersione in acqua demineralizzata
	3 ore	Trattamento termico -20°C
	6 ore	Trattamento termico +60°C
V		
Una serie (1 ciclo)	1 ora	Vapore di nebbia salina (9 gr/l)
	3 ore	Trattamento termico -20°C
	6 ore	Trattamento termico +80°C

Tabella 1: Protocolli di invecchiamento accelerato.

3. Risultati e Considerazioni

Massa volumica apparente

Con riferimento alla determinazione della massa volumica media, i risultati ottenuti per le quattro tipologie di malta si possono ritenere in linea con

altre malte da intonaco utilizzate nel settore del restauro (Tabella 2).

Massa volumica media		
	$\rho_{\text{apparente}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{\text{apparente}} \text{ (kg/m}^3\text{)}$
MALTA A	1,81	1812,23
MALTA A+	1,76	1761,25
MALTA B	1,77	1772,42
MALTA B+	1,73	1725,37

Tabella 2: Massa volumica apparente media.

In maniera analoga, è stata determinata la massa volumica apparente sui campioni che hanno subito i cicli di invecchiamento accelerato dove si è rilevata una leggera diminuzione della massa volumica media (Tabella 3).

Massa volumica media_post invecchiamento		
	$\rho_{\text{apparente}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{\text{apparente}} \text{ (kg/m}^3\text{)}$
MALTA A	1,78	1783,11
MALTA A+	1,75	1745,06
MALTA B	1,75	1745,63
MALTA B+	1,71	1706,44

Tabella 3: Massa volumica apparente media post invecchiamento.

Assorbimento d'acqua per immersione totale

I risultati relativi alle prove di assorbimento per immersione totale eseguite prima dei test di invecchiamento, evidenziano capacità di imbibizione molto simili per le malte A e B ($CI \approx 9$) e per le malte A+ e B+ ($CI \approx 11$). Tale comportamento potrebbe essere ascrivibile alla diversa composizione delle malte in quanto la presenza di biossido di titanio sembra aumentare la capacità di imbibizione della malta. La quantità d'acqua assorbita dai vari campioni presenta un andamento pressoché uguale per tutti i provini in esame. Per le varie tipologie di malta si riscontra un rapido aumento della quantità d'acqua assorbita già nei primi 5-10 minuti. Per tutti i campioni il test si è concluso dopo 35 minuti in quanto la massa risulta essersi stabilizzata.

In condizioni affini e con una procedura analoga, si è ripetuto il test per gli stessi campioni di malta

dopo aver subito l'invecchiamento. Anche in questo caso il test si è concluso dopo 35 minuti in quanto è stata registrata una stabilizzazione del peso dei campioni. Osservando i dati (Figura 1) si riscontra un aumento, rispetto ai valori pre-invecchiamento, della capacità di imbibizione per tutte le tipologie di malte in esame. Gli incrementi maggiori si riscontrano per la malta B (+64%) e per la malta A (+53%). Per la malta B+ si nota un incremento del +42%, mentre per la malta A+ si rileva l'incremento minore tra le varie tipologie di malta (+25%).

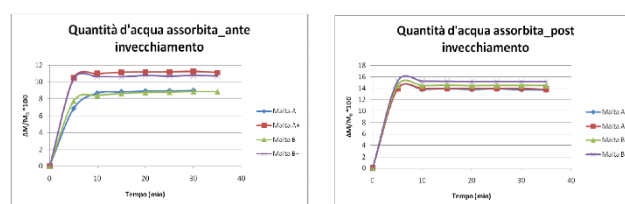


Figura 1: Quantità d'acqua assorbita ante e post invecchiamento.

Attività fotocatalitica

Riguardo la valutazione dell'attività fotocatalitica, i risultati ottenuti mostrano una riduzione della macchia dopo una settimana di irradiazione sotto lampada UV, ancora più evidente per i campioni sottoposti a radiazione solare (Figure 2 e 3).

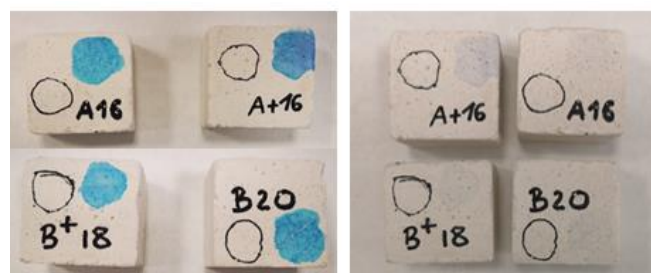


Figura 2: Decolorazione del blu di metilene: campioni prima e dopo l'esposizione a raggi UV.

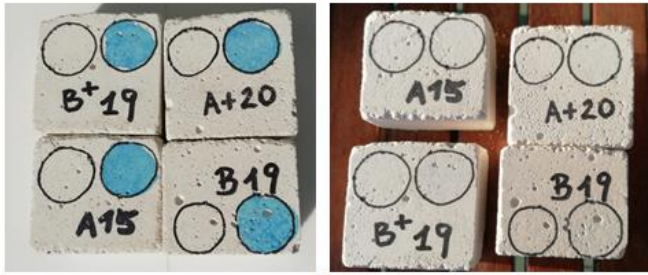


Figura 3: Decolorazione del blu di metilene: campioni prima e dopo l'esposizione a radiazione solare.

Con particolare attenzione alle prove di invecchiamento artificiale, le osservazioni macroscopiche rivelano come per i primi tre protocolli di invecchiamento accelerato (I, II, III) le differenti tipologie di malte studiate, non hanno mostrato un progressivo deterioramento durante i cicli di invecchiamento, mantenendo pertanto la loro forma e struttura. I risultati relativi alla variazione di massa (Figura 4) mostrano come i campioni hanno evidenziato una progressiva perdita percentuale durante tutti i cicli di invecchiamento; in particolare, indipendentemente dal ciclo di invecchiamento, si registra la perdita % di massa minore per la tipologia A+.

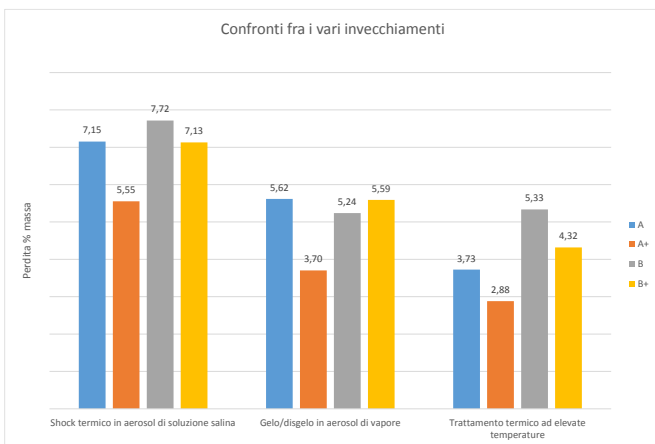


Figura 4: Perdita in massa durante i cicli di invecchiamento accelerato.

Per il quarto protocollo i risultati hanno mostrato B+ come il mix design dalle migliori prestazioni, mentre per le altre tipologie di malta (A, A+, B) si sono registrate evidenti esfoliazioni e fratturazioni già dal quarto ciclo fino a portare in alcuni casi al distacco totale di uno strato superficiale.

Il quinto protocollo ha confermato i risultati ottenuti dai protocolli di invecchiamento precedenti, indicando A+ e B+ come le malte maggiormente performanti.

Conclusioni

In sintesi, dal punto di vista delle indagini di laboratorio per l'individuazione delle caratteristiche prestazionali delle malte sviluppate nel progetto, si rileva che i protocolli individuati sono risultati idonei allo scopo e hanno evidenziato le buone prestazioni complessive delle malte di tipo A+ e B+, in termini di mantenimento delle caratteristiche nel tempo, anche in presenza di ambienti aggressivi con aerosol marino.

Riferimenti Bibliografici

ISO 10678:2010 (2010): Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics). Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue

ISO 27448:2009 (2009): Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -- Test method for self-cleaning performance of semiconducting photocatalytic materials -- Measurement of water contact angle

UNI EN 1015-10 (2007): Determinazione della massa volumica apparente della malta indurita essiccata

Normal 7/81 (1981): Assorbimento di acqua per immersione totale, capacità di imbibizione

UNI 10859 (2000): Beni culturali, Materiali lapidei naturali ed artificiali, Determinazione dell'assorbimento d'acqua per capillarità

UNI EN 12370 (2001): Metodi di prova per pietre naturali, Determinazione della resistenza alla cristallizzazione dei Sali

Yavuz H., Altindag R., Sarac S., Ugur I., Sengun N. (2006): Estimating the index properties of deteriorated carbonate rocks due to freeze – thaw thermal shock weathering, International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences

Yavuz H., Demirdag S., Caran S. (2010): Thermal effect on the physical properties of carbonate rocks, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*

Zedef V., Kocak K., Doyen A., Ozsen H., Kecec B. (2007): Effect of salt crystallization on stones of historical buildings and monuments, Konya, Central Turkey, *Building and Environment*, Elsevier

Lazzarini L., Laurenzi Tabasso M. (1986): Il restauro della pietra, CEDAM

Zedef V., Kocak K., Doyen A., Ozsen H., Kecec B. (2007): Effect of salt crystallization on stones of historical buildings and monuments, Konya, Central Turkey, *Building and Environment*, 42 pp. 1453-1457

Scherer G. W., (2004): Stress from crystallization of salt, *Cement and Concrete Research*, 34 pp. 1613-1624

Ruiz-Agudo E., Mees F., Jacobs P., Rodriguez-Navarro C., (2007): The role of saline solution properties on porous limestone salt weathering by magnesium and sodium sulfates, *Environmental Geology*, 52 pp. 269-281

Benavente D., Martinez-Martinez J., Cueto N., Garcia-del-Cura M. A., (2007): Salt weathering in dual-porosity building dolostones. *EngGeol*, 56 pp.729-740

Benavente D., (2011): Why Pore Size Is Important in the Deterioration of Porous Stones Used in the Built Heritage, *revista de la sociedadespañola de mineralogía*, 15 pp. 41-42

Andriani G. F., Walsh N., (2007): The effects of wetting and drying, and marine salt crystallization on calcarenite rocks used as building material in historic monuments, *Geol. Soc.*, 44 pp. 129-141

Barbera G., Barone G., Mazzoleni P., Scandurra A., (2012): Laboratory measurement of ultrasound velocity during accelerated aging tests: Implication for the determination of limestone durability, *Construction and Building Materials*, 36 pp. 977-983

Yavuz H., Demirdag S., Caran S., (2010): Thermal effect on the physical properties of carbonate rocks, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 47 pp. 94-103

Germinario S.(2016):Analisis of leccese stone decay after laboratory ageing test, VIIthConference “Diagnosis, Conservation and Valorization of Cultural Heritage” 15/16 December 2016, pp. 324-333

Cantisani E., Pecchioni E., Fratini F., Garzonio C. A., Malesani P., Molli G., (2009):Thermal stress in the Apuan marbles: Relationship between microstructure and petrophysical characteristics, *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*, 46 (2009) pp. 128–137

Sáez-Pérez M. P., Rodríguez-Gordillo J., (2009): Structural and compositional anisotropy in Macael marble (Spain) by ultrasonic, x-rd XRD and optical microscopy methods, *Construction and Building Materials*, 23 pp. 21-26

Rodriguez-Gordillo J., Saez-Perez M. P., (2006): Effects of thermal changes on Macael marble: Experimental study *Construction and Building Materials*, 20pp. 355-365

Andriani G. F., Germinario L., (2014): Thermal decay of carbonate dimension stones: fabric, physical and mechanical changes, *Environmental Earth Sciences*, 72 pp. 1-17

Siegesmund S., Ullemeyer K., Weiss T., Tschegg E. K., (2000): Physical Weathering of marbles caused by anisotropic thermal expansion, *Int J Earth Sci*, 89 pp. 170-182

Rodríguez-Gordillo J., Saéz-Pérez M. P., (2006): Effects of thermal changes on Macael marble: Experimental study, *Construction and Building Materials*, 20 pp. 355-365

Fernandez F., Germinario S., (2017): Alteration and deterioration of natural stone materials: artificial aging as a tool of knowledge, VIIIth Conference “Diagnosis, Conservation and Valorization of Cultural Heritage” 14/15 December 2017, pp. 324-333

Oczcelik Y., Careddu N., Yilmazkaya E., (2012): The effect of freeze–thaw cycles on the gloss values of polished stone surfaces, *Cold Reg. Sci. Technol.*, 82 pp. 49-55.

Abstract

Nowadays the use and experimentation of multi-functional mortars has increased significantly, with interesting applications in the green building and cultural heritage conservation sectors.

The objective of this research was to define the performance and behavior of these materials over time, in order to use them correctly and avoid irreparable damage over time. For the

development of this research, lime-based and metakaolin-based plaster mortars (hereinafter called A, B) and lime-based plaster and metakaolin mortars with the addition of TiO₂ titanium dioxide (hereinafter referred to as A+, B+) have been tested.

The focus of the work was to test methods to accelerate the natural aging of materials, in order to simulate different environmental degradation agents to which the mortar can be subjected in buildings and define specific artificial aging protocols. The mortar samples were examined after exposure to thermal shock cycles in saline solution aerosols, freeze cycles in vapor aerosol and aging by heat treatment at high temperatures. Before and after each artificial aging cycle, weight measurements and macroscopic and microscopic observations were performed in order to evaluate possible structural changes. The characteristics of the mortars were assessed by determination of the apparent volume mass, water delivery tests for total absorption and their self-clearing capacity was measured by methylene blue degradation test under UV irradiation and solar radiation. The results obtained show degradation effects in the mortar samples due to aging after each test and indicate that the mortars added with TiO₂ are the most performing ones.