



Università  
Ca' Foscari  
Venezia

Corso di Laurea magistrale  
in Scienze Chimiche  
per la Conservazione e il Restauro

Tesi di Laurea

—  
Ca' Foscari  
Dorsoduro 3246  
30123 Venezia

# STUDIO DI PRODOTTI CONSOLIDANTI A BASE DI SILICE PER SUPPORTI LAPIDEI

**Relatore**

Ch.mo Prof. Alvise Benedetti

**Correlatori**

Ch.ma Prof.ssa Loretta Storaro

Dott.ssa Laura Falchi

**Laureanda**

Chiara Donà

Matricola 819065

**Anno Accademico**

2011/2012

# Indice

|   |    |
|---|----|
| <b>1. Introduzione e finalità dello studio</b> .....                          | 1  |
| <b>2. Parte introduttiva</b> .....  | 3  |
| 2.1 I laterizi e loro degrado .....   | 3  |
| 2.2 Il consolidamento del materiale lapideo.....                              | 8  |
| 2.2.1 Proprietà di un consolidante .....                                      | 10 |
| 2.3 Prodotti consolidanti tradizionali .....                                  | 13 |
| 2.4 I nanomateriali .....   | 19 |
| 2.5 Formulazioni consolidanti a base di silice e prodotti ibridi .....        | 22 |
| 2.6 Il metodo sol-gel .....   | 27 |
| 2.6.1 Processo sol-gel in catalisi acida e in catalisi basica .....           | 32 |
| 2.6.2 Sintesi Stöber .....  | 36 |
| <b>3. Parte sperimentale</b> .....  | 40 |
| 3.1 Strumentazione e analisi effettuate .....                                 | 40 |
| 3.2 Prodotti utilizzati e loro legenda .....                                  | 42 |
| 3.3 Preparazione e descrizione dei prodotti preparati .....                   | 43 |
| 3.3.1 Prodotto A - Bindzil CC 301 1:3 in acqua .....                          | 43 |
| 3.3.2 Prodotto B - TEOS in catalisi acida .....                               | 44 |
| 3.3.3 Prodotto C - Ormosil .....  | 45 |
| 3.3.4 Prodotto D - TEOS + np SiO <sub>2</sub> + PDMS-OH .....                 | 47 |
| 3.3.5 Prodotto E - TEOS + np SiO <sub>2</sub> + GLYMO .....                   | 48 |
| 3.3.6 Sintesi delle nanoparticelle di silice .....                            | 49 |
| 3.4 Campioni lapidei utilizzati e loro trattamento .....                      | 49 |
| <b>4. Risultati e discussioni</b> .....                                       | 51 |
| 4.1 Caratterizzazione del supporto lapideo in laterizio.....                  | 51 |
| 4.1.1 Caratterizzazione mineralogica tramite XRD<br>e analisi al SEM-EDS..... | 51 |
| 4.1.2 Analisi porosimetrica .....   | 53 |

|  |            |
|--|------------|
| 4.2 Caratterizzazione dei prodotti consolidanti e degli xerogel ottenuti .....   | 54         |
| 4.2.1 Osservazioni e analisi preliminari dei prodotti .....  | 55         |
| 4.2.2 Analisi BET e BJH .....  | 65         |
| 4.2.3 Analisi DRIFT-IR .....   | 67         |
| 4.2.4 Analisi SEM-EDS .....  | 70         |
| 4.2.5 Considerazioni .....   | 82         |
| 4.3 Indagini sul materiale lapideo dopo trattamento .....  | 84         |
| 4.3.1 Impregnazione .....  | 84         |
| 4.3.2 Porosimetria ad intrusione di mercurio .....   | 87         |
| 4.3.3 Determinazione della permeabilità al vapor d'acqua .....   | 91         |
| 4.3.4 Determinazione dell'assorbimento d'acqua per capillarità .....   | 93         |
| 4.3.5 Misura dell'angolo di contatto: valutazione dell'idrorepellenza<br>del materiale in seguito al trattamento ..... | 98         |
| 4.3.6 Misure colorimetriche: valutazione delle variazioni cromatiche<br>in seguito al trattamento .....                | 99         |
| 4.3.7 Osservazione della superficie dei campioni con microscopio ottico ...  | 102        |
| 4.3.8 Osservazione mediante SEM-EDS .....  | 105        |
| 4.3.9 Considerazioni .....   | 120        |
| <br>   |            |
| <b>5. Conclusioni .....</b>  | <b>123</b> |
| <br>   |            |
| <b>Appendice A .....</b>   | <b>125</b> |
| <br>   |            |
| <b>Appendice B .....</b>   | <b>140</b> |
| <br>   |            |
| <b>Bibliografia .....</b>  | <b>141</b> |
| <br>   |            |
| <b>Ringraziamenti .....</b>  | <b>148</b> |

# 1. Introduzione e finalità dello studio

Molti monumenti lapidei collocati all'esterno, come ad esempio facciate architettoniche, sono costantemente esposti ai rischi del degrado dovuto agli agenti atmosferici naturali e all'inquinamento dell'aria.

Laddove la pietra sia gravemente indebolita a causa del deterioramento, si rende necessario l'intervento conservativo e in particolare l'operazione di consolidamento diventa essenziale per il ripristino della struttura e di una sufficiente coesione del materiale. Pertanto, lo sviluppo di nuovi sistemi o di nuove metodologie in grado di consolidare e/o proteggere questi materiali da un attacco fisico, chimico e biologico è di grande importanza. Tuttavia, lo sviluppo di tali metodologie non costituisce un compito semplice, considerato anche il fatto che le caratteristiche della pietra di monumenti storici variano notevolmente in base all'origine e al grado di deterioramento, interagendo in diverso modo con gli agenti consolidanti. Per ottenere un buon intervento di consolidamento è molto importante avere un'adeguata conoscenza delle proprietà, potenzialità e limiti di utilizzo di un prodotto, nonché delle caratteristiche del sistema consolidante-pietra.

Questo lavoro di tesi si pone come obiettivo lo studio di alcuni prodotti a base di silice per valutare le loro caratteristiche e prestazioni come possibili consolidanti di supporti lapidei artificiali ad alta porosità.

A tal scopo, sono state riprodotte in laboratorio tre formulazioni ibride presenti in letteratura apportandone alcune modifiche. È stata inoltre presa in considerazione anche una formulazione a base di alcossido di silicio (TEOS in catalisi acida, preparata in laboratorio) e una formulazione commerciale a base di nanoparticelle di silice con gruppi organici legati sulla superficie. Nelle formulazioni ibride, al componente di base, TEOS, vengono aggiunte molecole organiche e nanoparticelle di silice, in presenza o meno di un tensioattivo, per conferire una maggiore elasticità ai gel ottenuti. Questa caratteristica è molto importante in quanto riduce la formazione di cretture durante il processo di asciugatura e indurimento riscontrabile nei prodotti a base di semplice TEOS (prodotti commerciali). Tutti i prodotti presi in considerazione si basano sul processo sol-gel. In tale modo si sfrutta la possibilità di impregnare il materiale degradato con il consolidante nella sua forma sol la quale viene poi a gelare all'interno della struttura porosa del supporto ripristinando una certa coesione.

Per tutti i prodotti in esame, sono state misurate le proprietà specifiche quali viscosità, densità e tempo di gel. Tutti gli xerogel ottenuti sono stati confrontati e caratterizzati studiandone la loro struttura e composizione chimico-fisica tramite la spettrofotometria infrarossa, la microscopia elettronica a scansione e l'analisi di fisisorbimento di azoto.

Allo scopo di valutare il comportamento dei prodotti studiati, si è proceduto alla loro applicazione su provini ricavati da mattoni artigianali in laterizio attraverso percolamento.

L'impregnazione è stata effettuata in modo da ottenere all'interno del materiale lapideo lo stesso contenuto solido di prodotto consolidante, per poter poi operare un confronto tra i diversi trattamenti.

La compatibilità e l'efficacia di tutti i trattamenti sono state studiate mediante determinazione della quantità e percentuale di consolidante depositato, valutando il cambiamento di porosità del substrato lapideo attraverso misure porosimetriche e considerando l'eventuale riduzione della permeabilità al vapore acqueo dovuta al trattamento. Le prestazioni dei prodotti consolidanti sono, inoltre, state valutate nelle loro proprietà idrofobiche attraverso misure di angolo di contatto e determinazione dell'assorbimento d'acqua per capillarità.

L'effetto estetico dei diversi trattamenti è stato indagato attraverso osservazione al microscopio ottico e tramite misure colorimetriche condotte sulla superficie dei provini. Infine, attraverso analisi con microscopio elettronico a scansione e sonda EDS si è cercato di visualizzare eventuali cambiamenti nella morfologia della pietra dopo il consolidamento e di ottenere informazioni sulla distribuzione o morfologia assunta dai prodotti stessi all'interno del materiale lapideo.

## 2. Parte introduttiva

“I monumenti valgono non solo allo studio dell’architettura, ma quale documento della storia dei popoli e perciò vanno rispettati [...]” così scriveva Camillo Boito nel 1883 enunciando i principi fondamentali del restauro inteso in senso moderno [1].

L’intero patrimonio culturale, infatti, rappresenta una testimonianza fondamentale e di grande valore per la storia e l’evoluzione di un popolo. La bellezza e il messaggio storico dei monumenti non li sottrae, però, al degrado inevitabile, dovuto al continuo adattamento dinamico del materiale alle condizioni ambientali, sempre più aggressive negli ultimi decenni.

Le trasformazioni che si accompagnano al degrado si traducono in un cambiamento più o meno evidente e rapido delle caratteristiche del materiale originario, portando in ultima all’alterazione. Poiché ogni materiale subisce degrado in base alle proprie caratteristiche intrinseche e a quelle dell’ambiente circostante, l’intervento di restauro deve necessariamente partire da una conoscenza delle tecniche e dei materiali antichi, nonché da una diagnosi dei fenomeni di degrado ricordando, inoltre, che la specificità di ogni intervento nasce dalle implicazioni storiche, culturali ed estetiche di un Bene che a volte condizionano le scelte operative stesse.

In questa prima parte introduttiva verrà inquadrato, innanzitutto, il problema del deterioramento del materiale lapideo, parlando nella specificità del laterizio, pietra artificiale utilizzata fin dal passato come materiale da costruzione e substrato scelto in questo studio per la valutazione dei diversi prodotti.

In seguito, si tratterà l’argomento del consolidamento, descrivendo le tipologie di consolidanti tradizionali e introducendo i prodotti di più recente formulazione, tra i quali i materiali ibridi “organico-inorganico” di cui fanno parte alcuni prodotti studiati in questo lavoro. In ultima, verranno presi in considerazione i meccanismi relativi al processo sol-gel, processo su cui si basano i prodotti consolidanti studiati e con cui si sono sintetizzate nanoparticelle sferiche di silice (metodo Stöber).

### 2.1 I laterizi e loro degrado

I laterizi sono materiali artificiali da costruzione (UNI EN 771-1 “Termini e definizioni”), di prestabilite dimensioni, ricavati dalla cottura di argille con quantità variabili di sabbia, ossido di ferro, carbonato di calcio (Tabella 2.1) [2]. Sono prodotti a partire dalle argille, rocce sedimentarie clastiche incoerenti, a cui aggiungere minerali e smagranti (come sabbia, farina di quarzo, farina di laterizio) [3].

Tabella 2.1

| Composizione chimica tipica di un argilla per laterizi |        |
|--|--------|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$                                | 4-7%   |
| $\text{CaCO}_3$  | 10%    |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$                                | 15-20% |
| $\text{SiO}_2$   | 45-60% |

Il laterizio è uno dei materiali da costruzione più antichi e diffusi grazie alla sua semplicità di composizione e lavorazione e alle sue ottime qualità fisico-chimiche (durabilità, potere isolante, resistenza meccanica, economicità) che lo hanno portato a ricoprire il ruolo di materiale edilizio per eccellenza. Il termine “laterizi” comprende una serie di prodotti diversi tra loro, che si differenziano nelle forme per poter meglio rispondere alle diverse esigenze e funzioni che il campo dell’edilizia ha richiesto con il tempo, ma che al tempo stesso sono accomunati dalla medesima origine e dal medesimo processo di fabbricazione.

Il primo e principale laterizio è senza dubbio il mattone, creato almeno cinquemila anni fa in sostituzione della pietra e del mattone in argilla essiccata, e impiegato da tutte le civiltà nella costruzione di murature, soprattutto la civiltà romana ne ha codificato le forme ed esteso il suo utilizzo ampliando così le sue possibilità di impiego.

Le forme e i rapporti fra le dimensioni sono stati determinati dalle esigenze operative, prima fra tutte la necessità di creare un modulo unico di riferimento per la realizzazione di murature con spessori e funzioni diverse, e sufficientemente versatile in modo da non dover essere adattato ogni volta in loco, come succedeva per la pietra. Nel corso del tempo, la lavorazione del laterizio è profondamente cambiata, soprattutto nelle metodologie produttive, tipologie e caratteristiche del prodotto, indotta in parte dalla trasformazione dei processi edilizi e in parte dall’evoluzione dell’industrializzazione [4].

In generale, la vasta gamma di prodotti in laterizio comprende: *materiali laterizi pieni* (principalmente il mattone ordinario, i mattoni pressati e le piastrelle da pavimentazione); *materiali laterizi forati* come i mattoni forati, le tavole e forme speciali per solai; *materiali laterizi da copertura* quali tegole piani, coppi e pezzi speciali di varia forma [2].

La produzione dei laterizi è stata favorita dalla grande quantità di materia prima, l’argilla, e dal fatto che essendo perfettamente plasmabile anche a mano presenta una certa facilità di lavorazione.

Il composto, una volta avvenute macinazione, miscela e bagnatura, viene lavorato per estrusione o stampaggio per ottenere la forma. Dopo essiccazione, il prodotto finale è ottenuto attraverso cottura a temperature che oscillano tra gli 850°C e i 1100°C (a seconda dei vari tipi di argilla). Solo con l’introduzione, prima del forno Hoffmann (1856) e più recentemente dei forni a tunnel e a nastro, con combustibile gassoso o ad oli minerali, e grazie al controllo elettronico della temperatura con cicli di cottura computerizzati, si sono potuti risolvere i problemi legati

alla cottura dei materiali argillosi che si avevano con i forni primitivi e ottenere una produzione costante per quantità e qualità [2]. Per la produzione di “laterizi porizzati”, laterizi il cui impasto cotto risulta alleggerito da alveoli sferici, si aggiungono all’impasto crudo degli inerti, quali palline di polistirolo, segatura, residui della lavorazione della carta, ed altro, che successivamente, in fase di cottura, vengono rimossi lasciando piccoli pori d’aria che riducono la densità del laterizio e aumentano le sue proprietà di isolamento termico [3].

Il colore, che può variare da pezzo a pezzo, dipende semplicemente dalla percentuale di ferro presente nell’argilla e dalla variazione della percentuale di ossigeno presente nel forno durante la fase di cottura.

In condizioni normali di cottura, quindi a temperature intorno ai 1000°C e giusta ossigenazione, il materiale assume la tipica colorazione rossa; in diverse condizioni, invece, si possono ottenere altre colorazioni, anche bluastro e nero. In particolare, al di sopra della temperatura ottimale si ottengono colorazioni da rosso cupo a bruno o grigio, al di sotto dei 1000°C colorazioni giallo chiaro o marrone pallido e produzione di pezzi che spesso si presentano poco resistenti e durezza.

### **Principali tipologie di degrado**

Considerando i manufatti lapidei in genere, il loro degrado è dovuto a fattori ambientali, fisici, chimici e biologici [1]. La resistenza offerta dai materiali lapidei al degrado dipende dalle loro caratteristiche, in particolare dalla loro struttura chimico-fisica, dalla loro porosità e dalla possibilità dell’acqua di penetrarvi [5].

Il laterizio presenta una tipologia di alterazione che in gran parte è riconducibile a quella di un materiale poroso [6]. Questo tipo di materiali, a causa del degrado, presenta spesso un aumento della porosità, sia aperta sia chiusa, che porta generalmente alla decoesione e perdita delle proprietà meccaniche originarie. Gli strati più esterni sono quelli maggiormente esposti ai fattori esterni di degrado e questo si traduce in un importante aumento della porosità totale proprio nello spessore più esterno del materiale, soprattutto con un aumento dei pori a dimensione maggiore. Se il sistema diventa più poroso, diventa di conseguenza anche più attaccabile dagli agenti esterni in quanto aumenta la superficie esposta del materiale e si aprono nuove vie preferenziali per la penetrazione di acqua e inquinanti atmosferici. Questo circolo vizioso innesca un degrado sempre più veloce [7].

Il laterizio, anche se costituisce una “pietra artificiale”, subisce l’azione aggressiva dell’ambiente circostante al pari di tutti i materiali lapidei naturali, e presenta di conseguenza molti problemi assimilabili alle pietre naturali stesse [4]. Il degrado nel tempo è riconducibile in primo luogo ai processi chimico-fisici, legati alle caratteristiche di composizione chimica, porosità e struttura interna del laterizio; il suo comportamento, però, è anche funzione dei difetti intrinseci, ascrivibili alla natura e composizione della materia d’origine e causate dal processo di

formazione e cottura. Si può quindi distinguere tra problematiche intrinseche del materiale e alterazioni vere e proprie dovute a fattori esterni [6].

Tra i **fattori esterni**, il principale e più importante fattore di degrado e di opere in muratura è senza dubbio costituito dall'acqua, anche con pH neutro: da studi relativi al degrado chimico-fisico degli elementi in cotto risulta, infatti, che nella maggior parte dei casi, è l'acqua l'elemento responsabile delle alterazioni osservate. Nel caso di murature in mattone, poi, i fenomeni degradativi non interessano solo gli elementi in cotto, ma coinvolgono l'intera struttura costituita dai mattoni, dalle malte di allettamento e dall'eventuale intonaco di finitura [8].

L'acqua penetra all'interno della porosità del materiale allo stato liquido, per capillarità, ma anche allo stato gassoso e può poi condensare all'interno dei pori del laterizio. L'effetto negativo dell'acqua si traduce nella costante presenza di umidità nel materiale, che porta alla formazione di macchie di umidità visibili che aumentano di grandezza nei periodi invernali soprattutto per la presenza di sali minerali presenti in origine nella composizione del laterizio o assorbiti dal terreno e che fungono da veicolo di diffusione per l'acqua. Nel caso di sali minerali già presenti nel materiale, il fenomeno o la presenza di macchie e muffe tende ad avere un carattere solitamente transitorio che si esaurisce in tempi abbastanza brevi; nel caso di sali assorbiti dal terreno, il problema diventa più complesso e la sua dimensione varia a seconda della natura dei sali presenti, ma risulta comunque più difficile da debellare [4].

Oltre al danno estetico dovuto alla presenza di macchie visibili, l'effetto negativo legato alla presenza di acqua nel materiale si traduce nella decomposizione di alcuni componenti costitutivi il laterizio: i silicati e gli alluminosilicati, prodotti durante la cottura dell'argilla e componenti cementanti per i granuli di quarzo e per gli altri detriti dell'impasto argilloso, subiscono una graduale decomposizione con la quale vengono a liberarsi ossidi di calcio e ossidi alcalini. I primi, in presenza di umidità e CO<sub>2</sub>, carbonatano formando calcite, i secondi, invece, portano alla formazione di carbonati solubili. Quest'ultimi, insieme a tutti gli altri sali solubili eventualmente presenti nel materiale, vengono facilmente trasportati dall'acqua in fase di evaporazione, circolando all'interno del materiale fino a raggiungere la superficie dove cristallizzano dando luogo al fenomeno dell'efflorescenza. Le efflorescenze appaiono solitamente come velature biancastre e possono presentarsi di aspetto cristallino, polverulento o filamentoso. Allo stesso tempo, la graduale decomposizione dei sali silicati e alluminosilicati, che fungono da vero cementante del laterizio, comportano la lenta polverizzazione e perdita di coesione del materiale, fino alla sua completa degradazione [4, 6].

A seconda della presenza o meno di correnti d'aria, a parità di temperatura, l'evaporazione dell'acqua avviene in diverse condizioni: se il ricambio dell'aria è lento, i sali solubili trasportati dall'acqua ricristallizzano in superficie portando al fenomeno delle efflorescenze propriamente dette; in presenza di bassa umidità e forte ventilazione, poiché l'evaporazione dell'acqua avviene troppo rapidamente, i sali non si depositano in superficie, ma rimangono nella parte interna

generando il fenomeno delle subfiorescenze che produce effetti più dannosi come l'esfoliazione e il distacco di strati superficiali anche spessi.

A causa della solubilizzazione, migrazione e ricristallizzazione dei sali solubili, per il generarsi di forti pressioni di cristallizzazione e di idratazione, si può avere anche la totale disgregazione della struttura interna. Ad esempio, uno dei problemi facilmente riscontrabili è la presenza di solfati nel laterizio, contenuti come impurità nelle argille o derivati dallo zolfo presente nei combustibili usati per la cottura della materia prima. Questo tipo di sali può cristallizzare in forme diverse, inglobando diversi quantitativi di acqua nella sua struttura, la quale aumenta di volume a causa dell'idratazione generando tensioni interne ed esercitando forti pressioni sulle pareti dei capillari che portano alla frattura e al distacco di parte del materiale superficiale. Anche i cloruri costituiscono sali molto dannosi per i materiali lapidei in genere a causa della loro alta igroscopicità e capacità di penetrazione nel materiale, rimanendo sempre in circolo e costituendo un motivo di instabilità continua per il materiale stesso.

I processi indotti dall'acqua che causano disgregazione del materiale, possono essere così riassunti [4]:

- un'azione meccanica dovuta alle tensioni che si generano a causa dei cicli di gelo-disgelo dell'acqua;
- fenomeni erosivi causati da precipitazioni meteoriche;
- un'azione fisico-meccanica legata al trasporto di sali solubili all'interno del materiale e loro cristallizzazione in superficie, o in prossimità della superficie, generando tensioni all'interno della struttura capillare a causa della pressione di cristallizzazione e idratazione;
- un'azione di tipo chimico nella struttura porosa del materiale, connesso al trasporto e deposito di agenti inquinanti acidi dispersi nell'ambiente circostante (ad esempio derivanti da ossidi di zolfo), che possono portare alla formazione di piccole croste superficiali o di gesso all'interno del materiale (fenomeno più raro).

Oltre ai processi suddetti, altri fattori che incidono sul materiale lapideo in genere, e quindi validi anche per i laterizi, sono rappresentati dalle variazioni termiche che causano contrazione e dilatazione del materiale e quindi stress e decoesione dello stesso; dal vento che provoca danno attraverso l'erosione e l'abrasione; da attacchi di tipo biologico. [7]

Con il termine di biodeterioramento s'intende una "serie di azioni di tipo fisico, meccanico, chimico ed estetico prodotte o mediate dalle attività vitali di organismi viventi che portano ad alterazioni del substrato su cui si verificano" [1]. Il biodeterioramento [4], solitamente, si manifesta con patine sottili di vario colore che creano un'alterazione estetica dovuta alla presenza stessa di piante e microorganismi sul materiale. Il degrado di tipo fisico-meccanico è procurato in gran parte dai continui cambiamenti volumetrici e dalle pressioni esercitate sulla struttura da parte di radici e ife che si insinuano nelle fessure del materiale e che portano al fenomeno della decoesione. Infine, il degrado biochimico è legato ai processi metabolici dei

microorganismi che portano al rilascio di sostanze reattive nel confronto del substrato, con formazione di depositi deturpanti e con trasformazioni chimiche del substrato stesso. Tra i vari organismi che provocano degrado, in particolare piante superiori, muschi, alghe, funghi e licheni, ma anche insetti, volatili, mammiferi e microorganismi.

Per quanto riguarda i **fattori intrinseci** [6] del materiale, il deterioramento del laterizio è influenzato anche dalla natura dell'impasto: la presenza di sali alcalini, oltre alla formazione di efflorescenze e subefflorescenze, influisce anche sulla durezza del materiale. Tra le varie impurità più frequenti, particolarmente importante è il carbonato di calcio, che con la cottura, può passare a calce viva raccolta solitamente in nodi di qualche millimetro. Questi noduli di calce, sottoposti a idratazione, aumentando di volume innescano tensioni interne che provocano fratture nel laterizio. Anche la modalità di cottura influisce sulla durata del materiale, in particolare definisce la resistenza meccanica, la porosità e l'aspetto del mattone. I laterizi con minore porosità e quindi maggiore resistenza meccanica a compressione risultano essere quelli ottenuti con elevate temperature nella fase di cottura. È fondamentale cercare di riconoscere eventuali difetti di cottura in quanto portano a un rapidissimo deterioramento del materiale posto in opera.

## 2.2 Il consolidamento del materiale lapideo

Il consolidamento è un'azione che si rende necessaria quando il danno causato dal degrado è tale da richiedere il ripristino delle caratteristiche strutturali del materiale[9]. Il problema del consolidamento è legato alla perdita di coesione tra le particelle costituenti un materiale che non si trova più nell'originaria condizione di stabilità materica, e sottintende un intervento relativo alla sua microstruttura, mirato ad aumentare la resistenza e la coerenza del materiale danneggiato; ben diversi sono invece i problemi di perdita di adesione, che interessano il materiale a livello macro strutturale [10].

La perdita di coesione è riconducibile, da una parte, ai processi di deformazione meccanica innescati da variazioni termiche e igrometriche succedutesi nel tempo, dall'altra è riconducibile ai fenomeni di degradazione chimica e fisica promossi dalle precipitazioni meteoriche, dal vento, dagli inquinanti o da altre cause ambientali e antropiche che, modificando la natura di alcune sostanze cementanti o leganti alle quali era dovuta la coesione iniziale, portano all'indebolimento della struttura porosa dei supporti lapidei, naturali o artificiali [10].

L'obiettivo primo di un trattamento di consolidamento è ristabilire un grado sufficiente di coesione tra le particelle (che sia congruo con la natura del materiale stesso) e l'adesione di quest'ultime alla parte del substrato sana e integra, conferendo nuovamente una condizione di normalità e compattezza prossima a quella del materiale non degradato. È fondamentale

cercare di eliminare le differenze fisico-meccaniche esistenti tra la parte esterna più degradata del supporto e la parte interna meglio conservata, in modo da riportare omogeneità e continuità nel materiale [11].

I prodotti consolidanti, sia di natura organica sia inorganica, sono sostanze liquide capaci, una volta penetrati nella porosità della pietra generalmente per impregnazione, di passare allo stato solido generando strutture reticolate aderenti alla superficie dei pori in grado di restituire proprietà meccaniche al substrato. Le caratteristiche meccaniche di un materiale lapideo dipendono però dalla sua omogeneità e composizione, quindi è importante che la scelta del prodotto consolidante tenga in considerazione l'insieme di proprietà meccaniche che il pezzo da trattare aveva in origine e che con l'intervento di consolidamento si cerca di ricondurre a condizioni di durabilità e affidabilità [10]. Oltre alla possibilità di riottenere coesione, continuità materica, compattezza e quindi le proprietà meccaniche compromesse dal degrado, con il consolidamento si tende anche a migliorarne alcune intrinseche del materiale per renderlo più resistente nei confronti dei processi di degrado a cui andrà nuovamente incontro: con il trattamento si cerca infatti di diminuire o uniformare la porosità (principale causa di degrado e di disomogeneità strutturale) e rendere il materiale meno accessibile all'acqua e alle soluzioni saline e/o acide [9].

L'applicazione di un prodotto consolidante non è semplicemente una scelta legata all'uso di un utensile piuttosto di un altro, ma riveste un ruolo importante determinato dalla strategia di restauro, dalla scelta del prodotto, dai costi dell'intervento e dalla necessità di utilizzare metodologie che siano le più sicure possibili per gli operatori e per l'ambiente [12]. I consolidanti, una volta valutati i diversi aspetti, possono essere applicati alla pietra sotto varie forme: in soluzione, in emulsione, in sospensione [1].

L'uso di **soluzioni** [1] è sicuramente la forma più comune per i prodotti consolidanti. Generalmente il solvente utilizzato è di tipo organico, anche se sempre più frequentemente si cerca di sostituire tali solventi con l'acqua in modo da ridurre i costi, facilitare le manipolazioni ed evitare la contaminazione degli operatori e dell'ambiente. La formazione di un deposito solido avviene per semplice evaporazione del solvente: inizialmente, la velocità di evaporazione dipende dalla volatilità del solvente nelle condizioni d'impiego, in seguito, poiché la viscosità del film diventa sempre più alta, l'evaporazione si fa dipendente dalla velocità di diffusione delle molecole del solvente nel film polimerico in formazione. L'eventuale ritenzione di parte del solvente agisce da plastificante diminuendo la rigidità del polimero. Dopo l'essiccamento segue un periodo di stabilizzazione nel quale il film acquista forma e consistenza definitiva. La viscosità di una soluzione è funzione sia della concentrazione del polimero sia delle dimensioni delle sue molecole.

Le **emulsioni** sono miscele eterogenee costituite da almeno due liquidi immiscibili, uno dei quali è disperso nell'altro in forma di goccioline, il cui diametro è generalmente maggiore di 0,1  $\mu\text{m}$ . Sono ottenute attraverso forte agitazione e omogeneizzazione e la loro stabilità è

solitamente mantenuta e aumentata dall'inclusione di additivi, quali tensioattivi, che fungono da agenti emulsionanti e disperdenti. Il film solido (un reticolo più o meno continuo) si forma in seguito all'evaporazione dell'agente veicolante, in genere acqua, attraverso un processo di coalescenza delle particelle disperse; dopo l'essiccazione, il solido formatosi diventa insolubile. La viscosità delle emulsioni si mantiene relativamente bassa anche per alte concentrazioni di solido ed è pressoché indipendente dalle dimensioni molecolari del polimero. Spesso, l'alta tensione superficiale di questi sistemi riduce la loro penetrazione nei materiali porosi e mostrano quindi la tendenza a concentrarsi sulla superficie del supporto [1, 12].

Le **sospensioni** sono miscele costituite da un materiale finemente suddiviso, con diametri particellari compresi tra 1 e 100 nm (quindi colloidali), disperso in un secondo materiale (fase continua) in modo tale da non sedimentare in tempi brevi. A differenza delle soluzioni, le sospensioni colloidali appaiono generalmente opache e torbide a causa dell'effetto Tyndall.

Differenti sono le sospensioni sedimentabili che, rispetto a quelle colloidali, contengono grossi aggregati molecolari con dimensioni oltre i 100 nm, osservabili con microscopio o a occhio nudo, che tendono facilmente a sedimentare separandosi dalla fase continua.

L'utilizzo di soluzioni, emulsioni o sospensioni, come prodotti consolidanti, sul substrato danneggiato, consente all'agente disperdente, acqua o solvente organico come l'alcol, di trasportare le particelle all'interno delle porosità del materiale; la formazione di un deposito solido può avvenire, in presenza di opportuni precursori, attraverso un processo di tipo sol-gel, in cui reazioni di idrolisi e condensazione con successiva evaporazione del solvente permettono l'aggregazione tra le particelle portando alla formazione di uno strato più o meno reticolato, addensato sulla superficie del supporto. Per sospensioni molto concentrate il rischio è quello di un accumulo di particolato all'imboccatura dei pori impedendo la penetrazione di altre particelle [13, 14].

## 2.2.1 Proprietà di un consolidante

Affinché un trattamento di consolidamento, oltre che efficiente, risulti anche adeguato, affidabile e stabile nel tempo è fondamentale che i prodotti consolidanti presentino una serie di criteri e proprietà specifiche [10], correlate sia alla fase di applicazione sia al successivo comportamento dell'agente consolidante nel tempo.

In primo luogo, il consolidante utilizzato non deve in nessun modo danneggiare il supporto sul quale è applicato: dovrà quindi esserci **compatibilità** tra il materiale originale e il prodotto consolidante, nonché la **stabilità chimica e fisica** di quest'ultimo in modo da rendere l'intervento quanto più duraturo possibile. "Compatibilità significa somiglianza tra le caratteristiche chimico fisiche del prodotto e quelle del substrato" [10], questo significa una somiglianza non solo da un punto di vista chimico, ma anche nel comportamento del prodotto nei confronti dei vari agenti

esterni (coefficienti di dilatazione termica simili, simile sensibilità all'umidità, ecc). In particolare, a livello internazionale, è stata proposta una definizione [15] per il termine compatibilità che prende in considerazione diversi aspetti: la compatibilità dimensionale considerando il modulo elastico e il coefficiente di espansione termica; la compatibilità chimica, ossia evitare l'introduzione di sostanze dannose o sottoprodotti di reazione dannosi per il materiale su cui si interviene; la permeabilità per la valutazione della porosità, della traspirabilità e dell'assorbimento capillare. La permeabilità dovrebbe mantenersi pressoché uguale: il trattamento non deve ostacolare la libera circolazione del vapore in modo da evitare la ritenzione di vapore e conseguente acqua di condensa nelle porosità.

Secondo un differente punto di vista [10], la compatibilità si ricerca anche nell'inerzia chimica e nella stabilità nel tempo dell'agente consolidante. Quest'ultimo deve essere resistente alle varie condizioni ambientali, o meglio resistere al degrado chimico, fisico, biologico in modo da non subire un rapido invecchiamento che potrebbe indurre un degrado più veloce nel materiale trattato. Si può quindi optare per un consolidante non necessariamente simile al substrato (come polimeri organici di sintesi), quanto invece capace di sopportare varie modificazioni del substrato su cui è applicato e dell'ambiente: un prodotto "flessibile" [10]. Inoltre, compatibilità, oltre che stabilità del sistema materiale-prodotto interessato, significa anche "rispetto delle proprietà del materiale originale" [16].

Questo significa che il trattamento consolidante deve essere efficace, senza però portare a un eccessivo **grado di consolidamento**, ossia a un eccessivo cambiamento delle caratteristiche del supporto. L'operazione di consolidamento, infatti, che mira a ridare coesione al materiale degradato, non deve essere intesa come un'azione volta a riportare a tutti i costi le proprietà meccaniche al loro valore originale o peggio ancora a cercare di aumentarle. Se un debole consolidamento risulta inefficace, un trattamento eccessivo si mostra ugualmente negativo, se non in misura maggiore. La zona trattata, infatti, presenterebbe coesione e proprietà meccaniche esageratamente più elevate rispetto alla condizione naturale del materiale e la discontinuità che si manifesterebbe con le zone vicine meno coese, porterebbe a tensioni interne, disomogeneità del sistema e quindi ulteriore degrado [10].

Requisito fondamentale per un prodotto consolidante, al fine di ottenere un efficiente trattamento, è l'alta **capacità di impregnazione** [10], buone capacità adesive e capacità di aderire al supporto. Il trattamento deve coinvolgere tutto lo spessore di materiale degradato e l'impregnazione deve quindi avvenire in maniera ben distribuita, fino in profondità, e quanto più omogenea possibile. Un ripristino della coesione e delle proprietà meccaniche localizzato solo in alcune aree del materiale o in prossimità della superficie, porterebbe all'instaurarsi di una discontinuità nelle proprietà fisico-meccaniche tra la parte trattata e non trattata (diversi coefficienti di dilatazione termica, variazioni di permeabilità, ristagno di soluzioni saline all'interfaccia) con successive tensioni localizzate che causerebbero nel tempo fratture, contrazioni, distacchi.

I vari parametri ambientali, infatti, quali temperatura e umidità, agirebbero in maniera differenziata tra le parti trattate e non trattate, comportando ulteriore degrado.

Un'impregnazione omogenea e completa è però uno dei maggiori problemi del consolidamento. I requisiti di penetrazione e omogeneità di un trattamento all'interno del materiale sono fortemente connessi alla **viscosità** della soluzione consolidante e al metodo di applicazione adottato. Per buoni risultati di trattamento sarebbe opportuno disporre di sistemi a viscosità molto bassa, ma allo stesso tempo, poiché la viscosità è correlata alla concentrazione, non è possibile utilizzare una soluzione troppo diluita, perché si introdurrebbe una quantità insufficiente di prodotto solido con conseguente inefficacia del trattamento. La difficoltà di arrivare a un compromesso viscosità-concentrazione, spiega a volte la difficile penetrazione in profondità dei consolidanti. Ogni volta, quindi, si dovrà optare per la massima concentrazione possibile, che sia compatibile con l'esigenza della viscosità.

L'uso di prodotti a basso peso molecolare, quali monomeri in grado di subire polimerizzazione in situ, o di consolidanti inorganici (piccole molecole) permette di arrivare a buoni gradi di penetrazione; al contrario consolidanti macromolecolari (ad esempio polimerici) possono trovare ostacolo alla penetrazione a causa delle dimensioni delle particelle [10].

Tra le tecniche di impregnazione, il sottovuoto, prima di tutto, e l'assorbimento per capillarità favoriscono buone profondità di trattamento, ma il loro limite deriva dalla difficoltà di applicare tali metodologie per il consolidamento di ampie superfici degradate, come nel caso di interventi su murature, intonaci e restauri architettonici.

È inoltre necessario che il prodotto consolidante non modifichi l'aspetto di un manufatto, ossia le sue caratteristiche estetiche, come il colore o l'apparenza generale del materiale, che devono quindi rimanere inalterate [17]. Tra le proprietà desiderabili, l'eventuale caratteristica di idrorepellenza si presenta come un valore aggiunto per un consolidante, in quanto, pur mantenendo un valore simile di permeabilità al vapor d'acqua (uno degli aspetti fondamentali per la compatibilità), permette di svolgere anche un'azione protettiva nei confronti di quest'ultima, principale fonte di degrado per materiali posti all'aperto. Altre caratteristiche auspicabili sono un tempo di presa non eccessivamente breve per consentire un processo graduale, una facilità di applicazione, il basso costo e una parziale reversibilità.

Quest'ultimo concetto, la **reversibilità** [18, 19], è divenuto una norma fondamentale da rispettare in tutte le operazioni di conservazione. Nell'intervento di consolidamento però, il concetto di reversibilità incontra il suo limite massimo. L'operazione di consolidamento, come detto in precedenza, avviene attraverso l'impregnazione quanto più profonda e omogenea del materiale, quindi, per questo motivo, anche se il prodotto rimanesse solubile a distanza di tempo, non esistono procedure pratiche efficaci per una sua rimozione completa. Il consolidante rimarrà sempre assorbito all'interno delle porosità del materiale, in misura maggiore o minore. È possibile solamente una rimozione parziale e superficiale di un prodotto consolidante da un supporto poroso, consentendo di rimediare a eventuali danni estetici o funzionali dell'opera

dovuti alla sua presenza nello strato più superficiale, o ad esempio per alleggerire la sua presenza a distanza di tempo, o rimuoverne gli eccessi.

Per l'operazione di consolidamento divengono, così, essenziali altre condizioni come la durabilità del prodotto e la compatibilità chimico e fisica con il materiale da trattare, come detto in precedenza.

## 2.3 Prodotti consolidanti tradizionali

In base alla loro natura chimica, i prodotti consolidanti, utilizzati soprattutto nella conservazione di substrati lapidei, possono essere distinti in diverse classi: prodotti di natura inorganica, di natura organica e prodotti intermedi a base di silicio, appartenenti a classi eterogenee come silicati e alchil-alcossisilani che portano alla formazione di polimeri siliconici [7].

Oggigiorno, si stanno affermando sempre più nuove formulazioni di consolidanti basate sui nuovi prodotti derivanti dalla nanotecnologia, quali ad esempio micro- e nano-dispersioni acquose di polimeri organici o di silice colloidale [20]. Più recentemente sono stati sviluppati anche innovativi materiali ibridi di tipo "organico-inorganico" [21, 22], anche a carattere nanofasico, con un vastissimo numero di applicazioni possibili.

### Consolidanti Inorganici [1, 9, 12, 23]

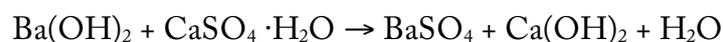
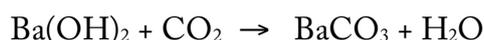
I materiali più utilizzati in passato per riempire piccole fratture o diminuire la porosità sono di tipo inorganico. I consolidanti inorganici sono generalmente applicati in soluzione acquosa e, per reazioni chimiche che avvengono con l'acqua o con alcune componenti dell'aria, si trasformano all'interno dei pori del materiale precipitando come sali insolubili, che quindi in un futuro non potranno più essere rimossi nemmeno parzialmente. Presentando piccole dimensioni molecolari, spesso inferiori ai consolidanti di natura organica, i prodotti inorganici sono in grado di penetrare a profondità anche maggiori nel materiale lapideo. Inoltre, la loro natura inorganica, li rende ovviamente molto affini e chimicamente compatibili al supporto, oltre che molto stabili nel tempo perché non soggetti a invecchiamento. D'altro canto, però, questa loro stabilità chimica ne limita anche l'adesività, tali consolidanti, infatti, non formano legami forti con le pareti dei pori, ma tendono solamente a riempirli portando a un'azione consolidante più scarsa rispetto ad altri tipi di prodotto. Il riempimento e l'occlusione dei pori del materiale trattato può anche creare disomogeneità interne e il generarsi di tensioni all'interfaccia tra materiale trattato e non trattato. Avvenuta l'applicazione possono anche formarsi sottoprodotti dannosi per il materiale, in forma di sali solubili che possono creare efflorescenze [24].

Tra i consolidanti inorganici, soprattutto per pietre di tipo carbonatico, il più adeguato per compatibilità chimica appare l'idrossido di calcio, in forma di acqua di calce, latte di calce o

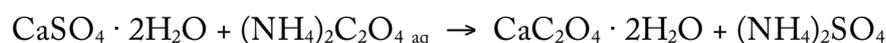
grassello che per reazione in presenza di acqua e anidride carbonica portano alla precipitazione di carbonato di calcio all'interno delle porosità del materiale. La calcite ricristallizzata, però, non presenta le stesse caratteristiche di quella originaria (dimensione dei grani e abito cristallino), in quanto si forma in condizioni cinetiche e termodinamiche diverse. Il risultato è, quindi, di una minore affinità tra i materiali e spesso insoddisfacente per la formazione nelle porosità di un aggregato debolmente cementante e incoerente.



L'**idrossido di bario** [18, 25], in maniera simile al precedente, è impiegato come consolidante in supporti carbonatici per la sua capacità di formare carbonato di bario all'interno della porosità del materiale per reazione con l'anidride carbonica. Il carbonato così formato ha caratteristiche molto simili al carbonato di calcio, è pressoché insolubile e ingloba i cristalli di calcite tra loro. Grazie al possibile scambio tra Ca e Ba, l'idrossido di bario è anche utilizzato negli interventi di desolfatazione di materiali carbonatici degradati, in cui le patine di gesso vengono convertite in solfato di bario insolubile.



Un'altra classe di consolidanti inorganici, poco reattiva nei confronti di soluzioni acide, è rappresentata dagli ossalati minerali, che si presentano in natura come patine protettive passivanti sulle superfici di monumenti. L'utilizzo di **ossalato di ammonio** [26] di produzione artificiale, reagendo con la calcite e con il gesso, porta alla formazione di una patina di ossalato di calcio protettiva e passivante, con bassa solubilità, su superfici spolveranti e decoese. Il limite è dato dall'ammonio che può causare la possibile alterazione di eventuali pigmenti nel caso si operi su superfici affrescate.



### Consolidanti organici [1, 9]

I consolidanti di natura organica sono costituiti principalmente da polimeri di resine sintetiche [27-29] allo stato di soluzione o di dispersione. Fin dai primi loro utilizzi, si sono rivelati molto competitivi. Infatti, alla grande compatibilità dei materiali lapidei con i consolidanti inorganici, si contrappone una maggiore elasticità dei prodotti polimerici di sintesi che permette di superare i problemi relativi ai diversi coefficienti di espansione termica del materiale originale e del consolidante. Generano all'interno delle porosità film coerenti e continui o reticoli

tridimensionali che consolidano e migliorano le capacità meccaniche del materiale inglobando e “saldando” le parti decoese. Presentano inoltre buone caratteristiche di adesività, di resistenza meccanica e molto spesso di idrorepellenza, unendo insieme azione consolidante e protettiva. Risultano solitamente reversibili perché solubili in particolari solventi organici anche dopo la formazione del film, rimanendo quindi fedeli al principio di reversibilità. Tuttavia presentano anche aspetti negativi come l’incompatibilità chimico-fisica e il degrado della struttura causato dall’invecchiamento, dall’aggressione ambientale e soprattutto dalle radiazioni solari con il verificarsi di reazioni foto ossidative nelle molecole polimeriche e conseguente ingiallimento, diminuzione del potere adesivo e infragilimento del sistema [30].

Tra i consolidanti organici, i **polimeri acrilici e metacrilici** costituiscono i prodotti più utilizzati. Si tratta di polimeri termoplastici, con una struttura principalmente amorfa [12], ottenuti dalla polimerizzazione di monomeri acrilici, soprattutto acido acrilico e metacrilico e relativi esteri. Sono caratterizzati da un’elevata trasparenza e flessibilità, che insieme alla temperatura di transizione vetrosa, dipende in maniera proporzionale dalla lunghezza della catena polimerica. La lunghezza dei gruppi funzionali presenti, invece, influenza anche altre proprietà, quali resistenza chimica, solubilità e viscosità.

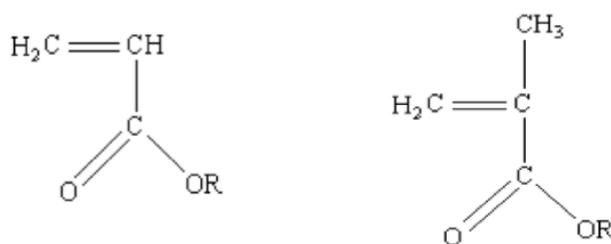


Figura 2.1: Acrilato e metacrilato

Vi sono poi i **polimeri vinilici**, prodotti in emulsione acquosa che presentano generalmente proprietà inferiori alle emulsioni di tipo acrilico, soprattutto per quanto riguarda potere legante e resistenza, ma più economici. Tali polimeri, come quelli acrilici, solitamente creano un film compatto attraverso l’evaporazione del solvente e successiva coalescenza delle particelle polimeriche. I polimeri vinilici, degradandosi nel tempo, possono ingiallire anche dopo pochi anni dall’applicazione e possono portare a un rilascio di acido acetico in grado di reagire con il materiale trattato.

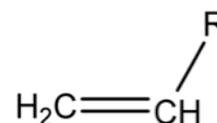


Figura 2.2: Sistema vinilico da cui derivano i polimeri suddetti

Altri consolidanti organici sono i **polimeri fluorurati** (perfluoropolieteri, fluoroelastomeri, resine acriliche fluorurate) che presentano un’elevata stabilità chimica dovuta all’alta energia del legame C-F, una buona stabilità alla luce e una spiccata idrorepellenza, al contempo però mostrano uno scarso potere penetrante. La loro grande stabilità comporta dei limiti legati alla loro scarsa capacità di legarsi chimicamente con il supporto, motivo per cui, per migliorare le

capacità adesive, le catene possono essere funzionalizzate con gruppi terminali come ammidi, gruppi carbossilici, fosfati [12].



Fluoruro di vinile e esafluoropropene: tipici esempi di precursori per la produzione di polimeri fluorurati

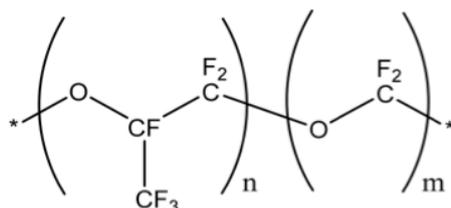


Figura 2.3: Esempio di perfluoropolietere

Infine, si ritrovano in questa classe anche le **resine epossidiche** [1], sostanze plastiche termoindurenti. Le resine epossidiche sono polimeri di addizione costituiti da due componenti: resina e indurente, l'aggiunta di quest'ultimo alla resina permette la formazione di una struttura reticolata con altissime capacità adesive. Presentano ottima resistenza chimica e meccanica mostrando un buon comportamento sia in trazione sia in compressione, resistono molto bene all'acqua e ai solventi organici. A causa delle dimensioni dei prepolimeri [12], la viscosità è abbastanza alta e la penetrazione sul supporto risulta scarsa. Inoltre, tendono facilmente a ingiallire perché suscettibili alla luce solare e all'ossigeno che ne degrada la struttura, e solidificandosi diventano pressoché irreversibili. Più che come consolidanti, si preferisce il loro uso come adesivi strutturali o leganti per malte di riempimento di cavità.

### Consolidanti a base di silicio [1, 9, 12, 31]

La classe più vasta di prodotti consolidanti è costituita dai composti a base di silicio, tra i quali ritroviamo prodotti inorganici, organici e con caratteristiche intermedie. Tali prodotti a base di silicio sfruttano la capacità dei silicati di formare silice idrata all'interno della porosità del sistema lapideo quando si trovano in presenza di acqua. Le reazioni coinvolte sono solitamente quelle proprie del processo sol-gel: idrolisi e condensazione che porta alla precipitazione di silice idrata, "che si lega al materiale mediante legami di tipo elettrostatico o per condensazione con gruppi ossidrilici presenti su di esso" [9]. Tutti i consolidanti silicatici presentano la caratteristica comune di poter riconoscere un elemento ripetitivo uguale lungo le tre dimensioni. Questa unità ripetitiva è caratterizzata da un tetraedro formato da un atomo di silicio posto al centro e legato a quattro atomi di ossigeno posti ai vertici (Figura 2.4). La presenza di gruppi silanologici posti soprattutto sulla superficie della silice che

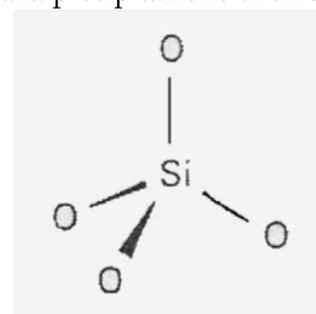
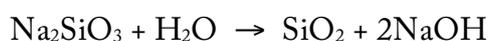


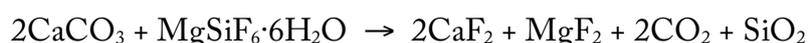
Figura 2.4: Tetraedro di silice

si forma all'interno del materiale, fa sì che i consolidanti silicatici possano esercitare un'azione consolidante, ma non protettiva nei confronti dell'acqua [30]. La silice di per sé ha forti capacità consolidanti e riaggreganti, e il legame Si-O su cui si basano i derivati del silicio è molto stabile e quindi resistente all'invecchiamento [32].

Tra i consolidanti inorganici si ricordano i **silicati alcalini** [33, 34], in particolare il silicato di magnesio, di potassio e di sodio ( $Mg_2SiO_3$ ,  $K_2SiO_3$  e  $Na_2SiO_3$ ) i quali, una volta applicati alla pietra, portano alla formazione di un reticolo di silice all'interno delle porosità. L'idrolisi di silicati inorganici porta anche alla formazione di idrossidi alcalini dell'elemento (di magnesio, potassio o sodio in questo caso) che possono di conseguenza formare sali sia insolubili sia solubili con rischio di efflorescenze, o comunque di sostanze che rimangono all'interno della pietra creando problemi ulteriori [34].



Tra i silicati inorganici compaiono anche i **fluosilicati**, sali derivati dall'acido idrofluosilicico (o esafluorosilicico)  $H_2SiF_6$ . I più conosciuti sono i fluosilicati di zinco e di magnesio ( $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$  e  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ ), che hanno visto un'ampia applicazione negli anni '60 [35, 36], sebbene furono proposti fin dalla fine dell'ottocento, spesso con risultati deludenti. Applicati al materiale, formano silice cementante e altri prodotti secondari come il fluoruro di calcio a bassa solubilità che dovrebbe contribuire a migliorare l'effetto consolidante. Oggigiorno sono stati abbandonati perché tendono a formare una crosta superficiale compatta e dura.



Tra i consolidanti organici a base di silicio ritroviamo gli **alchil-alcossi-silani** e gli **alchil-aril-polisilossani** (Figura 2.5). I primi sono prodotti, monomeri o oligomeri, che possono facilmente e parzialmente idrolizzare grazie alla presenza del legame Si-O-C, e in seguito, polimerizzare creando strutture silossaniche lineari più o meno ramificate. La presenza di gruppi alchilici non idrolizzabili conferisce un carattere idrorepellente al prodotto consolidante. La loro capacità consolidante è discreta, ma hanno buona capacità di penetrazione.

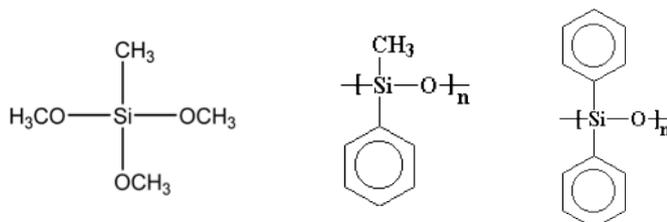


Figura 2.5: Esempi di alchil-alcossi-silano (metiltrimetossisilano) e di alchil-aril-polisilossani (metilfenilpolisilossano e difenilpolisilossano)

Gli alchil-aril-polisilossani, o polisilossani, sono sostanze già polimerizzate, lineari o ramificate, utilizzate sia come consolidanti sia come protettivi, applicate solitamente con solventi organici. La loro struttura si basa sul legame silossanico Si-O-Si e la presenza di gruppi arilici e alchilici conferisce loro una elevata idrorepellenza.

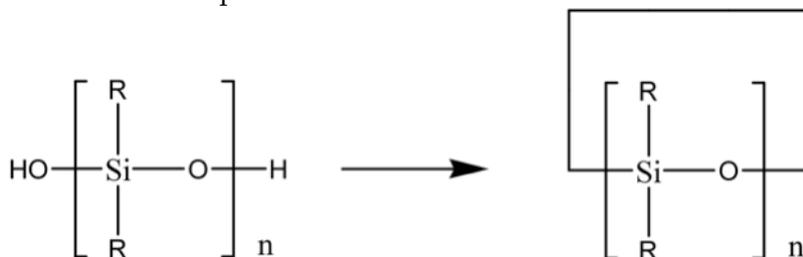


Figura 2.6: Reticolazione dei polisilossani, R può essere un gruppo alchilico o arilico

Gli alcossisilani, tra i quali il più utilizzato nelle operazioni di consolidamento di materiali lapidei naturali o artificiali è il **tetraetossisilano o silicato di etile (TEOS)** [34], portano alla formazione di reticoli tridimensionali di silice all'interno del materiale generalmente attraverso meccanismi di tipo sol-gel (tale processo, in particolare per il silicato di etile, sarà trattato in maniera più approfondita nel paragrafo 2.6). Brevemente, l'alcossido in presenza di acqua idrolizza e condensa portando alla formazione di

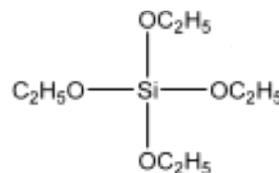


Figura 2.7: TEOS

un polimero tridimensionale di silice responsabile del consolidamento in quanto si lega ai minerali silicatici presenti nel materiale, sempre attraverso una reazione di condensazione [34].

Il silicato di etile è vantaggioso poiché non porta alla formazione di sottoprodotti dannosi come nel caso dei precedenti silicati inorganici, durante la reazione di condensazione si produce, infatti, alcol etilico o acqua che, essendo volatili, si eliminano facilmente e spontaneamente senza lasciare residui. La sua grande diffusione è dovuta alla sua alta compatibilità chimica con la pietra, soprattutto di natura silicatica benché sia utilizzato anche per interventi su substrati carbonatici [37]. La sua diffusione è inoltre dovuta alla sua stabilità chimica e alla sua buona capacità di penetrazione. La stabilità chimica è data dai legami silossanici molto stabili e resistenti e per la presenza di gruppi silanolicci, il prodotto mostra una grande affinità con le molecole d'acqua. A tal proposito, il silicato di etile può essere additivato con sostanze siliconiche in modo da conferire al prodotto in questione caratteristiche idrorepellenti.

Tabella 2.2: Schema riassuntivo dei composti a base di silicio

| Composti a base di silicio   |  |   |
|--|--|---|
| Nome della classe dei prodotti   | Legame caratteristico  | Esempio   |
| SILANI   | Si—H   |   |
| ALCHILSILANI<br>Gli idrogeni di un Silano sono, in tutto o in parte, sostituiti da radicali alchilici  | Si—C   | Es. tetrametilsilano<br>Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>   |
| ALCOSSISILANI<br>Gli idrogeni di un Silano sono, in tutto o in parte, sostituiti da radicali alcossidici "OR"  | Si—O—C   | Es. TEOS<br>(tetraetossisilano)<br>Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>   |
| ALCHIL-ALCOSSI-SILANI<br>Gli idrogeni di un Silano sono in parte sostituiti da radicali alchilici e in parte da radicali alcossidici "OR"  | $\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{Si}-\text{O}-\text{C} \end{array}$  | Es. metiltrimetossisilano<br>$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ |
| POLI-ALCHIL-ALCOSSI-SILANI<br>Sostanze parzialmente polimerizzate, ma aventi ancora legami Si-O-C idrolizzabili  | $\begin{array}{c} \text{C} \quad \quad \text{C} \\   \quad \quad   \\ \text{C}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\   \quad \quad   \\ \text{C} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{C} \end{array}$  | Es. polimetilmetossisilano  |
| POLISILOSSANI<br>Sostanze completamente polimerizzate, caratterizzate da catene Si-O-Si-O-Si-O- e da legami Si-C. Poiché i radicali che si legano al Silicio possono essere sia alchilici sia arili, si parla anche di ALCHIL-ARIL-POLISILOSSANI | $\begin{array}{c} \text{C} \quad \quad \text{C} \quad \quad \text{C} \\   \quad \quad   \quad \quad   \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\   \quad \quad   \quad \quad   \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \quad \quad \text{C} \end{array}$ | Es. metilfenilpolisilossano<br>$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ +\text{Si}-\text{O}+ \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$             |

## 2.4 I nanomateriali

Il termine di nanotecnologia è stato definito dalla National Nanotechnology Initiative (NNI) come “la conoscenza e il controllo della materia di dimensione compresa tra circa 1 e 100 nanometri dove fenomeni unici permettono nuove applicazioni” [38].

Lo studio delle proprietà e la sintesi di materiali nanostrutturati [39, 40] rappresentano senza dubbio uno tra i più importanti ed emergenti campi di ricerca per il prossimo futuro .

A differenza dei materiali tradizionali granulari, costituiti da particelle contenenti miliardi di atomi e le cui dimensioni spaziano dai micron fino a pochi millimetri, le nanostrutture sono caratterizzate da particelle di dimensioni generalmente al di sotto dei 100 nm, sviluppate in una o più dimensioni. I nanomateriali, infatti, sono costituiti da agglomerati (cluster) di poche migliaia di atomi e rappresentano uno stato della materia con proprietà intermedie tra quelle molecolari e quelle di strutture massive. Questo è dovuto al loro alto valore del rapporto area/volume: le nanostrutture sono spesso contraddistinte da un'elevata area superficiale che influenza e caratterizza fortemente il loro comportamento chimico-fisico e che le rende quindi molto competitive nei confronti di altri materiali.

La loro forma non è solamente di tipo sferico, ma possono presentarsi anche come strutture piatte, come aghi, bastoncelli o di forma irregolare. I termini di dimensione, oltre alle dimensioni lineari, risultano importanti anche il volume e l'area superficiale. La monodispersione è uno tra gli aspetti più critici legati alla dimensione delle nanostrutture e non sempre quest'ultima rappresenta un vantaggio nella produzione di prodotti, e in particolare nella produzione di prodotti consolidanti. È quindi importante poter controllare il parametro della polidispersione.

L'interesse verso le nanotecnologie, infatti, è supportato dal mercato che richiede un continuo miglioramento delle proprietà e delle prestazioni di ogni prodotto, e i nanomateriali sono in grado di mostrare caratteristiche chimiche, fisiche e meccaniche migliori o addirittura assenti nei vari materiali “tradizionali”. La produzione di materiali innovativi nanostrutturati offre enormi opportunità per applicazioni industriali, biomediche e ambientali, impensabili fino a pochi anni fa.

I vantaggi ottenuti dalla nanostruttura di questi materiali includono nuove proprietà ottiche e variazioni nella reattività e nelle proprietà meccaniche grazie alle piccole dimensioni fisiche e all'elevata area superficiale. Altri vantaggi, si riscontrano nelle migliorate proprietà dielettriche, nella superplasticità e nelle più basse temperature di sinterizzazione e sono in grado di conferire elevata durezza, maggiore resistenza all'usura e alta densità, tutte caratteristiche desiderabili per materiali che richiedono elevate resistenze e prestazioni [39, 40]. Questi vantaggi offerti dalle nanotecnologie sono sempre più ampiamente sfruttati da diversi settori, primo fra tutti l'elettronica con la miniaturizzazione dei dispositivi informatici, ma hanno portato un contributo anche in altri campi, come la biologia, la chimica, la fisica e la medicina con la produzione, ad esempio, di sistemi biocompatibili di elevate prestazioni. Altri esempi si

ritrovano nell'uso di materiali ceramici migliorati e nei coatings nanostrutturati aventi maggior durezza e plasticità; l'elevata area superficiale conferisce inoltre una notevole attività catalitica.

I settori in cui le nanotecnologie, oggi, trovano applicazione sono soprattutto:

- l'elettronica e l'informatica con la possibilità di miniaturizzare i sistemi che permette una migliore velocità di trasferimento delle informazioni e una migliore capacità di memoria;
- la medicina e la biologia con lo sviluppo di materiali biocompatibili, di dispositivi chirurgici e diagnostici miniaturizzati e di innovativi farmaci nanostrutturati a rilascio controllato;
- l'energia e l'ambiente con l'introduzione di nuove celle fotovoltaiche a basso costo, nuove membrane selettive per la produzione di filtri e per la rimozione di componenti inquinanti;
- la chimica e la scienza dei materiali con lo sviluppo di nuovi materiali resistenti all'usura, al calore e con elevate prestazioni, lo sviluppo di nuovi catalizzatori;
- la meccanica, aeronautica e automobilistica con lo sviluppo di nanomateriali di rivestimento resistenti, nano strumentazioni, ecc;
- l'edilizia con lo sviluppo di cementi modificati e di coatings con particolari proprietà di idro- e oleofobicità, resistenti al calore.

In definitiva, è facile comprendere come la ricerca di materiali e dispositivi nanostrutturati sia un tema centrale per la scienza dei materiali.

Le applicazioni, per il momento ancora a carattere soprattutto sperimentale, delle nanotecnologie al consolidamento di dipinti murali hanno recentemente evidenziato le grandi potenzialità di questa scienza "nano" e della sua applicazione anche nel campo della conservazione del patrimonio culturale [41]. Dispersioni di nanoparticelle, soluzioni micellari, gel e micro- e nanoemulsioni diventano nuovi strumenti per ripristinare e conservare le opere d'arte sfruttando le principali proprietà di diversi sistemi, unendo le caratteristiche dei soft materials e dei hard materials, e consentendo la sintesi di sistemi "su misura" per combattere i processi di deterioramento che minacciano la conservazione del patrimonio culturale. Nanoparticelle di idrossido di calcio [42-44] e gel integrati con microemulsioni sono state utilizzate per il restauro di affreschi [45], microemulsioni sono state formulate per la pulizia sempre di affreschi e di dipinti ad olio [46-48], ancora, nanoparticelle di idrossido di calcio e di magnesio si sono adoperate per il recupero di carta, legno e tela [49-53].

Nonostante si possa pensare che una dispersione di nanoparticelle penetri maggiormente nel materiale, grazie alle minori dimensioni, rispetto a particelle micrometriche, alcuni studi [54-57] hanno dimostrato come queste dispersioni in realtà non penetrino in profondità, dando quindi un'azione consolidante limitata agli strati più superficiali. Nel caso d'interventi su monumenti architettonici, facciate o materiali lapidei in genere, che richiedono buone profondità di penetrazione, questo può rivelarsi un problema. Tuttavia, nel caso di pitture

murali, invece, poiché il trattamento può essere anche limitato alla superficie, l'uso di nanodispersioni può rivelarsi vantaggioso, come mostrano alcuni casi di studio [58, 59].

I principali obiettivi che si ricercano attualmente nella sintesi di nanomateriali sono soprattutto la forma cristallina o amorfa (a seconda del caso richiesto), una bassa polidispersione delle particelle e un'elevata purezza e stabilità del prodotto finale. Sebbene siano state sviluppate numerose procedure di sintesi per ottenere elevate rese di nanoparticelle e controllare la loro dimensione, forma e polidispersione [60], tale sintesi è tutt'altro che un compito semplice a causa della loro tendenza termodinamica ad aggregarsi per formare strutture massive a minore energia superficiale. Questo problema rappresenta il maggior limite alle grandi potenzialità di questi sistemi nei diversi campi, incluso quello della conservazione del patrimonio culturale.

Esistono due approcci per la sintesi di nanoparticelle, il top-down e il bottom-up che si basano sostanzialmente su concetti complementari come sminuzzare e accrescere, rispettivamente. L'approccio top-down cerca di ridurre con metodi fisici le dimensioni delle strutture portandole a un livello "nano", utilizzando molto spesso utensili a controllo esterno per tagliare e macinare il materiale massivo in frammenti più piccoli. Tuttavia, oltre alla possibilità di ottenere difetti superficiali e impurità, è difficile spingersi a dimensioni molto piccole e poter controllare la polidispersione delle particelle.

Nell'approccio bottom-up, invece, partendo da piccoli elementi utilizzati come "building blocks", ad esempio molecole o aggregati di molecole, si cerca di controllare e indirizzare il loro assemblaggio per creare nano strutture, sia di tipo organico sia inorganico. Questo può avvenire in fase liquida o vapore attraverso deposizione e crescita di cristalli, o in fase solida attraverso sinterizzazione e reazione tra le nanoparticelle.

Una delle metodologie maggiormente utilizzate per la produzione di nanoparticelle (ad esempio le nanosilici) è costituita dalla tecnica sol-gel che permette un certo controllo delle dimensioni e della forma delle particelle. In particolare il metodo Stöber (discusso più avanti), utilizzando ammoniaca come catalizzatore e opportuni rapporti tra i diversi reagenti, permette di ottenere nanoparticelle a dimensione controllata e monodisperse.

## 2.5 Formulazioni consolidanti a base di silice e prodotti ibridi

Come visto in precedenza, i prodotti commerciali contenenti alcossilani, primo fra tutti il tetraetossilano (TEOS), sono frequentemente utilizzati per il consolidamento di materiali lapidei. Questi prodotti utilizzano un classico processo sol-gel per polimerizzare all'interno della porosità della pietra, processo che si è rivelato potenzialmente molto utile in più applicazioni nel campo della conservazione di substrati lapidei. I consolidanti a base di TEOS presentano in fase di sol eccellenti proprietà, prima fra tutte la bassa viscosità che permette loro di penetrare in profondità all'interno della porosità del materiale formando, dopo la polimerizzazione che avviene a contatto con l'umidità ambientale, un gel di silice stabile che funge da nuova matrice cementante ridando coesione e resistenza meccanica al materiale degradato [61]. Alcuni di questi prodotti, possono presentare la sostituzione di un gruppo alcossi con un componente alchilico: i gruppi organici direttamente legati al silicio rimangono inalterati conferendo proprietà idrofobiche alla matrice silicea che viene a formarsi [62].

Nonostante i benefici e l'ampio uso di questi prodotti consolidanti, i gel che si ottengono presentano, tuttavia, alcuni inconvenienti non desiderati. In primo luogo, molti dei problemi riscontrati sono dovuti alla formazione di un gel che si presenta denso e che dà luogo ad un network microporoso (tipico gel ottenuto da soluzioni di TEOS) [63]. Come riportato in diversi studi [64-66], questi prodotti tendono a formare gel fragili e molto soggetti alla formazione di cricche. Tale fenomeno, infatti, avviene a causa della differenza di pressione capillare che si genera all'interno dei pori del gel durante la fase di asciugatura.

A causa della presenza di un gradiente di pressione capillare attraverso il gel, vengono a crearsi delle tensioni differenziali per le quali gli strati più esterni tenderebbero a contrarsi in misura maggiore e più velocemente rispetto a quelli interni. Questo porta all'instaurarsi di sforzi di trazione negli strati esterni che possono condurre alla formazione di cricche nel gel che si sta formando [67].

La frattura del gel è dovuta alla compressione del reticolo da parte del liquido. Se quest'ultima fosse uniforme, il reticolo sarebbe compresso isotropicamente e il gel dovrebbe ritirarsi senza rischi di rottura. Nella realtà, però, si osserva una maggiore contrazione nella parte esterna del reticolo a causa di una maggiore tensione del liquido che si produce in questa regione. A questa contrazione esterna si contrappone una minore contrazione delle parti più interne in cui la tensione del liquido è più bassa. Il reticolo esterno si trova, così, in posto in trazione e questo favorisce la formazione di cricche. La rottura si manifesta quando tale sforzo di trazione supera la resistenza meccanica propria del reticolo.

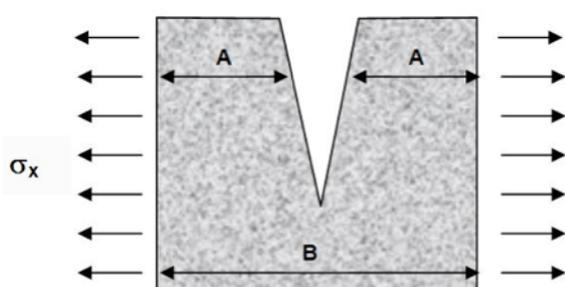


Figura 2.8: Nella zona A il reticolo è libero di rilassarsi (contrazione) in risposta alla compressione dovuta al liquido, mentre nella regione B il reticolo è vincolato. Lo stress  $\sigma_x$  generato diventa relativamente uniforme lontano dalla cricca.

Il processo di formazione di cricche è influenzato anche dal fatto che le porosità del gel non sono mai tutte della stessa dimensione. Infatti, a causa del più rapido svuotamento dei pori più grandi vengono a instaurarsi tensioni di diversa entità tra le pareti di pori adiacenti che possono portare a rottura.

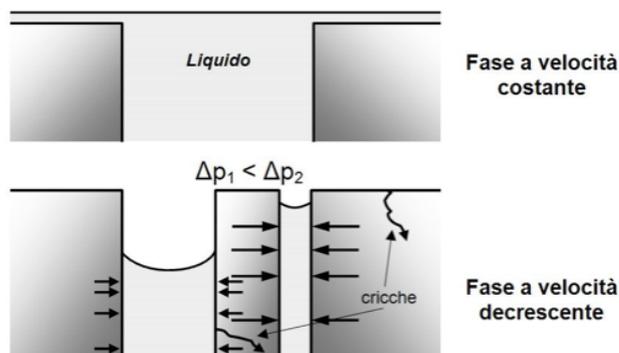


Figura 2.9: Formazione di cricche che portano alla formazione di tensioni diverse tra le pareti dei pori adiacenti a diversa dimensione.

Poiché la pressione capillare è inversamente proporzionale al raggio del poro, è facile capire come il denso gel microporoso ottenuto da sol di TEOS favorisca l'alta pressione e di conseguenza la rottura del film con formazione di cricche [63].

Il valore di tensione capillare è definito dall'equazione di Young-Laplace:

$$P_{\max} = \frac{2\gamma_{LV} \cos\theta}{r_p}$$

dove  $\gamma$  è la tensione liquido-vapore,  $\theta$  è l'angolo di contatto del liquido con le pareti del poro e  $r_p$  è il raggio del poro stesso.

Altre proprietà, come il coefficiente di espansione termica e la porosità dei gel di silice depositati, sono abbastanza diversi da quelli relativi al materiale lapideo [68], in particolare il denso gel di TEOS può ostruire le porosità della pietra portando a una riduzione a volte importante della circolazione di vapore acqueo attraverso la pietra, ostacolando l'eliminazione dell'umidità condensata [69].

È così che, per ottimizzare le proprietà fisiche dei gel di TEOS, negli anni recenti si sono condotti studi volti a ottenere nuovi gel consolidanti mesoporosi e, di conseguenza, non più soggetti a cretatura. A tal scopo sono stati proposti materiali consolidanti ottenuti includendo nei gel particelle colloidali di ossidi (caricando il sol di TEOS con differenti particelle colloidali) [33, 70-72], nuovi polimeri perfluorurati [73, 74], poliuretani [75], e catene organiche per ottenere maggiore flessibilità nel gel stesso [76].

L'aggiunta di nanoparticelle al TEOS porta a una diminuzione del coefficiente di espansione termica mentre aumenta il modulo di elasticità e la dimensione media dei pori del gel

ottenendo, così, prodotti meno sensibili al fenomeno della crettatura e che, quindi, mostrano una minore percentuale di fratture durante la fase di asciugatura.

L'inconveniente della presenza di nanoparticelle, però, è l'aumento di viscosità della soluzione, il cui basso valore è un prerequisito fondamentale per permettere la penetrazione del consolidante in profondità [69]. Come mostrano alcuni studi [77], l'utilizzo di determinati solventi può essere utile per diminuire la quantità di contenuto solido e quindi la viscosità del prodotto consolidante; allo stesso tempo, però, un eccesso di solvente, limitando la quantità di consolidante fornita durante l'applicazione, può compromettere il trattamento che, per essere efficace e riottenere la coesione finale, richiede un'appropriata quantità di solido consolidante depositato all'interno del materiale. Inoltre, l'evaporazione del solvente potrebbe richiamare parte del prodotto in superficie dove risulterebbe maggiormente concentrato.

Un altro inconveniente dovuto all'aggiunta di colloidali potrebbe essere l'eventuale formazione di gel non trasparenti che possono a volte modificare il colore e l'aspetto della pietra consolidata [63].

Più recentemente, è stata proposta un'innovativa strategia di sintesi in cui il processo sol-gel è condotto in presenza di un tensioattivo neutro (non ionico) [63]. Questo tipo di sintesi, con l'utilizzo di molecole templanti, nei primi anni '90 [78, 79] ha permesso di ottenere gel che producono silici a mesoporosità ordinata con potenziali applicazioni in diversi campi, inizialmente l'elettronica e la medicina.

Alcuni studi hanno proposto l'utilizzo di un'ammina primaria (n-otilammina) come surfattante-templante [63]. Il tensioattivo svolge il ruolo di agente-templante per la struttura del gel di silice in formazione: ci si affida, infatti, all'auto-assemblaggio in aggregati guidato da molecole di tensioattivo attorno ai quali la silice si dispone per formazione di legami a idrogeno, intrappolando il surfattante che, per prodotti consolidanti, deve poter essere rimosso spontaneamente, ad esempio attraverso evaporazione. Per questo, l'utilizzo di tensioattivi non ionici è preferibile rispetto a quelli anionici e cationici che coinvolgono interazioni di tipo elettrostatico e richiedono, generalmente, alte temperature per essere rimossi, ad esempio attraverso calcinazione [63].

Il vantaggio principale nell'uso di tensioattivi-templanti è di poter controllare la porosità del gel, ottenendo mesopori ordinati e con dimensioni uniformi determinate dalla dimensione degli aggregati molecolari di tensioattivo. Questa metodologia di sintesi aiuta a prevenire la formazione di cricche del gel in fase di asciugatura in quanto porta ad un aumento della dimensione media dei pori e quindi una diminuzione della pressione capillare, causa principale di fessurazioni. La pressione capillare è inoltre ridotta non solo grazie alla struttura mesoporosa del film che si forma, ma anche grazie alla diminuzione della tensione superficiale dovuta alla presenza del tensioattivo stesso [62, 63].

Un'altra importante classe di materiali, in continua espansione, è costituita dai materiali compositi. I materiali compositi [80], all'interno dei quali troviamo anche i composti ibridi,

combinano differenti tipi di materiali per ottenere proprietà sinergiche irraggiungibili da un unico singolo materiale. Il processo sol-gel costituisce uno dei principali metodi di produzione di materiali compositi e può essere utilizzato per formare la matrice, la fase rinforzante (come fibre, particelle) oppure per formare entrambe. Inoltre, grazie alle relative basse temperature a cui può avvenire il processo, è possibile ottenere anche compositi ibridi, propriamente detti, di tipo organico-inorganico. Questi possono avere interessanti applicazioni in diversi campi tra cui quello della conservazione di materiali lapidei, anche se in misura minore e per ora in via ancora sperimentale.

Riferendosi ai composti ibridi, la sintesi di materiali organicamente modificati è ampiamente presente in letteratura. OMOSILS e CERAMERS sono nomi coniatati per descrivere compositi organico-inorganico preparati attraverso processi di tipo sol-gel. Questi materiali costituiscono una classe importante, con elevate potenzialità e proprietà intermedie tra le ceramiche e i polimeri organici. Coniugano infatti i vantaggi di entrambe le categorie diventando particolarmente adatti a nuove applicazioni [62]. I primi ibridi sono stati applicati a partire dagli anni '50 del secolo scorso, e inizialmente sono stati utilizzati soprattutto nell'industria delle vernici e dei rivestimenti (coatings); ma il concetto di "ibrido organico-inorganico" esplose verso gli anni '80 con l'espansione dei processi di chimica inorganica "soft" (soprattutto lo sviluppo dei processi sol-gel).

Una review sull'argomento [81] descrive come i componenti organici, che formano la matrice o che la modificano, sono adatti ad applicazioni specifiche: epossisilani per materiali antigraffio; gruppi termoplastici e fotoreticolabili basati su difenilsilani e leganti fotoreticolabili come i gruppi metacrilici, vinilici e allilici, combinati con diversi monomeri polimerizzabili, per coatings, film adesivi e bulk materials, rispettivamente. Altri studi [82, 83] trattano di nuovi compositi ibridi ottenuti per impregnazione di xerogel porosi con monomeri organici che possono indurire in situ.

L'inserimento di molecole organiche o di leganti che modificano il reticolo portano ad applicazioni nel campo dell'ottica, della catalisi e della sensoristica. Ad esempio, molecole di coloranti organici se disperse in gel di silice trasparenti ne guadagnano in proprietà ottiche, presentando una maggiore resistenza alla fotodegradazione e allo scolorimento rispetto a una matrice polimerica organica. Considerato il vastissimo campo di possibili funzionalità organiche, le potenziali applicazioni di questi materiali e rivestimenti ibridi "organico-inorganico" sembrano davvero illimitate [80].

Tornando nell'ambito della conservazione di materiali lapidei, la sintesi di materiali ibridi basata sul processo sol-gel permette quindi di ottenere prodotti in cui catene organiche vengono introdotte e legate allo scheletro inorganico di silice. L'aggiunta di questi materiali organici, come organosilossani e altri polimeri, conferisce elasticità ai gel ottenuti, proprietà fondamentale che rende i materiali ibridi meno sensibili al fenomeno di cretatura in fase di asciugatura [61].

Recenti ricerche [69] hanno suggerito l'uso di composti ibridi a base di TEOS e (3-glicidossipropil)trimetossisilano (GLYMO) e anche di TEOS, nanoparticelle di silice e GLYMO come consolidanti per lapidei. Un altro approccio per migliorare le proprietà dei gel di silice consolidanti ha visto l'utilizzo di polidimetilsilossano (PDMS) aggiunto al TEOS. Quest'ultima formulazione, conosciuta come ORMOSIL [62], è stata suggerita come prodotto consolidante in quanto ha mostrato una notevole elasticità con una significativa diminuzione del fenomeno di cretatura tanto che alla fine degli anni '90 il prodotto è stato commercializzato dalla ditta Remmers. L'aggiunta del PDMS al TEOS non solo impartisce robustezza e flessibilità alla silice, aumentando le proprietà meccaniche e prevenendo la formazione di cretti, ma crea anche un materiale che presenta caratteristiche idrofobiche grazie alla presenza dei gruppi metilici della catena organica. Tale caratteristica costituisce un valore aggiunto al consolidante, unendo al trattamento consolidante anche uno di tipo protettivo.

La ricerca di nuovi prodotti consolidanti, sempre migliori nelle loro proprietà fisiche e meccaniche, è proseguita con lo studio di composti ibridi in presenza di tensioattivi che permettono di controllare la porosità del gel ottenuto portando alle qualità sopra dette; si sono presi in considerazione nuovi catalizzatori di idrolisi e condensazione, come il DBTL (dibutildilaurato), e la sintesi di composti ibridi con introduzione di nanoparticelle precostituite nel gel, magnificando le proprietà portate da ciascun componente per effetto sinergico.

Il lavoro di ricerca in questa direzione prosegue tutt'ora con grande vivacità, cercando di ottenere prodotti consolidanti innovativi, che possano soddisfare sempre più le richieste del mercato e dei casi più particolari di conservazione.

## 2.6 Il metodo sol-gel

Una branca particolare della scienza è costituita dalla "soft-chemistry" che cerca di riprodurre in laboratorio ciò che già esiste perché creato in natura, sia per quanto riguarda gli organismi viventi sia nelle funzioni o nelle strutture [84]. La soft-chemistry si serve di tecniche caratterizzate principalmente da condizioni blande di sintesi e dall'uso di materiali e reagenti simili a quelli ritrovabili nei processi naturali, e grazie alle quali, permette di ottenere materiali con specifiche proprietà definibili anche a priori, di tipo organico, inorganico e ibrido. Il fondatore di questo termine "soft-chemistry" o "chimie douce" com'era in origine, è Jacques Livages con il suo articolo del 1977 e i suoi successivi lavori [85].

Nonostante Stöber avesse realizzato, già nel 1968, una procedura di sintesi basata sui principi di questa materia [86], fu soprattutto negli anni '70 e '80 che ebbe largo avvio ed espansione. Considerando in particolare il metodo sol-gel, all'interno del quale ritroviamo anche il metodo Stöber, pone però le sue origini verso la metà del XIX secolo quando già alcuni studiosi

ottennero materiali ceramici e vetri silicei partendo da dei precursori di tipo organico [87, 88]. La tecnologia sol-gel è una tra le più conosciute e utilizzate per la produzione di un'ampia varietà di materiali controllati nelle strutture e nelle funzionalità già durante il processo di formazione [89]. Attraverso questa tecnica, infatti, è possibile preparare, a temperature relativamente basse, materiali a base di ossidi inorganici con proprietà desiderate, quali durezza, trasparenza, resistenza chimica, porosità e resistenza termica.

Il processo sol-gel può essere descritto come la formazione di un reticolo di ossido attraverso reazione di policondensazione progressiva partendo da un precursore molecolare in un mezzo liquido; può essere anche descritto come un processo che forma materiali partendo da una sospensione colloidale (*sol*), ottenuta dall'idrolisi e iniziale condensazione del precursore, che evolve in un *gel* attraverso un processo di polimerizzazione per condensazione con successiva evaporazione del solvente.

Un sol è una sospensione colloidale di particelle solide in un liquido, un gel invece consiste in una sostanza formata da una fase solida continua (un reticolo continuo tridimensionale) che racchiude e sostiene una fase liquida continua.

Nei gel colloidali, il reticolo si forma generalmente per aggregazione di particelle colloidali, le quali possono essere legate attraverso legami covalenti, forze di Van der Waals o legami a idrogeno. In molti casi, la formazione del gel è irreversibile.

Poiché attraverso il processo di condensazione si giunge ad ottenere una macromolecola inorganica a partire da molti monomeri liberando una molecola d'acqua o alcol, esso può ricordare il processo di polimerizzazione organica, il che giustifica il termine utilizzato di "polimerizzazione inorganica".

Nel processo sol-gel si hanno diversi reagenti coinvolti: i precursori della matrice; l'acqua, presente in quantità stechiometriche diverse a seconda del gel che si vuole formare; il solvente, solitamente etanolo; agenti complessanti ed eventuali catalizzatori. I prodotti che si formano sono simili a polimeri inorganici, in cui degli ossigeni a ponte legano tra loro i

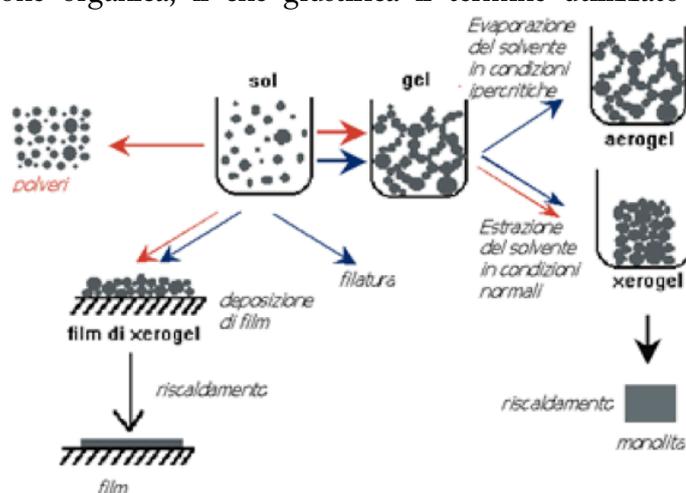


Figura 2.10: Schematizzazione del processo sol-gel

cationi, come avviene ad esempio nel caso dei vetri [90].

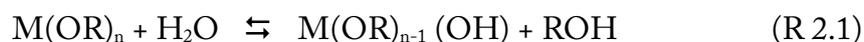
I precursori per la preparazione del sol colloidale consistono in un elemento metallico o metalloide circondato da più ligandi. La classe di precursori più largamente utilizzata è rappresentata dagli alcossidi ( $M(OR)_4$  con  $M=Si, Zr, Ti$ , ecc), composti a volte molto reattivi con l'acqua in cui un atomo di metallo o metalloide è legato ad uno o più gruppi organici ( $R$ =radicale alchilico o arilico) attraverso un atomo di ossigeno.

I metallo-alcossidi più utilizzati sono rappresentati senza dubbio dagli alcossisilani, tra i quali il tetraetossisilano  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS) è il più conosciuto e utilizzato. Accanto a questi, tuttavia, altri alcossidi, come alluminati e titanati sono comunemente utilizzati nel processo sol-gel, spesso in unione al TEOS stesso [80]. La loro grande reattività è dovuta al carattere elettronegativo del gruppo alcossidico che rende così il metallo legato sensibile ad attacchi di tipo nucleofilo [12].

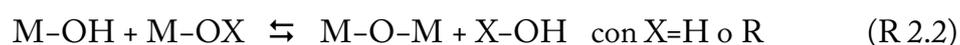
L'alta reattività permette, quindi, agli alcossidi di reagire con molti prodotti tra cui l'acqua, esteri organici, acidi organici, ammine, ecc. Anche se esistono diversi tipi di precursori, come alcuni sali inorganici (nitrati e cloruri) e alcuni sali organici (come acetati e acetil acetoni), gli alcossidi permettono di ottenere un prodotto finale esente da cloruri, nitrati o acetati.

Le reazioni coinvolte nella formazione del *sol* sono rappresentate dall'idrolisi e dalla condensazione, che avvengono in maniera competitiva all'interno del sistema.

Con la reazione di idrolisi, che si riporta in maniera semplificata (R 2.1), si ha la formazione di unità idrolizzate, che successivamente subiranno reazione di condensazione. A seconda della quantità di acqua e di catalizzatore presente, l'idrolisi può andare a compimento e sostituire tutti i gruppi  $-\text{OR}$  con gruppi  $-\text{OH}$ , oppure può arrestarsi quando il metallo-alcossido è solo parzialmente idrolizzato [80].



In seguito, a causa dell'induzione dovuta all'ossidrile delle specie idrolizzate, prende inizio la reazione di condensazione (R 2.2) attraverso un attacco di tipo nucleofilo da parte di gruppi  $\text{M}-\text{OH}$  o alcossidi  $\text{M}-\text{OR}$  con esclusione di piccole molecole come acqua o alcol [80, 90]:



In presenza di centri ad alta coordinazione ( $\text{Ti}(\text{IV})$  o  $\text{Zr}(\text{IV})$ ) si possono ottenere anche ponti ossidrilici [84].



La reazione di formazione del *sol*, nella sua globalità (idrolisi e condensazione), dipende da alcuni fattori sia intrinseci, del precursore, sia estrinseci come solventi usati, pH e tempo della reazione [90].

Ad esempio, come si vedrà in seguito, in condizioni acide la reazione avviene principalmente sulle unità terminali delle catene alcossidiche, a differenza dell'ambiente basico che favorisce la reazione sulle unità centrali. Nel caso particolare della sintesi di Stöber (di cui si parlerà nel

paragrafo 2.6.2) il controllo di alcune variabili di reazione, condotta in condizioni basiche, permette di creare nanoparticelle sferiche di silice di dimensioni controllate [86]. Tale sintesi prevede oltre all'uso dell'acqua, anche quello di etanolo e ammoniaca, componente fondamentale per mantenere la forma sferica delle particelle, oltre che come catalizzatore della condensazione [90].

Successivamente alla formazione del sol colloidale, il sistema passa alla fase successiva definita *gelificazione*. Nelle reazioni di condensazione vengono formate specie oligomeriche, dette cluster, costituite da piccole particelle tridimensionali con gruppi Si-OH nella parte esterna che evolvono alla fase di gel. Infatti, questi oligomeri, che fungono da nuclei di aggregazione, possono aggregarsi e reagire fra loro portando alla formazione di reticoli microporosi, oppure, come succede in condizioni basiche, possono reagire con monomeri accrescendosi ulteriormente generando reticoli mesoporosi.

La viscosità della soluzione colloidale ottenuta per reazioni di condensazione aumenta nel tempo, fino ad arrivare al punto di transizione sol-gel, o punto di gelificazione, caratterizzato dall'aumento improvviso di viscosità a causa della crescita di un reticolo continuo. Il tempo di gel è definito come il punto in cui il gel assume un valore di viscosità e di elasticità tale da poter essere tagliato. Generalmente, quei fattori che aumentano la velocità di condensazione tendono a ridurre il tempo di gel. In particolare, l'aumento della temperatura, della concentrazione di alcossido, del rapporto acqua/alcossido e la diminuzione delle dimensioni dei gruppi alcossidi comportano una diminuzione del tempo di gel [80, 91].

È importante ricordare che le reazioni che portano a formare un gel, non si interrompono una volta raggiunto il tempo di gel, in quanto è ancora presente una certa quantità di oligomeri liberi di diffondere e di reagire. Per le proprietà del gel, che continuano anche oltre il tempo di gel, è importante il tempo di *invecchiamento* e le condizioni in cui avviene. L'invecchiamento comporta processi di riorganizzazione strutturale del reticolo, variazione del diametro dei pori e irrigidimento dovuto alla formazione di altri cross-link.

L'ultima fase del processo è l'*essiccazione* [80] che comporta l'eliminazione del solvente (sineresi), la contrazione del gel e il passaggio a un sistema sempre più rigido. In una prima fase, il gel si restringe di volume in maniera proporzionale alla quantità di solvente evaporato e il liquido fluisce dall'interno del gel fino alla superficie su cui, quindi, si trova localizzata l'interfaccia liquido-vapore. In questa fase, il raggio del menisco liquido-vapore sulla superficie è ancora molto grande rispetto alla dimensione del raggio dei pori, per cui la pressione capillare è bassa. A causa del restringimento del corpo del gel, i gruppi -OH interni si avvicinano e reagiscono portando ad un irrigidimento del reticolo.

Ad un certo punto, quando le particelle sono fortemente impaccate e il riarrangiamento interno non è più possibile, il raggio dei pori diventa uguale a quello del menisco liquido-vapore e la tensione capillare è massima, tanto da poter generare rotture.



Figura 2.11: Al punto critico il raggio del menisco del liquido è uguale al raggio dei pori, la tensione capillare è massima. È questo lo stadio dell'essiccazione in cui è più probabile che avvengano fratture.

All'interno dei pori, nonostante l'aria, continua a essere presente un sottile film continuo di liquido e quindi l'evaporazione continua ad avvenire in superficie.

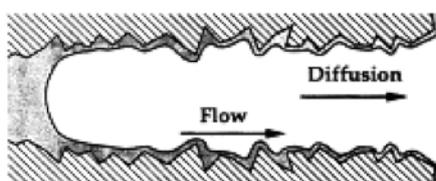


Figura 2.12: Dopo il punto critico, il menisco liquido-vapore recede verso l'interno. L'evaporazione avviene ancora in superficie perché il liquido è ancora trasportato verso l'esterno grazie alla presenza di un film sottile del liquido stesso che riveste i pori.

Quando il film di liquido, successivamente, "si rompe" e rimane isolato in tasche più interne della struttura, l'evaporazione procede solo per diffusione verso l'esterno.

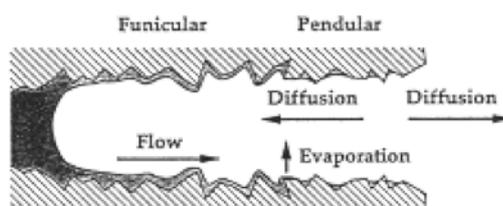


Figura 2.13: Quando il liquido è isolato negli spazi interni, l'evaporazione avviene per diffusione all'interno dei pori.

Il liquido che si ritira all'interno dei pori durante l'essiccazione, genera una tensione capillare che porta a un riarrangiamento ulteriore della struttura che si fa più compatta.

Lo stress generato da questo processo è maggiore per i gel in catalisi acida, a causa di una struttura con pori di dimensione minore. I gel ottenuti in catalisi basica invece, essendo costituiti da cluster separati da ampi spazi vuoti, producono una più bassa tensione superficiale.

Questo tipo di essiccazione dei gel, che avviene in maniera convenzionale, porta a xerogel, termine con cui si indica un gel che ha subito il collasso della struttura. Si parla invece di aerogel se l'essiccazione avviene lasciando pressoché invariata la struttura.

Solitamente si fa seguire, come ultima azione, il trattamento termico dei gel ottenuti per

eliminare tutta la fase liquida, stabilizzare il sistema e aumentare le proprietà meccaniche del materiale risultante.

Tra i vari parametri che influiscono sul procedere delle reazioni, i principali sono:

- natura del radicale organico dell'alcolossido: sostituenti più ramificati e ingombranti ritardano la reazione di idrolisi; sostituenti alchilici al posto dei gruppi alcolossido, essendo elettron-donatori, aumentano la densità elettronica del metallo centrale e sono in grado di stabilizzare le cariche positive;
- natura del solvente: le sue proprietà di polarità e potere solvatante influiscono sui reagenti coinvolti;
- temperatura: la temperatura di invecchiamento è importante in quanto, essendo le particelle più piccole maggiormente solubili rispetto a quelle più grandi, aumentando la temperatura si favorisce il dissolvimento delle particelle più piccole, con formazione nuovamente di monomero che si addiziona alle particelle di maggior volume e meno solubili. Aumentando la temperatura d'invecchiamento si possono quindi ottenere particelle di dimensioni più grandi;
- il pH che agisce soprattutto sulla struttura finale che si forma;
- il catalizzatore: come nel caso di acido e basico, influisce in particolare sulle cinetiche di idrolisi e condensazione;
- rapporto acqua/alcolossido (Rw): aumentando la quantità di acqua si promuove l'idrolisi rispetto alla condensazione.

Attraverso il metodo sol-gel possono essere ottenuti prodotti di forma desiderata versando il sol in stampi da cui ottenere prodotti massivi (come monoliti, membrane, aerogel); il sol, se depositato su substrati, può formare film sottili o più spessi utilizzabili come rivestimenti in molteplici settori industriali, quali ad esempio rivestimenti autopulenti, superidrofobici o oleofobici, rivestimenti antiriflesso, fotocromici, termocromici o elettrocromici, rivestimenti protettivi anticorrosione, sensori e biosensori, materiali caratterizzati da porosità controllata utilizzabili per la filtrazione, la separazione, la catalisi, ecc.

I vantaggi del metodo sono costituiti, innanzitutto, dalla sua economicità in termini di materiali di partenza e impianti industriali. L'impiego di precursori ad elevata purezza permette di ottenere gel altrettanto puri o in cui è possibile introdurre impurezze in maniera controllata e omogeneamente disperse in modo da ottenere particolari rivestimenti funzionali. Gli svantaggi principali sono, però, dovuti ai lunghi tempi richiesti dal processo e gli elevati fenomeni di frattura che si generano durante le fasi dell'essiccamento e sinterizzazione.

### 2.6.1 Processo sol-gel in catalisi acida e in catalisi basica

Per condurre le reazioni di idrolisi e condensazione [80, 91] con una cinetica sufficiente, è necessario ricorrere all'uso di catalizzatori. Come già accennato in precedenza, in base al tipo di catalizzatore e al pH in cui si fa avvenire il processo, si verificano diverse situazioni caratterizzate da specifiche velocità di reazione e da determinate tipologie di strutture. Di seguito saranno descritti in maniera più approfondita i processi sol-gel condotti in catalisi acida e basica. Poiché uno tra i metalli (metalloidi) più comunemente utilizzati nel metodo sol-gel è il silicio, si prenderà in considerazione quest'ultimo come esempio per tutti gli altri metalli.

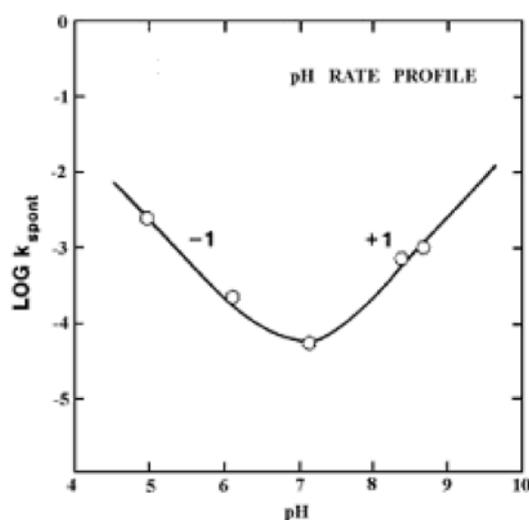


Figura 2.14: Velocità di idrolisi in funzione del pH

Considerando in primo luogo la reazione di **idrolisi** [80], in catalisi acida, l'atomo di ossigeno di un gruppo alcossido è velocemente protonato in un primo step. A causa di questa protonazione, oltre alla creazione di un buon gruppo uscente (R-OH), una parte della densità elettronica viene sottratta all'atomo di silicio centrale, rendendolo più elettrofilo e quindi maggiormente suscettibile ad un attacco di tipo nucleofilo da parte dell'acqua. L'acqua legandosi al silicio, porta alla formazione di uno stato di transizione penta-coordinato e caricato positivamente che decade in seguito all'eliminazione di una molecola di alcol.

In condizioni acide, la velocità della reazione è favorita da sostituenti con piccolo ingombro sterico e con carattere elettron-donatore che permette di stabilizzare la formazione di cariche positive [12].

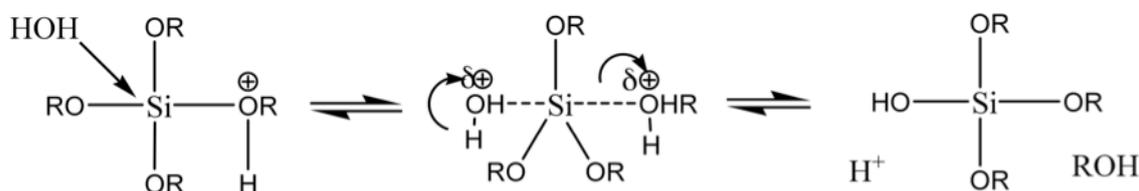


Figura 2.15: Meccanismo di idrolisi in ambiente acido

In condizioni basiche invece, la reazione di idrolisi procede per attacco nucleofilo di un gruppo OH<sup>-</sup> direttamente sull'atomo di silicio formando anche in questo caso uno stato di transizione penta-coordinato, ma caricato negativamente.

La sostituzione del primo gruppo alcossido avviene molto lentamente poiché il silicio è "carico di elettroni" e poco suscettibile a un attacco di tipo nucleofilo, ma le fasi successive divengono più veloci man mano che aumenta il numero di gruppi sostituiti sul monomero, poiché, essendo i gruppi -OH elettrone-attrattori e meno "ingombranti" rispetto ai gruppi -OR, l'attacco dei successivi gruppi -OH sul silicio è facilitato. Questo, oltre al progressivo aumento della velocità di idrolisi, porta al completamento della stessa prima dell'inizio della condensazione.

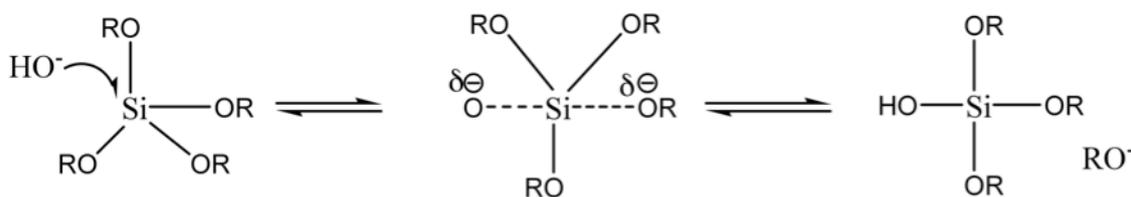


Figura 2.16: Meccanismo di idrolisi in ambiente basico

La catalisi basica presenta quindi una cinetica di idrolisi degli alcossidi di silicio più lenta rispetto a quella acida, maggiormente favorita, a parità di concentrazione. Le diverse cinetiche di reazione possono essere comprese considerando le densità elettroniche e il fatto che gruppi alcossidi (OR) sono elettrone-donatori, mentre i gruppi ossidrilici (OH) sono elettrone-attrattori. In catalisi acida, un gruppo OH sostituito attira la nube elettronica, ritirandola dal silicio centrale, per cui lo stato di transizione che si forma nell'idrolisi, carico positivamente, diventa sempre meno stabilizzato quanti più gruppi OH sostituiscono i gruppi alcossido sul monomero, perciò la velocità di idrolisi diminuisce nel tempo. In tali condizioni, la fase di condensazione può iniziare ancor prima che l'idrolisi sia completata. Per quanto detto, una molecola di alcossido può presentarsi generalmente mono- o di-sostituita con gruppi idrossilici (e quindi si otterranno polimeri lineari, poco ramificati), perché ulteriori sostituzioni porterebbero ad uno stato di transizione troppo instabile e sono quindi sfavorite.

In catalisi basica invece, essendo lo stato di transizione carico negativamente, si stabilizza sempre di più all'aumentare dei gruppi OR sostituiti da OH, in questo modo gli atomi di silicio più idrolizzati sono anche quelli più suscettibili di attacco e la velocità dell'idrolisi aumenta. È per questo che, a differenza della catalisi acida, in condizioni basiche le molecole di alcossido tendono a essere completamente idrolizzate.

Inoltre essendo l'idrolisi una reazione di equilibrio, la sua reazione inversa (di riesterificazione) può procedere con gli stessi meccanismi che sono stati proposti per la reazione di idrolisi. In ambiente acido, quindi, la reazione di riesterificazione avviene molto più velocemente rispetto a un processo condotto in condizioni basiche. Per questo motivo, in ambiente basico, l'idrolisi,

nonostante sia lenta, è completa e quasi irreversibile.

Analoghe considerazioni possono essere fatte per le reazioni di **condensazione**.

In ambiente acido, la protonazione dei gruppi silanolo rende il silicio più elettrofilo e quindi, anche in questo caso, più soggetto a un attacco nucleofilo.

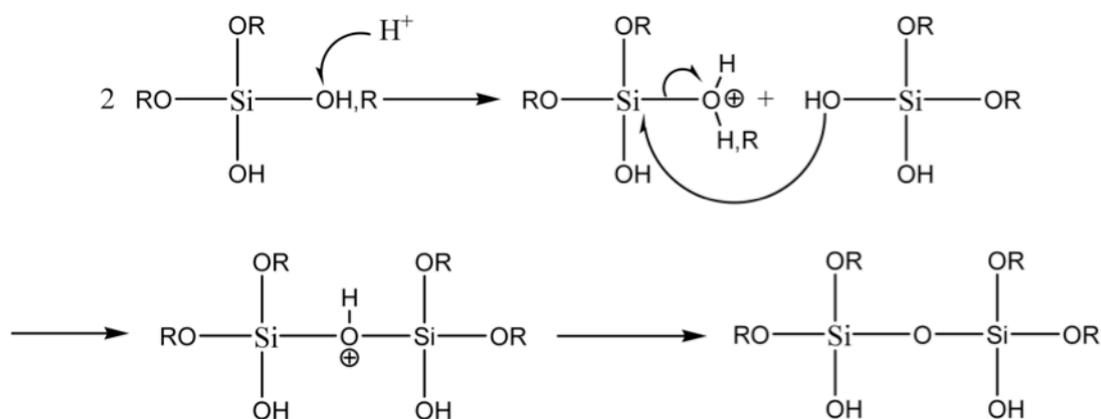


Figura 2.17: Reazione di condensazione in ambiente acido

Una specie protonata dall'acqua attacca un gruppo  $-OH$  di una specie idrolizzata portando alla creazione di un legame di tipo silossanico ( $Si-O-Si$ ) con eliminazione di una molecola d'acqua. Ovviamente, i silanoli protonati più facilmente sono quelli che presentano un carattere più basico, ovvero i gruppi silanolo presenti in monomeri poco ramificati o quando sono presenti specie legate al silicio centrale secondo quest'ordine:  $SiO < SiOH < SiOR$ . La condensazione, quindi, avviene solitamente tra specie neutre e silanoli protonati posti all'estremità di catene e monomeri, portando alla formazione di un reticolo caratterizzato da catene lineari debolmente ramificate. La sostituzione dei gruppi  $-OR$  a carattere elettrone-donatore, con gruppi  $-OH$  e  $-OSi$  elettrone-attrattori, con il procedere della reazione, comporta una destabilizzazione della carica positiva dello stato di transizione, con conseguente rallentamento della cinetica di condensazione.

Il successivo essiccamento del reticolo genera un gel ad alta densità, non particellato.

Nella condensazione basica, il legame silossanico ( $Si-O-Si$ ) avviene attraverso attacco nucleofilo di una specie idrolizzata deprotonata su un gruppo silicico neutro.

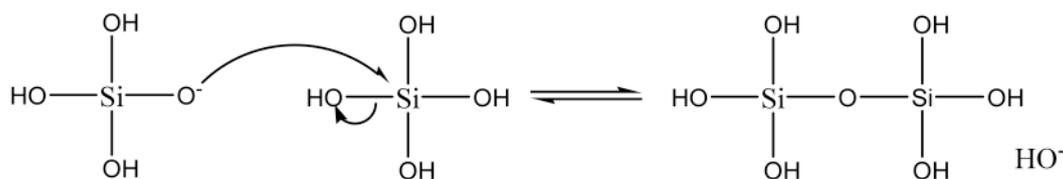


Figura 2.18: Reazione di condensazione in ambiente basico

In questo caso, la probabilità che un gruppo silanolo sia deprotonato aumenta con il carattere acido del silanolo stesso, ovvero quando sono presenti gruppi legati al silicio centrale secondo la progressione:  $\text{SiOR} < \text{SiOH} < \text{SiO}$ . Infatti, l'acidità di un silanolo è legata ai sostituenti legati al silicio e quindi, la sostituzione dei gruppi  $-\text{OR}$  e  $-\text{OH}$  da parte di gruppi  $-\text{OSi}$ , con il procedere della reazione, riduce la densità elettronica sul silicio aumentando il carattere acido dei gruppi silanolo residui. In questo modo specie con alto grado di polimerizzazione contengono gruppi silanoli fortemente acidi e quindi facilmente deprotonabili in condizioni basiche.

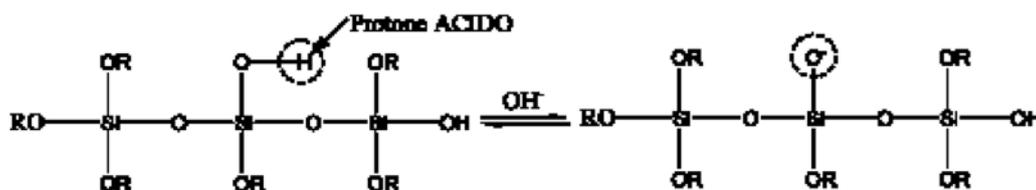


Figura 2.19: Silanolo acido all'interno di una catena polisilossanica

Poiché i gruppi  $-\text{OH}$  sono elettrone-attrattori, rendono il silicio centrale più elettrofilo e suscettibile ad attacco nucleofilo da parte delle specie deprotonate. Inoltre la presenza della carica negativa all'interno delle specie deprotonate in crescita, comporta l'instaurarsi di una mutua repulsione fra esse, favorendo così l'addizione del monomero al cluster in crescita invece che la condensazione tra due grandi molecole già fortemente polimerizzate.

Le condizioni basiche portano quindi alla formazione di strutture fortemente ramificate e gel con porosità elevate presenti tra le interconnessioni dei cluster di formazione.

Riassumendo quanto detto, in catalisi acida l'idrolisi è più veloce, ma è anche maggiormente favorita la reazione inversa di riesterificazione. La condensazione rallenta con il proseguire della reazione e quindi con il grado di sostituzione e procede sostanzialmente per reazione di specie neutre con gruppi  $\text{Si-OH}$  protonati generando soprattutto catene poco ramificate.

La catalisi basica, invece, presenta una cinetica di idrolisi più lenta, che aumenta man mano che i gruppi alcossido vengono sostituiti da gruppi  $-\text{OH}$ . In questo caso però, l'idrolisi è completa e pressoché irreversibile. La condensazione basica è invece più veloce e procede per addizione dei monomeri ai gruppi  $\text{Si-O-}$  del cluster in crescita generando particelle sferiche e strutture con un network fortemente reticolato.

## 2.6.2 Sintesi Stöber

La sintesi Stöber [92], ideata nel 1968 dal chimico Werner Stöber, rientra tra i processi di tipo sol-gel e si è affermata come la metodologia più diffusa per la produzione di nanoparticelle sferiche di silice, grazie alla sua versatilità e semplicità di condizioni.

Nel processo Stöber, il controllo dei parametri di reazione, consente di ottenere una popolazione monodispersa di nanoparticelle di silice di dimensione controllata [86] che presentano una struttura piena caratterizzata da un'ultra-microporosità [93].

Le reazioni d'idrolisi e condensazione del processo, partendo da precursori alcossilani, vengono condotte in soluzioni alcoliche e a elevati valori di pH.

Con il termine "monodispersa" s'intende una popolazione costituita da particelle di una stessa dimensione o, in termini numerici, in cui la variabilità nella distribuzione dimensionale delle particelle presenta al massimo un valore del 10%.

Come nei processi sol-gel in genere, le reazioni implicate nella sintesi Stöber sono sempre quelle dell'idrolisi e della condensazione: nella prima, la reazione con l'acqua porta alla sostituzione dei gruppi alcossido del precursore con gruppi idrossilici  $-OH$ ; nella seconda, invece, si formano legami silossanici  $Si-O-Si$  sia con un altro precursore idrolizzato sia con specie non ancora sostituite, come mostrato in Figura 2.20.

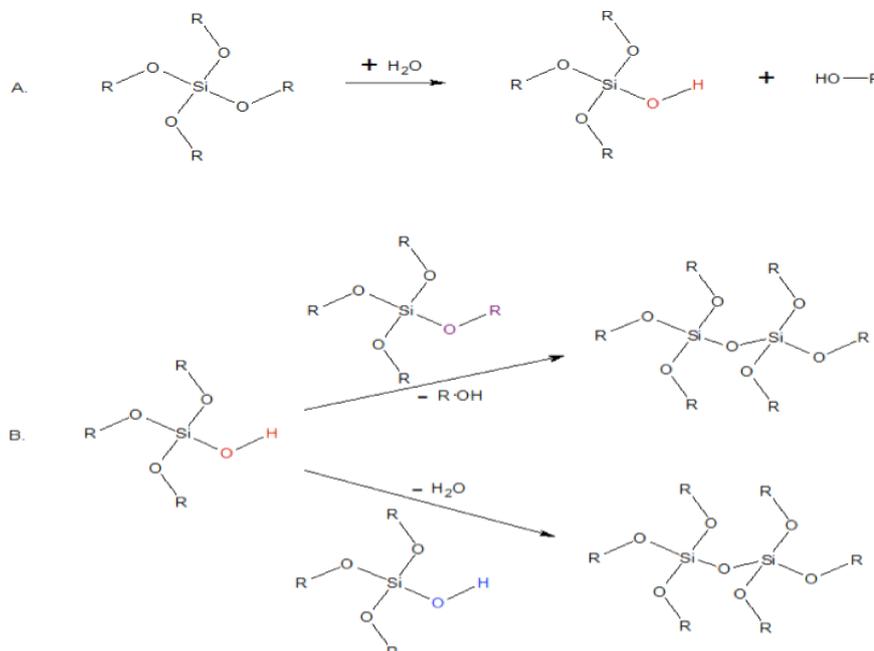


Figura 2.20: Schema delle reazioni di idrolisi (a) e di condensazione (B) di un precursore della silice, processo Stöber

A differenza della reazione di idrolisi, che risulta più veloce in ambiente acido portando alla formazione di un gel microporoso, la reazione di condensazione, risulta incrementata nella sua cinetica da alti valori di pH [94]. In ambiente basico, infatti, la base deprotona un gruppo

silanolo rendendo la molecola di alcossi-silano maggiormente nucleofila; in seguito, la maggior nucleofilità acquisita, favorisce l'attacco del nucleofilo su l'atomo di silicio di un'altra molecola di precursore facilitando, quindi, la reazione di condensazione. Le reazioni condotte in condizioni basiche portano alla formazione di particelle di silice con forme e dimensioni determinate.

La forma delle strutture così ottenute è legata alla loro dimensione [93]: infatti, particelle che presentano dimensioni del diametro inferiori a circa 100 nm si presentano generalmente meno sferiche rispetto a particelle di maggiori dimensioni poiché le disomogeneità, che si formano nei primi stadi di crescita delle strutture sferiche, vengono in seguito omogeneizzate durante la formazione della matrice.

Le principali variabili del processo, che influiscono sulla nucleazione e sulla crescita delle particelle, sono quelle riportate in seguito; un loro controllo permette di ottimizzare al massimo il processo di sintesi e i parametri fisici delle particelle che si ottengono [93, 94].

- Concentrazione iniziale di acqua presente nell'ambiente di reazione: l'acqua è fondamentale per la reazione di idrolisi, la sua quantità influisce sulle dimensioni finali delle strutture ottenute, inizialmente comporta un aumento del loro diametro, in seguito l'effetto si inverte perché i siti di nucleazione delle particelle vengono ad essere maggiormente diluiti.

- Catalizzatore e pH della reazione: l'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ) è la specie chimica generalmente utilizzata nel processo Stöber e poiché funge da catalizzatore basico, anche la sua concentrazione influisce sulla dimensione finale delle particelle di silice. In particolare, concentrazioni elevate di ammoniaca portano a grandi dimensioni delle particelle. Tale effetto si inverte a elevati valori di pH, perchè aumentando il numero dei siti di nucleazione il precursore si distribuisce fra molte più particelle con la conseguente diminuzione della loro dimensione media.

- Tipo di alcol utilizzato come co-solvente: il tipo di alcol utilizzato influenza soprattutto la velocità di formazione delle particelle; la cinetica di formazione, e in maniera secondaria la dimensione media delle particelle e la loro distribuzione, seguono quest'ordine:

Metanolo > Etanolo > n-Butanolo > ecc

- Tipo di precursore: anche il precursore influisce sulla dimensione delle particelle ottenute attraverso il tipo di sostituenti a lui legati e la sua concentrazione; in particolare, maggiori quantità di precursore portano a un maggiore diametro medio delle particelle finali.

Alcune ricerche [93-95] hanno studiato il processo di sintesi considerando in particolare il meccanismo di formazione delle nanoparticelle, confermando che la produzione di quest'ultime avviene seguendo due diversi meccanismi.

Il primo meccanismo segue il modello dell'addizione dei monomeri in cui la reazione di idrolisi è considerata la reazione limitante dell'intero processo. Secondo tale meccanismo, la crescita

delle particelle avviene per aggiunta successiva di monomeri e risulta dipendente dalla quantità di precursore presente.

Il secondo meccanismo segue il modello dell'aggregazione controllata, secondo il quale la formazione delle particelle è data dal processo di aggregazione di più particelle primarie del precursore, generalmente dimeri. Secondo questo meccanismo, le dimensioni e la distribuzione finale delle particelle dipende essenzialmente dalla velocità con cui avviene il processo di aggregazione.

Nella realtà dei sistemi, quello che effettivamente avviene è la presenza contemporanea di entrambi i meccanismi, anche se uno può prevalere sull'altro in particolari condizioni.

## 3. Parte sperimentale

In questa parte vengono riportate, innanzitutto, le analisi e le relative strumentazioni utilizzate in questo lavoro per la caratterizzazione chimico-fisica dei prodotti studiati e per la valutazione del loro comportamento all'interno dei provini lapidei come possibili consolidanti. Vengono inoltre descritte le diverse formulazioni studiate: un prodotto commerciale e i quattro prodotti preparati in laboratorio con le loro relative sintesi. In ultima, si presentano i campioni lapidei in laterizio utilizzati come supporto e il trattamento effettuato su di essi con i prodotti in esame. La descrizione completa delle tecniche di analisi e delle strumentazioni è riportata in Appendice A.

### 3.1 Strumentazione e analisi effettuate

La strumentazione utilizzata per le diverse analisi condotte in questo lavoro è stata messa a disposizione dall'Università Ca' Foscari di Venezia, nella sede di via Torino, e dai laboratori del CIVEN di Porto Marghera.

Nella prima fase del lavoro è stato caratterizzato il mattone in laterizio utilizzato come supporto per l'impregnazione con i diversi prodotti consolidanti. Lo studio della sua composizione mineralogica è avvenuto mediante analisi di diffrazione ai raggi X (XRD) con strumento di tipo Bragg-Brentano della Philips con goniometro PW1050/70. Per l'osservazione microscopica della struttura e l'analisi elementare si è utilizzato un microscopio elettronico a scansione (SEM) JEOL JSM-5600 LV con sonda EDS, lavorando in modalità Backscatter (BSE - Backscattered Electrons - elettroni retrodiffusi). È stata inoltre studiata la porosità del materiale e la distribuzione della dimensione dei pori con porosimetro a mercurio Pascal140 e Pascal240 della Thermo Fisher scientific.

Successivamente, l'attenzione è stata rivolta alla preparazione e alla caratterizzazione dei prodotti consolidanti con i quali impregnare i provini lapidei in laterizio. Questi prodotti sono stati innanzitutto caratterizzati nella loro forma di sol attraverso la determinazione della loro viscosità e densità. La viscosità è stata misurata attraverso viscosimetro di Ostwald in bagno termostato a 24°C. La densità è stata calcolata tramite picnometro ISO 2811 da 100 ml come da normativa di riferimento UNI EN ISO 2811-1 del 2003. La misura del pH dei prodotti a base acquosa è stata determinata attraverso pHmetro 691 pH Meter Metrohm.

Tutti gli xerogel ottenuti sono stati inizialmente osservati attraverso microscopio ottico Olympus SZX 16 integrato con macchina fotografica Olympus Camedia C-5050 Zoom e in seguito si è indagata la loro struttura attraverso microscopio elettronico a scansione con sonda EDS (JEOL JSM-5600 LV) in modalità BSE. Gli xerogel sono stati, inoltre, sottoposti ad

analisi di fisisorbimento di azoto a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  per studiarne l'area superficiale e la porosità, lo strumento utilizzato è un Micromeritics ASAP 2010. Per le analisi DRIFT-IR, utili al fine di valutare la struttura chimica dei sistemi prodotti, si è utilizzato un Nexus FT-IR dotato di accessorio Nicolet AVATAR Diffuse Reflectance. Altre analisi microscopiche sono state effettuate mediante microscopio elettronico a trasmissione (TEM) JEOL JEM 3010.

In seguito alla caratterizzazione dei prodotti sol-gel ottenuti, si è proceduto con la loro applicazione su provini lapidei in laterizio allo scopo di valutarne il comportamento e le prestazioni come possibili prodotti consolidanti.

Dopo l'applicazione, quindi, sono stati valutati tutti i tipi di trattamento. In primo luogo si è determinata la percentuale di consolidante depositato all'interno dei provini in laterizio considerando il peso secco raggiunto dopo il trattamento in relazione al peso iniziale dei provini stessi. Si è valutato l'eventuale cambiamento di porosità del substrato lapideo attraverso analisi di porosimetria a mercurio. Inoltre, analisi di permeabilità al vapore acqueo hanno permesso di evidenziare eventuali cambiamenti di traspirabilità del laterizio dovuti al trattamento consolidante. Lo studio della permeabilità al vapore acqueo, prima e dopo il trattamento, è stato eseguito secondo normativa UNI EN 1015-19 del 2000, utilizzando dei provini a forma di parallelepipedo anziché cilindrici; per alcune grandezze, quali il coefficiente di permeabilità, sono state considerate anche le normative DIN 52615 e UNI EN ISO 7783-2. Le proprietà idrofobiche dei prodotti in questione sono state valutate attraverso misure di angolo di contatto condotte sulla superficie dei provini lapidei con strumento FTA1000C class della First Ten Angstroms. È stato, inoltre, valutato l'assorbimento d'acqua per capillarità come riportato da normativa UNI 10859 del Gennaio 2000.

L'effetto estetico e superficiale comportato dal trattamento al supporto in laterizio è stato osservato tramite microscopio ottico e misure colorimetriche utilizzando uno spettrofotometro Konica Minolta CM2600D, con range spettrale 360-740 nm, risoluzione di 10 nm e area di misurazione di 5 mm di diametro. Eventuali cambiamenti nella morfologia del laterizio, dopo il consolidamento, sono stati osservati attraverso microscopia elettronica a scansione (SEM) con sonda EDS, lavorando in modalità SEI (secondary electron imaging - con elettroni secondari). Attraverso questa tecnica si è anche cercato di osservare la formazione del gel tra i grani del supporto lapideo e di ottenere qualche informazione (seppure minima) sulla distribuzione e profondità di penetrazione dei prodotti consolidanti studiati.

## 3.2 Prodotti utilizzati e loro legenda

In Tabella 3.1 si riportano i reagenti utilizzati nelle preparazioni dei prodotti consolidanti con le loro specifiche tecniche. La Tabella 3.2, invece, riassume le diverse formulazioni preparate in laboratorio con i rispettivi reagenti utilizzati.

Tabella 3.1

| Reagente                             | Abbreviazione | PM<br>(uma) | Densità<br>(g/cm <sup>3</sup> ) a 25°C | Produttore    |
|--------------------------------------|---------------|-------------|--|---------------|
| Tetraetossisilano                    | TEOS          | 208,33      | 0,93                                   | Aldrich       |
| Etanolo                              | EtOH          | 46,07       | 0,79                                   | Carlo Erba    |
| Metiletilchetone                     | MEK           | 72,12       | 0,80                                   | Aldrich       |
| n-octilammina                        | -             | 129,24      | 0,78                                   | Sigma         |
| Dibutiltin-dilaurato                 | DBTL          | 631,56      | 1,06                                   | Sigma-Aldrich |
| Polidimetilsilossano OH<br>terminato | PDMS-OH       | 550         | 0,95                                   | Sigma-Aldrich |
| glicidossopropiltrimetossisilano     | GLYMO         | 236,34      | 1,07                                   | Sigma-Aldrich |

Tabella 3.2

| Prodotto   | Descrizione  |
|------------|--|
| Prodotto A | <i>Bindzil CC 301</i> - Silice commerciale colloidale.<br>Le particelle di silice sono modificate attraverso l'ancoraggio di epossilani sulla superficie.  |
| Prodotto B | Silice ottenuta da <i>TEOS in catalisi acida</i> .   |
| Prodotto C | <i>Ormosil</i><br>Reagenti utilizzati nella sintesi:<br>- TEOS, acqua distillata, PDMS-OH<br>- solvente: Etanolo<br>- tensioattivi/catalizzatore: n-octilammina  |
| Prodotto D | <i>TEOS + np SiO<sub>2</sub> + PDMS-OH</i><br>Reagenti utilizzati nella sintesi:<br>- TEOS, acqua distillata, nanoparticelle SiO <sub>2</sub> sintetizzate secondo Stöber, PDMS-OH<br>- solvente: MEK-EtOH 50:50% w/v<br>- catalizzatore: DBTL |
| Prodotto E | <i>TEOS + np SiO<sub>2</sub> + GLYMO</i><br>Reagenti utilizzati nella sintesi:<br>- TEOS, acqua distillata, nanoparticelle SiO <sub>2</sub> sintetizzate secondo Stöber, GLYMO<br>- solvente: Etanolo<br>- catalizzatore: DBTL                 |

Le nanoparticelle di silice utilizzate nella preparazione dei prodotti D ed E, sono state sintetizzate in laboratorio tramite processo Stöber (paragrafo 3.3.6). In Figura 3.1 si riportano alcune loro immagini ottenute attraverso osservazione al microscopio elettronico a trasmissione (TEM).

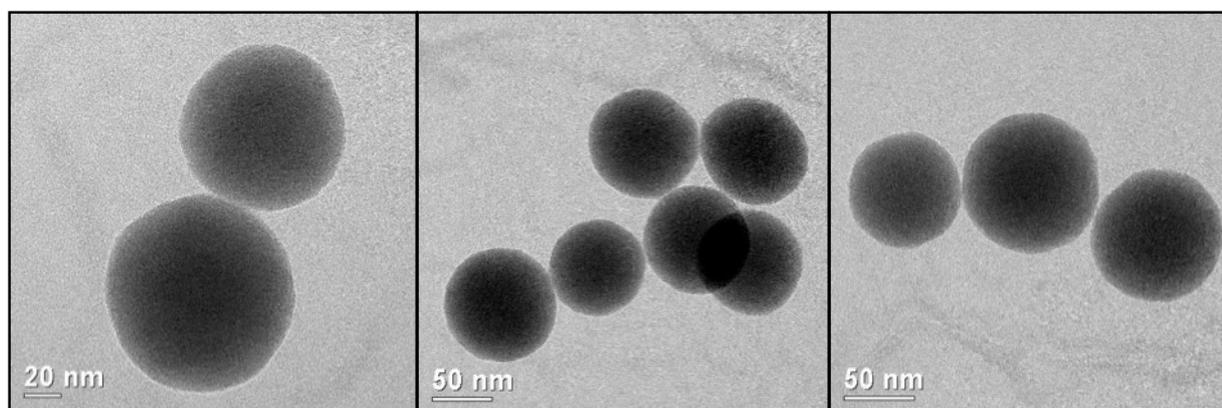


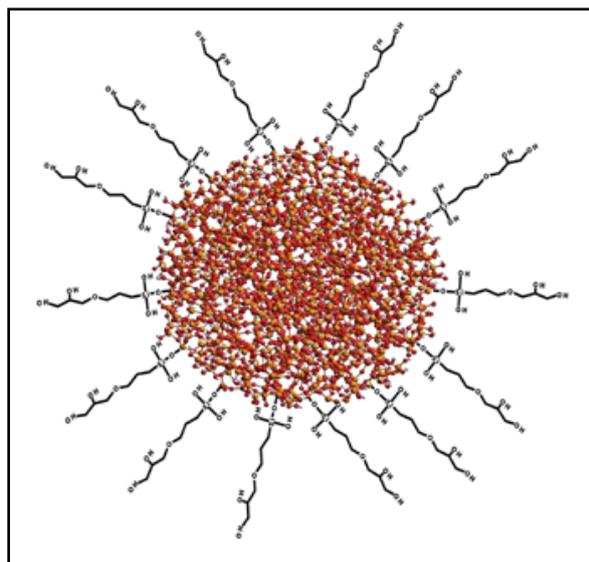
Figura 3.1: Osservazione al TEM delle nanoparticelle di silice prodotte in laboratorio e usate nelle sintesi

Le nanoparticelle di silice sintetizzate e utilizzate per preparare il prodotto D ed il prodotto E presentano dimensioni al di sotto dei 100nm come necessario data la porosità e la distribuzione del raggio dei pori del substrato in laterizio su cui si applicheranno i prodotti consolidanti.

### 3.3 Preparazione e descrizione dei prodotti preparati

#### 3.3.1 Prodotto A - Bindzil CC 301 1:3 in acqua

Il prodotto A (scheda tecnica in allegato – Appendice B) consiste in una silice colloidale commerciale etichettata con il nome Bindzil CC 301. Il prodotto è una dispersione colloidale di particelle di silice in acqua debolmente alcalina. Le particelle sono discrete, di forma sferica, con una stretta distribuzione delle dimensioni. Sono caratterizzate da una carica superficiale negativa e la loro superficie è trattata con un organo-polisilossano caratterizzato dalla presenza di gruppi epossidici. Le particelle, quindi, si presentano modificate grazie all'ancoraggio di epossilossani sulla superficie. Analisi condotte dallo stesso produttore mostrano che il polimero organo-silossanico si lega alla superficie della silice attraverso legami di tipo covalente e che la funzione epossidica evolve generando due gruppi idrossilici. L'intera dispersione è stericamente stabilizzata e si presenta fisicamente come un liquido chiaro-incolore, leggermente più viscoso dell'acqua.

**Typical Properties**

Silica, wt%: 28

Average Particle Size, nm: 7

pH: 8.0

Viscosity, cP: 5

Density, g/cm<sup>3</sup>: 1.2

Reactive hydroxyl groups: 0.45 mol/kg product

Ethanol, wt%: 2.5

Figura 3.2: Bindzil CC 301, modello della struttura e proprietà riportate nella scheda tecnica

Il prodotto, insieme ad altri della linea Bindzil CC, è stato ideato e sviluppato soprattutto per la formulazione di vernici e rivestimenti a base acquosa. Infatti, quando incorporato in vernici o rivestimenti, offre una buona stabilità e alte proprietà leganti nella maggior parte dei casi, incrementando le proprietà meccaniche e di adesione senza comportare un cambiamento nella lucentezza o nell'opacità del film. Il miglioramento delle proprietà meccaniche è dovuto alla formazione di un reticolo di silice che funge da scheletro di rinforzo nella matrice resinosa, aumentando anche la resistenza ad abrasione e a rottura. Il prodotto permette, inoltre, di ottenere rivestimenti meno appiccicosi, e di conseguenza meno capaci di trattenere polvere e sporco.

Considerati i valori di viscosità e soprattutto dopo aver calcolato il peso secco del prodotto tal quale, che si attesta su un valore di circa il 30%, come riportato nella scheda tecnica, si è scelto di operare una sua diluizione per abbassare la concentrazione del prodotto e facilitare, in seguito, la sua applicazione sui provini in laterizio. Infatti, già alcune prove di impregnazione iniziali con il prodotto tal quale avevano fatto propendere per una sua possibile diluizione in modo da facilitare la penetrazione nel materiale.

La diluizione apportata è di 1:3 in acqua.

### 3.3.2 Prodotto B – TEOS in catalisi acida

Il prodotto B è costituito da una soluzione di tetraetilortosilicato (TEOS) in alcol etilico, in cui in presenza di acqua e di un catalizzatore acido si attivano reazioni d'idrolisi e di condensazioni tipiche del processo sol-gel già discusso in precedenza. La reazione di policondensazione porta

alla gelificazione del sol e alla formazione del reticolo tridimensionale di silice amorfa che, se presente all'interno del supporto, sviluppa proprietà consolidanti.

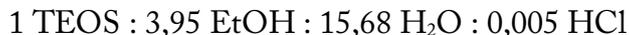
Come già spiegato (paragrafo 2.6.1), in condizioni acide la reazione di idrolisi è più veloce, ma allo stesso tempo è anche maggiormente favorita la reazione inversa di ri-esterificazione; la reazione di condensazione, invece, rallenta con il proseguire della reazione e quindi con il grado di sostituzione. La reazione avviene principalmente sulle unità terminali delle catene alcossidiche generando, così, strutture poco ramificate.

Attualmente, i consolidanti silicatici presenti in commercio producono silice a partire da soluzioni alcoliche di TEOS che, per reazione con l'acqua dell'ambiente (umidità), in presenza di un catalizzatore acido, porta alla formazione di un gel con azione consolidante.

Il prodotto in questione, preparato in laboratorio, vuole essere in qualche modo rappresentativo dei diversi prodotti a base di TEOS presenti in commercio, e vuole essere un prodotto di confronto importante rispetto alle altre formulazioni studiate, soprattutto quelle ibride, per verificare se effettivamente quest'ultime portino ad alcune migliorie, come l'aumento dell'elasticità del gel e una sua minore fessurazione in fase di asciugatura.

### Preparazione.

La sintesi descritta in seguito è stata eseguita utilizzando i seguenti rapporti molari:



In un becher si prepara separatamente una soluzione di acqua (22,8 ml) e acido cloridrico (1-2 gocce) concentrato (pH circa 3). In un secondo becher si prepara una soluzione mischiando 18 ml di TEOS e 18,6 ml di EtOH. La prima soluzione acida viene poi aggiunta alla soluzione contenete TEOS e lasciata sotto vigorosa agitazione per una decina di minuti, fino all'ottenimento di una soluzione omogenea e trasparente.

### 3.3.3 Prodotto C – Ormosil

Genericamente parlando, il termine "Ormosil" rappresenta un acronimo di "organically modified silica" [96]. Questi tipi di materiali, come già spiegato nella parte introduttiva di questo lavoro, consistono in composti progettati in laboratorio che presentano grandi potenzialità in diversi campi e per molteplici applicazioni, tra le quali possibili matrici per rivestimenti e film maggiormente resistenti ai fattori esterni [97].

In questo lavoro, per il prodotto in questione ci si riferisce allo studio condotto da Mosquera et al. [62] e si intende, con il termine Ormosil, un prodotto ottenuto dalla semplice reazione sol-gel in cui il precursore costituito da TEOS è mescolato con polidimetilsilossano terminato da

gruppi idrossilici, in presenza di un tensioattivo, nel caso specifico la n-octilammina. La presenza del tensioattivo previene la fessurazione del gel grazie all'aumento della dimensione media dei pori del materiale e, quindi, alla diminuzione della pressione capillare; il tensioattivo, inoltre, ha la capacità di ridurre la tensione superficiale del sol iniziale contribuendo ulteriormente alla riduzione della pressione capillare stessa. Anche la fase organica contribuisce a prevenire la formazione di cricche nello xerogel che si forma, in quanto aumenta la robustezza e soprattutto la flessibilità del materiale. La presenza del tensioattivo ha, in aggiunta, un ruolo fondamentale nella co-condensazione del TEOS e PDMS-OH, permettendo la creazione di un composto ibrido organico-inorganico omogeneo in cui la fase organica del PDMS-OH è perfettamente integrata nello scheletro siliceo. Il tensioattivo agisce quindi da catalizzatore per la reazione sol-gel, eliminando il bisogno e i problemi di una catalisi di tipo acido. L'elasticità dei materiali silicei contenenti PDMS-OH è stata spiegata da Mackenzie et al. [98] riferendosi a una microstruttura ideale in cui le unità silicee sono sfere congiunte a quelle adiacenti tramite catene organiche del PDMS-OH. Il prodotto in questione presenta anche proprietà idrofobiche impartite dalle catene organiche del PDMS, e vuole essere studiato e caratterizzato nella sua struttura di xerogel e valutato come possibile prodotto consolidante.

### Preparazione.

La sintesi descritta è stata eseguita come riportato da Mosquera et al. [62] utilizzando i seguenti rapporti molari tra i reagenti:

1 TEOS : 3,7 H<sub>2</sub>O : 4 EtOH : 0,04 PDMS-OH : 0,002 n-otilammina.

In un pallone, il sol è inizialmente preparato miscelando 30 ml di TEOS e 31,35 ml di EtOH. Successivamente, sotto agitazione ultrasonica ad alta potenza ( $60 \text{ W cm}^{-3}$ ), vengono aggiunti alla miscela 8,97 ml di acqua distillata. Sotto la stessa agitazione (per un tempo totale di agitazione ultrasonica di circa 2 minuti) vengono aggiunti goccia a goccia anche 3,12 ml di polidimetilsilossano OH terminato (PDMS-OH). Infine, la miscela viene posta sotto vigorosa agitazione e vi si aggiunge il tensioattivo, la n-otilammina (44,4  $\mu\text{l}$ ).

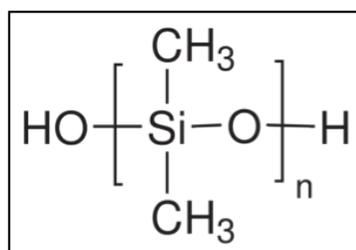


Figura 3.3: Struttura del polidimetilsilossano terminato con gruppi idrossilici

### 3.3.4 Prodotto D – TEOS + np SiO<sub>2</sub> + PDMS-OH

Il prodotto D consiste in un materiale ibrido basato, come per il prodotto precedente, su TEOS e PDMS terminato con gruppi idrossilici. In questo caso però si aggiunge al materiale anche un additivo costituito da nanoparticelle di silice sintetizzate sempre in laboratorio attraverso processo Stöber (si veda paragrafo 3.3.6).

L'aggiunta di nanoparticelle di silice [61] può migliorare la porosità del gel in maniera dipendente alla quantità di nanoparticelle stesse, mentre il componente organico costituito dal PDMS-OH consentirebbe, come nel caso del prodotto precedente, di ottenere un gel più elastico, prevenendo la formazione di cricche. Anche in questo caso, l'idrofobicità portata dalle catene di PDMS consente di ottenere un possibile prodotto consolidante a cui si aggiungerebbe anche un'azione di tipo protettivo. Lo studio condotto da Salazar-Hernández et al. [61] e preso come riferimento per la preparazione del prodotto in questione, ha proposto una struttura idealizzata per lo xerogel ibrido che si forma (Figura 3.4).

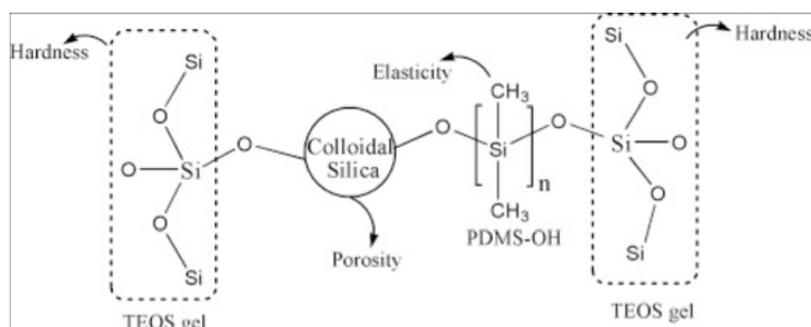


Figura 3.4: Struttura idealizzata per il prodotto D (TEOS-SiO<sub>2</sub>-PDMS-OH)

#### Preparazione.

Il materiale in questione è stato sintetizzato apportando alcune modifiche alla procedura riportata da Salazar-Hernández [61].

Vengono utilizzati i seguenti rapporti molari tra reagenti:



In un pallone, si mescolano inizialmente, in uno stadio di pre-idrolisi, 24,1 ml di TEOS e 0,30 gr di nanoparticelle di silice ottenute mediante metodo Stöber (paragrafo 3.3.6), il tutto viene posto sotto agitazione magnetica per circa due ore a temperatura ambiente. Successivamente, si aggiunge il solvente della reazione costituito da una miscela di MEK-EtOH 50:50% w/v (11,25 ml di entrambi). Allo scopo di iniziare la reazione di policondensazione, vengono aggiunti alla miscela ottenuta, 3,9 ml di acqua distillata e 1,9 ml di catalizzatore costituito da dibutiltin-dilaurato (DBTL). Infine, viene aggiunto il polidimetilsilossano OH terminato PDMS-OH (6,3 ml) continuando l'agitazione fino ad ottenere una soluzione omogenea.

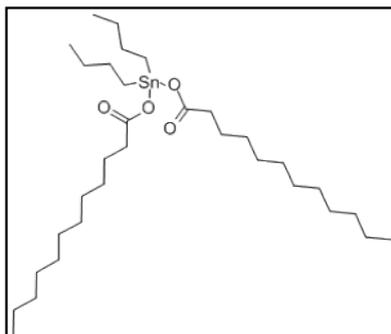


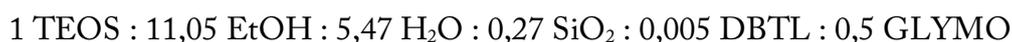
Figura 3.5: Struttura del dibutiltin-dilaurato (DBTL)

### 3.3.5 Prodotto E – TEOS + np SiO<sub>2</sub> + GLYMO

Il prodotto, indicato come “E” in questo lavoro, consiste in un altro materiale ibrido a base di TEOS e 3-glicidossipropiltrimetossisilano (GLYMO) con l’aggiunta, anche in questo caso, di nanoparticelle di silice (le stesse del prodotto D sintetizzate tramite processo Stöber) come cariche nello xerogel. Anche in questo caso, la presenza di nanoparticelle e della componente organica costituita dal GLYMO dovrebbero prevenire la formazione di cretti, portando ad uno xerogel robusto che vede incrementata la sua elasticità.

#### Preparazione.

La procedura di sintesi è stata eseguita come descritta da Kim et al. [69] apportando alcune modifiche. Sono stati utilizzati i seguenti rapporti molari tra reagenti:



In un pallone sono stati miscelati 21,27 ml di TEOS, 61,24 ml di EtOH, 9,44 ml di acqua distillata e 1,55 gr di nanoparticelle di silice sintetizzate attraverso metodo Stöber (paragrafo 3.3.6). Il tutto viene posto sotto agitazione ultrasonica per circa 30 minuti. Successivamente, passando la reazione sotto atmosfera di azoto, sono stati aggiunti alla miscela il catalizzatore dibutiltin-dilaurato DBTL (0,29 ml) e il glicidossipropil-trimetossisilano GLYMO (10,53 ml). La soluzione è stata poi mantenuta sotto agitazione magnetica moderata per 24 ore.

Il rapporto molare tra TEOS e GLYMO è di 2 : 1 e le nanoparticelle di silice presenti sono il 5% in peso rispetto al peso totale dei silicati (TEOS e GLYMO). Il peso percentuale totale del silicato in tutta la soluzione è di 35 wt. %. L’acqua è aggiunta per un contenuto stechiometrico rispetto ai gruppi alcossi idrolizzabili del TEOS e del GLYMO. L’etanolo viene aggiunto per raggiungere il tenore finale di silicato solido. Il catalizzatore DBTL è presente come 1 wt.% rispetto il peso del silicato totale.

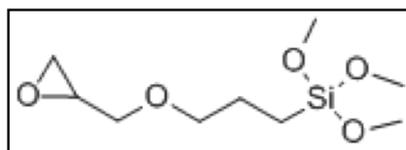


Figura 3.6: Struttura del glicidossipropil-trimetossisilano (GLYMO)

### 3.3.6 Sintesi delle nanoparticelle di silice

Le nanoparticelle di silice utilizzate come additivo nelle formulazioni precedenti (prodotto D e prodotto E) sono state sintetizzate in laboratorio attraverso metodo Stöber, come riportato in letteratura [92]. Si è utilizzato il seguente rapporto molare tra i reagenti:



Brevemente, in un pallone è stata preparata una prima soluzione miscelando 11,39 ml di TEOS e 201,39 ml di EtOH. Una seconda soluzione è stata preparata mescolando 25,43 ml di acqua distillata e 2,49 ml di ammoniaca al 33%. Questa seconda soluzione è stata successivamente aggiunta goccia a goccia alla prima e il tutto è stato mantenuto in agitazione magnetica per 48 ore. La purificazione delle nanoparticelle di silice è stata effettuata per centrifugazione a 9000 rpm (centrifuga MPW 351) per mezz'ora seguita poi da lavaggio in bagno ad ultrasuoni per 15 minuti; questo processo è stato ripetuto per 3 volte, utilizzando etanolo per tutti i lavaggi.

## 3.4 Campioni lapidei utilizzati e loro trattamento

Il materiale lapideo, utilizzato come supporto per lo studio delle diverse formulazioni prese in esame, è costituito da mattone artigianale in laterizio, ossia un materiale silicatico a pasta porosa. Tale materiale è comunemente presente nel settore dei Beni Culturali. Tipicamente, i consolidanti a base di silice, come quelli in studio, possono essere utilizzati per il consolidamento di laterizi grazie alla loro compatibilità chimica con i substrati silicatici. I supporti scelti presentano, inoltre, un'elevata porosità che permette di osservare e studiare più chiaramente gli eventuali cambiamenti comportati dal trattamento consolidante, e quindi di poter discutere il comportamento dei prodotti in questione.

In particolare, i provini utilizzati per le diverse analisi sono costituiti da cubetti aventi dimensioni 4 x 4 x 4 cm e da lastre di 4 x 4 x 2 cm, ottenuti da grandi mattoni in laterizio fatti a mano con tecniche tradizionali e tagliati con sega ad acqua. Il materiale è stato recuperato da un casolare risalente alla fine del diciannovesimo secolo, sito in Cartura, provincia di Padova.

Tutti i provini lapidei, prima del trattamento con i prodotti consolidanti sottoposti a studio, sono stati lavati con acqua distillata e asciugati, prima all'aria e poi in stufa a 110°C per una notte. Per ciascun tipo di trattamento, quindi per ciascuna formulazione consolidante da valutare, è stata predisposta una serie di provini costituita da otto campioni lapidei totali: cinque cubetti e tre lastre in modo da ripetere più volte una stessa analisi ottenendo, così, valori medi significativi.

A seguito della caratterizzazione iniziale del supporto, l'applicazione dei prodotti sui provini lapidei è avvenuta tramite percolamento. Questa tecnica è stata scelta perché simile alla situazione reale: nelle operazioni di consolidamento, infatti, la tecnica del sottovuoto o dell'immersione, che faciliterebbe la penetrazione del materiale, è difficilmente applicabile, o addirittura impossibile, quando si è di fronte a opere di grandi dimensioni, come facciate architettoniche. Riferendosi ad alcuni studi [99], si è deciso di operare il percolamento ponendo sulla superficie della pietra da trattare un foglio di carta giapponese molto sottile in quanto quest'ultima sembrerebbe rallentare l'evaporazione del solvente delle formulazioni applicate e ridurre o evitare la formazione del gel in superficie.

Conoscendo per ciascuna formulazione in esame la quantità di residuo secco relativo a 1 ml di prodotto, il trattamento è avvenuto in modo da avere una stessa quantità di prodotto consolidante depositato all'interno dei provini, o meglio una stessa quantità percentuale (circa il 2% rispetto il peso del campione) per poter rendere confrontabili i risultati ottenuti nelle diverse analisi per ciascun prodotto.

Avvenuta l'impregnazione, tutti i provini sono stati posti ad essiccare a temperatura e umidità ambiente per circa 20 giorni, anche se il peso costante dei campioni, per ciascun tipo di trattamento, è stato raggiunto in tempi minori. Dopo tale periodo di "riposo" dei provini lapidei, scelto anche in base ai tempi di gel delle diverse formulazioni preventivamente studiati, si è proceduto con l'indagine e la valutazione dei diversi trattamenti.

## 4. Risultati e discussioni

In questa sezione sarà trattata inizialmente la caratterizzazione del materiale lapideo in laterizio utilizzato come supporto per l'impregnazione. Successivamente, saranno discussi i risultati delle analisi effettuate sui prodotti consolidanti oggetto di studio, caratterizzati nella loro forma di sol e di xerogel. Infine, nell'ultima parte di questo lavoro, l'attenzione sarà rivolta all'applicazione di tali prodotti sui provini lapidei in laterizio, studiando e valutando la loro compatibilità e le variazioni delle proprietà del materiale dovute al trattamento.

### 4.1 Caratterizzazione del supporto lapideo in laterizio

I mattoni in laterizio utilizzati come supporto per l'impregnazione con i prodotti in studio è stato inizialmente caratterizzato da un punto di vista mineralogico, attraverso analisi in diffrazione ai raggi X (XRD). Inoltre, è stata indagata la struttura del materiale tramite osservazione al microscopio elettronico a scansione (SEM) accoppiato a sonda EDS che ha permesso di studiarne anche la composizione chimica generale. Successivamente, è stato molto utile lo studio e la conoscenza di alcune proprietà fisiche, quali porosità e distribuzione delle dimensioni dei pori, effettuata mediante analisi di porosimetria ad intrusione di mercurio.

#### 4.1.1 Caratterizzazione mineralogica tramite XRD e analisi al SEM-EDS

L'analisi XRD effettuata sul campione in laterizio, ha mostrato una composizione mineralogica caratterizzata principalmente dalla presenza di quarzo ( $\text{SiO}_2$ ), calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), ematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e alcuni alluminosilicati quali diopside ( $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ ) e albite ( $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ ). In Figura 4.1 si riporta il diffrattogramma ottenuto da un provino in laterizio.

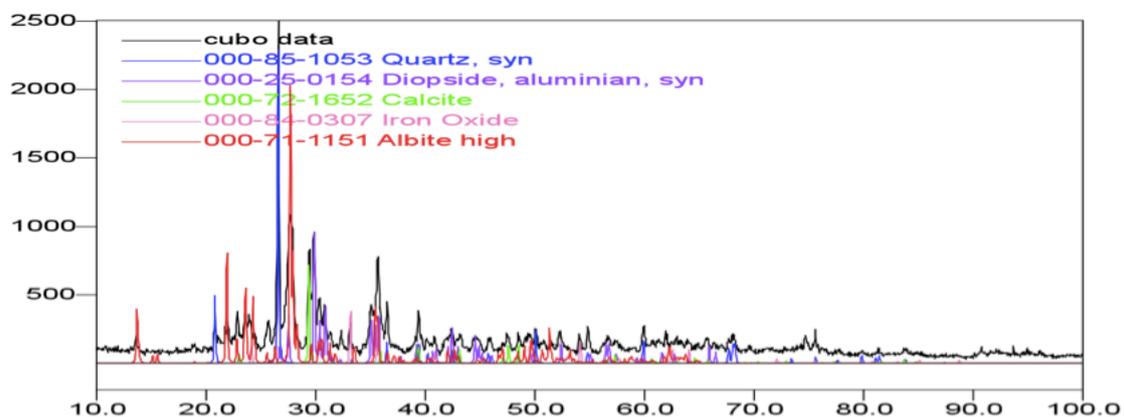


Figura 4.1: Diffrattogramma di un campione in laterizio

I dati ottenuti dalla caratterizzazione mineralogica del materiale rispecchiano quanto osservato mediante analisi al microscopio elettronico con sonda EDS. Infatti, come si può notare dagli spettri riportati in Figura 4.2 e 4.3, gli elementi costitutivi principali del materiale sono rappresentati da silicio, alluminio, ossigeno e calcio. In misura minore si ritrovano anche elementi secondari quali ferro, magnesio, sodio e potassio imputabili all'ossido di ferro e ai composti silico-alluminati presenti.

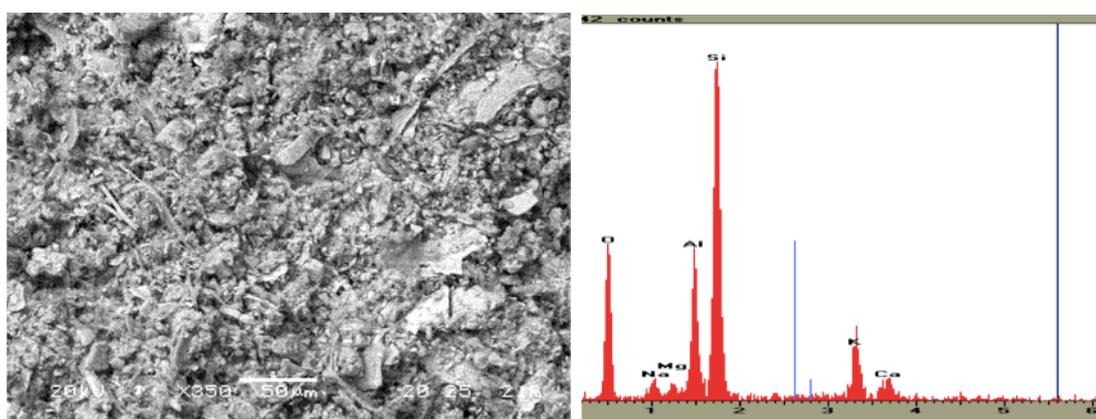


Figura 4.2: Osservazione di un provino in laterizio (350X) e relativa analisi elementare con sonda EDS

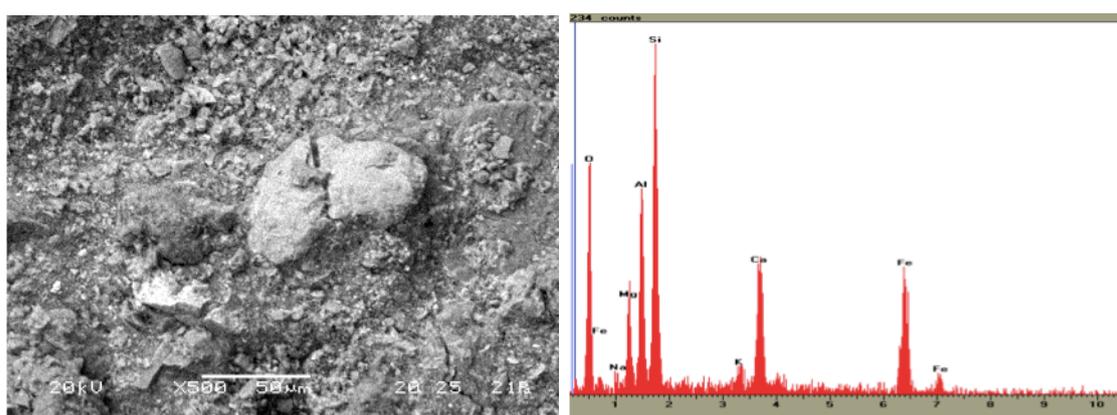


Figura 4.3: Osservazione di un provino in laterizio (500X) e relativa analisi elementare con sonda EDS

Dall'osservazione delle immagini soprastanti e di quelle riportate in Figura 4.4 si evidenzia, inoltre, una struttura abbastanza eterogenea caratterizzata dalla presenza di inclusi di diverse dimensioni contenuti nella matrice silicatica.

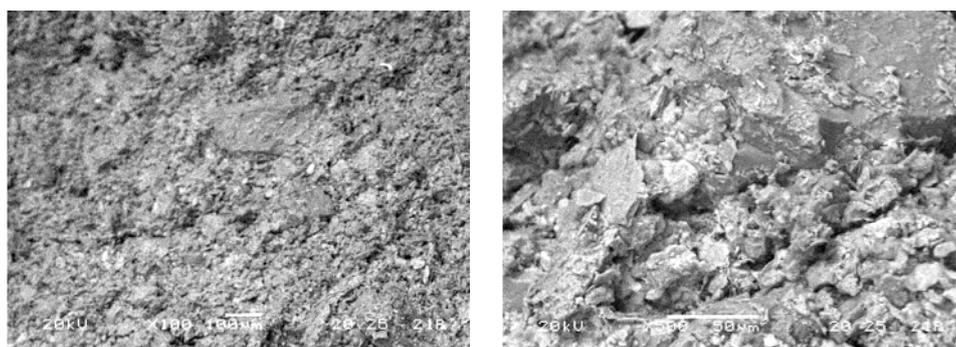


Figura 4.4: Immagini di un campione in laterizio, ingrandimenti 100X e 500X

### 4.1.2 Analisi porosimetrica

Si riporta in Tabella 4.1 e in Figura 4.5 i dati e il grafico ottenuti dall'analisi con porosimetro ad intrusione di mercurio. L'analisi è stata effettuata su campioni prelevati mediante scalpello da tre diversi provini in laterizio, in modo da ottenere valori medi e più rappresentativi del materiale in questione.

Tabella 4.1: Dati ottenuti dall'analisi porosimetrica dei campioni in laterizio

|   |              |
|---|--------------|
| Volume cumulativo totale (cm <sup>3</sup> /g)   | 0,292 ±0,031 |
| Area superficiale specifica (m <sup>2</sup> /g) | 4,17 ±1,56   |
| Raggio medio dei pori (μm)                      | 1,58 ±0,30   |
| Porosità totale (%)                             | 40,73 ±2,2   |
| Densità del bulk (g/cm <sup>3</sup> )           | 1,43 ±0,11   |
| Densità apparente (g/cm <sup>3</sup> )          | 2,49 ±0,21   |

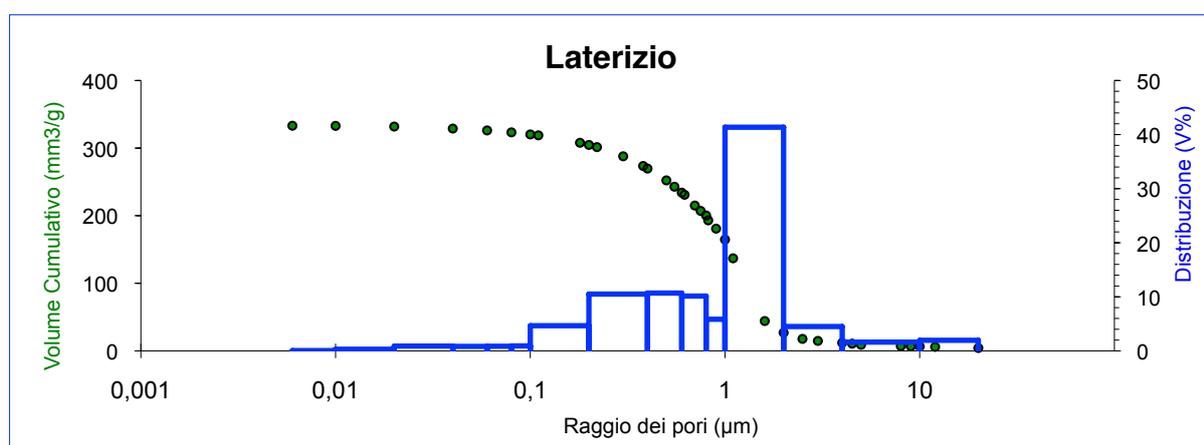


Figura 4.5: Distribuzione del volume cumulativo in funzione del raggio dei pori nei campioni in laterizio

Dai risultati ottenuti, il supporto in laterizio utilizzato per l'impregnazione si presenta come un materiale a elevata porosità con una significativa percentuale di pori nell'intervallo tra 1 e 2 μm ed una minore nell'intervallo tra 0,1 e 1 μm.

Lo studio preventivo della porosità del materiale, e in particolare della sua distribuzione, è stato utile per considerare la dimensione delle nanoparticelle di silice sintetizzate in laboratorio e utilizzate nella preparazione delle formulazioni consolidanti studiate. Infatti, osservando il grafico di porosimetria e considerando la presenza di porosità fino a dimensioni di 0,1 μm, si è deciso di sintetizzare nanoparticelle di silice a dimensioni minori, inferiori a 100 nm, in modo da permettere, almeno da un punto di vista teorico, una loro penetrazione all'interno delle varie porosità che caratterizzano il supporto in laterizio.

## 4.2 Caratterizzazione dei prodotti consolidanti e degli xerogel ottenuti

Sono state effettuate, in prima istanza, osservazioni e analisi preliminari sulle formulazioni consolidanti, che prevedono la misura delle proprietà specifiche dei sol e una prima osservazione degli xerogel ottenuti attraverso osservazione macroscopica e microscopia ottica. In seguito, gli stessi sono stati sottoposti ad analisi di area superficiale (BET) e di distribuzione delle dimensioni dei pori (BJH), ad analisi in spettrofotometria infrarossa (DRIFT-IR) e ad analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) con sonda EDS per studiarne la struttura chimico-fisica.

In Tabella 4.2 è riportato nuovamente lo schema riassuntivo dei prodotti consolidanti studiati per avere a disposizione più facilmente le relative composizioni di tali prodotti.

Tabella 4.2: Tabella riassuntiva dei prodotti consolidanti studiati

| Prodotto   | Descrizione  |
|------------|--|
| Prodotto A | <i>Bindzil CC 301</i> - Silice commerciale colloidale.<br>Le particelle di silice sono modificate attraverso l'ancoraggio di epossilani sulla superficie.  |
| Prodotto B | Silice ottenuta da <i>TEOS in catalisi acida</i> .   |
| Prodotto C | <i>Ormosil</i><br>Reagenti utilizzati nella sintesi:<br>- TEOS, acqua distillata, PDMS-OH<br>- solvente: Etanolo<br>- tensioattivi/catalizzatore: n-octilammina  |
| Prodotto D | <i>TEOS + np SiO<sub>2</sub> + PDMS-OH</i><br>Reagenti utilizzati nella sintesi:<br>- TEOS, acqua distillata, nanoparticelle SiO <sub>2</sub> sintetizzate secondo Stöber, PDMS-OH<br>- solvente: MEK-EtOH 50:50% w/v<br>- catalizzatore: DBTL |
| Prodotto E | <i>TEOS + np SiO<sub>2</sub> + GLYMO</i><br>Reagenti utilizzati nella sintesi:<br>- TEOS, acqua distillata, nanoparticelle SiO <sub>2</sub> sintetizzate secondo Stöber, GLYMO<br>- solvente: Etanolo<br>- catalizzatore: DBTL                 |

### 4.2.1 Osservazioni e analisi preliminari dei prodotti

I prodotti consolidanti, nella loro forma di sol e di xerogel sono stati, caratterizzati mediante misura della viscosità, densità, pH, peso secco e tempo di gel. Sono stati inoltre osservati macroscopicamente, utilizzando per lo scopo delle piastre Petri di 4 cm di diametro. Attraverso microscopio ottico si è potuto poi osservare alcuni frammenti di xerogel ottenuti per una prima indagine della loro struttura.

Si riportano in Tabella 4.3 i valori di viscosità, densità e peso secco calcolati per i cinque prodotti presi in esame. Il valore di pH è stato determinato per il prodotto A e il prodotto B, entrambi a base acquosa.

Tabella 4.3: Proprietà dei prodotti consolidanti studiati

| Prodotto  | Viscosità*<br>a 24 °C (cP) | Densità<br>a 24 °C (g/ml) | pH | Peso secco**<br>(%) | Tempo<br>di gel |
|---|----------------------------|---------------------------|----|---------------------|-----------------|
| Prodotto A<br>(Bindzil 1:3)                     | 1,44                       | 1,07                      | 8  | 11,95               | 7 giorni        |
| Prodotto B<br>(TEOS catalisi acida)             | 3,50                       | 0,94                      | 3  | 10,30               | 3 giorni        |
| Prodotto C<br>(Ormosil)                         | 1,76                       | 0,89                      | -  | 10,33               | 4 giorni        |
| Prodotto D<br>(TEOS+np SiO <sub>2</sub> +PDMS)  | 1,69                       | 0,91                      | -  | 24,93               | 2 ore           |
| Prodotto E<br>(TEOS+np SiO <sub>2</sub> +GLYMO) | 2,07                       | 0,89                      | -  | 17,35               | 6 giorni        |

\* Viscosità del prodotto al momento dell'applicazione, espressa in cP: 1 P (Poise) = 100 cP (centipoise)

\*\* Si riferisce al prodotto essiccato a 50°C fino a raggiungimento del peso costante

Il prodotto commerciale A (Bindzil CC 301), a base acquosa, è stato diluito in acqua per abbassare il contenuto percentuale in peso secco, originariamente 33%, ad un valore confrontabile ai prodotti B e C. Al contrario le formulazioni D ed E, pur presentando valori abbastanza elevati di contenuto secco, non sono stati diluiti per non variare le condizioni particolari di reazione durante la formazione del gel e proprie della sintesi.

La **viscosità** dei prodotti consolidanti è stata misurata nel tempo, in particolare in un intervallo di tempo di circa 7 ore. L'andamento della viscosità nel tempo è importante per capire il procedere del processo sol-gel nelle formulazioni consolidanti prese in esame ed è stato molto utile ai fini di una valutazione dei tempi di applicabilità dei diversi prodotti. Infatti, soprattutto per le formulazioni prodotte in laboratorio (prodotto B, C, D ed E) l'applicazione sul materiale lapideo dovrebbe avvenire non alla fine della reazione, ma dopo un determinato periodo di tempo in modo da fare avvenire le reazioni di condensazione nelle condizioni applicative

ottimali. L'applicazione al tempo zero di reazione potrebbe portare, infatti, ad un assorbimento troppo rapido dei solventi di reazione, quali etanolo o acqua, da parte del materiale lapideo e quindi sottrarli all'ambiente di reazione. Di contro l'applicazione al tempo di gel porterebbe ad un impedimento nella penetrazione nei pori del supporto lapideo. Lo studio della viscosità nel tempo permette, quindi, di determinare con precisione il tempo di applicazione (tempo di reazione prima di applicare il prodotto sul materiale lapideo) prima che si raggiungano valori di viscosità troppo elevati che ostacolerebbero l'efficace penetrazione del prodotto stesso all'interno del materiale in esame.

Per il prodotto D il problema è legato al tempo di gel molto breve (2 ore), che comporta necessariamente una sua applicazione istantanea, cioè immediatamente dopo il mescolamento dei reagenti, perché gli alti valori di viscosità, osservabili già dopo un'ora, non permettono più la penetrazione del consolidante che quindi si stratificherebbe solamente in superficie.

Il prodotto C (Figura 4.6), invece, presenta valori di viscosità che aumentano nel tempo in maniera esponenziale. Dalle misure di viscosità effettuate si è ritenuto opportuno applicare il prodotto in questione dopo circa 4 ore dall'inizio del mescolamento dei reagenti.

Il prodotto B e il prodotto E presentano minori problemi in termini di viscosità e applicabilità, grazie anche ai loro valori di tempo di gel abbastanza elevati. La viscosità, nell'intervallo di tempo in cui si sono effettuate le misure, si mantiene infatti pressoché costante (Figura 4.6).

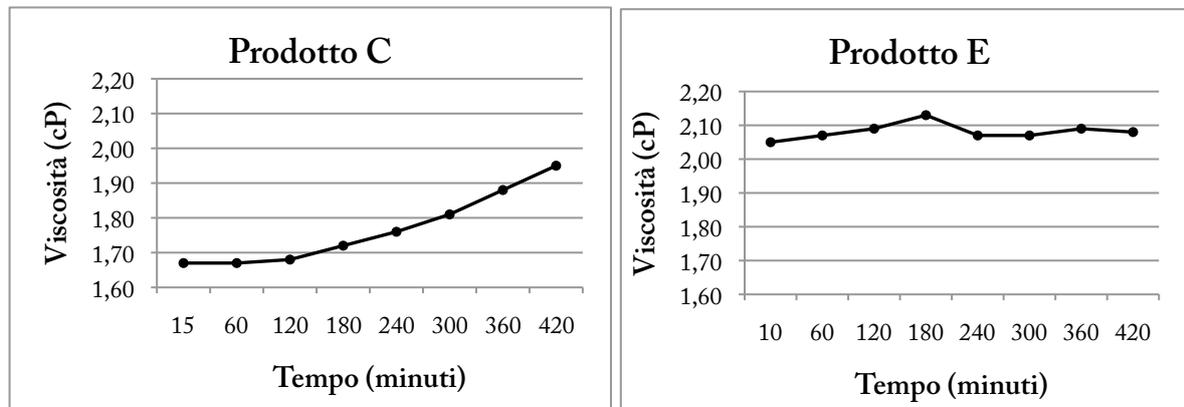


Figura 4.6: Curve di viscosità

### Prodotto A - Bindzil CC 301 (1:3)

Per il prodotto commerciale Bindzil CC 301, si sono effettuate le misure suddette sia per il prodotto tal quale sia per il prodotto diluito 1:3 in acqua (applicato poi sui provini lapidei) e i dati ottenuti sono stati messi a confronto con quanto riportato nella scheda tecnica fornita dal produttore (Tabella 4.4).

Tabella 4.4

| <b>Prodotto A</b>           | <b>Dati scheda tecnica</b> | <b>Dati misurati in laboratorio</b><br>Bindzil CC 301 puro | <b>Dati misurati in laboratorio</b><br>Bindzil CC 301 (1:3) in acqua |
|-----------------------------|----------------------------|--|--|
| Estratto secco              | 29%                        | 33%*   | 12%*   |
| pH                          | 8,0                        | 7,8  | 8,1  |
| Densità                     | 1,2 g/ml                   | 1,2 g/ml   | 1,1 g/ml   |
| Viscosità                   | 5 cP                       | 4 cP   | 1,44 cP  |
| Dimensione media particelle | 7 nm                       | 18 nm**  | 18 nm**  |

\* Ottenuto essiccando il prodotto a 50°C fino a raggiungimento del peso costante

\*\*risultato da analisi SAXS<sup>1</sup>

Come si osserva dalla Tabella 4.4, i valori ottenuti in laboratorio sono abbastanza simili da quanto riportato dal produttore nella scheda tecnica. Solo il valore della dimensione media delle particelle differisce in maniera più importante, questo potrebbe essere indice di un'aggregazione delle particelle di silice in sospensione del prodotto studiato.

Dall'osservazione macroscopica del prodotto A diluito 1:3 in acqua (Figura 4.7), il sol si presenta come un liquido trasparente, incolore e poco più viscoso dell'acqua. Il prodotto non è filmogeno e solidifica portando a una struttura di aspetto vetroso. Il gel che si forma presenta una modesta riduzione di volume e appare altamente frammentato in piccole scaglie, dando l'impressione di un gel duro e fragile, poco elastico e poco resistente. Il gel essiccato in piastra Petri sembra formare una struttura aciculare costituita da scaglie sottili aghiformi che diramano da un centro costituito da grani più piccoli. Le scaglie sono molto fragili e si rompono molto facilmente.

Lo xerogel ottenuto appare trasparente, solo in qualche frammento si notano delle zone eterogenee. Dall'osservazione al microscopio ottico di un frammento di gel (Figura 4.8), è possibile notare la trasparenza del film. Non presenta inclusi o particolari punti di disomogeneità interni, sono visibili alcune fessurazioni che sembrano interessare solamente la superficie del materiale, probabilmente causate dalla rottura della scaglia osservata.

---

<sup>1</sup> La diffrazione a raggi X a basso angolo (SAXS) permette di determinare la dimensione di oggetti tra 50 e 1 nm (sia amorfi che cristallini) dispersi in una matrice con una densità elettronica diversa.

### **Prodotto B – TEOS in catalisi acida**

Il prodotto B nella sua fase liquida si presenta incolore, estremamente trasparente con una elevata viscosità. Dall'osservazione del processo sol-gel in piastra Petri, l'asciugatura e l'indurimento dello xerogel avviene con una discreta riduzione di volume, portando a un gel duro e poco elastico, che si presenta rotto in più pezzi.

Lo xerogel appare anche alla visione al microscopio ottico (Figura 4.10) estremamente trasparente e sostanzialmente omogeneo, con la presenza di fratture in alcuni punti, anche internamente al materiale.

### **Prodotto C – Ormosil**

Il prodotto C, come si può notare in Figura 4.11, nella sua forma di sol si presenta come un liquido trasparente e incolore, con una viscosità non troppo elevata, che però aumenta quasi esponenzialmente nel tempo (Figura 4.6). L'asciugatura del gel su piastra Petri comporta una notevole riduzione di volume e il gel sottile che si genera appare molto elastico e morbido, omogeneo e abbastanza continuo.

Per quanto riguarda l'aspetto dello xerogel in questione, diverse osservazioni condotte su più gel ottenuti sempre con la stessa procedura ed essiccati su contenitori in plastica, hanno mostrato che il gel modifica il suo aspetto nel corso del tempo e del suo invecchiamento, passando sempre attraverso gli stessi stadi e arrivando in conseguenza anche allo stesso stadio finale. Una volta avvenuta la formazione del gel, quest'ultimo continua a modificare il suo aspetto. In particolare, dopo circa 5 giorni di invecchiamento, è possibile notare la formazione di una colorazione bianca sul fondo dello xerogel; tale colorazione sembra poi evolvere portando alla formazione di uno strato bianco spesso e molto netto, presente internamente allo xerogel e sempre situato sul fondo; infine, lo strato bianco sembra diluirsi nell'intera matrice del gel portando all'aspetto finale caratterizzato da trasparenza e da una colorazione dai riflessi azzurri-bluastrì.

L'osservazione al microscopio ottico (Figura 4.13) mostra chiaramente la colorazione azzurrognola che viene a crearsi nel gel, come ultimo stadio del suo aspetto che rimane poi costante nel tempo. La visione microscopica permette anche di apprezzare la debole trasparenza e l'omogeneità dello xerogel ottenuto: non sono, infatti, visibili fessurazioni o cretti né in superficie né all'interno del materiale.

### Prodotto D – TEOS + np SiO<sub>2</sub> + PDMS-OH

La fase sol del prodotto D si presenta come un liquido non trasparente a causa della presenza di nanoparticelle di silice disperse; la sua viscosità, inizialmente modesta, aumenta in tempi rapidissimi, dopo 2 ore infatti il prodotto appare già gelificato.

Dal punto di vista macroscopico, la gelazione e l'asciugatura non comporta una notevole riduzione di volume. Lo xerogel che si forma si presenta non molto trasparente, omogeneo, ma non continuo in quanto si rompe in frammenti dalla forma e superficie tondeggianti (Figura 4.15). Il gel formato sembra quindi essere sicuramente meno elastico del prodotto C, ma in misura maggiore rispetto ai prodotti A e B. Rispetto a quest'ultimi sembra anche più resistente e meno fragile.

Il contenuto solido del prodotto, ottenuto per trattamento a 50 °C fino a peso costante, porta alla formazione di un gel molto sottile che sembra arrotolarsi su se stesso assumendo una particolare conformazione (Figura 4.16), questo potrebbe essere indice dell'elasticità del gel formato, soprattutto se confrontato con i prodotti A e B.

Dall'osservazione al microscopio ottico (Figura 4.17) lo xerogel appare "torbido", non propriamente trasparente e abbastanza omogeneo. All'interno della matrice sembra vi sia la presenza di piccolissimi inclusi distribuiti omogeneamente. Non si notano all'interno del materiale particolari fessurazioni o cricche come nel caso dei prodotti A e B.

### Prodotto E – TEOS + np SiO<sub>2</sub> + GLYMO

Il prodotto E, nella fase sol, si presenta come un liquido torbido (anche in questo caso probabilmente per la presenza di nanoparticelle di silice disperse) e abbastanza viscoso. La gelazione avviene con una modesta riduzione di volume e lo xerogel così formato si presenta non trasparente, continuo e molto elastico.

Osservando più attentamente alcuni frammenti dello xerogel in questione (Figura 4.19), si nota la presenza di uno strato bianco molto compatto, molto sottile e fortemente adeso sul fondo del gel.

Non si riesce a comprendere se tale strato sia esterno o interno alla matrice del gel e se tale formazione sia dovuta alle condizioni in cui è avvenuta la gelazione o se a causa di un eccesso di nanoparticelle rimasto nell'ultima frazione di sol destinato alle analisi. Tale strato è analizzato osservando il gel al microscopio ottico.

Dall'osservazione microscopica la superficie del gel appare traslucida e omogenea, lo spessore invece mostra chiaramente lo strato sottostante fortemente adeso al resto del gel. All'interno della matrice del gel è possibile notare degli inclusi bianchi, simili ad aggregati (probabilmente aggregati di nanoparticelle di silice) distribuiti abbastanza omogeneamente in tutto lo spessore e area del gel.

Considerando tutti gli xerogel studiati e valutandoli da un punto di vista macroscopico, si nota come il prodotto C e il prodotto E formino dei gel continui e maggiormente elastici a differenza degli altri sistemi. In particolare la nanosilice commerciale funzionalizzata (A) e il TEOS in catalisi acida appaiono molto fragili anche al tatto. Da una prima osservazione sembra quindi che la fase organica, PDMS-OH e GLYMO (soprattutto nei prodotti C ed E) aiuti ad ottenere film maggiormente elastici. Inoltre, l'osservazione del prodotto D, materiale ibrido contenente anch'esso PDMS-OH, suggerisce che anche il tensioattivo, utilizzato solo nel prodotto C (n-octilammina), sia molto importante per ottenere gel elastici e non cretati, come evidenziato d'altronde anche in letteratura [62].

### 4.2.2 Analisi BET e BJH

I risultati ottenuti attraverso analisi di fisisorbimento di azoto relativi all'area superficiale, al diametro medio e volume totale della porosità degli xerogel in questione, vengono mostrati in Tabella 4.5.

Tabella 4.5: Dati ottenuti dall'analisi BET e BJH

| Campione           | Area superficiale (m <sup>2</sup> /g) | Volume totale dei pori (cm <sup>3</sup> /g) | Diametro pori (nm) |
|--------------------|---------------------------------------|---|--------------------|
| Xerogel prodotto A | 257,86                                | 0,15  | 2,46               |
| Xerogel prodotto B | 240,12                                | -   | -                  |
| Xerogel prodotto C | 457,05                                | 0,54  | -                  |
| Xerogel prodotto D | 1,92                                  | -   | -                  |
| Xerogel prodotto E | 0,12                                  | -   | -                  |

In Figura 4.22 sottostante si riportano le isoterme di adsorbimento-desorbimento di azoto relative agli xerogel studiati e le relative distribuzioni dei pori. In particolare, vengono riportati i grafici relativi ai gel ottenuti dal prodotto A, B e C. Per gli xerogel ottenuti dalle formulazioni D ed E, invece, si è ritenuto di non riportare le loro curve di adsorbimento e di distribuzione dei pori poiché si presentano entrambi come materiali non porosi, caratterizzati da un'area superficiale inferiore ai 2 m<sup>2</sup>/g.

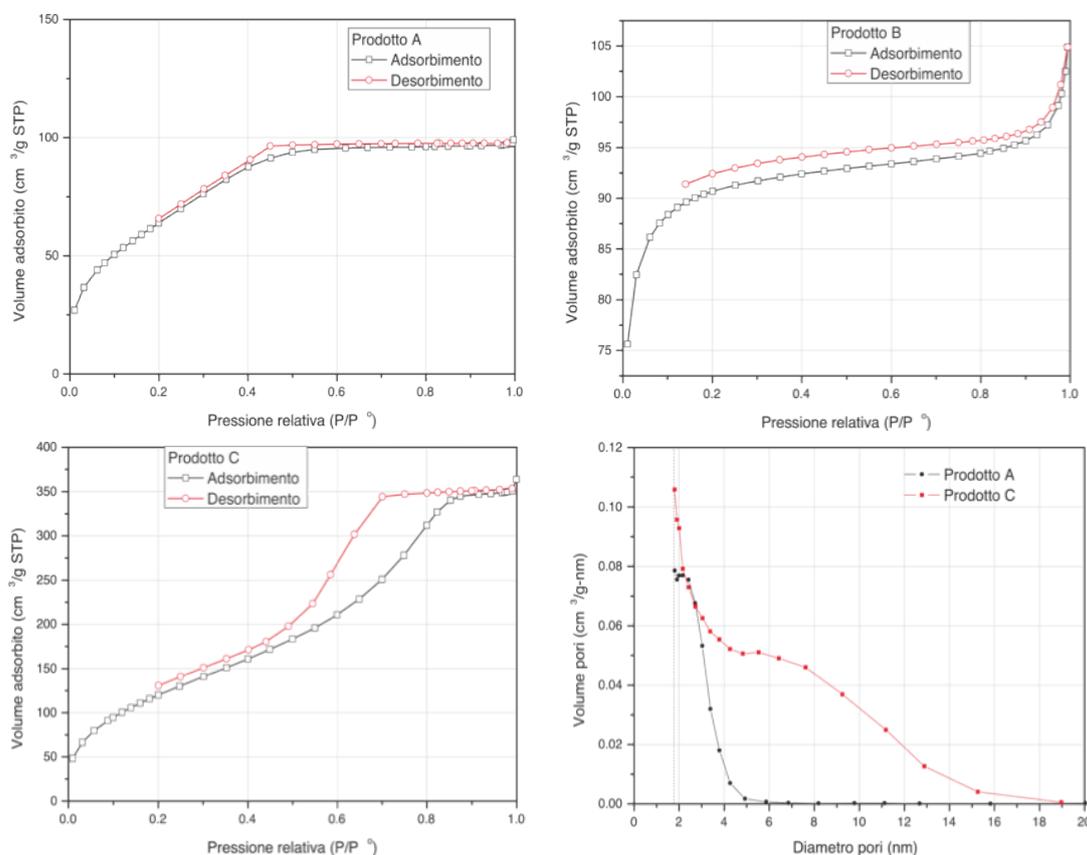


Figura 4.22: Isotherme di adsorbimento e desorbimento BET dei gel ottenuti rispettivamente dal prodotto A, dal prodotto B e dal prodotto C e relative distribuzioni della porosità.

Come si può osservare, le isoterme riportate mostrano comportamenti abbastanza diversi tra loro. Il prodotto A, si presenta come un materiale mesoporoso e, dal confronto con la classificazione IUPAC delle curve di adsorbimento (Appendice A), l'isoterma caratteristica del campione in esame è del tipo IV, tipica dei materiali mesoporosi. Si potrebbe quindi considerare tale curva come al limite tra la classe dei materiali mesoporosi e la classe dei materiali microporosi. Il ciclo di isteresi dell'isoterma, essendo poco marcato, suggerisce che non avvengono evidenti cambiamenti cinetici tra il processo di adsorbimento e quello di desorbimento. La distribuzione dei pori, calcolata con il modello d'integrazione BJH (Appendice A), è abbastanza stretta. I pori sono compresi tra i 2 e 4 nm.

Il campione B, costituito da un gel di TEOS ottenuto in catalisi acida, mostra la tipica curva di adsorbimento di materiali microporosi, appartenente alla classe di tipo I secondo la classificazione IUPAC. La sua distribuzione della porosità non può essere calcolata attraverso le misure di fisisorbimento di azoto.

Il campione C, invece, si identifica chiaramente come materiale mesoporoso, presentando la caratteristica curva di adsorbimento-desorbimento di tali materiali, caratterizzata da una marcata isteresi e appartenente alla classe di tipo IV. La distribuzione dei pori si presenta altamente disordinata, indice di un'elevata polidispersione della porosità del campione. Non si osserva, infatti, alcun picco ben definito poiché le dimensioni della porosità si distribuiscono nell'intero intervallo studiato.

### 4.2.3 Analisi DRIFT-IR

Lo studio degli spettri degli xerogel ottenuti in laboratorio è stato utile al fine di ottenere un'analisi qualitativa e una loro caratterizzazione dal punto di vista chimico.

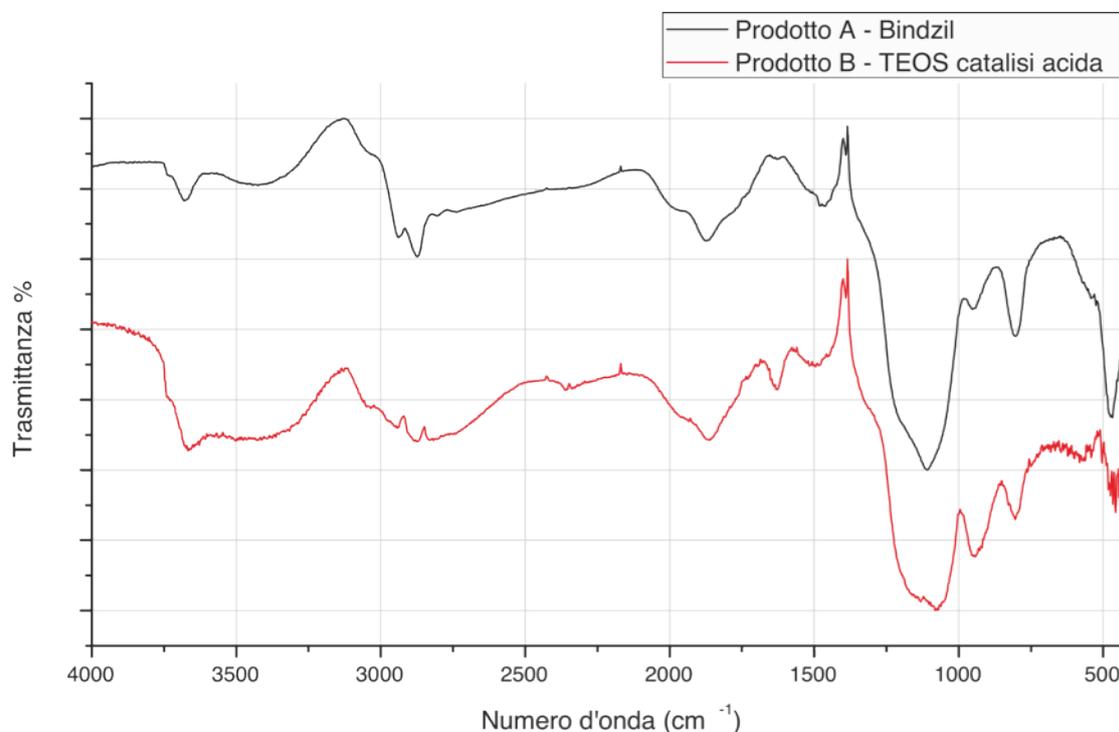


Figura 4.23: Spettri DRIFT-IR del prodotto A e del prodotto B

Considerando gli spettri relativi al prodotto A e al prodotto B (Figura 4.23), si evidenziano in primo luogo i picchi caratteristici della silice. In particolare, sono ben evidenti la banda allargata a  $1100 \text{ cm}^{-1}$  e il picco intenso a  $804 \text{ cm}^{-1}$  attribuibili rispettivamente allo stretching asimmetrico e allo stretching simmetrico del gruppo Si-O-Si; la banda a  $474 \text{ cm}^{-1}$ , molto più definita nello spettro relativo al prodotto A, e la banda a  $956 \text{ cm}^{-1}$ , più visibile nel prodotto B, sono dovute rispettivamente alla vibrazione di bending del gruppo Si-O-Si e allo stretching del legame Si-OH non a ponte [100]. La larga banda centrata nella regione dei  $3400 \text{ cm}^{-1}$  (tra i  $3200$  e i  $3600 \text{ cm}^{-1}$ ) è associata allo stretching del legame O-H, in particolare alle vibrazioni di stretching degli OH delle molecole d'acqua adsorbite sulla superficie e dei gruppi silanoli legati tramite legami a idrogeno con le molecole d'acqua stesse. Nel caso del prodotto A, i gruppi OH derivano anche dalle catene di epossilano legate alla superficie delle nanosilici. Il picco poco intenso a circa  $3700 \text{ cm}^{-1}$  può essere dovuto allo stretching di gruppi -OH dei silanoli terminali Si-OH e geminali  $\text{Si}(\text{OH})_2$  [101].

I picchi ritrovabili nella regione tra i  $2800$  e  $3000 \text{ cm}^{-1}$  corrispondono alle vibrazioni di stretching dei gruppi alifatici  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$ . Nel prodotto A si presentano più definiti e sono attribuibili alla presenza delle catene organiche degli epossilani che modificano la superficie

delle nanoparticelle di silice, nel caso del prodotto B, ossia TEOS in catalisi acida, invece, tali picchi si presentano meno definiti e più allargati e possono suggerire la presenza nel gel di una parte organica derivabile da gruppi alcossidici del TEOS non reagiti. Osservazioni simili possono essere fatte riguardo alla banda verso i  $1460\text{ cm}^{-1}$  dovuta alla vibrazione di bending dei legami  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$  e maggiormente visibile nel prodotto A.

Il picco a  $1630\text{ cm}^{-1}$ , riscontrabile solo nello spettro relativo al prodotto B, è associato alle vibrazioni di bending del legame OH dell'acqua adsorbita.

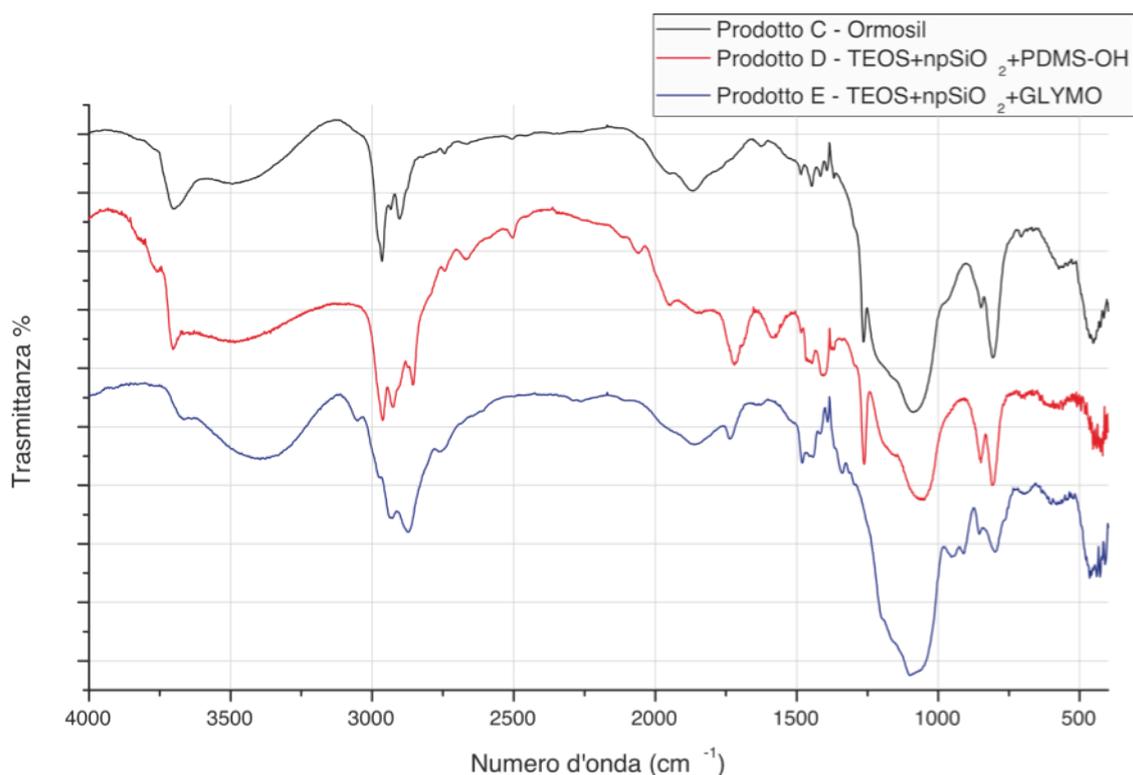


Figura 4.25: Spettri DRIFT-IF dei prodotti C, D ed E

Dall'osservazione in Figura 4.25 degli spettri relativi al prodotto C, al prodotto D e al prodotto E (tutti composti ibridi, in quanto contenenti una parte organica) si ritrovano anche in questo caso, in ciascuno di essi, i picchi caratteristici del reticolo siliceo: si nota la presenza della banda allargata verso  $1100\text{ cm}^{-1}$  e il picco intenso verso gli  $800\text{ cm}^{-1}$  relativi alle vibrazioni di stretching del gruppo Si-O-Si; la banda a  $470\text{ cm}^{-1}$ , soprattutto definita nello spettro del prodotto C, dovuta al bending Si-O-Si. La banda attorno ai  $960\text{ cm}^{-1}$  associabile alle vibrazioni di stretching del legame Si-OH non a ponte è appena visibile nello spettro del prodotto E e si presenta come una piccola spalla nel prodotto C, scompare del tutto nel prodotto D perché sovrapposta alle bande vicine. Si ritrova, inoltre, in maniera più o meno accentuata nei diversi spettri, la banda allargata tra i  $3200$  e i  $3600\text{ cm}^{-1}$  causata sia dall'acqua adsorbita sia dai gruppi

silanolo impegnati in legami a idrogeno. Negli spettri relativi al prodotto C e D si nota ancora il picco a circa  $3700\text{ cm}^{-1}$  attribuibile allo stretching degli  $\text{-OH}$  dei silanoli terminali e geminali. In ciascuno dei tre spettri sono chiaramente osservabili, nella regione tra i  $2800$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  e nella zona tra i  $1350$  e  $1470\text{ cm}^{-1}$ , le bande relative rispettivamente alle vibrazioni di stretching e di bending dei legami  $\text{-CH}_2$  e  $\text{-CH}_3$  imputabili alla parte organica presente negli xerogel.

Nei primi due spettri, relativi ai prodotti C e D, si possono notare due picchi (maggiormente visibili nel prodotto D) attribuibili al polidimetilsilossano (PDMS) presente nella composizione di entrambi: in particolare, il picco verso i  $1265\text{ cm}^{-1}$  che corrisponde alle vibrazioni del legame  $\text{Si-(CH}_3)_2$  e un secondo picco a  $850\text{ cm}^{-1}$  relativo alla reazione di copolimerizzazione tra i gruppi  $\text{Si-OH}$  del TEOS idrolizzati e i gruppi  $\text{Si-OH}$  delle molecole di PDMS. Questo picco può essere quindi indice dell'effettiva copolimerizzazione tra TEOS e PDMS, confermando la formazione di uno xerogel ibrido organico-inorganico omogeneo [62]. Una differenza tra i due spettri è dovuta al tipo di tensioattivo e catalizzatore utilizzato nella preparazione dei due diversi xerogel: nel prodotto C è appena visibile il segnale a  $1400\text{ cm}^{-1}$  relativo allo stretching del legame C-N derivante dall'ammina utilizzata come tensioattivo; nel caso del prodotto D, invece, il picco a  $1720\text{ cm}^{-1}$  è probabilmente dovuto allo stretching del legame C=O e imputabile al dibutiltin-dilaurato (DBTL) utilizzato come catalizzatore della reazione.

Per quanto riguarda il terzo spettro (prodotto E), può essere osservato un picco a  $850\text{ cm}^{-1}$ , seppur poco visibile, dovuto probabilmente alla copolimerizzazione tra gruppi  $\text{Si-OH}$  del TEOS e gruppi  $\text{Si-OCH}_3$  del glicidossipropil-trimetossisilano (GLYMO), in questo specifico caso. Il segnale a  $1720\text{ cm}^{-1}$  correlabile al legame C=O presente nel catalizzatore della reazione, anche in questo caso costituito da DBTL, sembra non essere presente o comunque nascosto da altre bande. Al suo posto, un picco ben visibile e di debole intensità a  $1735\text{ cm}^{-1}$  è associabile alla vibrazione di legame C-O contenuto nel gruppo glicidossipropil della componente organica esterea (GLYMO).

Tabella 4.6: Schema riassuntivo delle varie vibrazioni di legame

| Numero d'onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Vibrazione  |
|------------------------------------|---|
| 3600-3300                          | Stretching $\text{-O-H}$  |
| 3740                               | Stretching $\text{Si-OH}$ isolati e $\text{Si(-OH)}_2$ geminali |
| 3000-2800 (2 o 3 bande)            | Stretching legami CH, $\text{CH}_2$ e $\text{CH}_3$             |
| 1735                               | Stretching C-O  |
| 1720                               | Stretching C=O  |
| 1630                               | Bending H-O-H   |
| 1470-1350                          | Bending legami $\text{CH}_2$ e $\text{CH}_3$                    |
| 1400                               | Stretching legame C-N   |
| 1260                               | Vibrazioni legame $\text{Si-(CH}_3)_2$                          |
| 1200-1000                          | Stretching asimmetrico Si-O-Si                                  |
| 960                                | Stretching $\text{Si-OH}$ non a ponte                           |

|         |                               |
|---------|-------------------------------|
| 850-800 | Stretching simmetrico Si-O-Si |
| 470     | Bending gruppo O-Si-O         |

#### 4.2.4 Analisi SEM-EDS

Si riportano le immagini effettuate al microscopio elettronico a scansione di tutti i cinque xerogel e le relative analisi elementari mediante sonda EDS. In questo modo si è potuto osservare la struttura microscopica degli xerogel e la loro composizione elementare, a volte tramite anche analisi puntuali che hanno permesso di ottenere una maggiore caratterizzazione dei gel da un punto di vista chimico-strutturale.

##### Prodotto A - Bindzil CC 301 1:3 in acqua

L'analisi effettuata su un primo punto dello xerogel ottenuto dal prodotto commerciale a base di nanoparticelle di silice (Figura 4.26), mostra un gel strutturalmente omogeneo, continuo, senza particolari caratteristiche riscontrabili. A differenza di tutti gli altri xerogel analizzati in seguito, questo è l'unico in cui dopo irraggiamento con il fascio elettronico dello strumento (Figura 4.27) si ha la formazione di cretti nella parte interessata all'analisi. La rottura del film può essere un indice della fragilità dello xerogel e della sua poca elasticità, come già era stato osservato da un punto di vista macroscopico.

Lo spettro ottenuto con sonda EDS (Figura 4.28) mostra una composizione abbastanza semplice costituita prevalentemente da silicio e ossigeno come previsto. Una piccola presenza di carbonio può essere imputabile alle catene organiche degli epossilani legate covalentemente alla superficie delle nanoparticelle.

L'analisi è stata eseguita anche su un secondo punto (Figura 4.29), che ha permesso di confermare l'omogeneità chimico-strutturale dello xerogel in questione. L'immagine ottenuta e lo spettro EDS sono, infatti, del tutto analoghi a quelli precedenti, e anche in questo caso, dopo irraggiamento per alcuni minuti con il fascio elettronico, il gel si rompe formando microfessurazioni. In questo secondo punto analizzato, si possono notare difetti e punti di debolezza anche nel gel non ancora sottoposto a irraggiamento con elettroni. Si nota in particolare una linea di fragilità del sistema, lungo la quale, infatti, avviene la rottura e la formazione di cretti dopo l'irraggiamento.

Un confronto degli spettri dei due punti analizzati (Figura 4.30) permette meglio di osservare l'omogeneità di composizione del sistema in questione. In particolare, i picchi relativi a carbonio, sodio e alluminio si presentano in entrambi gli spettri con proporzioni pressoché uguali.

### **Prodotto B – TEOS in catalisi acida**

Lo xerogel ottenuto si presenta omogeneo e denso nella sua struttura microscopica e non è visibile nessuna particolare struttura nanofasica, nemmeno osservandolo a ingrandimenti maggiori (Figura 4.31), in accordo con il fatto che il gel in questione deriva da reazione del TEOS in catalisi acida. Lo spettro EDS relativo, presentando la sola presenza di silicio e ossigeno, rispecchia esattamente quello che ci si aspettava di ottenere. A differenza del prodotto precedente si nota la mancanza del carbonio, del sodio e dell'alluminio.

### **Prodotto C – Ormosil**

A differenza dello xerogel precedente, ottenuto in catalisi acida, quello analizzato in seguito è stato prodotto in un ambiente basico di reazione, in cui la n-ottilammina è stata utilizzata come tensioattivo per ottenere un gel a porosità controllata [62]. L'analisi al microscopio elettronico dello xerogel, soprattutto a forti ingrandimenti, lascia intravedere una nano struttura (Figura 4.32); infatti, come riportato nella letteratura presa da riferimento, la presenza della n-ottilammina produce un reticolo di gel caratterizzato da sfere uniformi di polimero e dovrebbe condurre a un incremento della dimensione dei pori.

Lo spettro EDS mostra una composizione chimica semplice caratterizzata dalla presenza di silicio e ossigeno, e da una bassa quantità di carbonio dovuta alla presenza delle catene polimeriche di polidimetilsilossano presente nel reticolo siliceo, così come confermato dall'analisi Drift-IR.

### Prodotto D – TEOS + np SiO<sub>2</sub> + PDMS-OH

Lo xerogel analizzato presenta una struttura molto omogenea anche a elevati ingrandimenti e non si evidenziano particolari strutture come nel caso del prodotto C precedente (Figura 4.33). Il relativo spettro EDS è caratterizzato, oltre che dalla presenza di silicio e ossigeno, dalla presenza di significanti quantità di carbonio imputabili probabilmente sia al componente organico costituito da polidimetilsilossano, come nel caso del prodotto C, sia al catalizzatore utilizzato per la reazione di idrolisi e condensazione costituito da dibutiltin-dilaurato (DBTL). Il catalizzatore utilizzato è associabile anche ai picchi relativi allo stagno nello spettro EDS.

### Prodotto E – TEOS + np SiO<sub>2</sub> + GLYMO

Le Figure 4.34 e 4.35 riportano l'osservazione di un campione di gel ottenuto dal prodotto E visto in superficie.

L'analisi microscopica dello xerogel in questione mostra una struttura molto eterogenea. L'osservazione condotta in un'area interessata dalla particolare struttura, che potremmo definire composta da "bolle" di diversa dimensione (Figura 4.34), lascia intravedere, soprattutto a ingrandimenti maggiori, una struttura nanofasica. In realtà, non è possibile comprendere se si tratti di una vera nanostruttura o se si tratti di nanoparticelle di silice aggregate all'interno del gel.

Indagando, invece, una diversa area (Figura 4.35), la struttura nanofasica non è più osservabile. Dall'analisi al microscopio elettronico, quindi, sembra che tale nanostruttura sia circoscritta solo in alcune zone del campione e precisamente dove sono presenti le formazioni "a bolle".

L'analisi elementare con sonda EDS, relativa alle due zone osservate, differisce solamente per la presenza dello stagno ritrovabile nell'area dello xerogel in cui è possibile osservare la nanostruttura e imputabile, come nel caso del prodotto D, al DBTL utilizzato come catalizzatore. Anche in questo caso, il picco relativo al carbonio negli spettri EDS, è associabile alla parte organica contenuta nel gel (GLYMO) e al catalizzatore stesso.

Da questa prima osservazione, quindi, il gel ottenuto si mostra molto eterogeneo sia da un punto di vista strutturale sia da un punto di vista della composizione chimica, presentando zone in cui è presente il catalizzatore ("formazioni a bolle") e zone in cui non è più rintracciabile.

Successivamente, è stato indagato attraverso microscopia elettronica e sonda EDS, anche un frammento dello stesso xerogel "posto di profilo" (Figura 4.36) per poter analizzare la struttura delle due fasi visibili anche ad occhio nudo e costituite dal gel stesso e da uno strato di colore bianco, molto fino e compatto che sembra separarsi sul fondo del gel rimanendo fortemente

adeso a quest'ultimo. L'ipotesi iniziale, per questo strato bianco sul fondo del gel, è che si tratti di nanoparticelle di silice separate dal resto dello xerogel.

Una prima osservazione si ricollega al precedente discorso: in questo caso, nella matrice del gel non si osserva alcuna particolare nanostruttura.

Il campione in Figura 4.37 mostra in maniera distinta le due fasi che chiameremo A e B.

La fase A, costituita dal gel, presenta degli alveoli, alcuni vuoti e alcuni riempiti probabilmente da aggregati di nanoparticelle di silice. Quello che si può dedurre dall'osservazione al microscopio elettronico è che, durante la gelificazione del film, questi probabili aggregati di nanoparticelle si depositano nel fondo (strato B), fino a quando la viscosità del gel in formazione non diventa troppo elevata impedendo la loro caduta e mantenendoli così "intrappolati" nella matrice.

L'analisi generale con sonda EDS della parte alta A (Figura 4.38) mostra sostanzialmente la presenza di silicio, ossigeno e carbonio derivante dalla componente organica (GLYMO) e dal catalizzatore.

L'analisi puntuale con sonda EDS condotta sul contenuto degli "alveoli" (Figura 4.39) mostra, invece, un contenuto molto maggiore di carbonio e ossigeno e la presenza di stagno, dovuto al catalizzatore.

L'analisi generale relativa alla parte sotto (Figura 4.40), fase B costituita dallo strato bianco compatto, presenta una composizione molto simile alla fase A, caratterizzata da silicio, ossigeno e carbonio.

Dal confronto dei grafici relativi alle due fasi del campione (Figura 4.41) si può osservare la presenza di una composizione sostanzialmente simile in entrambe, caratterizzata da silicio, ossigeno e carbonio. I rapporti tra i picchi relativi a Si e O sembrano rimanere pressoché uguali in entrambi gli spettri, per quanto riguarda il carbonio invece, sembra essere presente in maggiori quantità nella fase A, quella del gel.

Si è ritenuto utile confrontare anche lo spettro relativo alla parte B costituita dallo strato bianco di fondo con quello riguardante le particelle contenute nelle "bolle" della matrice A (Figura 4.42): la differenza principale è dovuta alla presenza dello stagno all'interno delle bolle, nella parte alta, e completamente assente nella strato basso B.

Ciò porta a ipotizzare che parte del catalizzatore rimanga in sospensione come fase solida separata dal gel all'interno delle bolle della matrice in formazione.

Riassumendo, il gel si presenta eterogeneo sia nella struttura che nella composizione degli elementi, con la presenza di una particolare nanostruttura circoscritta alle zone a forma di “bolle”, solamente nelle quali è possibile ritrovare anche la presenza di stagno derivante dal catalizzatore. Nel resto del gel la struttura nanofasica non è più osservabile.

L'analisi del campione posto di profilo mostra la presenza di probabili aggregati di silice rimasti inglobati nella matrice e suggerisce che lo strato bianco sul fondo derivi dal deposito di tali aggregati che “cadono per gravità” quando la viscosità del gel in formazione è ancora bassa.

Poiché non è stato possibile definire se la formazione di questo sottilissimo strato bianco, notato durante l'invecchiamento del gel, sia una caratteristica propria e riproducibile dello xerogel in questione, il prodotto E è stato comunque testato sul materiale lapideo per valutarne il suo comportamento e l'insorgere di eventuali fenomeni particolari, considerando anche il fatto che la porosità interna del provino lapideo costituisce un ambiente differente per la gelazione del prodotto in questione rispetto all'ambiente esterno.

### 4.2.5 Considerazioni

I risultati ottenuti dalle diverse analisi permettono di arrivare ad alcune considerazioni in merito ai prodotti studiati.

L'analisi in spettroscopia infrarossa (Drift-IR), le immagini SEM e l'analisi puntuale EDS mostrano, per ciascuno degli xerogel presi in esame, una struttura chimica in accordo con le caratteristiche peculiari che si desiderava conferire al materiale finale. In particolare, per i materiali ibridi preparati in laboratorio (C, D ed E) e per la nanosilice commerciale (A), l'indagine della struttura chimica attraverso Drift-IR evidenzia come la componente organica (epossi-silani per il prodotto A, PDMS-OH per il prodotto C e D, GLYMO per il prodotto E) sia presente nel reticolo siliceo a base di TEOS. Negli xerogel ibridi preparati in laboratorio, la presenza di questa parte organica, caratterizzata da catene flessibili, sembra aumentare le caratteristiche di robustezza ed elasticità dei gel stessi come evidenziano le osservazioni macroscopiche dei gel essiccati in piastra Petri e le osservazioni condotte al microscopio ottico. Il prodotto A, invece, porta alla formazione di un gel che appare molto fragile rompendosi in numerose piccole scaglie; questo forse potrebbe suggerire un suo utilizzo come additivo per rivestimenti e matrici polimeriche in genere (così come riportato dalle schede tecniche relative) e non come prodotto utilizzato singolarmente.

Nel caso del prodotto C, la presenza del tensioattivo gioca un ruolo molto importante sia per la formazione del reticolo ibrido PDMS-TEOS (così come evidenziato in letteratura [62]) sia per la formazione di un materiale nanostrutturato non soggetto alla formazione di cricche. L'osservazione attraverso SEM-EDS, infatti, lascia intravedere abbastanza chiaramente la formazione di una particolare struttura nanofasica non individuabile in nessuno degli altri xerogel studiati.

L'importanza del tensioattivo, che agisce portando alla formazione di una struttura porosa, è ben evidenziata dall'analisi dell'area superficiale e della distribuzione della dimensione dei pori (BET e BJH) condotta sugli xerogel. L'isoterma di adsorbimento relativa al gel ottenuto dal prodotto C, infatti, identifica una struttura mesoporosa caratterizzata da pori di maggior dimensione rispetto a quelli del gel microporoso ottenuto da TEOS in catalisi acida (prodotto B). La maggior dimensione dei pori permette quindi di prevenire la micro-rottura del materiale grazie al generarsi di una minore pressione capillare in fase di asciugatura. Il tensioattivo non sembra, però, portare ad una uniformità nella dimensione del raggio dei pori contrariamente a quanto riportato in letteratura [62] poiché, da analisi BJH la distribuzione si presenta molto disordinata indicando una notevole polidispersione della porosità. La reale rimozione del tensioattivo (n-otilammina) a temperatura ambiente, caratteristica importante per un prodotto utilizzato come consolidante, è confermata dall'analisi in Drift-IR in cui il picco relativo è appena visibile.

Nel caso dei prodotti D ed E, invece, che dalle misure di adsorbimento-desorbimento di azoto a  $-196^{\circ}\text{C}$ , sono risultati materiali non porosi, la diminuzione del fenomeno di micro-

fessurazione sembra essere imputabile alla sola aggiunta della fase organica la quale, migliorando la flessibilità del gel, di conseguenza aiuta a prevenire la formazione di cretti. Per quanto riguarda la presenza delle nanoparticelle di silice nei due prodotti in questione, non si è riusciti a chiarire la loro funzione e soprattutto come queste si distribuiscano all'interno della matrice ibrida del gel, se si legano omogeneamente o se si separano. L'osservazione al microscopio elettronico (SEM), infatti, per il prodotto D non ha mostrato alcuna presenza di elementi nanofasici nel sistema; per il prodotto E, invece, molto eterogeneo, una frazione di tale particelle sembra rimanere nella matrice creando una nanostruttura in alcune zone, mentre un'altra frazione sembra separarsi dalla matrice sottoforma di grossi aggregati. L'ipotesi teorica è che le nanoparticelle legandosi alle catene organiche e alla matrice di TEOS in evoluzione minimizzino la tensione capillare durante la fase di asciugatura prevenendo, anche in questo caso, la rottura del gel [61]. Sicuramente, questo aspetto andrebbe maggiormente approfondito.

Tenendo sempre in considerazione queste osservazioni, ottenute sulla base delle indagini condotte sugli xerogel, si è comunque deciso di impregnare i provini lapidei utilizzando tutti e cinque i prodotti in questione, in modo da poterne valutare le caratteristiche anche quando utilizzati su supporto lapideo.

In termini del tutto generali, comunque, sembra che la formulazione ottenuta in presenza di tensioattivo (prodotto C) possa essere migliore rispetto alle formulazioni contenenti nanoparticelle di silice (D ed E).

### 4.3 Indagini sul materiale lapideo dopo trattamento

Dopo l'applicazione delle cinque formulazioni oggetto di studio sui provini in laterizio, si è proceduto con la valutazione delle caratteristiche dei diversi trattamenti. L'attenzione è stata rivolta allo studio della struttura e delle proprietà del materiale trattato per vedere in che misura i prodotti studiati modificano le naturali caratteristiche del supporto lapideo. Il trattamento è stato innanzitutto valutato determinando la quantità di prodotto depositato. Successivamente, sono state condotte prove di porosimetria ad intrusione di mercurio e misura della traspirabilità. Sono state effettuate, inoltre, analisi di assorbimento d'acqua per capillarità, e valutazione della bagnabilità e della variazione cromatica dei sistemi dopo impregnazione. Si è cercato, infine, di osservare la distribuzione e la morfologia dei prodotti in esame sulla superficie e all'interno dei campioni mediante microscopia elettronica.

#### 4.3.1 Impregnazione

Il trattamento dei campioni in laterizio è avvenuto attraverso percolamento delle formulazioni in esame su una delle superfici dei provini in frammezzando un foglio molto sottile di carta giapponese (paragrafo 3.4). Per la determinazione della quantità di prodotto secco depositato all'interno del materiale (Appendice A), i provini sono stati pesati prima e dopo l'applicazione dei prodotti, a distanza di 20 giorni per consentire la gelazione e l'essiccamento dei gel e durante i quali è stato raggiunto un peso costante dei diversi campioni. La quantità di prodotto per l'impregnazione è stata calcolata in modo da avere alla fine del trattamento circa 2 gr di prodotto secco (corrispondenti a circa il 2% del peso del cubetto in laterizio) in modo da poter condurre le varie osservazioni sulla base di risultati confrontabili.

Le variazioni di peso ottenute, relative ai prodotti studiati e riportate in Tabella 4.7, sono mediate sulla base di misurazioni effettuate su cinque diversi provini per ciascun tipo di formulazione utilizzata.

Tabella 4.7: Variazione del peso dei provini dopo impregnazione con i prodotti consolidanti

| Prodotto<br>(ml di prodotto applicati) | $\Delta p$<br>(gr depositati) |         | $\Delta p$<br>(gr/cm <sup>2</sup> depositati) |         | $\Delta p$<br>(%) |         |
|--|-------------------------------|---------|---|---------|-------------------|---------|
|  | media                         | dev.st. | media   | dev.st. | media             | dev.st. |
| Prodotto A (15 ml)                     | 1,95                          | 0,02    | 0,12  | 0,001   | 2,14              | 0,05    |
| Prodotto B (22 ml)                     | 1,63                          | 0,14    | 0,10  | 0,01    | 1,83              | 0,17    |
| Prodotto C (22 ml)                     | 1,44                          | 0,08    | 0,09  | 0,005   | 1,65              | 0,13    |
| Prodotto D (9 ml)                      | 1,86                          | 0,06    | 0,12  | 0,004   | 2,05              | 0,06    |
| Prodotto E (13 ml)                     | 1,76                          | 0,03    | 0,11  | 0,002   | 1,97              | 0,05    |

Dall'osservazione delle variazioni di peso registrate, la nanosilice commerciale A insieme ai prodotti ibridi D ed E sembrano essere i prodotti che penetrano in misura leggermente maggiore all'interno dei provini lapidei in quanto mostrano una variazione di peso appena superiore a quella relativa agli altri due prodotti. La maggiore quantità di prodotto A depositato può essere messa in relazione alla sua più bassa viscosità rispetto agli altri prodotti. La minore variazione è stata invece registrata per la formulazione ibrida C, nonostante il modesto valore della sua viscosità.

I valori ottenuti e riportati in Tabella 4.7 possono, però, essere discussi considerando anche alcuni aspetti osservati durante la fase di trattamento dei provini stessi.

Innanzitutto, per tutti i prodotti consolidanti, nonostante l'impregnazione sia avvenuta utilizzando diverse quantità di prodotto, il trattamento è stato inizialmente caratterizzato da un rapido assorbimento delle formulazioni da parte dei provini che, in breve tempo, è poi diminuito fortemente (dopo pochi ml), soprattutto per il prodotto C che rispetto agli altri prodotti sembra aver portato il provino quasi a saturazione.

È utile anche l'osservazione del fronte di penetrazione dei diversi prodotti nei provini in laterizio. In Figura 4.43 viene riportata l'immagine dei provini subito dopo l'impregnazione.

Tuttavia, l'osservazione del fronte di penetrazione non permette assolutamente di capire la vera profondità di penetrazione e la distribuzione del consolidante all'interno del materiale, né tantomeno di capire se il solvente della formulazione sia stato assorbito più velocemente rispetto alla parte silicea-organica in formazione. Il fronte di assorbimento permette solo di valutare in termini del tutto generali quale parte sia stata bagnata e quale no.

Inoltre, l'osservazione è stata fatta considerando anche "l'effetto bordo", ossia il fenomeno per il quale il fronte di assorbimento risulta più basso se misurato lungo i bordi esterni e gli spigoli del provino a differenza della parte interna del materiale, effetto non proprio trascurabile in provini di modeste dimensioni.

La semplice osservazione dell'altezza del fronte di assorbimento è comunque stata utile per avere in maniera del tutto indicativa alcune informazioni iniziali sulla possibile profondità di penetrazione dei diversi prodotti in esame. L'osservazione ha anche permesso di confrontare i prodotti studiati per capire chi possa penetrare di più e chi meno, ma mai in termini di effettiva penetrazione. Tuttavia, dall'immagine in Figura 4.43, il prodotto B non sembra avere un alto grado di penetrazione, considerazione che si accompagna in pieno accordo alla viscosità del prodotto che si presenta abbastanza elevata e più alta rispetto a quella di tutte le altre formulazioni. I provini trattati con i prodotti A e C sono bagnati fino a profondità notevoli e in particolare il prodotto C sembra penetrare tutto lo spessore del cubetto lapideo. I prodotti D ed E sembrano penetrare per una profondità simile.

Nel caso particolare delle formulazioni C e D, contenenti PDMS-OH, l'alta caratteristica di idrorepellenza dovuta alle catene della fase organica, ha permesso di osservare la reale penetrazione del sistema nel provino in laterizio.

In Figura 4.44 è riportata l'immagine di un frammento di provino trattato con il prodotto D e tagliato a metà tramite troncatrice a freddo. Dall'immagine è chiaramente visibile, sia nella parte interna sia nella parte esterna, la profondità raggiunta dal prodotto, che forma uno strato di circa 1 cm completamente non bagnabile.

La stessa proprietà di idrorepellenza permette analoghe osservazioni anche per il prodotto C (Figura 4.45). In questo caso, il provino trattato con tale prodotto, si presenta non bagnabile lungo l'intero spessore (4 cm) come mostrano le gocce d'acqua poste sulla parte bassa del provino in laterizio con elevato angolo di contatto. Questo porterebbe ad affermare che il prodotto C penetra l'intero spessore del materiale lapideo e che quindi la variazione di peso da lui comportata, più bassa rispetto a quella degli altri prodotti, non sia dovuta a una sua difficoltà di penetrazione, ma al contrario, alla saturazione del provino lapideo che richiederebbe minori quantità di prodotto.

### 4.3.2 Porosimetria ad intrusione di mercurio

L'analisi della porosità è stata effettuata per valutare in che modo la presenza dei prodotti consolidanti all'interno del materiale lapideo possa variarne la struttura porosa e ha permesso di trarre alcune osservazioni in merito alla distribuzione dei diversi prodotti nelle porosità dei provini in laterizio. In particolare, l'analisi porosimetrica è stata utile al fine di verificare se avvengono eventuali occlusioni della porosità del materiale provocati dal trattamento e in quale intervallo di dimensione dei pori avvenga il fenomeno.

L'analisi è stata effettuata sia su campioni non trattati sia su campioni trattati con le diverse formulazioni in esame in modo da poter operare un confronto.

I campioni utilizzati sono stati preventivamente ricavati dai provini in laterizio mediante rottura con scalpello dai primi 0-0,5 cm di profondità, per essere sicuri di effettuare l'analisi su parti effettivamente impregnate dai prodotti studiati. Sia per il campione tal quale sia per ciascuna formulazione utilizzata, sono state effettuate tre prove così da poter ottenere risultati mediati e controllare la presenza di una certa omogeneità di trattamento tra i provini appartenenti ad una stessa serie.

In Tabella 4.8 si riportano i risultati ottenuti dall'analisi, in particolare si considerino il volume cumulativo totale e la porosità percentuale.

Tabella 4.8: Dati medi ottenuti dall'analisi porosimetrica e loro deviazione standard

| Prodotto utilizzato | Volume cumulativo totale (cm <sup>3</sup> /g) | Area superficiale specifica (m <sup>2</sup> /g) | Porosità totale (%) | Densità del bulk (g/cm <sup>3</sup> ) | Densità apparente (g/cm <sup>3</sup> ) |
|---------------------|---|---|---------------------|---------------------------------------|--|
| Non trattato        | 0,292<br>±0,03                                | 4,17<br>±1,56                                   | 40,7<br>±2,1        | 1,43<br>±0,11                         | 2,49<br>±0,21                          |
| Prodotto A          | 0,307<br>±0,02                                | 9,11<br>±0,78                                   | 41,7<br>±1,1        | 1,37<br>±0,06                         | 2,32<br>±0,11                          |
| Prodotto B          | 0,331<br>±0,04                                | 14,75<br>±0,95                                  | 43,5<br>±3,2        | 1,34<br>±0,13                         | 2,42<br>±0,19                          |
| Prodotto C          | 0,319<br>±0,01                                | 11,05<br>±0,21                                  | 43,1<br>±1,8        | 1,36<br>±0,08                         | 2,40<br>±0,12                          |
| Prodotto D          | 0,278<br>±0,01                                | 11,75<br>±0,19                                  | 38,9<br>±1,1        | 1,40<br>±0,06                         | 2,29<br>±0,09                          |
| Prodotto E          | 0,285<br>±0,00                                | 8,12<br>±0,09                                   | 41,2<br>±0,9        | 1,44<br>±0,03                         | 2,45<br>±0,06                          |

Dai dati riportati in Tabella 4.8, si può inizialmente osservare che la variazione della porosità totale percentuale dovuta al trattamento dei provini con le formulazioni consolidanti risulta molto modesta. Infatti, i dati sperimentali di porosità percentuale dei campioni trattati ricadono all'interno dell'intervallo di incertezza relativo al materiale non trattato. Le leggere variazioni di porosità, quindi, invece di essere attribuibili all'impregnazione, sono dovute per lo più alla normale variazione di porosità caratteristica del materiale laterizio utilizzato come supporto. Tra tutte le formulazioni studiate, il prodotto D è quello che registra una diminuzione di porosità leggermente maggiore, ma sempre rientrante nell'intervallo di confidenza della misura del laterizio tal quale (40,7 ±2,1 %). Analoghe osservazioni possono essere tratte in merito ai valori di densità e volume cumulativo dei diversi campioni trattati.

Considerando, tuttavia, la distribuzione del volume cumulativo in funzione alla dimensione del raggio dei pori si possono osservare alcune più interessanti variazioni. In Figura 4.46 si riportano i grafici di porosimetria relativi ai campioni non trattato e trattati.

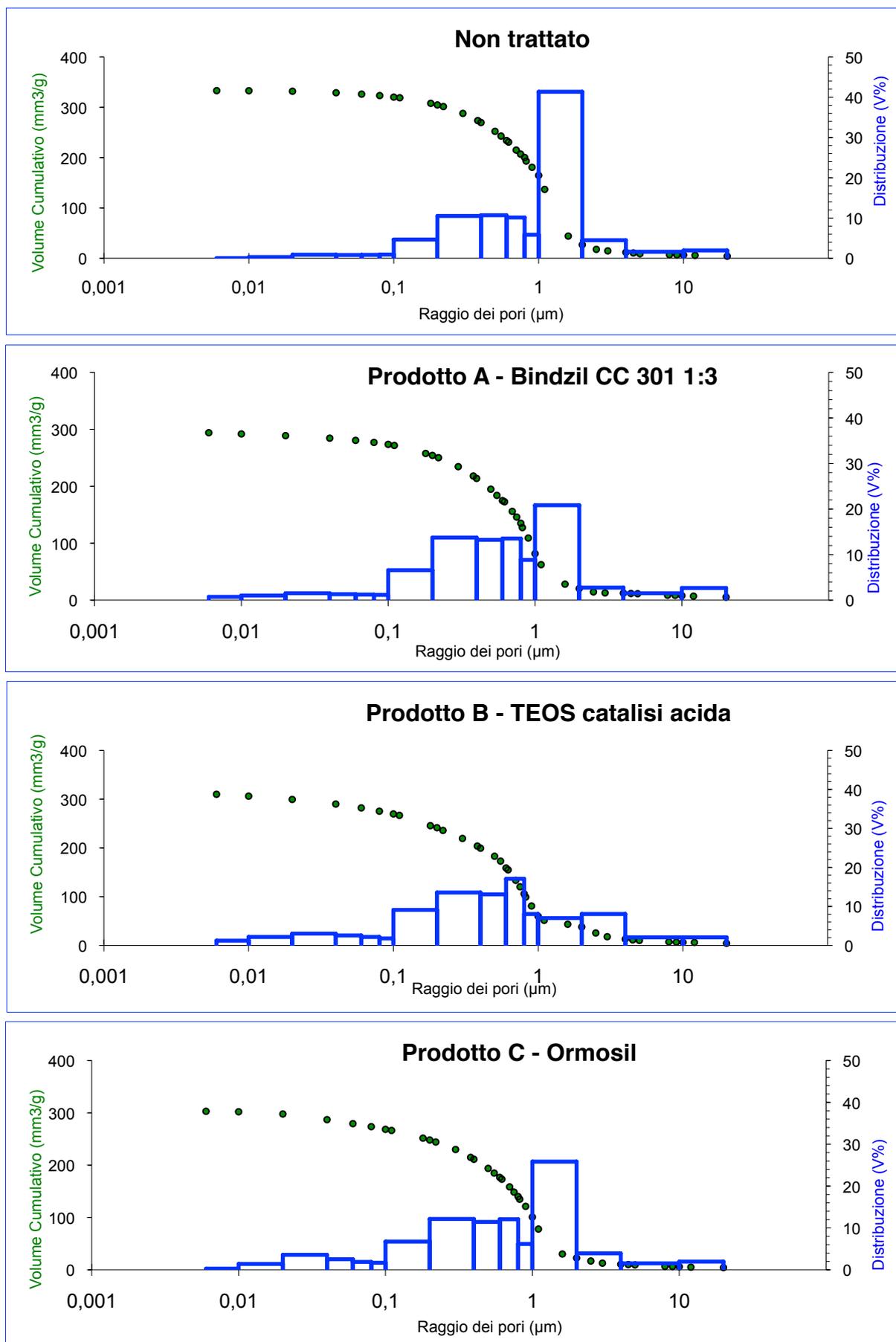


Figura 4.46: Distribuzione del volume cumulativo in funzione del raggio dei pori

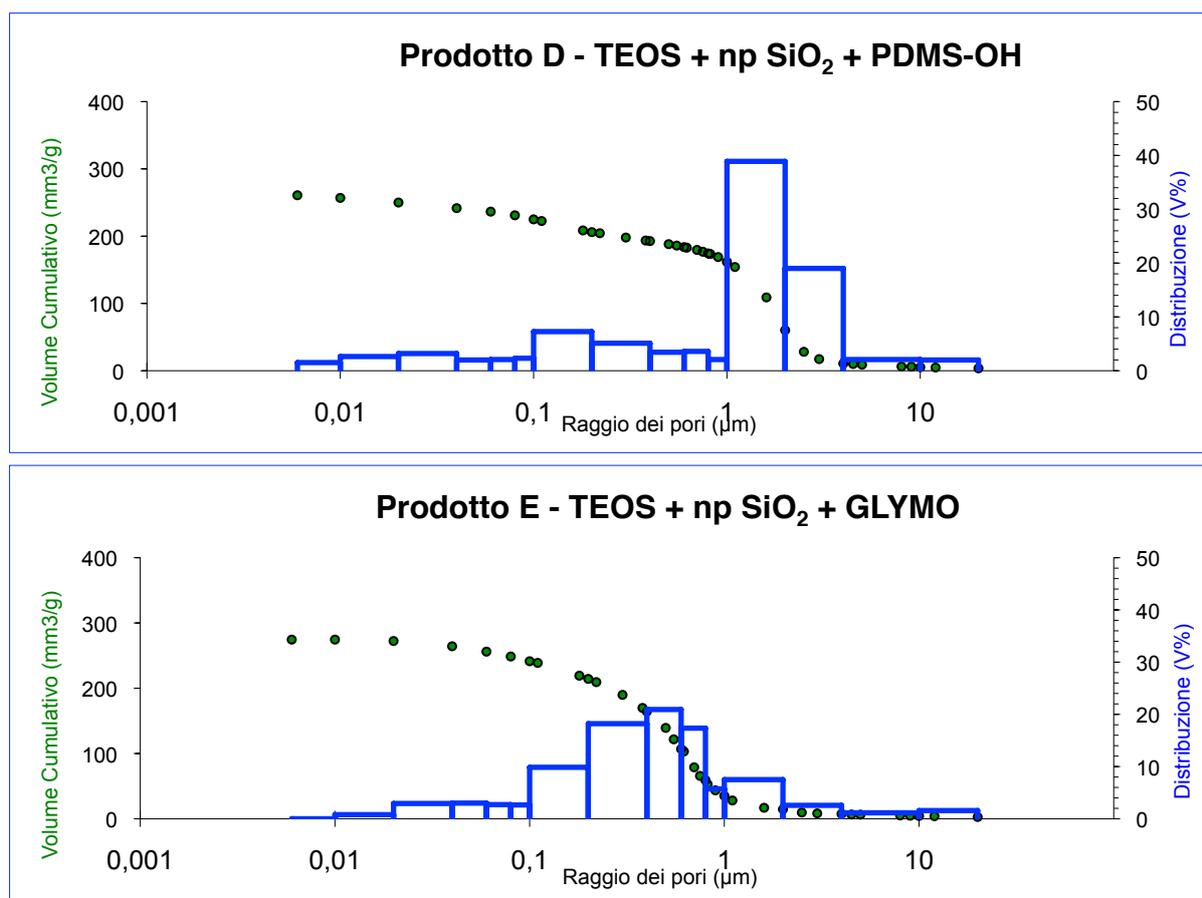


Figura 4.46: Distribuzione del volume cumulativo in funzione del raggio dei pori

L'applicazione del prodotto A e del prodotto C portano a variazioni nella distribuzione della porosità molto simili e confrontabili tra loro. Entrambi, infatti, comportano una diminuzione notevole (maggiore nel caso di A) delle porosità con raggio compreso tra 1 e 2  $\mu\text{m}$ . Questo si rispecchia nel lieve aumento dei pori nell'intervallo tra 0,1 e 1  $\mu\text{m}$ . In particolare, nel caso del prodotto C, il lieve aumento della porosità con raggio inferiore a 0,1  $\mu\text{m}$  (non riscontrabile nel prodotto A) suggerisce una sua probabile capacità di penetrare anche in pori di dimensione minore compresa tra 0,1 e 1  $\mu\text{m}$ .

Tra tutti i campioni sottoposti ad analisi, i provini trattati con il prodotto D sono quelli che presentano una distribuzione della porosità più simile al laterizio tal quale. Per i provini in questione si nota in particolare una riduzione della porosità tra 0,2 e 1  $\mu\text{m}$  che si traduce nel corrispondente leggero aumento di quella inferiore a 0,1  $\mu\text{m}$ . In questo caso, però, considerando la leggera diminuzione dei valori di porosità percentuale e di volume cumulativo insieme alla distribuzione dei pori, che registra un aumento anche della porosità tra 2 e 6  $\mu\text{m}$ , si potrebbe evidenziare un lieve fenomeno di ostruzione di qualche piccola porosità.

I prodotti B ed E comportano invece, nei provini in laterizio, la maggiore variazione in termini di distribuzione della porosità rispetto al materiale non trattato. Entrambi comportano un notevole spostamento generale della distribuzione porosimetrica verso sinistra, quindi verso pori a minore dimensione, in maniera maggiormente evidente nel caso del prodotto B. Tale

spostamento si accompagna infatti ad una evidente riduzione della porosità di 1-2  $\mu\text{M}$  e all'aumento della porosità inferiore fino a quella più piccola tra 0,1 e 0,01  $\mu\text{m}$ . Questo è indice di una buona penetrazione dei prodotti anche all'interno di piccole porosità. Tale fenomeno è maggiormente evidente per il prodotto B.

Considerando sia le varie distribuzioni, che in termini generali portano a una diminuzione dei lumi dei pori a dimensione maggiore, sia la porosità totale percentuale e il volume cumulativo che rimangono pressoché paragonabili a quelli del materiale non trattato, si può ipotizzare che tutti i prodotti penetrino nel materiale distribuendosi e formando la loro struttura tridimensionale sulle pareti dei pori, comportandone la riduzione del loro raggio e portando a una sorta di rafforzamento della parete stessa. In nessun caso, quindi, sembrano verificarsi gravi effetti di occlusione delle porosità, nemmeno nel caso del prodotto E e in misura molto lieve nel caso del prodotto D, contenenti entrambi nanoparticelle di silice; ciò che si riscontra è soprattutto una riduzione nella dimensione dei pori che potrebbe anche spiegare l'aumento del valore di area superficiale registrato in tutti i diversi trattamenti.

### 4.3.3 Determinazione della permeabilità al vapor d'acqua

La permeabilità al vapore acqueo è un parametro importante caratteristico di ciascun materiale. Il suo studio ha permesso di verificare se i trattamenti con le diverse formulazioni in esame rispettino i principi di compatibilità richiesti, in particolare senza comportare una notevole diminuzione del suo valore nel materiale trattato. La misura della permeabilità è stata eseguita su tutte le cinque serie di campioni, relative ai cinque tipi di trattamento, prima e dopo l'impregnazione in modo da avere un confronto di permeabilità operato esattamente sullo stesso campione.

In quest'analisi la misura è stata effettuata su tre diversi campioni per ciascun tipo di trattamento, in modo da ottenere come risultati valori medi con le relative deviazioni.

Nella valutazione della permeabilità al vapor d'acqua si è innanzitutto considerato il grado di trasmissione del vapore (WDD) da cui poi sono stati ottenuti i valori di permeabilità, calcolati secondo le normative UNI EN ISO7783-2 e UNI EN 1015-19. È stato inoltre determinato il fattore di resistenza al vapor d'acqua ( $\mu$ ) che, essendo molte volte citato in letteratura, permette di operare facilmente confronti anche con altri studi e materiali. Il calcolo dei diversi parametri è avvenuto considerando la fase di equilibrio dei provini lapidei, ossia quando la loro variazione di peso rimaneva costante nel tempo almeno per tre pesate successive, effettuate ad una distanza di ventiquattro ore l'una dall'altra.

In Tabella 4.9 e 4.10 si riportano rispettivamente i dati calcolati prima e dopo l'impregnazione dei provini per ciascun tipo di trattamento e le variazioni dei diversi parametri considerati.

Tabella 4.9: Valori calcolati per i provini prima e dopo trattamento

| Prodotto   | Prima del trattamento         |   |              | Dopo il trattamento           |   |               |
|------------|-------------------------------|---|--------------|-------------------------------|---|---------------|
|            | WDD<br>(g/m <sup>2</sup> 24h) | Perm.<br>(g/m <sup>2</sup> 24h Pa)              | $\mu$        | WDD<br>(g/m <sup>2</sup> 24h) | Perm.<br>(g/m <sup>2</sup> 24h Pa)              | $\mu$         |
| Prodotto A | 215,18<br>±1,5                | 3,4·10 <sup>-3</sup><br>±2,05·10 <sup>-5</sup>  | 4,95<br>±0,0 | 166,66<br>±1,1                | 3,08·10 <sup>-3</sup><br>±1,39·10 <sup>-5</sup> | 22,55<br>±0,0 |
| Prodotto B | 243,18<br>±4,7                | 3,81·10 <sup>-3</sup><br>±1,08·10 <sup>-4</sup> | 4,39<br>±0,1 | 198,73<br>±15,5               | 3,70·10 <sup>-3</sup><br>±3,03·10 <sup>-4</sup> | 18,28<br>±0,4 |
| Prodotto C | 209,85<br>±10,3               | 3,28·10 <sup>-3</sup><br>±1,67·10 <sup>-4</sup> | 5,12<br>±0,3 | 145,91<br>±7,3                | 2,68·10 <sup>-3</sup><br>±1,42·10 <sup>-4</sup> | 30,47<br>±0,3 |
| Prodotto D | 209,69<br>±13,9               | 3,28·10 <sup>-3</sup><br>±2,24·10 <sup>-4</sup> | 5,12<br>±0,4 | 107,32<br>±11,3               | 1,96·10 <sup>-3</sup><br>±2,10·10 <sup>-4</sup> | 48,82<br>±0,9 |
| Prodotto E | 224,81<br>±18,0               | 3,51·10 <sup>-3</sup><br>±3,07·10 <sup>-4</sup> | 4,79<br>±0,4 | 144,72<br>±6,3                | 2,64·10 <sup>-3</sup><br>±1,16·10 <sup>-4</sup> | 35,62<br>±0,3 |

Tabella 4.10: Variazioni dei parametri considerati a causa del trattamento con i prodotti consolidanti

| Prodotto   | $\Delta$ WDD | Diminuzione<br>WDD (%) | $\Delta$ Perm.         | Diminuzione<br>Permeabilità<br>(%) | $\Delta \mu$ |
|------------|--------------|------------------------|------------------------|------------------------------------|--------------|
| Prodotto A | -48,52       | 22,55                  | -3,03·10 <sup>-4</sup> | 8,95                               | 0,55         |
| Prodotto B | -44,44       | 18,28                  | -1,13·10 <sup>-4</sup> | 2,96                               | 0,20         |
| Prodotto C | -63,94       | 30,47                  | -5,99·10 <sup>-4</sup> | 18,28                              | 1,21         |
| Prodotto D | -102,37      | 48,82                  | -1,32·10 <sup>-4</sup> | 40,32                              | 3,60         |
| Prodotto E | -80,08       | 35,62                  | -8,64·10 <sup>-4</sup> | 24,62                              | 1,61         |

Dai dati ottenuti, osservabili in Tabella 4.9 e 4.10, si nota come tutti i diversi tipi di trattamento provochino variazioni di traspirabilità del supporto in laterizio. In tutti i casi, infatti, è possibile registrare una diminuzione del grado di trasmissione WDD e dei valori di permeabilità, corrispondenti a un aumento del fattore  $\mu$  di resistenza al vapor d'acqua.

Le variazioni registrate per i prodotti A e B si presentano modeste. Tali variazioni diventano, invece, più importanti nel caso dei prodotti ibridi C ed E e in particolar modo per il terzo prodotto ibrido D che comporta una riduzione del valore di permeabilità di circa il 40%. In accordo con i dati ottenuti dall'analisi porosimetrica, tale prodotto aveva anche registrato la maggiore variazione (seppure sempre molto lieve) di porosità percentuale rispetto al laterizio non trattato.

Le percentuali di diminuzione del grado di trasmissione WDD e del coefficiente di permeabilità risultano quindi abbastanza notevoli rispetto al valore del materiale tal quale (soprattutto per i trattamenti C, D ed E), tanto più che dai dati ottenuti mediante porosimetria, considerate le modestissime variazioni di porosità totale comportate da tutti i prodotti studiati, si pensava di ottenere diminuzioni di traspirabilità più contenute.

Tuttavia, osservando i valori di permeabilità e di resistenza al vapore d'acqua dei provini in laterizio dopo impregnazione, si possono trarre alcune considerazioni in merito alla traspirabilità ottenuta dopo i diversi trattamenti. I valori registrati, infatti, in termini assoluti si presentano comunque come alti valori di permeabilità al vapore d'acqua. Quindi, nonostante le diminuzioni avvenute, indici della effettiva presenza dei prodotti all'interno del materiale, la traspirabilità rimane comunque molto buona; a tal proposito può essere utile un confronto dei valori di  $\mu$  ottenuti con quelli relativi a intonaci commerciali a base di calce o malte cementizie che si aggirano intorno a 10 e 15 rispettivamente. In definitiva, quindi, sembra che i valori di permeabilità mantenendosi comunque abbastanza elevati anche in seguito ai trattamenti, permettano una buona traspirabilità e circolazione del vapore all'interno del materiale, senza modificarne criticamente la permeabilità naturale, nonostante le riduzioni registrate.

#### 4.3.4 Determinazione dell'assorbimento d'acqua per capillarità

L'analisi dell'assorbimento d'acqua per capillarità ha permesso di osservare le variazioni di comportamento del materiale lapideo nei confronti dell'acqua causate dai diversi trattamenti. Anche in questo caso, come per le misure di permeabilità, l'analisi è stata effettuata prima del trattamento e dopo il trattamento (a distanza di circa un mese dalle impregnazioni) sugli stessi provini in laterizio, tenuti preventivamente in stufa per 3 giorni a una temperatura di 50°C. È stato quindi possibile costruire, per ciascun tipo di trattamento, un grafico contenente la curva di assorbimento dei provini non trattati e quella relativa agli stessi provini trattati. Tutti i profili di assorbimento ottenuti sono riportati in Figura 4.47.

I risultati ottenuti sono mediati sulla base di misurazioni effettuate su tre diversi provini per ciascun trattamento. La misura dell'assorbimento d'acqua per capillarità è stata effettuata per un tempo totale di sei giorni, mentre solo nel caso dei provini impregnati con il prodotto E, l'analisi è stata prolungata (10 giorni) per poter ottenere una curva di assorbimento completa. In Figura 4.48 si riportano gli assorbimenti relativi a tutti i tipi di trattamento per poter operare un confronto.

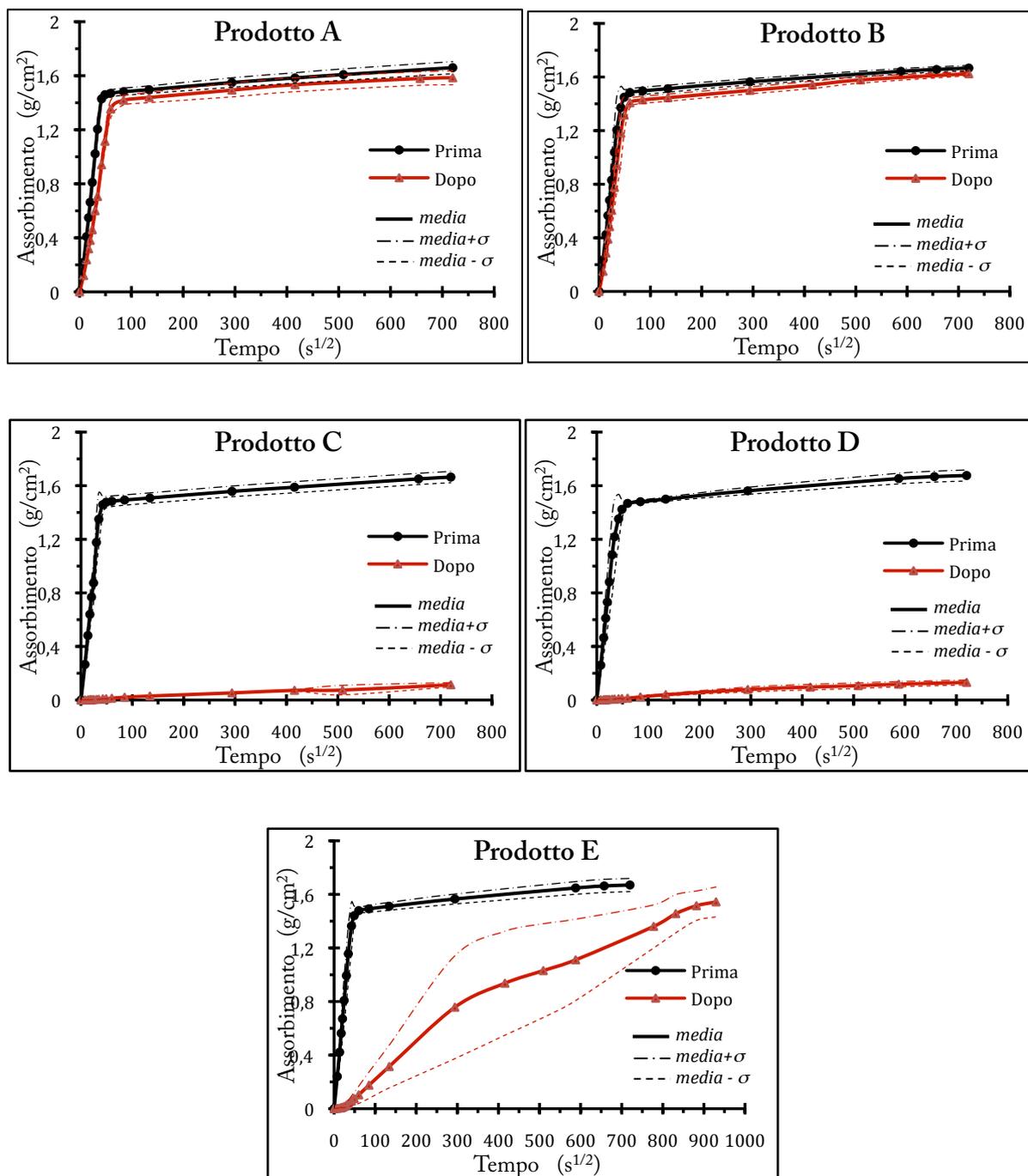


Figura 4.47

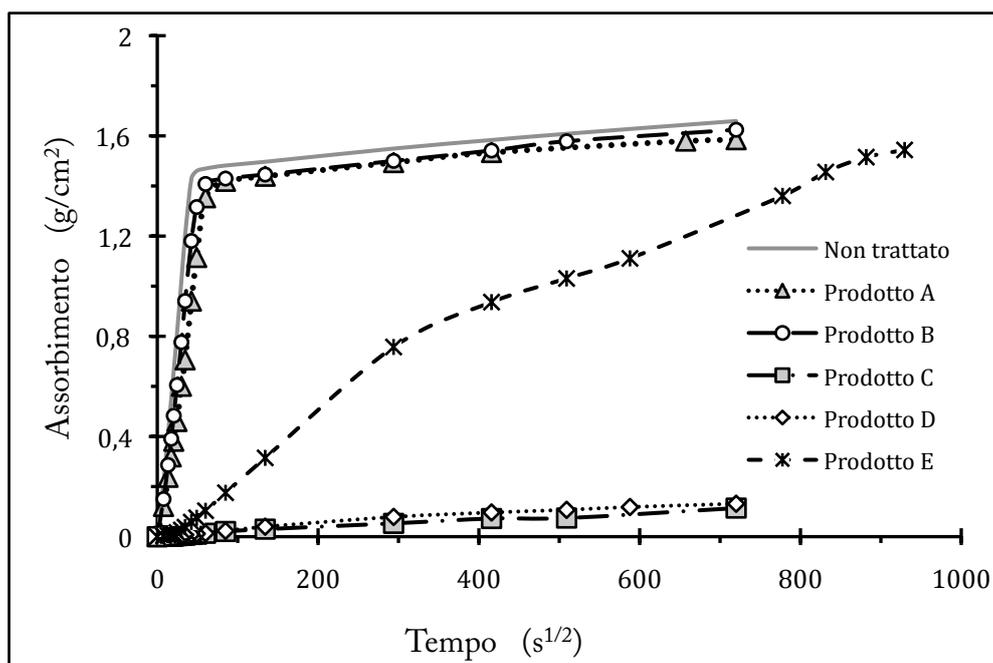


Figura 4.48

Dai risultati ottenuti si possono osservare comportamenti molto diversi tra i prodotti presi in esame. In particolare, dai grafici riportati in Figura 4.47, si nota un comportamento simile per i prodotti A e B che differisce completamente dall'andamento di assorbimento mostrato dai provini trattati con le formulazioni ibride C e D. Il prodotto E, invece, mostra un comportamento intermedio agli altri quattro prodotti studiati.

Il campione in laterizio non trattato mostra una cinetica di assorbimento d'acqua per capillarità estremamente rapida durante le fasi iniziali dell'analisi, come mostra l'elevata pendenza del tratto iniziale della curva di assorbimento relativa al campione; il fenomeno rallenta fortemente dopo circa quaranta minuti continuando nel tempo con una cinetica molto più lenta. Dopo sei giorni il provino non sembra aver raggiunto la saturazione anche se si avvicina sempre più ad un valore asintotico.

Considerando le curve di assorbimento capillare relative ai provini trattati con i prodotti A e B (nanosilice commerciale modificata e TEOS con catalizzatore acido), è possibile osservare un comportamento del tutto analogo per i due prodotti in questione e del tutto paragonabile all'assorbimento capillare del laterizio tal quale. Alla fine della prova, infatti, presentano un assorbimento d'acqua totale pressoché uguale, attestabile intorno a 1,6 g/cm<sup>2</sup>, e anche la cinetica del processo è pressoché identica. La silice che si forma all'interno del materiale, essendo idrofila non impedisce, infatti, la risalita capillare dell'acqua. La lieve diminuzione di assorbimento comportata dall'applicazione dei due prodotti, rispetto al materiale tal quale, è associabile probabilmente a un leggero effetto di occlusione di alcune porosità del sistema lapideo, in particolare di quelle più piccole e più superficiali. Per entrambi i prodotti, il sistema dopo impregnazione rimane quindi del tutto bagnabile.

I provini trattati con i prodotti ibridi C e D mostrano invece un processo di assorbimento capillare del tutto diverso rispetto alle formulazioni A e B, sostanzialmente opposto. In entrambi i casi, l'applicazione del prodotto, comporta una fortissima riduzione dell'assorbimento d'acqua per capillarità, diminuendo drasticamente la quantità totale d'acqua assorbita a fine prova, attestabile intorno a  $0,2 \text{ g/cm}^2$ . Questo fenomeno, considerati anche i valori di porosità ottenuti dall'analisi porosimetrica, non è imputabile a un'occlusione dei pori del materiale lapideo da parte del consolidante, ma è dovuto alla presenza nei prodotti in questione della fase organica costituita da polidimetilsilossano. Le catene del PDMS, idrofobiche per la presenza dei gruppi alchilici, rendono il sistema non bagnabile spiegando, di conseguenza, il ridotto assorbimento capillare.

Anche nei provini trattati con il prodotto ibrido E si riscontra un andamento del tutto diverso dai provini tal quali, così come da tutte le altre quattro formulazioni considerate. In particolare, l'impregnazione con il prodotto in questione comporta un rallentamento della velocità del processo di assorbimento portando a un sistema che sembra raggiungere i valori di saturazione più lentamente. In questo caso, però, il sistema sembra comunque raggiungere valori di acqua totale assorbita non molto distanti da quelli del materiale non trattato, presentando una diminuzione dell'assorbimento d'acqua molto minore rispetto ai provini trattati con i prodotti C e D. Questo indica che il materiale impregnato si mantiene comunque maggiormente bagnabile rispetto al laterizio con i trattamenti C e D.

La diminuzione di velocità del processo di assorbimento potrebbe essere dovuta a un'eventuale ostruzione fisica delle più piccole porosità da parte delle nanoparticelle di silice presenti nella formulazione E che impedirebbero così la risalita dell'acqua. Tuttavia, la diminuzione di velocità, sembra essere dovuta più probabilmente a una minore idrofilicità della superficie del laterizio trattato a causa della presenza della parte organica, glicidossipropil-trimetossisilano (GLYMO), nella formulazione E. In questo caso, però, una parziale bagnabilità del sistema potrebbe comunque essere mantenuta grazie alla presenza dell'anello epossidico nelle catene del GLYMO che, essendo reattivo, può evolversi formando gruppi  $-OH$  che spiegherebbero la parziale bagnabilità del provino, a differenza dei sistemi trattati con C e D.

In Tabella 4.11 si riportano i valori del coefficiente di assorbimento capillare (CA), calcolato lungo il tratto rettilineo delle curve di assorbimento viste in precedenza, secondo quanto riportato da normativa (Appendice A).

Tabella 4.11: Coefficienti di assorbimento capillare

| Coefficienti di assorbimento capillare CA |   |
|---|---|
| Prodotto                                  | CA (mg/cm <sup>2</sup> s <sup>1/2</sup> ) |
| Non trattato                              | 36,89                                     |
| Prodotto A                                | 25,55                                     |
| Prodotto B                                | 31,11                                     |
| Prodotto C                                | 0,19                                      |
| Prodotto D                                | 0,24                                      |
| Prodotto E                                | 1,82                                      |

I valori del coefficiente di assorbimento calcolati per ciascun tipo di trattamento concordano pienamente con quanto discusso in precedenza basandosi sull'osservazione delle curve di assorbimento relative ai diversi provini trattati. Si nota dalla Tabella 4.11 come i coefficienti di assorbimento rispecchino i particolari andamenti del processo di assorbimento dovuti ai diversi trattamenti. I coefficienti con valore più alto sono quelli ricavati dalle curve relative ai provini trattati con i prodotti A e B, che infatti presentano simile comportamento tra loro e paragonabile anche a quello del materiale non trattato. Il prodotto E, che provoca un rallentamento nel processo di assorbimento per capillarità, mostra infatti un più basso valore di CA rispetto i prodotti precedenti. L'applicazione dei prodotti C e D, infine, che comporta in entrambi i casi una drastica diminuzione dell'assorbimento d'acqua, corrisponde a bassissimi valori di coefficiente di assorbimento capillare.

### 4.3.5 Misura dell'angolo di contatto: valutazione dell'idrorepellenza del materiale in seguito al trattamento

Lo studio dell'angolo di contatto effettuato sui provini in laterizio impregnati ha permesso di approfondire il carattere più o meno idrofilo delle diverse formulazioni studiate e di ottenere indicazioni sulla capacità della superficie dei provini in laterizio di essere bagnati dall'acqua anche dopo il trattamento. Le misurazioni sono state effettuate su tre campioni lapidei per ciascun tipo di prodotto, posti preventivamente in stufa a 50 °C fino a peso costante. Per ogni serie costituita da tre provini in laterizio (quindi per ciascuna formulazione studiata) sono state raccolte 40 misurazioni per ottenere dei risultati mediati con relative deviazioni. In Tabella 4.12 vengono riportati i dati ottenuti.

Tabella 4.12: Misura dell'angolo di contatto medio di gocce d'acqua sui provini in laterizio

| Prodotto     | Angolo contatto medio ° | Dev. St. ° |
|--------------|-------------------------|------------|
| Non trattato | 0                       | -          |
| Prodotto A   | 0                       | -          |
| Prodotto B   | 0                       | -          |
| Prodotto C   | 122,2                   | 3,2        |
| Prodotto D   | 123,8                   | 5,5        |
| Prodotto E   | 79,1                    | 5,9        |

Dall'osservazione dei risultati ottenuti si nota che il prodotto A e B, costituiti da silice colloidale commerciale e da TEOS con catalizzatore acido, non modificano in alcun modo la bagnabilità del substrato lapideo da parte dell'acqua. I provini trattati rimangono, infatti, assolutamente bagnabili e le gocce d'acqua vengono assorbite all'istante al pari del materiale non trattato. Anche le curve di assorbimento capillare relative ai provini trattati con tali prodotti erano, infatti, paragonabili a quella del laterizio tal quale.

A carattere opposto si presentano le superfici lapidee dei provini trattati con i prodotti ibridi C e D, costituiti entrambi da una formulazione a base di TEOS e PDMS-OH (polidimetilsilossano), con l'aggiunta di nanoparticelle di silice nel caso del prodotto D. L'alto angolo di contatto registrato per tali provini è dovuto sostanzialmente alle catene della fase organica che, contenendo gruppi alchili, conferiscono caratteristiche di idrorepellenza ai prodotti consolidanti e rendono fortemente non bagnabile il supporto lapideo trattato. Tale comportamento era già stato individuato nella determinazione dell'assorbimento d'acqua per capillarità. Diminuendo la bagnabilità delle superfici, i prodotti C e D potrebbero quindi unire all'azione consolidante anche un'azione di tipo protettivo per il materiale lapideo su cui vengono applicati.

Il caso del prodotto E si pone come intermedio tra i due precedenti. La sua applicazione, infatti, mantiene una certa bagnabilità del sistema lapideo, sebbene avvenga comunque una sua riduzione se confrontato con il materiale tal quale, come evidenziato dall'aumento dell'angolo di contatto. Questa "parziale" bagnabilità può essere legata alla fase organica presente nella formulazione E (GLYMO) in quanto, come già segnalato in precedenza, i gruppi -OH che possono derivare dalla reattività dell'anello epossidico, potrebbero aiutare a mantenere una certa idrofilicità del supporto, nonostante la bagnabilità generale dei provini diminuisca.

#### 4.3.6 Misure colorimetriche: valutazione delle variazioni cromatiche in seguito al trattamento

L'analisi colorimetrica è stata importante per poter valutare in maniera oggettiva i processi di alterazione cromatica comportati al supporto lapideo in seguito all'applicazione dei prodotti consolidanti in esame. L'indagine colorimetrica ha quindi permesso di definire quantitativamente la differenza di colore registrata dopo il trattamento dei provini in laterizio. Le misure sono state effettuate tramite uno spettrofotometro a sfera integratrice.

Per ogni campione, la misura del colore è stata eseguita prima e dopo il trattamento consolidante, esattamente sugli stessi punti per poter operare un più reale confronto. Per la valutazione in termini di variazione cromatica, per ciascun tipo di trattamento sono state eseguite un totale di 15 misurazioni, utilizzando tre diversi provini per ogni tipo di impregnazione (quindi 5 misurazioni per provino). I dati ottenuti per ciascun tipo di trattamento sono quindi stati mediati sulla base di queste misurazioni.

In Tabella 4.13 si riportano i valori ottenuti dall'analisi sottoforma di differenza colorimetrica totale di colore  $\Delta E^*$  rispetto al materiale non trattato, allegando anche le variazioni di colore come  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  (dalle quali è stato calcolato  $\Delta E^*$ ) che rappresentano rispettivamente la variazione di brillantezza, la variazione della componente rosso-verde e la variazione della componente giallo-blu, sempre calcolate rispetto ai provini prima del trattamento.

Tabella 4.13: Variazioni colorimetriche causate dai diversi tipi di trattamento

| Variazioni colorimetriche dei provini trattati in relazione ai provini non trattati |     |            |          |              |              |              |                       |
|---|-----|------------|----------|--------------|--------------|--------------|-----------------------|
| Prodotto  |     | $\Delta E$ | Dev. St. | $\Delta L^*$ | $\Delta a^*$ | $\Delta b^*$ | Differenze            |
| Prodotto A  | SCI | 15,50      | 1,95     | -12,51       | 4,96         | 7,68         | +scuro +rosso +giallo |
|   | SCE | 15,30      | 1,92     | -12,43       | 4,89         | 7,45         |                       |
| Prodotto B  | SCI | 6,59       | 1,21     | -5,29        | 2,48         | 3,03         | +scuro +rosso +giallo |
|   | SCE | 6,58       | 1,21     | -5,30        | 2,46         | 3,01         |                       |
| Prodotto C  | SCI | 4,59       | 3,44     | -3,02        | 1,31         | 2,77         | +scuro +rosso +giallo |
|   | SCE | 4,58       | 3,41     | -3,04        | 1,32         | 2,75         |                       |
| Prodotto D  | SCI | 13,09      | 2,00     | -10,90       | 4,18         | 5,85         | +scuro +rosso +giallo |
|   | SCE | 12,93      | 1,99     | -10,82       | 4,11         | 5,69         |                       |
| Prodotto E  | SCI | 13,18      | 1,20     | -10,15       | 4,74         | 6,92         | +scuro +rosso +giallo |
|   | SCE | 13,43      | 1,23     | -10,31       | 4,80         | 7,12         |                       |

La misura viene, inoltre, effettuata automaticamente dallo strumento nelle due modalità SCI e SCE. Nella modalità SCI la riflettanza speculare è inclusa nel processo di misurazione aggiungendosi alla riflettanza diffusa, e questo tipo di valutazione del colore permette di misurare l'aspetto totale, indipendentemente dalle condizioni di superficie (lucida o opaca); la modalità SCE, invece, che esclude la componente speculare dalla misurazione, porta a una valutazione del colore più affine al modo in cui l'occhio percepisce un colore [102]. In questo caso, tuttavia, dall'osservazione dei dati ottenuti si registrano differenze minime tra le due diverse modalità di misurazione del colore.

Per tutti i diversi trattamenti studiati si registra una saturazione del colore, in alcuni casi anche abbastanza importante. Infatti, dalla lettura delle misure di  $\Delta E^*$  ottenute, che forniscono un dato importante sulla variazione di colore totale del supporto lapideo dopo il trattamento, si notano valori abbastanza elevati per i campioni trattati con i prodotti A, D ed E, tanto più se si considera che un valore di  $\Delta E^*$  pari a 5 è considerato in letteratura come il limite massimo di variazione ancora accettabile [103]. I provini impregnati con questi prodotti si presentano, infatti, visivamente più scuri con uno "spostamento" del colore verso tonalità più rossastre come si può notare in Figura 4.50. I campioni con trattamento di tipo B e soprattutto quelli trattati con il prodotto C registrano, invece, valori di  $\Delta E^*$  abbastanza accettabili e all'osservazione visiva presentano, infatti, minori differenze rispetto al materiale non trattato (Figura 4.50).

Considerando le singole differenze sui tre parametri  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , relative in particolare ai campioni trattati con i prodotti A, D ed E, si nota che in generale la variazione del parametro di brillantezza  $\Delta L^*$  è quella che incide maggiormente sulla variazione totale del colore finale.

L'effetto visivo che comporta tale variazione si traduce in una saturazione della tonalità che conferisce ai provini un debole "effetto bagnato".

#### 4.3.7 Osservazione della superficie dei campioni con microscopio ottico

In seguito all'impregnazione con le formulazioni in esame, sono state osservate e studiate al microscopio ottico le superfici dei provini prima e dopo ciascun trattamento e in Figura 4.51 vengono riportate le immagini più rappresentative e significative. L'osservazione tramite microscopio ottico e il confronto delle superfici trattate con il materiale tal quale ha permesso di valutare, a livello visivo, in che modo e in che misura i prodotti consolidanti modificano l'aspetto e la superficie del supporto lapideo su cui vengono applicati. Infatti, attraverso analisi al MO è possibile indagare l'eventuale presenza di strati o aggregati di gel rimasti o formati in superficie. In Figura 4.51, per ciascun provino trattato si riporta anche l'immagine dello stesso prima del trattamento.

Dall'osservazione delle superfici riportate in Figura 4.51, i provini non trattati si presentano nel complesso abbastanza omogenei e molto porosi, caratterizzati da una propria rugosità. Si può notare come, in tutti i casi, il trattamento con le formulazioni consolidanti studiate, provochi una diminuzione di questa rugosità portando a superfici lapidee più lisce.

Dall'immagine relativa al provino trattato con il prodotto A, si nota in primo luogo un leggero cambiamento di colore verso tonalità più rossastre e la diminuzione di rugosità. La superficie, tuttavia, sembra mantenere la sua opacità e non sono individuabili formazioni o aggregati di gel superficiali.

Nei provini trattati con il prodotto B, ossia TEOS in catalisi acida, sono chiaramente visibili molte micro-fessurazioni superficiali, alcune più profonde di altre, che si distribuiscono omogeneamente sull'intera superficie del provino osservato. Tale formazione si riscontra in tutti i provini impregnati con il prodotto in questione. L'osservazione tramite microscopio ottico rispecchia quanto riportato in diversi studi e in letteratura in merito alla formazione di cricche nei gel a base di solo TEOS, a causa della pressione capillare che si genera in fase di asciugatura. Anche in questi provini si osserva una diminuzione della rugosità iniziale del materiale, ma il colore sembra mantenersi più simile all'originale rispetto al trattamento effettuato con il prodotto A.

L'applicazione della formulazione ibrida C, a base di TEOS e PDMS-OH, è quella che sembra mantenere una superficie più simile al materiale non trattato rispetto a tutti gli altri tipi di trattamento. Il colore si mantiene, infatti, simile all'originale e l'opacità della superficie viene salvaguardata. Anche in questo caso, però, si osserva una riduzione della rugosità e la superficie sembra mostrare una grana più compatta caratterizzata da pori più sottili. In tutti i provini

appartenenti a questa serie, non si evidenziano formazioni di gel superficiali.

Come nel caso dei provini con trattamento di tipo A, i campioni impregnati con la formulazione D (formulazione a base di TEOS, PDMS-OH e aggiunta di nanoparticelle) mostrano una variazione nel colore del materiale lapideo verso tonalità più rossastre. Anche per il provino in questione la rugosità appare diminuita rispetto al laterizio tal quale. In questo caso, però, sono inoltre chiaramente evidenziabili dei depositi superficiali biancastri e traslucidi di gel, causati probabilmente dalla presenza di nanoparticelle di silice nella formulazione che non sono penetrate all'interno delle più piccole porosità e che possono, così, provocarne anche una loro leggera ostruzione. Da un particolare, sempre riportato in Figura 4.51, si nota come il prodotto in questione abbia gelato in prossimità della superficie, sulle pareti di porosità a raggio maggiore, senza però avanzare all'interno del materiale. Queste formazioni di gel, ritrovabili in maniera più o meno diffusa sulla superficie dei provini, possono anche essere imputabili al veloce aumento della viscosità del prodotto in questione, che già dopo un'ora diventa altamente viscoso per giungere a gelazione dopo due ore. L'ultima frazione di prodotto applicata sul provino lapideo, quindi, può essersi fermata più in superficie per i valori di viscosità raggiunti.

I provini trattati con il prodotto E, anch'esso costituito da una formulazione ibrida a base di TEOS e glicidossipropil-trimetossisilano (GLYMO) con aggiunta di nanoparticelle di silice, registrano un notevole cambiamento nell'aspetto della superficie rispetto al materiale tal quale. È, infatti, ben visibile uno strato omogeneo e traslucido di gel caratterizzato dalla presenza di micro-crettature diffuse. È evidente, quindi, come il prodotto abbia gelato anche sulla superficie del provino in laterizio ricoprendola completamente e conferendole un forte aspetto traslucido.

### 4.3.8 Osservazione mediante SEM-EDS

Nell'analisi in microscopia elettronica con sonda EDS, si è deciso di procedere analizzando in primo luogo la superficie dei campioni impregnati per poter operare dei confronti tra i vari trattamenti, e successivamente si sono osservate le sezioni dei provini trattati per cercare di ottenere qualche informazione in merito alla distribuzione o la morfologia assunta dai gel all'interno del materiale lapideo.

#### Osservazione della superficie dei provini lapidei

La superficie dei campioni è stata osservata per cercare di ottenere informazioni su eventuali variazioni morfologiche a livello superficiale, considerando anche che l'analisi mediante microscopia ottica aveva evidenziato alcune differenze tra le superfici trattate rispetto al materiale tal quale. Dall'osservazione al SEM, infatti, si è cercato di capire se il prodotto riesca a penetrare totalmente nel supporto o se si fermi anche sulla superficie e come si distribuisca su di essa.

In Figura 4.52 vengono riportate le immagini effettuate al microscopio elettronico delle superfici dei provini lapidei impregnati con i cinque diversi prodotti studiati e un'immagine del materiale tal quale.

L'immagine relativa al provino trattato con la nanosilice commerciale (prodotto A) mostra la probabile presenza di formazioni di gel anche sulla superficie, osservabili in alcuni punti della stessa come "scaglie" sopra al laterizio.

Nei provini trattati con i prodotti B e C (a base di TEOS e di TEOS e PDMS-OH rispettivamente) è pressoché impossibile visualizzare la presenza e la morfologia assunta dai diversi prodotti sulla superficie del supporto in laterizio. Nel caso del prodotto B sono solo evidenziabili alcune linee di fratture abbastanza estese dovute probabilmente alla fessurazione del gel di TEOS, che erano state riscontrate sulla superficie dei provini anche attraverso microscopia ottica. Per il provino con trattamento C la morfologia della superficie rimane pressoché identica a quella della superficie non trattata, si osserva forse una maggiore quantità di grani di minori dimensioni e di forma meno allungata rispetto a quelli osservabili nella superficie del materiale non trattato.

Nei provini con trattamento D ed E, entrambi prodotti ibridi contenenti nanoparticelle di silice, è possibile notare l'abbondante quantità di gel rimasto sulla superficie. I prodotti sono, infatti, chiaramente individuabili e la superficie dei provini appare completamente o parzialmente ricoperta da uno spesso strato di gel che nasconde, al di sotto, la morfologia tipica del laterizio non trattato; i grani del materiale lapideo, infatti, vengono inglobati dal gel che crea una superficie apparentemente più liscia.

Le superfici sono state ulteriormente indagate, anche mediante analisi elementare con sonda EDS, per cercare di ottenere maggiori informazioni sulla presenza di formazioni di gel superficiali e sulla loro distribuzione, soprattutto nel caso dei provini trattati con A, B e C in cui l'osservazione dei prodotti in questione è stata molto più critica. Considerata la grande somiglianza chimica dei prodotti studiati (a base di silice) con il supporto silicatico in laterizio, si sono esaminati gli spettri EDS relativi alle superfici dei provini trattati confrontandoli con quello del materiale tal quale. In particolare, si è osservato e confrontato il rapporto tra i picchi di silicio e alluminio dei diversi spettri, considerando anche la presenza di elementi generalmente riscontrabili sulla matrice silicatica tal quale (calcio, ferro, magnesio, potassio) per cercare di capire e individuare la presenza del gel in alcune zone piuttosto che in altre.

In Figura 4.53 si riporta uno spettro generale della superficie del materiale tal quale come termine di paragone per i provini trattati.

Nel caso dei provini trattati con silice colloidale funzionalizzata (prodotto A), l'analisi ha permesso di individuare la presenza del gel di silice solo in alcune aree della superficie, come osservato in precedenza. In Figura 4.54 si riporta l'immagine al SEM a ingrandimento 750X con le relative analisi puntuali effettuate su due zone della superficie: si nota che nella zona più scura dell'immagine (a), l'indagine con sonda EDS mostra una quantità di silicio notevolmente superiore rispetto alla zona b, suggerendo così la presenza del prodotto consolidante.

Per i provini impregnati con sol di TEOS in catalisi acida (prodotto B) e con il prodotto Ormosil C a base di TEOS e PDMS-OH, le analisi condotte sulla superficie mostrano una composizione elementare pressoché identica al laterizio tal quale (Figura 4.55 e Figura 4.56). Per il provino con trattamento B, indagando l'intero campione, è possibile registrare in alcuni punti una maggiore presenza di silicio, anche se tutti gli altri elementi tipici della pietra tal quale (come alluminio, calcio, ferro, magnesio) non scompaiono mai e si ritrovano costantemente. Il prodotto in questione, quindi, è difficilmente individuabile sulla superficie del materiale e le considerazioni in merito alla quantità di silicio riscontrabile nelle varie zone del campione rispetto agli altri elementi, non possono fornire dei dati certi per evidenziare la presenza e la distribuzione del prodotto sulla superficie del campione.

Le stesse considerazioni valgono per i campioni impregnati con il prodotto C, impossibile da rilevare sulla superficie del provino, sia attraverso osservazione della morfologia superficiale, che rimane pressoché identica al materiale non trattato, sia attraverso analisi elementare EDS.

Nel caso del prodotto B, la presenza delle micro-fessurazioni estese e distribuite abbastanza omogeneamente su tutta la superficie del provino trattato, dovute alla crettatura del gel di TEOS, fa comunque supporre la presenza del prodotto nel materiale, anche se difficilmente riscontrabile tramite sonda EDS.

In entrambi i casi, l'assenza di evidenti formazioni di gel chiaramente individuabili sulla superficie dei campioni e la loro omogeneità, può essere indice della completa penetrazione dei

prodotti B e C all'interno dei provini lapidei o che la loro presenza non comporti un'evidente variazione nella morfologia del laterizio stesso.

Per i prodotti D ed E (Figura 4.57 e 4.58), l'analisi elementare con sonda EDS di entrambi i campioni conferma la presenza dello strato di prodotto consolidante grazie alla quantità di silicio molto maggiore rispetto a tutti gli altri elementi caratteristici del laterizio tal quale (soprattutto alluminio). D'altronde, lo strato di gel sulla superficie di entrambi i provini è chiaramente visibile: nel caso del campione impregnato con D si presenta omogeneo e caratterizzato da cricche corte e profonde e dopo irraggiamento con fascio elettronico si degrada ritirandosi per la presenza della fase organica; nel caso del prodotto E lo strato è discontinuo e sembra aver creato una sorta di crosta superficiale che, in diversi punti, si stacca dal supporto sottoforma di scaglie lasciandolo scoperto.

### **Osservazione della sezione dei provini trattati**

Successivamente, si sono indagate attraverso microscopia elettronica e sonda EDS le sezioni dei provini lapidei trattati con i cinque diversi prodotti in esame.

Le sezioni osservate derivano da frammenti di provini ottenuti tramite scalpello e successivamente sezionati tagliandoli con disco di resina che utilizza come abrasivo corindone (granulometria P60).

Anche in questo caso, attraverso lo studio delle sezioni, si è cercato di ottenere informazioni su un'eventuale variazione della morfologia del materiale lapideo in seguito al trattamento.

Oltre all'osservazione tramite SEM, si sono effettuate analisi elementari semiquantitative con sonda EDS per cercare di ottenere qualche informazione circa la presenza del prodotto all'interno dei campioni (in particolare, per i provini trattati con A, B ed E che rimanendo completamente bagnabili non hanno permesso di ottenere alcuna informazione sulla profondità di penetrazione a differenza dei campioni impregnati con C e D idrorepellenti).

Alcune considerazioni sono nate sempre sulla base di confronti tra gli spettri EDS dei provini impregnati con quello relativo al materiale tal quale, focalizzandosi in particolar modo sul rapporto dei picchi silicio e alluminio, considerando le zone a forte tenore di silicio e debole presenza di alluminio come zone di probabile presenza del prodotto consolidante.

Tuttavia, la natura chimica simile dei prodotti studiati (a base di silice) con il supporto in laterizio non ha permesso di ottenere risultati soddisfacenti in merito alla loro distribuzione nel materiale, se non in qualche caso più evidente.

In Figura 4.59 si riportano innanzitutto le immagini di un campione non trattato e il relativo profilo ottenuto mediante EDS come termine di paragone.

Dall'immagine si osserva una struttura caratterizzata dalla presenza di diversi inclusi e, a maggiori ingrandimenti, la presenza di grani a dimensione abbastanza omogenea in cui se ne

individuano alcuni di forma più allungata. L'analisi elementare generale con sonda EDS mostra una composizione chimica caratteristica del laterizio tal quale, in cui si ritrova oltre alla presenza di silicio e alluminio, anche calcio, ferro, potassio e magnesio, tutti elementi contenuti nei minerali che costituiscono il materiale e confermati anche dall'analisi XRD (paragrafo 4.1) e che possono presentarsi con diverse percentuali secondo la zona del materiale considerata.

Considerando i provini in laterizio trattati con il prodotto A (silice colloidale funzionalizzata), l'osservazione della sezione non mostra evidenti cambiamenti nella morfologia del materiale lapideo, alcuni punti forse mostrano una porosità leggermente più chiusa, ma la struttura rimane pressoché identica a quella del materiale non trattato e il prodotto consolidante non è individuabile. Anche lo spettro generale EDS, relativo alla parte superiore della sezione, appena sotto la superficie, mostra una composizione chimica del tutto paragonabile a quella propria del materiale tal quale; la presenza di una maggiore quantità di silicio che si potrebbe riscontrare in alcune zone, non è così elevata da poter essere attribuita con certezza al gel di silice all'interno del materiale. Inoltre, analisi elementari condotte a diverse profondità del provino trattato non evidenziano significative differenze di composizione, che tra l'altro rimangono in tutti casi simili al laterizio tal quale (Figura 4.60).

In Figura 4.61 viene riportata l'analisi elementare mediante sonda EDS effettuata sulla sezione di un provino in laterizio trattato con il prodotto B (TEOS in catalisi acida). Si evidenziano i picchi relativi a silicio e alluminio, ossigeno, calcio, magnesio e ferro e dalla mappatura eseguita sulla stessa sezione è possibile osservare la distribuzione di alcuni di questi elementi. Le mappature riguardanti silicio e alluminio mostrano una loro distribuzione pressoché omogenea in tutta la sezione del campione e non sono osservabili zone a prevalente contenuto di silicio rispetto all'alluminio. Anche la stessa analisi elementare individua una composizione del tutto analoga al laterizio tal quale e si mantiene costante lungo tutta la profondità della sezione studiata.

La morfologia della struttura (Figura 4.62), inoltre, rimane praticamente la stessa lungo tutta la sezione del provino e molto simile a quella della sezione non trattata. Non sono più individuabili le micro-crettature osservabili, invece, sulla superficie dei campioni in questione.

La presenza del prodotto, quindi, risulta difficilmente individuabile e il consolidante sembra rispettare completamente la morfologia del materiale non trattato.

L'immagine riportata in Figura 4.63 mostra la sezione del provino trattato con il prodotto ibrido C, a base di TEOS e polidimetilsilossano PDMS-OH, e la relativa analisi elementare effettuata appena sotto la superficie. Come si può facilmente notare, anche per i provini con trattamento C, la tessitura della struttura si presenta omogenea e rimane inalterata rispetto al

materiale tal quale e così anche la composizione chimica ottenuta con sonda EDS, che rileva uno spettro generale paragonabile al laterizio non trattato.

È stata inoltre indagata una zona “più bassa” della sezione attraverso analisi puntuali con sonda EDS per cercare di evidenziare eventuali variazioni di composizione che potessero individuare il gel presente. Come riportato in Figura 4.64, si nota chiaramente la presenza di una simile composizione in tutti i punti sottoposti ad analisi, composizione che si era riscontrata analoga anche nella zona sotto la superficie e che si ritrova ancora analizzando con sonda EDS anche parti più in basso lungo la sezione del campione in questione. Il punto “a” sembrerebbe mostrare una maggiore quantità di silicio, ma considerando anche la presenza di calcio e poco ossigeno, tale variazione non può essere imputata in maniera certa al gel consolidante. Il campione si presenta dunque omogeneo nella composizione e molto simile al materiale tal quale.

Considerando l'elevato angolo di contatto formato dall'acqua lungo l'intera sezione del campione (paragrafo 4.3.1), il prodotto è penetrato completamente senza comportare un evidente cambiamento morfologico alla struttura della pietra; inoltre, poiché il prodotto non è individuabile e la composizione chimica rimane simile al laterizio tal quale, si potrebbe affermare che anche basse quantità di prodotto permetterebbero di raggiungere elevate caratteristiche di idrofobicità della superficie lapidea.

Il provino trattato con il prodotto ibrido D, a base di TEOS e PDMS-OH con l'aggiunta di nanoparticelle di silice, mostra nella zona appena sotto la superficie (Figura 4.65), una morfologia di struttura leggermente diversa da quella del materiale non trattato: la tessitura appare, infatti, meno omogenea, alcuni grani sembrano più tondeggianti e in alcune aree sembra vi sia la presenza di uno strato di gel che ingloba o ricopre i grani del materiale lapideo.

Le mappature degli elementi principali, effettuate con sonda EDS su questa zona e riportate in figura sottostante, hanno permesso di individuare abbastanza distintamente la presenza del prodotto consolidante grazie ad alcune aree a forte tenore di silicio e a debole quantità di alluminio interpretabili come zone di presenza del gel consolidante.

Appena al di sotto della fascia superficiale studiata con mappatura degli elementi, la morfologia del campione diventa più omogenea, con grani che sembrano di dimensioni maggiori rispetto a quelli del campione non trattato. L'analisi elementare non permette di individuare chiaramente il prodotto in questione, in quanto spettri ottenuti nella zona in cui la presenza del consolidante è confermata dalla non bagnabilità della superficie (primo centimetro circa-Figura 4.67) mostrano comunque una composizione paragonabile a quella del laterizio tal quale (Figura 4.68).

In particolare, è stata condotta un'analisi elementare puntuale sulla zona dell'interfaccia (parte bagnabile-parte non bagnabile) che però ha dato scarsi risultati, in quanto la composizione rimane praticamente la stessa (cambiano soprattutto le quantità di calcio e ferro) e non si rileva il picco del carbonio, sebbene siano presenti nel prodotto catene organiche con gruppi alchilici (che conferiscono tra l'altro l'idrorepellenza). Anche in questo caso quindi il prodotto, scendendo lungo la sezione, diventa sempre più difficilmente individuabile e probabilmente una sua minima quantità conferisce comunque elevata idrorepellenza al materiale.

Nel caso del campione trattato con il prodotto E, formulazione ibrida a base di TEOS e glicidossipropil-trimetossilano (GLYMO) contenente nanoparticelle di silice, è visibile uno spesso strato di gel sulla superficie, come già notato in precedenza.

Tale zona della sezione, più prossima alla superficie (Figura 4.70), mostra una struttura leggermente differente da quella del laterizio tal quale: i grani sembrano presentare bordi meno netti e più arrotondati e il bordo superiore si mostra abbastanza definito anche nei punti in cui il gel si stacca dalla superficie. Quest'ultima si presenta, inoltre, disomogenea in quanto lo strato di gel è discontinuo e si stacca da essa lasciando scoperti alcuni punti.

Dall'analisi puntuale (Figura 4.71), così come dalla mappatura degli elementi (Figura 4.72), si nota come lo strato di gel si concentri prevalentemente sulla superficie del campione (punto "a"). Appena si scende lungo la sezione, punto "b", la composizione si fa più simile a quella del materiale non trattato, sebbene si possa riscontrare sempre un'importante quantità di silicio rispetto all'alluminio e agli altri elementi. Già arrivando al punto "c", però, la composizione diventa paragonabile al laterizio tal quale e il prodotto consolidante non è più individuabile.

Dalle analisi condotte, il prodotto in questione sembra quindi creare una crosta molto superficiale e penetrare non molto in profondità lungo la sezione del campione.

Man mano che si scende lungo la sezione del provino, anche la morfologia della struttura lapidea diventa sempre più simile al laterizio tal quale, così come la composizione chimica stessa (Figura 4.73).

### 4.3.9 Considerazioni

Sulla base delle diverse indagini condotte sui provini lapidei in seguito al loro trattamento è possibile trarre alcune considerazioni in merito al comportamento delle formulazioni consolidanti in esame.

In primo luogo, la stessa natura chimica dei prodotti studiati (a base di silice) con il supporto silicatico in laterizio ha reso difficilmente valutabile la profondità di penetrazione e la distribuzione dei prodotti in questione all'interno del materiale. È quindi difficile poter mettere in relazione la viscosità e le caratteristiche delle formulazioni consolidanti con la loro capacità di penetrazione nei provini lapidei.

Inoltre, un confronto su tale campo tra i diversi prodotti utilizzati non è del tutto appropriato poiché, durante la fase di impregnazione, sono state utilizzate diverse quantità di prodotto per ciascun tipo di trattamento allo scopo di ottenere, alla fine, uno stesso deposito solido di consolidante all'interno del supporto. I prodotti preparati in laboratorio, infatti, pur presentando in alcuni casi valori abbastanza importanti di peso secco, non sono stati diluiti per non variare le condizioni di reazione e formazione del gel.

In merito ai singoli prodotti utilizzati, possono essere fatte le seguenti considerazioni.

I prodotti ibridi C e D, a base di TEOS e polidimetilsilossano PDMS-OH (con aggiunta di nanoparticelle nel caso del prodotto D) permettono di osservare chiaramente la loro profondità di penetrazione, grazie al loro carattere idrorepellente che rende la superficie del materiale lapideo non bagnabile. Nel caso del prodotto C, in base all'elevato angolo di contatto formato dall'acqua, la profondità di penetrazione sembrerebbe coinvolgere l'intero spessore (4 cm) dei provini impregnati. L'elevata capacità di penetrazione all'interno del materiale potrebbe essere imputabile alla sua viscosità non molto elevata, ma soprattutto alla presenza del tensioattivo (n-ottilammina) presente nella formulazione in questione che aumenterebbe il potere bagnante del prodotto favorendo una sua migliore e più facile penetrazione.

Nel caso del prodotto D, nonostante la presenza di nanoparticelle che potrebbero ostacolare la penetrazione nelle porosità a minore dimensione, quest'ultima sembra comunque interessare uno strato di circa 1 cm, che si presenta completamente non bagnabile. Un ruolo molto importante, nella formulazione ibrida in questione, è giocato dalla sua viscosità che raggiunge alti valori dopo breve tempo (tempo di gel = 2 ore). Già dopo un'ora, infatti, il prodotto diventa difficilmente gestibile e la sua viscosità ostacola la penetrazione del prodotto nel materiale. Poiché per un prodotto consolidante la veloce gelazione è una caratteristica negativa che non permette una buona e completa impregnazione del supporto, il prodotto in questione andrebbe quindi riformulato per cercare di aumentarne i tempi di formazione del gel.

Nel caso degli altri tre prodotti A, B ed E la profondità di penetrazione raggiunta risulta difficile da determinare con certezza. Nel caso del prodotto B, l'elevato valore di viscosità e l'osservazione del "fronte di penetrazione" sui bordi del provino, potrebbero suggerire una sua penetrazione non superiore ai primi 0,5 cm di profondità.

Anche le osservazioni condotte al microscopio elettronico a scansione e le analisi della composizione elementare con sonda EDS non permettono di definire la penetrazione dei prodotti consolidanti all'interno del materiale lapideo. Dallo studio delle sezioni dei provini impregnati, infatti, non è generalmente evidenziabile la morfologia assunta dai diversi prodotti nel supporto in laterizio, così come non sono evidenziabili rilevanti variazioni di morfologia della struttura del materiale lapideo stesso causati dal trattamento. Le osservazioni ottenute sulla base delle analisi al SEM-EDS sono quindi limitate e andrebbero approfondite con l'aiuto di altre tecniche. Raramente, si ritrovano zone a forte contenuto di silicio e debole presenza di alluminio che identificano chiaramente il gel consolidante. Nel caso particolare del prodotto E, l'osservazione al SEM-EDS e al microscopio ottico porterebbero a considerare la formazione del gel localizzata nella parte più superficiale del provino lapideo, con formazione di uno spesso strato, come una specie di crosta di gel ibrido che in alcuni punti si stacca dalla superficie.

Per quanto riguarda le misure di porosimetria, tutti i trattamenti studiati modificano la distribuzione della porosità, diminuendo in generale le dimensioni dei pori; l'intervallo tra 1 e 2  $\mu\text{m}$  subisce in tutti i casi una diminuzione, mentre aumentano le porosità comprese tra 0,1 e 1  $\mu\text{m}$  e in misura minore, ma evidenziabile, anche quelle al di sotto dello 0,1  $\mu\text{m}$  di raggio, soprattutto per i prodotti B, C, D ed E. I prodotti consolidanti sembrano quindi in grado di penetrare anche in porosità abbastanza sottili (0,1-1  $\mu\text{m}$ ). Inoltre, considerando che i valori di volume cumulativo e di porosità totale percentuale si mantengono paragonabili a quelli del materiale tal quale, non sono evidenziabili significativi fenomeni di ostruzione della porosità, ma solo uno spostamento della distribuzione porosimetrica verso pori a raggio ridotto. Solamente i provini trattati con il prodotto D, che registrano la maggior variazione di porosità e di volume cumulativo, con distribuzione dei pori più simile al laterizio, potrebbero far pensare a piccoli fenomeni di ostruzione, che rimangono comunque sempre di lieve entità.

Anche le misure di permeabilità, infatti, evidenziano le maggiori variazioni per il prodotto D e in termini minori e più contenuti per gli altri prodotti (soprattutto per i prodotti A e B). Tuttavia, nonostante le variazioni di permeabilità, la traspirabilità rimane elevata anche in seguito ai trattamenti permettendo una buona circolazione del vapore acqueo all'interno del materiale.

In generale, quindi, si potrebbe affermare che la presenza dei prodotti consolidanti all'interno dei provini in laterizio è confermata dalle analisi di porosimetria e permeabilità che registrano variazioni rispetto ai valori propri del materiale tal quale e che la presenza di questi prodotti è solo parzialmente osservabile attraverso analisi al SEM-EDS. I prodotti studiati sembrano, perciò, rispettare la morfologia della struttura lapidea, senza comportare variazioni critiche; nel caso dei prodotti C e D, non rintracciabili con analisi elementare EDS, basse quantità di prodotto sembrano inoltre portare a elevate caratteristiche di idrorepellenza.

Tali caratteristiche di idrorepellenza, dovute ai gruppi alchilici presenti nella fase organica PDMS dei prodotti consolidanti C e D, si evidenziano anche nella drastica riduzione di assorbimento d'acqua per capillarità dei provini impregnati, che presentano un coefficiente di

assorbimento capillare CA notevolmente inferiore (0,19 e 0,24 mg/cm<sup>2</sup> s<sup>1/2</sup> rispettivamente) a quello del laterizio tal quale (CA 36,89 mg/cm<sup>2</sup> s<sup>1/2</sup>) e nell'elevato angolo di contatto delle superfici lapidee trattate che si aggira intorno a 123°. Il prodotto ibrido E diminuisce l'idrofilicità della superficie del provino, come indica il profilo di assorbimento d'acqua che sembra raggiungere più lentamente la saturazione (CA 1,82 mg/cm<sup>2</sup> s<sup>1/2</sup>), ma mantiene comunque una parziale bagnabilità dei provini lapidei, caratterizzati da un angolo di contatto di 79°. L'applicazione dei prodotti A e B non conferisce alcuna caratteristica di idrorepellenza: i provini trattati presentano un angolo di contatto nullo e un assorbimento capillare pressoché analogo al laterizio non trattato.

L'osservazione della superficie al microscopio ottico e le variazioni colorimetriche causate dai trattamenti hanno registrato notevoli variazioni per i provini impregnati con le formulazioni A, D ed E. Si nota in generale una maggiore saturazione del colore rispetto al materiale non trattato, con spostamenti di tonalità verso il rossastro ed un generale "effetto bagnato". Nel caso del prodotto E, lo spesso strato di gel sulla superficie dei campioni, individuabile anche al SEM, si traduce visivamente in uno strato trasparente e traslucido che modifica abbastanza l'aspetto originariamente opaco della superficie. Le variazioni comportate dall'applicazione dei prodotti B e C sono invece accettabili, e visivamente non comportano un evidente cambiamento dell'aspetto del materiale.

## 5. Conclusioni

Lo scopo di questo lavoro di tesi era quello di studiare e confrontare alcune formulazioni a base di silice per poter valutare un loro possibile utilizzo nel campo del restauro come prodotti consolidanti per materiali lapidei, in particolare per laterizio.

In una prima fase dello studio sono state preparate in laboratorio le formulazioni da applicare sui provini in laterizio e sono state analizzate le loro strutture e le loro proprietà chimico-fisiche principali. La presenza di una fase organica, come il polidimetilsilossano PDMS-OH nei prodotti C e D e del glicidossipropil-trimetossisilano GLYMO nel prodotto E, ha portato a xerogel apparentemente più elastici e più robusti, e si è visto come la presenza del tensioattivo giochi un ruolo fondamentale nella formazione di una nanostruttura (individuabile al SEM) e di un gel meno soggetto a fessurazione.

In una seconda fase del lavoro è stato poi indagato il comportamento dei prodotti nel materiale lapideo e la compatibilità dei diversi trattamenti attraverso tecniche di indagine che potessero fornire adeguate risposte allo scopo prefissato.

La preparazione delle formulazioni in esame non risulta particolarmente complicata, il problema che a volte può presentarsi, e in questo lavoro riscontrato soprattutto per il prodotto D, è quello di mantenere tali formulazioni a viscosità molto bassa fino al momento dell'applicazione e durante l'applicazione stessa. Il ridotto tempo di gel (2 ore) del prodotto ibrido D, infatti, lo rende inadeguato in azioni reali di consolidamento, soprattutto su vaste aree. Richiederebbe quindi una riformulazione mirata ad allungare il suo tempo di gel e quindi le sue prestazioni.

Alcune perplessità permangono sulla profondità di penetrazione dei prodotti studiati in quanto, solo nel caso dei prodotti C e D idrorepellenti, è stato possibile osservare chiaramente la profondità dell'impregnazione grazie alla diversa bagnabilità del supporto trattato e non trattato. Per le altre formulazioni A, B ed E, invece, si sono potute solo fare osservazioni di carattere generico; nemmeno la microscopia elettronica con sonda EDS ha permesso di ottenere risultati molto soddisfacenti, a causa della simile natura chimica tra prodotti studiati e supporto in laterizio. I prodotti B ed E, in particolare, sembrano non avere grande capacità di penetrazione, soprattutto il prodotto ibrido E che tende a formare uno spesso strato in superficie. Questo potrebbe essere imputabile alla concentrazione di contenuto solido troppo elevata o agli alti valori di viscosità dei prodotti. Si ipotizza, infatti, che una maggiore profondità di penetrazione potrebbe essere ottenuta (in termini generali anche per il trattamento di tipo A e D) utilizzando sistemi più diluiti, aumentando il numero di applicazioni o utilizzando opportuni tensioattivi per diminuire la tensione superficiale del prodotto e aumentare le sue proprietà bagnanti. Il prodotto C, che contiene nella formulazione un'ammina primaria come tensioattivo, ha infatti mostrato una completa penetrazione lungo l'intero

spessore del provino lapideo.

Le misure di porosimetria e permeabilità hanno dimostrato, in termini generali, la compatibilità dei diversi trattamenti, che non sembrano portare a evidenti fenomeni di ostruzione della porosità e che, pur comportando variazioni di permeabilità al vapore acqueo, lasciano la traspirabilità a valori abbastanza alti da consentire la circolazione del vapore all'interno del materiale.

La presenza di un'opportuna fase organica, come il polidimetilsilossano nelle formulazioni C e D, permette di ottenere prodotti con caratteristiche di idrorepellenza che conferiscono alta idrofobicità alle superfici trattate, come confermano le misurazioni dell'angolo di contatto e di assorbimento capillare. Questa caratteristica impreziosisce il possibile prodotto consolidante conferendogli anche un'azione di tipo protettivo nei confronti del materiale lapideo.

Dai risultati ottenuti dalle diverse indagini, considerata anche la variazione cromatica della superficie del materiale in seguito ai trattamenti, il prodotto C si attesta come miglior prodotto tra quelli studiati, presentandosi compatibile in termini di variazione porosimetrica e di permeabilità, conferendo idrofobicità alla superficie e lasciando pressoché inalterato l'aspetto estetico del materiale trattato.

Concludendo, lo studio ha permesso di ottenere buoni risultati dal confronto dei diversi prodotti studiati, in quanto è stato possibile capire quali formulazioni potrebbero essere più appropriate nell'intervento di consolidamento dei materiali lapidei, in particolare laterizio, rispettando il più possibile le proprietà del materiale naturale.

Lo studio potrebbe ulteriormente proseguire in primo luogo con indagini di tipo meccanico per valutare l'efficacia consolidante e riaggregante dei prodotti studiati e valutare in maniera più approfondita anche la profondità di penetrazione. Inoltre si potrebbe studiare il comportamento dei gel consolidanti a diverse temperature di impregnazione, nonché il loro invecchiamento nel tempo, sia artificiale che naturale.

Infine, partendo da tali risultati, si potrebbe tentare di progettare alcune modificazioni delle formulazioni mirate ad ottenere prodotti con prestazioni via via migliori.

# Appendice A

## TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE

### A.1 Diffrazione da raggi X

Radiazione e materia interagiscono in maniera differente in base alle energie in gioco, nel caso dei raggi X la risposta è particolarmente interessante poiché questi, avendo una lunghezza d'onda paragonabile alle dimensioni e alle distanze atomiche, interagiscono direttamente con gli atomi stessi. Il problema principale nell'utilizzo dei raggi X è che non è possibile focalizzarli come avviene per la luce (attraverso le lenti in vetro) o per gli elettroni (con le lenti elettromagnetiche), in quanto quasi tutti i materiali hanno un indice di rifrazione di circa 1 nei confronti di questa radiazione. Non è, quindi, possibile ottenere immagini dirette degli atomi operando con i raggi X, ma grazie alla loro diffrazione è possibile risalire a diverse informazioni. La diffrazione a raggi X [104, 105], infatti, è un'importante tecnica di caratterizzazione utilizzata per ottenere informazioni sulla struttura cristallina dei solidi, come ad esempio l'identificazione di fasi sconosciute, la definizione delle costanti di cella, l'orientazione dei singoli cristalli e quindi anche la presenza di difetti, ecc.

I meccanismi di interazione tra materia e radiazione X sono principalmente l'assorbimento e la diffusione-diffrazione (scattering). Nel secondo caso, che è quello che ci interessa, i fotoni vengono riemessi dal bersaglio, che diviene sorgente secondaria, per dare una radiazione coerente (se rimane invariata la lunghezza d'onda), oppure incoerente (se la lunghezza d'onda aumenta).

Nella diffrazione di raggi X il fascio collimato che incide sul campione viene diffratto (con interferenza costruttiva) secondo la legge di Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad n \in \mathbb{N} \quad (\text{A.1})$$

In cui  $d_{hkl}$  è la distanza tra piani cristallini,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente,  $\theta$  è l'angolo di incidenza e riflessione del fascio e  $n$  è l'ordine di diffrazione.

Questa può essere semplificata non considerando  $n > 1$  in quanto, gli ordini superiori di diffrazione vengono considerati come provenienti da famiglie di piani differenti.

In Figura A.1 si può osservare il fenomeno della diffrazione secondo la legge di Bragg.

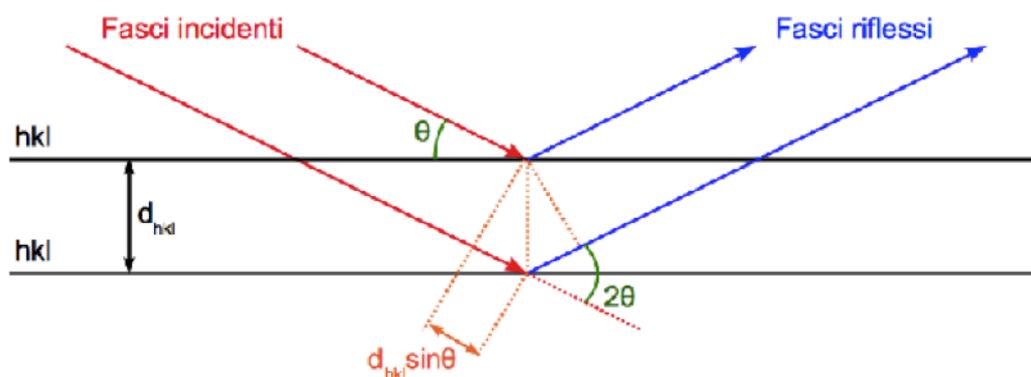


Figura A.1: Schema della diffrazione secondo Bragg

La legge di Bragg esprime quindi la dipendenza della diffrazione di una radiazione dalle dimensioni del reticolo cristallino. In questo modo la legge può essere impiegata per identificare le distanze interplanari variando  $\theta$  (o  $\lambda$  a seconda del metodo d'indagine che si utilizza).

Poiché nel reticolo cristallino vi sono svariate famiglie di piani, ciascuna di esse potrebbe essere interessata dalla riflessione delle onde incidenti. Tuttavia, a seconda della natura dell'onda e delle caratteristiche del reticolo, la riflessione non è sempre possibile, in quanto è limitata solo ad alcune speciali relazioni angolari tra la direzione di incidenza e il piano in questione. La grandezza che viene infine misurata è l'intensità della radiazione diffratta, emessa dal campione in analisi, in funzione dell'angolo compreso tra la direzione di incidenza del fascio analizzatore e la direzione di rilevamento.

Nello strumento, la radiazione X collimata va ad incidere sulla superficie del campione: tutti i raggi diffratti, in corrispondenza di un certo angolo tra fascio primario e piano del campione, vanno a convergere sulla fenditura di ricezione. Il fascio così diffratto, dopo correzione e collimazione analoga a quella applicata al fascio primario, viene indirizzato al rivelatore e si ottengono i diversi segnali.

I picchi presenti negli spettri permettono l'identificazione della struttura cristallina del campione in esame attraverso il calcolo dei  $d$ , conoscendo la  $\lambda$ ; inoltre l'intensità dei diversi segnali può essere utilizzata a scopo quantitativo sulla base dell'altezza dei picchi.

La caratterizzazione di un campione da un diffrattogramma avviene quindi valutando principalmente tre parametri: posizione, intensità e larghezza dei picchi.

## A.2 Tecnica Adsorbimento-Desorbimento di gas

Nella determinazione delle proprietà fisiche superficiali di materiali porosi si utilizza un porosimetro, ossia uno strumento che sfrutta l'adsorbimento di gas da parte della superficie specifica di un solido. Con il termine "adsorbimento" [91] s'intende la capacità di un gas di condensare su una superficie libera e si divide in due categorie: il *fisisorbimento*, determinato da

interazioni deboli e di natura elettrostatica (come forze di Van der Waals, legami a idrogeno, interazione fra dipoli elettrici, ecc.), e il *chemisorbimento*, in cui invece vi è la formazione di veri e propri legami chimici tra le particelle di gas e il substrato.

La differenza essenziale tra i due tipi di adsorbimento consiste nella reversibilità della reazione: mentre per il fisorbimento vi è la possibilità per il gas di de-adsorbirsi dal substrato, nel chemisorbimento il processo è irreversibile.

Mediante la procedura di adsorbimento, è possibile ricavare importanti parametri fisici dei sistemi porosi, quali:

- superficie specifica;
- volume vuoto occupato dai pori;
- distribuzione delle dimensioni e del volume dei pori;
- entalpia di adsorbimento

La caratterizzazione dei sistemi porosi avviene attraverso l'analisi delle isoterme di adsorbimento-desorbimento, ossia le curve che riportano la quantità di gas adsorbito dal materiale a temperatura costante, in funzione della pressione parziale a cui è posto. La procedura che si segue per costruire tali curve prevede normalmente un'iniziale degasaggio del campione attraverso trattamento termico; a questo segue un successivo raffreddamento fino alla temperatura di liquefazione del gas utilizzato nella misura, che verrà mantenuta tale per tutta la durata dell'analisi.

Generalmente, il gas utilizzato è costituito da azoto molecolare ( $N_2$ ) in quanto inerte e capace di essere adsorbito e desorbito senza complicazioni dal substrato. Pertanto, la temperatura da raggiungere nella fase di raffreddamento è di circa 77K.

A questo punto, per costruire l'isoterma di adsorbimento, viene gradualmente inserito dell'azoto molecolare all'interno del porta-campione registrando di volta in volta i valori di pressione parziale ( $p/p^0$ ) e di volume adsorbito. Operando nella maniera opposta, si raccolgono, invece, i dati per costruire l'isoterma di de-adsorbimento. In un ambiente chiuso, quando il gas viene adsorbito dal substrato, questo aumenta di peso comportando al tempo stesso una diminuzione della pressione del gas. Il numero di moli di gas adsorbito, quindi, viene a dipendere dalla sola pressione parziale  $p/p^0$ , dove  $p^0$  costituisce la pressione di saturazione dell'adsorbente.

Queste curve di adsorbimento manifestano andamenti differenti a seconda del materiale analizzato e della dimensione e volume dei loro pori. In base alla normativa IUPAC, le isoterme possibili si dividono in sei tipologie riportate in Figura A.2.

- Tipo I è caratteristica dei materiali microporosi.
- Tipo II è una deviazione dell'isoterma di tipo I ed è caratterizzata dalla formazione di multistrati di gas dopo la formazione di un monostrato. Risulta tipica per materiali non-porosi o per materiali con larga distribuzione delle dimensioni dei pori.
- Tipo III è simile al tipo II, caratteristica dei materiali macro-porosi.
- Tipo IV è simile al tipo II, ma caratterizzata dalla presenza di un ciclo d'isteresi fra la curva

d'adsorbimento e desorbimento. Tale comportamento è dovuto alla condensazione delle molecole del gas nei pori del sistema. Questa isoterma è tipica dei materiali mesoporosi.

- Tipo V presenta un'isteresi sempre causata dalla condensazione del gas nei pori ed è tipica di materiali che danno bassa interazione tra gas e superficie.
- Tipo VI è un'isoterma a scalini tipica di materiali non porosi. Ogni scalino rappresenta la formazione di uno strato di gas adsorbito.

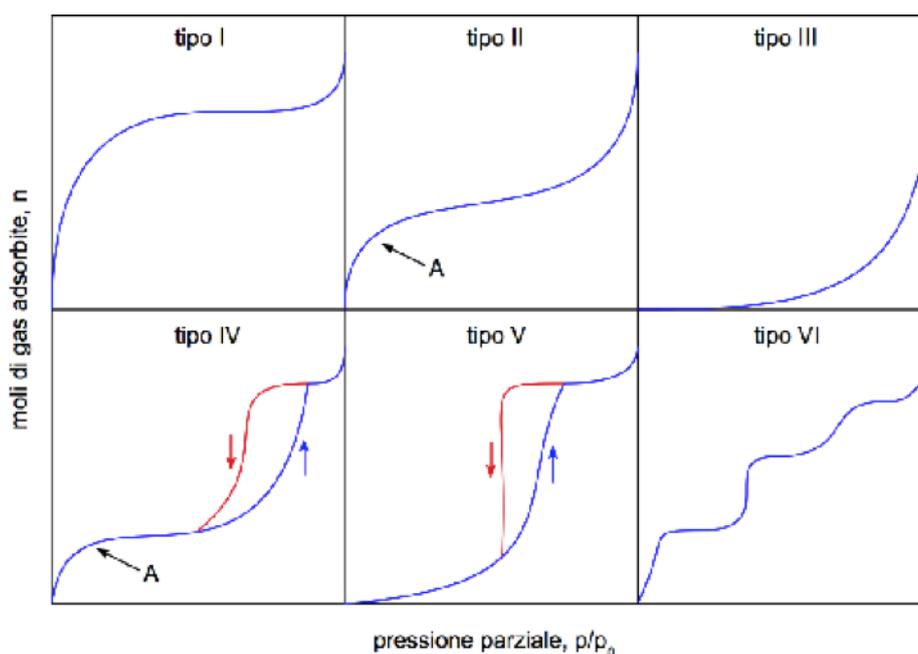


Figura A.2: Isotherme di adsorbimento secondo la classificazione IUPAC

L'adsorbimento avviene inizialmente attraverso la formazione di uno strato di azoto sulla superficie specifica, detto monostrato. Si procede con la realizzazione di un multistrato che avviene contemporaneamente alla condensazione capillare; infine quando l'azoto riempie tutti i pori si giunge quasi a saturazione completa. Una volta giunti a questo punto si ottiene il volume finale di adsorbato che permette di stimare il volume totale dei pori.

Ultimato l'adsorbimento si procede alla fase di desorbimento. Spesso la variazione di energia libera in questa fase risulta più negativa di quella relativa all'adsorbimento, questo implica una maggior stabilità del gas e a un diverso andamento dell'isoterma, che porta quindi alla formazione del ciclo d'isteresi. In alcuni casi, grazie alla sua stabilità la curva di desorbimento viene preferita per il calcolo della porosità.

Per determinare le proprietà fisiche dei materiali porosi è necessario ricorrere a modelli e teorie che spieghino le diverse tipologie di isoterma. La prima teoria a essere sviluppata è quella di Langmuir nella quale l'area superficiale viene calcolata in base all'adsorbimento di un solo monostrato di gas di volume  $V_m$ . Si capisce, quindi, che conoscendo le proprietà legate ad una singola molecola di gas (volume, densità, ecc.) è possibile risalire ai valori di superficie specifica del materiale studiato. Però, l'assunzione su cui si basa la teoria di Langmuir è che si formi un

unico monostato di molecole adsorbite, quindi, il passo successivo per una trattazione più generale del fenomeno è quello di introdurre nella teoria la formazione di un multi-stato di gas adsorbito. Brunauer, Emmett e Teller, da cui l'acronimo BET, modificarono la teoria precedente di Langmuir assumendo un adsorbimento multistato in cui solo lo stato superiore di molecole di gas adsorbite si trovasse in equilibrio dinamico con il vapore [106]. Da ciò si ricava l'equazione BET:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cp}{(p - p^0) \left[ 1 + (c + 1) \frac{p}{p^0} \right]} \quad (\text{A.2})$$

in cui  $c$  è legato alle energie di interazione tra superficie e molecola adsorbita.

Tale equazione può essere linearizzata (BET a due parametri):

$$\frac{p}{V(p^0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \frac{p}{p^0} \quad (\text{A.3})$$

e in questo modo è possibile ricavare dall'intercetta il valore di  $V_m$ , dal quale, conoscendo l'area occupata da una molecola di gas adsorbito ( $\sigma^0$ ) e il numero di Avogadro ( $N_A$ ) è possibile calcolare l'area superficiale del materiale.

$$A_{spec} = \frac{V_m N_A \sigma^0}{22,414} \quad (\text{A.4})$$

Un altro dato ricavabile dalla tecnica in questione è il volume totale dei pori. Per ottenere tale valore si assume che la pressione, quando raggiunge valori prossimi alla pressione di saturazione del gas, il volume di gas adsorbito sulla superficie esterna del materiale, risulti trascurabile rispetto al gas adsorbito internamente nei pori. In questo modo si può uguagliare il volume di gas adsorbito al volume totale dei pori.

Dall'isoterma di adsorbimento è possibile calcolare anche la distribuzione e dimensione media dei pori, che costituisce altre importanti proprietà di un materiale poroso. Per ricavare tali dati si utilizza il metodo di integrazione numerica elaborato da Barrett, Joyner e Halenda (da cui l'acronimo BJH). In questo approccio si assume che i pori siano cilindrici e a diametro costante e che al loro interno avvenga la condensazione del gas a determinate pressioni legate alla dimensione stessa del poro. Secondo tale modello, quando la pressione del gas è pari a  $p^0$ , tutti i pori risultano riempiti di condensato, ovvero di liquido; a questo punto, riducendo gradualmente la pressione, parte del liquido comincerà a evaporare. Questa evaporazione, nella realtà non avviene contemporaneamente e allo stesso modo per tutti i pori, ma avverrà inizialmente nei pori a dimensione maggiore ( $r_m$ ), seguendo la legge di Kelvin:

$$\ln\left(\frac{p^*}{p^0}\right) = \frac{2V\gamma\cos\theta}{r_m RT} \quad (\text{A.5})$$

Dove  $\gamma$  è la tensione superficiale,  $\theta$  è l'angolo di contatto,  $r_m$  è il raggio di curvatura del liquido e  $V$  è il volume molare del gas condensato. La pressione critica  $p^*$  rappresenta la pressione in cui si ha condensazione del gas all'interno dei pori con diametro  $r_m$ . In questo modo, raccogliendo i dati di pressione e volume del gas adsorbito, è possibile ricavare la distribuzione della porosità e il loro diametro medio.

### A.3 Spettroscopia infrarossa (IR)

La spettroscopia infrarossa [107, 108] è una tecnica d'indagine spettroscopica in cui si utilizza la radiazione nel campo dell'infrarosso per ottenere informazioni sulla struttura di diversi tipi di molecole.

In generale, la tecnica sfrutta l'assorbimento selettivo della radiazione infrarossa da parte di gruppi di atomi caratteristici, in questo modo ogni molecola genera uno spettro che si differenzia dagli altri in base ai gruppi funzionali che possiede, costituendo una sorta di impronta digitale che ne permette l'identificazione in un campione. La spettroscopia infrarossa, generalmente, prende in considerazione l'intervallo di radiazione compreso tra i  $4000\text{ cm}^{-1}$  e i  $400\text{ cm}^{-1}$ .

La tecnica si basa sull'invio della radiazione elettromagnetica sul campione, la quale può essere assorbita e convertita, da una serie di atomi o molecole, in energia e moti rotazionali del sistema stesso; questo porta alla formazione di uno spettro d'assorbimento caratteristico del composto in esame, caratterizzato da assorbimenti selettivi discreti, in quanto tali energie assorbite sono quantizzate. L'assorbimento della radiazione IR genera anche moti vibrazionali caratterizzati anch'essi da energie quantizzate; in questo caso, però, gli assorbimenti vibrazionali non sono discreti, ma si presentano come bande poiché, per ogni livello vibrazionale, esistono diversi livelli rotazionali associati che possono dare origine ad assorbimenti.

Lo spettro che si ottiene sarà quindi formato da bande caratteristiche per ciascun composto, determinate dall'assorbimento selettivo di energia da parte dei diversi gruppi funzionali presenti nella molecola.

Le tecniche IR sono molte e vengono distinte in base alla modalità di ricezione del segnale (riflessione, trasmissione, riflessione totale); una tra le più usate è la spettroscopia infrarossa in riflettanza diffusa con trasformata di Fourier (DRIFT-IR). Ciò che distingue la tecnica con trasformata di Fourier da quella classica è principalmente la modalità con cui viene manipolato e analizzato il fascio IR proveniente dal campione in esame. Lo strumento che lavora con trasformata di Fourier, per ottenere lo spettro, utilizza un interferometro di Michelson, che

permette di registrare tutte le frequenze contemporaneamente, elaborando un interferogramma che viene raccolto dal rivelatore. Il calcolatore, applicando la trasformata di Fourier ai dati così raccolti, genera infine lo spettro di assorbimento IR del campione studiato. Tra i vantaggi della tecnica, la scansione dell'intero spettro avvenendo in contemporanea permette di ridurre notevolmente i tempi di analisi.

Nell'analisi di uno spettro IR, i fattori da considerare per la caratterizzazione delle diverse bande sono principalmente intensità, posizione e zona, larghezza della banda.

#### A.4 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)

La microscopia elettronica in trasmissione [109, 110] permette la visualizzazione di oggetti a ingrandimenti estremamente elevati, tali da permettere anche la distinzione di eventuali componenti nanometriche, grazie all'utilizzo di un fascio elettronico come segnale di input.

Il microscopio elettronico a trasmissione, infatti, è uno strumento che permette la formazione di un'immagine sfruttando l'interazione che si crea tra un fascio elettronico trasmesso attraverso il campione (che quindi deve essere estremamente sottile) e il campione stesso.

La sorgente di elettroni (cannone elettronico), costituita da filamento di tungsteno o da cristallo di LaB<sub>6</sub>, emette un fascio elettronico per effetto di emissione di campo o per effetto termoionico; tale fascio viene raccolto e collimato da una lente elettrostatica, definita collettore Wehnelt, che lo indirizza all'anodo e successivamente viene ulteriormente collimato e convogliato sul campione da parte di lenti elettromagnetiche.

L'utilizzo di un fascio di elettroni, caratterizzato da una lunghezza d'onda molto bassa (quindi forte energia), permette un'alta risoluzione delle immagini e il loro forte ingrandimento.

Quando gli elettroni del fascio urtano le particelle dell'oggetto in analisi, avvengono urti elastici o anelastici che provocano diversi fenomeni, quali: lo scattering, ossia la diffusione degli elettroni a basso angolo o ad alto angolo (rispettivamente elettroni trasmessi o elettroni retrodiffusi); la fuoriuscita di elettroni secondari ed elettroni Auger; l'emissione di raggi X caratteristici e nel continuo.

Gli elettroni trasmessi vengono raccolti e utilizzati per la formazione dell'immagine al TEM. Il "sistema di formazione dell'immagine" è costituito dalle lenti obiettivo, tra le quali è situato il campione, e da altre tre lenti (diffrazione, intermedia e proiettore) e dalle loro relative aperture. Quest'ultime, a seconda della loro combinazione, permettono di ottenere diverse modalità di immagine. Infine, su uno schermo fluorescente o attraverso un sensore del tipo fotocamera CCD, viene restituita l'immagine del campione ingrandita.

L'intero sistema è mantenuto sotto alto vuoto, da  $10^{-4}$  a  $10^{-7}$  Pa.

Quando il fascio elettronico incide sul campione, una parte degli elettroni viene diffratta deviando così dalla direzione del fascio trasmesso; la restante parte, invece, attraversa il provino

indisturbata. Sia il fascio diffratto sia quello trasmesso possono essere utilizzati per ottenere informazioni sul campione. Mediante un diaframma, infatti, è possibile scegliere se utilizzare l'uno o l'altro tipo di fascio per formare l'immagine sullo schermo, la cui riproduzione è dovuta a fenomeni di contrasto.

In presenza di zone a densità maggiore, con atomi a numero atomico elevato, gli elettroni vengono deviati ad angoli maggiori non essendo più in grado di attraversare l'apertura del diaframma (posizionato in base al fascio che si considera, diffratto o diretto); in questo modo, poiché l'intensità del fascio elettronico proveniente da queste zone è minore, nell'immagine esse appariranno più scure o più chiare a seconda che si stia lavorando in campo chiaro (fascio diffratto) o in campo scuro (fascio diretto).

## A.5 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

La microscopia elettronica a scansione [109, 111], come nel caso di quella a trasmissione, sfrutta un fascio elettronico per visualizzare oggetti a forti ingrandimenti.

Questa tecnica, infatti, utilizza un fascio elettronico mobile che viene inviato sulla superficie del campione, scansionandola punto per punto; gli elettroni secondari e retrodiffusi, così prodotti, vengono raccolti e opportunamente rilevati per restituire l'immagine della superficie del campione ingrandita.

La sorgente di elettroni, costituita generalmente da un filamento di tungsteno riscaldato e da un collettore detto Wehnelt, produce il fascio elettronico; quest'ultimo attraverso una serie di lenti magnetiche o elettrostatiche viene collimato e manipolato e infine focalizzato sul campione in esame. Tutto il sistema viene mantenuto sotto alto vuoto per evitare la presenza di molecole gassose che indebolirebbero e devierebbero il fascio.

Il fascio incidente sul campione, penetra per alcuni micron all'interno dello stesso causando principalmente tre fenomeni fondamentali: l'estrazione di elettroni secondari, la retrodiffusione degli elettroni del fascio primario e l'emissione di raggi X caratteristici.

Tra questi, i primi due fenomeni sono utilizzati nella formazione dell'immagine al SEM: gli elettroni secondari o retrodiffusi vengono raccolti dai rivelatori e successivamente inviati al tubo catodico oltre al quale è posto lo schermo dove si forma l'immagine finale.

La rilevazione degli elettroni retrodiffusi (backscattered) permette di ottenere un'immagine a contrasto composizionale: a seconda della natura, in particolare del numero atomico degli atomi presenti sul campione da analizzare, gli elettroni verranno retrodiffusi con diverse angolature e raccolti da un particolare rivelatore ad anello posto intorno al fascio primario; maggiore è il numero atomico medio della fase osservata, maggiore sarà anche l'emissione di elettroni retrodiffusi e quindi la fase apparirà più chiara sullo schermo e viceversa.

La rilevazione degli elettroni secondari, invece, porta alla formazione di un'immagine per

contrasto topografico e richiede condizioni di vuoto più spinto all'interno della camera del campione.

La strumentazione è dotata anche di una sonda EDS che permette di effettuare l'analisi elementare del campione grazie al rilevamento delle radiazioni X caratteristiche e dovute ai salti energetici indotti dagli urti elettronici e all'assorbimento dell'energia degli elettroni del fascio incidente da parte degli atomi della superficie.

## A.6 Determinazione della quantità di prodotto consolidante depositato

Per poter valutare la quantità di prodotto consolidante penetrato e depositato all'interno dei provini lapidei in laterizio, utilizzati per l'impregnazione, i campioni sono stati pesati sia prima sia dopo l'applicazione dei diversi prodotti. In seguito al trattamento, dopo 20 giorni durante i quali è stato raggiunto il peso costante di tutti i provi impregnati, sono state calcolate le variazioni ponderali mettendo in evidenza le quantità  $\Delta P$  e le percentuali  $\Delta P\%$  di prodotto secco depositato all'interno del materiale in laterizio.

$$\Delta P_s\% = \frac{P_s - P_0}{P_0} \cdot 100 \quad (\text{A.6})$$

Dove  $P_s$  è il peso del provino dopo il trattamento (e in seguito all'evaporazione del solvente) e  $P_0$  è il peso dello stesso provino prima del trattamento.

## A.7 Porosimetria ad intrusione di mercurio

La misura della porosità [33, 112] rappresenta un importante parametro per caratterizzare i materiali, in particolare quelli lapidei, poiché alcune proprietà e caratteristiche di durezza (tra cui resistenza meccanica), così come il comportamento chimico-fisico sono strettamente correlate alla loro struttura porosa e in particolare al volume, alla dimensione e alla forma dei pori. Anche l'entità del deterioramento è fortemente correlato alla porosità di questi sistemi lapidei.

Nella valutazione di prodotti consolidanti le misure porosimetriche forniscono dati utili circa l'interazione tra consolidanti e supporto, permettendo di valutare la profondità di penetrazione [113] e la distribuzione del prodotto all'interno della struttura porosa del materiale.

Tra i metodi per misurare la porosità aperta di un materiale, che costituisce la porosità più importante perché direttamente comunicante con l'ambiente esterno, la tecnica più comune è quella basata sull'intrusione di mercurio.

La tecnica in questione venne sviluppata da Ritter e Drake nel 1945 e consente di misurare il volume e le dimensioni dei pori delle sostanze solide porose, sia i macropori (dai 500 Å in sù) sia i mesopori (dai 20 ai 500 Å). La porosimetria al mercurio sfrutta le proprietà di quest'ultimo di comportarsi come un liquido non bagnante rispetto a gran parte dei materiali solidi. L'elevata tensione superficiale del mercurio, responsabile per altro della convessità del menisco e dell'elevato angolo di contatto, ne determinano l'incapacità dello stesso di penetrare o di essere assorbito spontaneamente all'interno dei pori del solido. La sua resistenza alla penetrazione, però, può essere vinta applicando una pressione esterna che dipende dalla dimensione del poro. La relazione tra la dimensione dei pori e la pressione applicata è espressa dall'equazione di Washburn:

$$P = -\frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (\text{A.7})$$

Dove  $r$  è il raggio del poro in nanometri (nm),  $\gamma$  è la tensione superficiale del mercurio pari a  $480 \cdot 10^{-3}$  N/m,  $\theta$  è l'angolo di contatto tra liquido e solido e per il quale si considera un valore medio del sistema mercurio-materiali lapidei di  $141,3^\circ$ ,  $P$  rappresenta la pressione esercitata espressa in  $\text{Kg/cm}^2$ .

Da questi dati si ottiene la seconda relazione che permette di risalire alla dimensione del raggio dei pori:

$$r = \frac{7500}{P} \quad (\text{A.8})$$

I principi e le leggi su cui si basa questa tecnica per la determinazione della porosità risultano validi solo apportando alcune approssimazioni. In particolare si assume che: la tensione superficiale del mercurio e il suo angolo di contatto con il solido rimangano costanti durante tutta l'analisi; i solidi non si deformino durante la misura a causa della pressione d'intrusione; i pori siano considerati di forma cilindrica.

Considerate le varie assunzioni, misurando la quantità di mercurio penetrata nei pori del materiale alla pressione alla quale ogni intrusione avviene, si ottengono dati sperimentali che permettono di calcolare la distribuzione del volume dei pori in funzione del loro raggio.

In particolare, dall'analisi porosimetrica possono essere ottenute i seguenti parametri:

- Densità di bulk (g/cc) (densità massiva)
- Porosità percentuale (%)
- Distribuzione dei volumi dei pori in funzione del loro raggio
- Volume specifico dei pori (cc/g)
- Raggio dei pori (micron, Ångstrom, nm)
- Superficie specifica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

In questo lavoro, l'analisi è stata effettuata mediante un porosimetro a mercurio formato da due unità: Pascal 140131 per la misura dei macropori con diametro al di sopra dei 7,5 micron e

Pascal 240 per la determinazione dei mesopori e micropori con dimensioni dai 3,7 ai 7500 nm di raggio. Il porosimetro consiste di tre parti: un dilatometro, all'interno del quale si inserisce il campione, un sistema di pressurizzazione e un sistema per la misurazione della capacità e della pressione. Lo strumento determina quanto mercurio è penetrato grazie ad un sistema capacitivo formato da un elettrodo fisso, esterno al capillare del dilatometro, e dal mercurio presente all'interno del capillare calibrato del dilatometro. L'esecuzione della misura e il trattamento dei dati, generalmente, seguono una normativa specifica nel settore della diagnostica per la conservazione dei materiali e in particolare si fa riferimento alla normativa NORMAL 4/80.

## A.8 Determinazione della permeabilità al vapor d'acqua

La naturale traspirabilità di un supporto lapideo è una proprietà molto importante da considerare quando si interviene con protettivi o prodotti consolidanti. La sua forte diminuzione, infatti, può portare alla ritenzione di acqua liquida nel materiale favorendo, in questo modo, fenomeni di degrado legati alla presenza di acqua all'interno del sistema, tra cui dissoluzioni, disgregazioni, migrazione dei sali in superficie e creazione di un ambiente favorevole all'attacco biologico.

Inoltre, un'eventuale non omogeneità del trattamento, con conseguente diminuzione della traspirabilità in aree localizzate, può comportare la formazione di antiestetiche e dannose macchie di umidità sul supporto.

Come riportato nel paragrafo 3.1 relativo alle strumentazioni e analisi effettuate, per studiare la traspirabilità dei campioni in laterizio prima e dopo il trattamento viene considerato il parametro della permeabilità al vapore d'acqua in condizioni di elevata umidità relativa, calcolato seguendo le indicazioni della normativa UNI EN 1015-19 del 2000 ("determinazione della permeabilità al vapore d'acqua delle malte da intonaco indurite") e delle normative DIN 52615 e UNI EN ISO 7783-2, dalle quali vengono riprese alcune grandezze come il coefficiente di permeabilità. A differenza della normativa UNI EN 1015-19 in questo studio si utilizzano campioni a forma di parallelepipedo anziché cilindrici.

Per le misurazioni vengono preparati dei recipienti a base quadrata come quello schematizzato in Figura A.3, con dimensioni dell'area di 16 cm<sup>2</sup>, spessore della soluzione salina di nitrato di potassio ad inizio prova di 0,5 cm e spessore dell'intercapedine d'aria tra campione e soluzione salina di circa 1,5 cm. Il provino viene fissato con della cera impermeabile la cui massa rimane costante durante tutto il periodo dell'analisi. I recipienti vengono

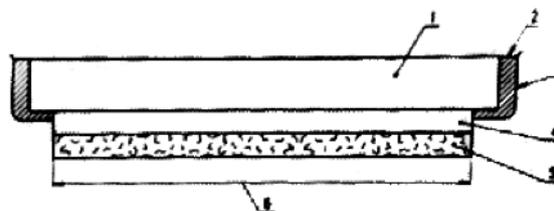


Figura A.3: 1 campione, 2 sigillante, 3 recipiente di prova, 4 intercapedine d'aria, 5 soluzione salina satura, 6 area

mantenuti in camera termoumidostatica a  $(20\pm 2)^\circ\text{C}$  e  $(50\pm 5)\%$  di umidità relativa e pesati regolarmente a intervalli di 24 ore.

Dai risultati così ottenuti vengono determinate le seguenti grandezze:

**Grado di trasmissione del vapore acqueo WDD** (normativa EN ISO7783), rappresenta la massa di vapore acqueo trasmessa in un periodo di tempo stabilito attraverso un provino di una superficie determinata, in condizioni specificate e costanti di umidità relativa sulle due facce del provino.

$$WDD = \frac{\Delta M}{A} \quad (\text{A.9})$$

in  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$  riferita a  $20^\circ\text{C}$ ;  $\Delta M$  rappresenta il valore medio della variazione di peso nell'intervallo di tempo prescelto (generalmente 24 ore) e  $A$  rappresenta l'area superficiale del campione in  $\text{m}^2$ .

**Permeanza al vapore d'acqueo** (normativa UNI EN 1015-19), è definita come il flusso di vapore acqueo passante in condizioni stazionarie attraverso il campione riferito a una superficie unitaria e per una differenza unitaria della tensione di vapore dell'acqua:

$$\Lambda = \frac{1}{A \cdot \Delta p / (\Delta G / \Delta t - R_A)} \quad (\text{A.10})$$

in  $\text{Kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ;  $A$  è l'area del campione in  $\text{m}^2$ ,  $\Delta p$  è la differenza della tensione di vapore dell'acqua tra l'aria dell'ambiente e la soluzione salina,  $\Delta G / \Delta t$  è il flusso del vapore acqueo in  $(\text{Kg}/\text{s})$  e  $R_A$  costituisce la resistenza alla diffusione del vapore acqueo dell'intercapedine d'aria tra il campione e la soluzione salina espresso in  $\text{Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} / \text{Kg}$ .

**Coefficiente di permeabilità** (normativa UNI EN 1015-19) calcolato dalla permeanza al vapore acqueo moltiplicata per lo spessore del campione espresso in metri:

$$\text{permeabilità} = \Lambda \times \text{spessore campione (m)}$$

Il calcolo della permeanza e della permeabilità utilizzando queste unità di misura porta a valori assoluti estremamente bassi determinando una maggiore difficoltà di lettura e interpretazione dei risultati. Per questo permeanza e permeabilità saranno riportate considerando come unità di misura  $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{Pa}$  [114].

**Fattore di resistenza al vapore d'acqua  $\mu$**  (normativa DIN 52615), indica quanto maggiore è la resistenza al vapore data dal materiale rispetto a quella di uno strato d'aria libero dello stesso spessore e alla stessa temperatura, è un fattore adimensionale. Si determina utilizzando le seguenti formule:

$$\mu = \frac{\delta_L \cdot 2400 \cdot (p_1 - p_2)}{WDD \cdot s} \quad \delta_L = \frac{D}{R_D \cdot T} \quad (\text{A.11})$$

In cui  $s$  è lo spessore medio del campione (m);  $p_1, p_2$  sono le pressioni parziali di vapore alle due facce del campione (Pa);  $\delta_L$  rappresenta il coefficiente di diffusione del vapore acqueo nell'aria;  $D$  è il coefficiente di diffusione del vapor d'acqua in  $m^2/h$ ,  $R_D$  è la costante di gas del vapore acqueo ( $462 \text{ Nm}/(\text{Kg}\cdot\text{K})$ ) e  $T$  è la temperatura espressa in gradi Kelvin durante la misura.

## A.9 Determinazione dell'assorbimento d'acqua per capillarità

Per la determinazione dell'assorbimento d'acqua per capillarità vengono seguite le indicazioni riportate dalla normativa UNI 10859 del Gennaio 2000, la quale definisce un metodo per determinare la quantità d'acqua assorbita per capillarità da un provino di materiale lapideo in contatto con acqua deionizzata, per unità di superficie in funzione del tempo.

Secondo quanto riportato dalla normativa vengono calcolati e definiti i parametri significativi della prova:

**Calcolo dell'assorbimento d'acqua per capillarità  $Q_i$** , che corrisponde alla quantità d'acqua assorbita dal provino per unità di superficie al tempo  $t_i$  calcolato con la seguente formula:

$$Q_i = \frac{(m_i - m_0)}{A} \quad (\text{A.12})$$

in  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , in cui  $m_i$  è la massa del provino bagnato al tempo  $t_i$  ( $\sqrt{s}$ ), espressa in grammi e  $m_0$  è la massa dello stesso provino secco, sempre espressa in grammi.

**Calcolo del coefficiente di assorbimento capillare** che corrisponde al coefficiente angolare della curva di assorbimento capillare nel primo tratto lineare fino a trenta minuti:

$$CA = \frac{Q_{30} - Q_0}{\sqrt{t_{30}}} \quad (\text{A.13})$$

in  $\text{mg}/\text{cm}^2\text{s}^{-1/2}$ ;  $Q_{30}$  rappresenta la quantità d'acqua assorbita dal provino per unità di superficie a 30 minuti,  $Q_0$  l'intercetta ottenuta sull'ordinata della retta tracciata nel tratto lineare del grafico e  $\sqrt{t_{30}}$  radice quadrata del tempo a 30 minuti.

## A.10 Misure colorimetriche

Nella scelta del prodotto consolidante da utilizzare su supporti lapidei in genere, l'aspetto estetico gioca un ruolo molto importante. E' fondamentale che il prodotto non comporti notevoli variazioni cromatiche del materiale, poiché queste porterebbero a una falsificazione

della lettura visiva dell'opera su cui si è intervenuti. In particolare, a seguito del trattamento, è spesso osservabile una saturazione del colore con la formazione di un "effetto bagnato" sulla superficie del materiale.

Le analisi colorimetriche permettono di definire quantitativamente un colore, attraverso l'associazione di terne di numeri al colore stesso.

Le analisi colorimetriche appartengono alla disciplina della colorimetria[102], ossia la scienza che studia il colore e cerca di esprimerlo in termini quantitativi, attraverso parametri numerici che lo identificano in maniera univoca e oggettiva a prescindere dalla percezione soggettiva fisiologica dell'osservatore e dai tanti altri fattori che possono influire sul colore di un oggetto. Le analisi del colore possono essere eseguite sia con un colorimetro, che fornisce solamente le coordinate cromatiche, sia con uno spettrofotocolorimetro con il quale è possibile ottenere anche lo spettro di riflettanza.

In passato sono stati concepiti diversi spazi colorimetrici per la rappresentazione del colore e diversi metodi, spesso utilizzando formule complicate, per quantificare il colore ed esprimerlo numericamente. Lo spazio colorimetrico  $L^*a^*b^*$  (CIELAB - 1976), definito dalla CIE (Commission International de l'Eclairage), è attualmente uno dei più conosciuti spazi colorimetrici per la definizione oggettiva del colore attraverso le sue coordinate tricromatiche.

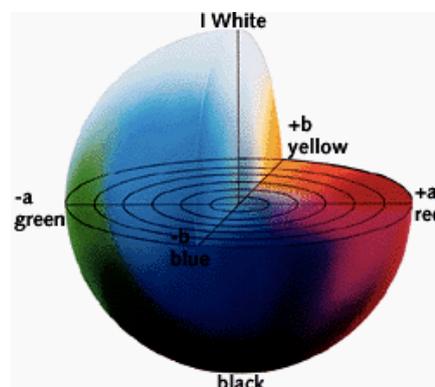


Figura A.4: Spazio CIE  $L^*a^*b^*$

CIE  $L^*a^*b^*$  deriva da un'elaborazione matematica degli spazi cromatici precedenti CIE 1931 e CIE 1964 che permette di arrivare a uno spazio sferico in cui le cui distanze siano sempre proporzionali alle differenze di percezione visiva.

I colori di tale spazio vengono definiti attraverso tre coordinate:

- le due coordinate di *cromaticità*  $a^*$  (rosso-verde) e  $b^*$  (giallo-blu), definite dagli assi ortogonali sul piano equatoriale della sfera;
- la coordinata di *luminosità*  $L^*$ , che assume valori da 0 (nero) a 100 (bianco), rappresentata dall'asse verticale della sfera.

Le differenze di colore, definite dal parametro  $\Delta E^*$ , vengono calcolate in base alle tre coordinate misurate:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Come sorgenti, vengono utilizzate delle sorgenti di luce standard definite "illuminanti normalizzati", uno dei più comuni è l'illuminante D65 che rappresenta la luce del giorno con una temperatura colore intorno ai 6500 K.

In questo studio, le misure vengono condotte utilizzando uno spettrofotometro Konicaminolta CM2600D, con range spettrale 360-740 nm, risoluzione di 10 nm e area di misurazione di 5

mm<sup>2</sup> di diametro. Per ogni misura lo strumento compie tre acquisizioni per la modalità SCI (componente speculare inclusa) e tre per la modalità SCE (componente speculare esclusa).

# Appendice B

## Scheda Tecnica del prodotto Bindzil CC 301

Eka Chemicals  
Industrial Specialties

Website:  
[www.colloidalsilica.com](http://www.colloidalsilica.com)

Email:  
[colloidal.silica@akzonobel.com](mailto:colloidal.silica@akzonobel.com)



## Product Data Sheet

**AkzoNobel**  
Tomorrow's Answers Today

# Bindzil<sup>®</sup> CC301

Bindzil<sup>®</sup> CC301 is a neutral, aqueous dispersion of colloidal silica that is approximately 28% solids by weight. The silica dispersion is sterically stabilized and the amorphous silica particles carry a negative surface charge. The particles are discrete, have a smooth, spherical shape, and are present in a narrow particle size distribution. The particles have also been surface modified with a reactive epoxy silane. The physical appearance of the dispersion is a clear liquid, slightly more viscous than water. Bindzil<sup>®</sup> CC301 is produced for world-wide distribution.

### Typical Properties

|                              |                     |
|------------------------------|---------------------|
| Silica, wt%:                 | 28                  |
| Average Particle Size, nm:   | 7                   |
| pH:                          | 8.0                 |
| Viscosity, cP:               | 5                   |
| Density, g/cm <sup>3</sup> : | 1.2                 |
| Reactive hydroxyl groups     | 0.45 mol/kg product |
| Ethanol, wt%                 | 2.5                 |

### Range of Applications

Bindzil<sup>®</sup> CC301 is a versatile product that has many different applications and functions. Please refer to our web site or contact your sales representative for application assistance.

### Storage, Handling, & Transport

Bindzil<sup>®</sup> CC301 should be transported and stored at a temperature of 5-35°C (40-95°F). If the silica dispersion is allowed to freeze, the silica will irreversibly precipitate. For packaged goods, any translucent packages should be stored out of direct sunlight or bright light. Under recommended conditions, Bindzil<sup>®</sup> CC301 has a shelf life of at least twelve months after production.

Bindzil<sup>®</sup> CC301 is available only in packaged quantities. Please contact your local sales representative for more information.

Before handling this material, review the corresponding Material Safety Data Sheet. If you have misplaced your copy, please contact your local sales representative for a replacement.

Information herein is given in good faith and is accurate to the best of our knowledge. Information and suggestions are made without warranty or guarantee of results. Before using, user should determine the suitability of the product for its intended use and user assumes the risk and liability in connection therewith. The application, use and processing of our products and the products manufactured by you on the basis of our technical advice are beyond our control and, therefore, entirely your own responsibility. Our products are sold in accordance with our General Conditions of Sale and Delivery. We do not suggest violation of any existing patents or give permission to practice any patented invention without a license.

Bindzil<sup>®</sup>, Levasil<sup>®</sup>, Cembinder<sup>®</sup> and Bevasil<sup>®</sup> are registered trademarks of AkzoNobel and Eka Chemicals in some countries world-wide.

Serving global markets from offices in: Brazil, China, Germany, Sweden, Taiwan, & USA

**Bindzil<sup>®</sup>**

01676\_03H400

## Bibliografia

- [1] G. Amoroso, *Trattato di scienza della conservazione dei monumenti*, ALINEA editrice, Firenze 2002.
- [2] Prof. Luca Venturi, corso di *Elementi di tecnologia dell'architettura. I laterizi. I<sup>a</sup> parte*, Università di Bologna, Polo scientifico-didattico di Ravenna, A.A. 2007-2008.
- [3] Antonia Guerra, *Dai Romani un materiale ecosostenibile: il laterizio*, maggio 2009. [www.architetturaecosostenibile.it](http://www.architetturaecosostenibile.it)
- [4] Umberto Alesi, *Il restauro dei materiali in architettura*, Tecnoservizi s.c.r.l., Ascoli Piceno, Tipografia Fast Edist, Acquaviva Picena (AP). [www.umbertoalesi.it](http://www.umbertoalesi.it)
- [5] E. Martuscelli, *La chimica macromolecolare applicata alla conservazione dei manufatti lapidei*, Paideia Firenze 2004.
- [6] G. Baronio, L. Binda, *Studio sull'alterazione delle murature in laterizio*, in "L'edilizia e l'industrializzazione", 1989.
- [7] L. Falchi, *Studio chimico-fisico di consolidanti a base di resine acriliche e silici colloidali in dispersione acquosa per malte storiche*, Tesi specialistica in Scienze chimiche per la conservazione e il restauro, Relatore prof. Guido Biscontin, Università Ca' Foscari di Venezia, Facoltà di Scienze MM. FF. NN., A.A 2008-2009.
- [8] G. Biscontin, G. Driussi, G. Ferrari, E. Zendri, *La protezione delle murature in mattone con silani: le mura di Ferrara* in: "Le superfici dell'Architettura: il cotto. Caratterizzazione e trattamenti", Bressanone 1992.
- [9] A. Campanella, A. Casoli, M. P. Colombini, R. Marini Bettolo, M. Matteini, L. M. Migneco, A. Montenero, L. Nodari, C. Piccioli, M. Plossi Zappalà, G. Portalone, U. Russo, M. P. Sammartino, *Chimica per l'arte*, Zanichelli Editore, 2007.
- [10] M. Matteini, A. Moles, *La chimica nel restauro. I materiali dell'arte pittorica*, Nardini Editore, 2007.
- [11] G. G. Amoroso, M. Camaiti, *Scienza dei materiali e restauro, la pietra: dalle mani degli artisti e degli scalpellini a quelle dei chimici macromolecolari*, Alinea Editore, Firenze 2007.
- [12] A. Cadorin, *Studio e valutazione delle proprietà consolidanti di sistemi inorganici nanofasici applicati su supporti porosi*, Tesi di Laurea specialistica in Scienze e Tecnologie dei Materiali, Relatore prof.ssa Elisabetta Zendri, Università Ca' Foscari di Venezia, Facoltà di Scienze MM. FF. NN., A.A 2007-2008.
- [13] L. Falchi, E. Balliana, L. Agostinetto, F. C. Izzo, G. Biscontin, E. Zendri, *Nanosilica-based consolidants distribution in a carbonatic matrix*, Book of abstract, Grecia, pp. ---, Convegno: NICOM4 Nanotechnology in Construction 4th International Symposium, Agios Nikolaos, Crete, Greece, 20-22/05/ 2012 (*Abstract in Atti di convegno*).
- [14] J. Zhuang, N. Goeppert, C. Tu, J. McCarthy, E. Perfect, L. McKay, *Colloid transport with wetting fronts: Interactive effects of solution surface tension and ionic strength*, in: "Water Research", ELSEVIER, febbraio 2009.
- [15] Scienza dei Beni Culturali-Progetto Raphael-Comarech, *Conoscenze e sviluppo di criteri per la definizione e valutazione della compatibilità nelle malte per il restauro*, Atti della

- giornata di studio, Ed. scien. G. Biscontin, A. Moropoulou, J. Delgado Rodriguez, Bressanone 2000.
- [16] G. Biscontin, R. Cecchi, *Progetto e intervento di consolidamento sui materiali litoidi. Considerazioni e proposte operative per un nuovo cantiere*, in: "Materiali lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione", supplemento al n. 41/1987 del "Bollettino d'arte" del Ministero per i Beni e le Attività Culturali".
- [17] G. Biscontin, B. Driussi, *Colour changes in resin-treated stone materials*, scientific methodologies applied to works art, Firenze 1984, p.101.
- [18] M. Matteini, A. Moles, *Aspetti critici del trattamento fondato sull'impiego di idrato di bario*, in: "C. Danti, M. Matteini, A. Moles, (Editor), Florence: Centro Di della Edifimi s.r.l. (1990)" pp. 297-302.
- [19] G. Biscontin, E. Zendri, G. Driussi, *Reversibilità e prestazioni delle operazioni e dei prodotti per il restauro*, in "La reversibilità nel restauro. Atti del convegno di studi di Bressanone. Scienza e Beni Culturali XIX", 2003, Bressanone, Ed. Arcadia Ricerche.
- [20] R. Giorgi, L. Dei, P. Baglioni, *A new Method for consolidating wall paintings based on dispersions of lime in alcohol*, Stud. Cons. 45(2000) 154-161.
- [21] R. Kasemann, H. Schmidt, *New J. Chem.*, 1994, 18, 1117.
- [22] E. Wendler, D. D. Klemm, R. Snethlage, in: *Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Durability of Building Materials and Components*, J. M. Baker, P.J. Nixon, A. J. Majumdar, H. Davies, E. & F. N. Spon, Chapman and Hall: Brighton, U. K., 1991.
- [23] G. G. Amoroso, V. Fassina, *Stone Decay and Conservation*, ELSEVIER Science Publisher, Amsterdam 1983.
- [24] A. Laurenzi, M. L. Tabasso, *La conservazione dei materiali lapidei: aspetti scientifici e tecnici*, Venezia, 1988.
- [25] S. Z. Lewin and N. S. Baer, *Rationale of the Barium Hydroxide-Urea Treatment of Decayed Stone*, Studies in Conservation, Vol. 19, No. 1 (Feb., 1974), pp. 24-35.
- [26] M. Matteini, A. Moles, S. Giovannoni, *Un sistema protettivo minerale per le pitture murali a base di calcio ossalato: proposta di un metodo e verifiche analitiche*, ICR, 1994.
- [27] T. J. S. Learner, *Analysis of Modern Paints*, The Getty Conservation Institute, Canada 2004.
- [28] C. V. Horie, *Materials for Conservation, Organic consolidants, adesive and coatings*, ELSEVIER, Great Britain 1987.
- [29] L. Borgioli, P. Cremonesi, *Le resine sintetiche usate nel trattamento delle opere policrome*, collana "I talenti", editore Il Prato, Padova 2005.
- [30] L. Lazzarini, M. L. Tabasso, *Il restauro della pietra*, Ed. Cedam, Padova, 1986.
- [31] AA. VV., *I silicati nella conservazione, Indagini, esperienze e valutazioni per il consolidamento dei manufatti storici*, Atti del congresso internazionale, Villa Gualino, Torino, 13-15 Febbraio 2002.
- [32] R. Beninato, S. Borgatello, L. Furlanetto, Dispensa del corso: *Tecniche e Prodotti per l'intervento di restauro*, prof. Guido Biscontin, corso di laurea in "Scienze Chimiche per la Conservazione e il Restauro", Università Ca' Foscari di Venezia, A.A. 2006-2007.

- [33] E. Zendri, G. Biscontin, I. Nardini, S. Riato, *Characterization and reactivity of silicatic consolidant*, *Construction and Building Materials* 21 (2007) pp.1089-1106.
- [34] Leonardo Borgioli, *Polimeri di sintesi per la conservazione della pietra*, Il Prato.
- [35] M. Matteini, A. Moles, M.R. Nepoti, I. Tosini, *Il Pulpito di Donatello del Duomo di Prato: indagini scientifiche sullo stato di conservazione e sui passati trattamenti con fluosilicati*, *OPD Restauro* n.6.
- [36] G. Alessandrini, M. Matteini, G. Torraca, *Il restauro dei restauri: i vecchi trattamenti con fluosilicati*. "Diagnosi e progetto per la conservazione dei materiali dell'architettura", pubblicazioni ICR, 1995, pp. 349-356.
- [37] E. Zendri, G. Biscontin, R. Ganzerla, L. Storaro, *Caratterizzazione e reattività di consolidanti di natura silicatica*, in AA.VV. "I silicati nella conservazione" volume degli atti del congresso internazionale, Villa Gualino, Torino, 13-15 febbraio 2002, Associazione Villa dell'Arte O.N.L.U.S., pp 37-41.
- [38] National Nanotechnology Initiative. What is Nanotechnology? url: <http://www.nano.gov/html/facts/whatIsNano.html>.
- [39] P. Baglioni, R. Giorgi, *Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage*, *Soft Matter*, 2(2006), 293-303.
- [40] P. Baglioni, R. Giorgi, L. Dei, *Soft condensed matter for the conservation of cultural heritage*, *C. R. Chimie* 12 (2009), pp 61-69.
- [41] P. Baglioni, E. Carretti, L. Dei, R. Giorgi, in: B.H. Robinson (Ed.), *Nanotechnology in Wall Painting Conservation*, Selfassembly, IOS Press, 2003, pp. 32.
- [42] R. Giorgi, L. Dei, P. Baglioni, *Studies in Conservation* 45 (2000) 154.
- [43] M. Ambrosi, L. Dei, R. Giorgi, C. Neto, P. Baglioni, *Langmuir* 17 (2001) 4251.
- [44] B. Salvadori, L. Dei, *Langmuir* 17 (2001) 2371.
- [45] M. Bonini, S. Lenz, R. Giorgi, P. Baglioni, *Langmuir* 23 (2007) 8681.
- [46] E. Carretti, L. Dei, P. Baglioni, *Langmuir* 19 (2003) 7867.
- [47] E. Carretti, B. Salvadori, P. Baglioni, L. Dei, *Studies in Conservation* 50 (2005) 1.
- [48] E. Carretti, R. Giorgi, D. Berti, P. Baglioni, *Langmuir* 23 (2007) 6396.
- [49] P. Baglioni, M. Ceccato, L. Dei, R. Giorgi, C.V. Schettino, *Langmuir* 18 (2002) 8198.
- [50] R. Giorgi, C. Bozzi, L. Dei, C. Gabbiani, B.W. Ninham, P. Baglioni, *Langmuir* 21 (2002) 8495.
- [51] R. Giorgi, L. Dei, C.V. Schettino, P. Baglioni, *A New Method for Paper Deacidification Based on Calcium Hydroxide Dispersed in Nonaqueous Media*, in: V. Daniels, A. Donnithorne, P. Smith (Eds.), *Preprint of the IIC Congress 2002 e Works of Art on Paper, Books, Documents and Photographs: Techniques and Conservation*, IIC, London, 2002, pp. 69.
- [52] R. Giorgi, D. Chelazzi, P. Baglioni, *Langmuir* 21 (2005) 10743.
- [53] R. Giorgi, D. Chelazzi, P. Baglioni, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 83 (2006) 567.

- [54] A. Cadorin, *Studio del comportamento di consolidanti in dispersione acquosa applicati su supporti porosi*, Tesi di Laurea triennale in Scienze e Tecnologie dei Materiali, Relatore prof.ssa Elisabetta Zendri, Università Ca' Foscari di Venezia, Facoltà di Scienze MM. FF. NN., A.A 2003-2004.
- [55] G. Fortunati, *Studio chimico-fisico sull'effetto consolidante della silice colloidale in malte di calce tradizionali*, Tesi di Laurea in Chimica Industriale, Relatore Prof. Guido Biscontin, Università Ca' Foscari di Venezia, Facoltà di Scienze MM. FF. NN., A.A 1997-1998.
- [56] S. Ornelli, *Studio di consolidanti inorganici a base di silice applicati su supporti a matrice carbonatica*, Tesi di Laurea triennale in STCCR, Relatore Prof.ssa Elisabetta Zendri, Università Ca' Foscari di Venezia, Facoltà di Scienze MM. FF. NN., A.A 2006-2007.
- [57] P. Maravelaki- Kalaitzaki, N. Kallithrakis-Kontos, Z. Agioutantis, S. Maurigiannakis, D. Korakaki, *Evaluation of silicon-based strengthening agents on porous limestones*, *Progress in Organic Coatings*, 57 (2006) pp. 140-148.
- [58] E. Costa, L. Dei, M. C. Gaetani, A. Giovagnoli, M. Ioele, *Studio di consolidanti nanometrici per il consolidamento della pellicola pittorica dei dipinti murali*, Lo Stato dell'Arte 5, V Congresso Nazionale IGIIC, Nardini Editore, Cremona 2007 pp. 193-198.
- [59] R. Mazzari, U. Dainese, G. Driussi, G. Biscontin, M. Tonon, Z. Morabito, *Comportamento di nanosistemi dispersi in acqua per il consolidamento di superfici architettoniche*, *Scienza e Beni Culturali XXIII* 2007, pp.617-624.
- [60] P. Baglioni, R. Giorgi, *Soft Matter* 2 (2006) 293.
- [61] C. Salazar-Hernández, M.J. Puy Alquiza, P. Salgado, J. Cervantes, *TEOS-colloidal silica-PDMS-OH hybrid formulation used for stone consolidation*, *J. Applied Organometallic Chemistry* 24 (2010) 481-488.
- [62] M.J. Mosquera, D.M. de los Santos, T. Rivas, *Surfactant-Synthesized Ormosils with Application to Stone Restoration*, *J. Langmuir* 26(9) (2010) 6737-6745.
- [63] M.J. Mosquera, D.M. de los Santos, A. Montes, L. Valdez-Castro, *New Nanomaterials for Consolidating Stone*, *J. Langmuir* 24 (2008) 2772-2778.
- [64] S.Z. Lewin, G.E. Wheeler, *Proceedings of the 5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Presses Polytechniques Romandes: Lausanne, Switzerland, 1985.
- [65] G.W. Scherer, G.E. Wheeler, *Stress development drying of conservare OHR*, in: A. Moropoulou, F. Zezza, E. Kollias, I. Papachristodoulou (Eds.), 4th International Symposium on the conservation of monuments in the mediterranean Proc. Vol. 3, Rhodes, May 6-11, 1997, pp. 355-362.
- [66] M.J. Mosquera, J. Pozo, E. Esquivias, *Stress during drying of two stone consolidants applied in monumental conservation*, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 26 (2003) 1227-1231.
- [67] E. Miorin, *Modificazione della macchi abilità di piastrelle ceramiche e pietra naturale mediante sol-gel*, Tesi di Master in "Trattamenti di Superficie per l'Industria", Relatori Ing. Cesare Pagura, Dr.ssa Monica Fabrizio, Università degli Studi di Padova, Facoltà di Scienze MM. FF. NN., Facoltà di Ingegneria, A.A. 2005-2006.
- [68] A. P. Ferreira Pinto, J. Delgado Rodriguez, *J. Cultural Heritage* 2008, 9, 38.

- [69] E.K. Kim, J. Won, J. Do, S.D. Kim, Y.S. Kange, *Effects of silica nanoparticle and GPTMS addition on TEOS-based stone consolidants*, J. Cult. Herit. 10 (2009) 214-221.
- [70] M.R. Escalante, J. Valenza, G.W. Scherer, *Compatible consolidants from particle-modified gel*, in: V. Fassina (Ed.), In Proc. 9th Int. Cong. On deterioration and conservation of stone, Vol. 2, Venice, June 19-24, Elsevier, Netherlands, 2000, pp. 459-465.
- [71] E. Aggelakopoulou, P. Charles, M.E. Acerra, A.I. Garcia, R.J. Flatt, G.W. Scherer, *Rheology optimization of particle modified consolidants*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 712 (2002) 15-20.
- [72] C. Miliani, M.L. Velo-Simpson, G.W. Scherer, *Particle-modified consolidants: A study on the effect of particles on sol-gel properties and consolidation effectiveness*, J. Cult. Herit. 8 (2007) 1-6.
- [73] L. Toniolo, T. Poli, V. Castelvetro, A. Manariti, O. Chiantore, M. Lazzari, *Tailoring new fluorinated acrylic copolymers as protective coatings, for marble*, J. Cult. Herit. 3 (2002) 309-316.
- [74] M. Mazzola, P. Frediani, S. Bracci, A. Salvini, *New strategies for the synthesis of partially fluorinated acrylic polymers as possible materials for the protection of stone monuments*, Eur. Polymer. J. 39 (2003) 1995-2003.
- [75] M. Puterman, B. Jansen, H. Kober, *Development of organosilicone-polyurethanes as stone preservation and consolidation materials*, J. Appl. Polym. Sci. 59 (1996) 1237-1242.
- [76] E.K. Kim, S.Y. Park, H.D. Cho, J. Won, J. Do, S.D. Kim, *Development of alkoxysilane mixed solution as stone preservation and consolidation materials*, J. Conserv. Sci. 21 (2007) 21-32.
- [77] M.J. Mosquera, D.M. de los Santos, A. Montes, *Producing new stone consolidants for the conservation of monumental stones*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 852 (2005) OO6.4.1-OO6.4.7.
- [78] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartulli, *Nature* 359 (1992) 710.
- [79] J.S. Beck, J.C. Vartulli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. Mc Cullen, J.B. Higgins, J.L. Schenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [80] C. J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc.: New York, 1990.
- [81] H. Schmidt, B. Seiferling in *"Better Ceramics Through Chemistry II"*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1986), p. 739.
- [82] E.J.A. Pope, J.D. Mackenzie in *"Better Ceramics Through Chemistry II"*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1986), p. 809.
- [83] E.J.A. Pope, J.D. Mackenzie, *Mat. Sci. Research*, 20 (1986) 187-194.
- [84] C. Sanchez et al. In: *Comptes Rendus Chimie* 13 (2010), p. 3.
- [85] J. Livage e J. Lemerle. In: *Annual Reviews of Materials Science* 12 (1982), p. 103.
- [86] W. Stober, A. Fink e E. Bohn. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 26 (1968), p. 62.
- [87] M. Ebelmen. In: *Annales de Chimie et de Physique* 16 (1846), p. 129.

- [88] T. Graham. In: *Journal of Chemical Society* 25 (1847), p. 854.
- [89] L.L. Hench e J.K. West. In: *Chemical Reviews* 90 (1990), p. 33.
- [90] G. Sponchia, *Studio di nanoparticelle di silice mesoporose e loro utilizzo come supporto per la sintesi di particelle di dimensione controllata*, Tesi di Laurea Magistrale in Scienze dei Materiali, Relatore prof. Pietro Riello, Università Ca' Foscari di Venezia, Facoltà di Scienze MM. FF. NN., A.A. 2010-2011.
- [91] Appunti e dispense del corso: *Chimica delle superfici interfasi e colloidali*, prof. Alvisè Benedetti, Università Ca' Foscari di Venezia, corso di Laurea Magistrale in Scienze chimiche per la conservazione e il restauro, A.A. 2011-2012.
- [92] W. Stober. *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 26.1 (gen. 1968), pp. 62–69. issn: 00219797.
- [93] Herbert Giesche. *Synthesis of monodispersed silica powders II. Controlled growth reaction and continuous production process*, in: *Journal of the European Ceramic Society* 14.3 (gen. 1994), pp. 205–214. issn: 09552219.
- [94] Introduction, *Studies of the Kinetics of the Precipitation of Uniform Silica Particles through the Hydrolysis and Condensation of Silicon Alkoxides*, in: *Interface* 142.1 (1991).
- [95] Chemical Engineering, *Uniform Silica Particle Precipitation: An Aggregative Growth Model*, in: *Interface* 142.1 (1991).
- [96] C. Y. Li *et al.*, *Ormosils as matrices in inorganic-organic nanocomposites for various optical applications*, *Proc. SPIE* 1758 — Sol-Gel Optics II: 410–9, 1992.
- [97] J. F. Crombie, *Coating protects organic materials from photodegradation*, *Chemical Technology*, maggio 2006.
- [98] Mackenzie, J. D.; Chung, Y. J.; Hu. Y. J. *Non-Cryst. Solids* 1992, 147/148, 271.
- [99] A. Stefani, *Studio e comportamento di nano dispersioni a base di silice per il consolidamento di materiali porosi*, Tesi di Laurea Magistrale in Scienze Chimiche per la conservazione e il restauro, Relatore Prof.ssa Elisabetta Zendri, Università Ca' Foscari di Venezia, Facoltà di Scienze MM. FF. NN., A.A. 2009-2010.
- [100] B. A. Morrow, J. McFarlan, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 1395.
- [101] D. M. Marzouqa, M. B. Zughul, M. O. Taha, H. A. Hodali, *J. Porous Mater.*, 2012.
- [102] Konika Minolta, *La comunicazione precisa del colore*, Konika Minolta Sensing.  
<http://venus.unive.it/matdid.php?utente=elizen&base=%2Fmanuale+colore.pdf&cmd=file>.
- [103] E. Zendri, E. Balliana, F.C. Izzo, M. Melchiorre Di Crescenzo, L. Falchi, M. Sgobbi, G. Biscontin *The choice of parameters for the monitoring and the maintenance of architectural stone surfaces*, Euromed2012, 4th International Conference, Progress in Cultural Heritage Preservation Short Paper, Brentwood, M. Ioannides, D. Fritsch, J. Leissner, R. David, F. Remondino, R. Caffo, pp. 331-336, Convegno: Euromed 2012 4th International Conference in Cultural Heritage, Lemesos, Cyprus, 29 Ott-3 Nov 2012 (ISBN 9781907132414) (*Articolo in Atti di convegno*).
- [104] V.K. Pecharsky e P.Y. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer, 2003.

- [105] A. Guinier. *X-Ray Diffraction in Crystal, Imperfect Crystal, and Amorphous Bodies*. W.H.Freeman e Company, 1963.
- [106] S. Brunauer, P.H. Emmett e E. Teller. In: *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938), p. 309.
- [107] R.Cozzi, p. Trotti, t. Ruaro, *Elementi di analisi chimica strumentale*, editore Zanichelli, Bologna 1998.
- [108] P. Atkins, J. De Paula, *Chimica fisica*, quarta edizione italiana condotta sulla settima edizione americana (1998).
- [109] S. Polizzi, dispense del corso di microscopia ottica ed elettronica, A.A. 2006-2007, Università Cà Foscari di Venezia.
- [110] D.B. Williams, CB. Carter, *Transmission electron microscopy: a textbook fo material science*, second edition, Springer 1996, New York.
- [111] M. Matteini, a. Moles, *Scienza e restauro, metodi di indagine*, settima edizione Nardini editore, Firenze 2003, pp 69-99.
- [112] Appunti e dispense del corso: *Chimica del restauro I*, prof.ssa Elisabetta Zendri, Università Ca' Foscari di Venezia, corso di Laurea Triennale in STCCR, A.A. 2007-2008.
- [113] Esquivias, Teresa Rivas, Benita Silva, Maria J. Mosquera, Josefa Pozo, Luis *Application of mercury porosimetry to the study of xerogels used as stone consolidants*, in: *Journal of Non-Crystalline Solids* 311 (2002) 185–194.
- [114] Come viene descritto anche dalla normativa UNI EN ISO 7783-2 del Febbraio 2001 *Prodotti e sistemi di verniciatura di opere murarie in calcestruzzo; determinazione e classificazione del grado di trasmissione del vapore acqueo (permeabilità)*.

## *Ringraziamenti*

Tantissime sono le persone che devo ringraziare per avermi aiutato a portare a termine il mio lavoro di tesi.

Prima di tutto, vorrei ringraziare il mio relatore, prof. Alvisè Benedetti, per avermi sempre sostenuto e incoraggiato a proseguire, per la grande fiducia e interessamento dimostratomi e perché nonostante i suoi tanti impegni è sempre stato presente.

Un grandissimo grazie lo devo alle mie due correlatrici, prof.ssa Loretta Storaro e dott.ssa Laura Falchi, per la loro piena disponibilità e simpatia, per tutti gli insegnamenti e i consigli che hanno saputo darmi e per avermi guidata nella stesura di questo lavoro con grande pazienza e attenzione.

Ringrazio sentitamente Tiziano, Martina e Davide per le analisi XRD, BET e al TEM, ma soprattutto per i consigli, la loro pazienza e la loro disponibilità, per le chiacchierate e le battute scambiate in corridoio. Grazie ad Aldo ed Elisa, sempre pronti a rispondere alle mie domande. Un grazie a Nicolò per le analisi al SEM, a Gabriele, a Riccardo, a Gloria, a Michele e a Marika per il loro grande aiuto, per la loro altrettanto grandissima simpatia e per il bellissimo ambiente che si è creato in questi mesi.

Un pensiero va anche a tutti i miei amici e amiche dell'università, sia di questi due ultimi anni sia di quelli precedenti, e a tutti i miei amici/amiche di sempre.

In particolare un grande grazie e un grande abbraccio vanno a Francesca, mia compagna di banco e amica in tutti questi 5 anni di università. Grazie per aver condiviso con me quest'avventura, per la tua presenza nei momenti di sconforto e per tutti i momenti felici e allegri che abbiamo passato insieme.

Il mio più grande grazie va alla mia famiglia, a Raffaele e a Valeria, per avermi sempre appoggiata e incoraggiata in tutte le mie scelte. Grazie per il vostro sostegno e per aver sempre creduto in me e nelle mie capacità, forse anche più di me stessa. Grazie a Marco e Marta per avermi aiutata, e a tutti per essere un riferimento importante.

E infine, il ringraziamento più caloroso ad Andrea per avermi fornito il materiale su cui lavorare e per le serate che hai passato seduto vicino a me davanti al computer. Grazie per essermi sempre stato vicino sopportando i miei sbalzi di umore e incoraggiandomi in tutto.