

PIOGGIA E CORROSIONE: I LORO EFFETTI SUL MARMO

PAOLO L. PARRINI, ARRIGO SOVERINI
Istituto G. Donegani, via Fauser 4, 28100 Novara

Che l'effetto della dispersione nell'aria di sostanze come SO_x ed NO_x comporti la trasformazione di questi in acidi forti (H_2SO_4 e HNO_3) è ormai decisamente consolidato.

I meccanismi con cui tali trasformazioni avvengono sono diversi: si va dall'ossidazione atmosferica dell' SO_2 , a quella fotochimica e infine all'ossidazione catalitica. Tutte comportano la trasformazione dell'anidride solforosa in prodotti acidi finali tipo H_2SO_4 . Una sorte analoga subiscono gli ossidi di azoto (NO , NO_2 , N_2O , ecc.) che, specialmente in presenza di ozono, si trasformano in acido nitroso e poi in acido nitrico, HNO_3 .

Per questo, aerosol acidi e particelle acide, quali alcuni solfati, nebulizzate e microscopiche sono certamente presenti nell'atmosfera a causa degli effluenti gassosi derivanti da molte delle attività industriali sviluppatesi negli ultimi cinquant'anni e tali prodotti si mescolano intimamente con la pioggia, facendo cambiare, anche in modo drammatico, il suo grado di acidità, come è stato accertato da tanti ricercatori in tutto il mondo.

Non molti però hanno avuto la possibilità di effettuare con continuità delle osservazioni sull'influenza di questa pioggia « acida » su edifici di marmo, perfettamente assimilabili a monumenti artistici, e dei quali si può conoscere tutto l'iter storico fino dal momento in cui il materiale lapideo è stato esposto all'atmosfera, avendo inoltre la possibilità, attuale, del confronto con il materiale inalterato. Cioè non sempre è possibile accedere ad un esempio sperimentale, che

può essere di grande aiuto nell'interpretazione ed anche nella previsione (ma speriamo, in futuro, nella prevenzione) dei fenomeni simili a quelli che accadono su opere d'arte di grande importanza storica-artistica.

Questa opportunità ci è stata offerta dalla Sede dell'Istituto Donegani di Novara (vedi fig. 1) che è stata costruita, nell'aspetto attuale, nel 1939-41 e finita, con marmo grigio proveniente dalla zona di Carrara del tipo Bardiglio, sul finire del 1941.

Come si può vedere dalla fotografia, essendo l'edificio privo di tetto, le precipitazioni atmosferiche hanno potuto investire il rivestimento marmoreo liberamente, così come possono fare su di una statua o su di un arco monumentale dello stesso materiale. Le zone sottovento sono assimilabili perfetta-

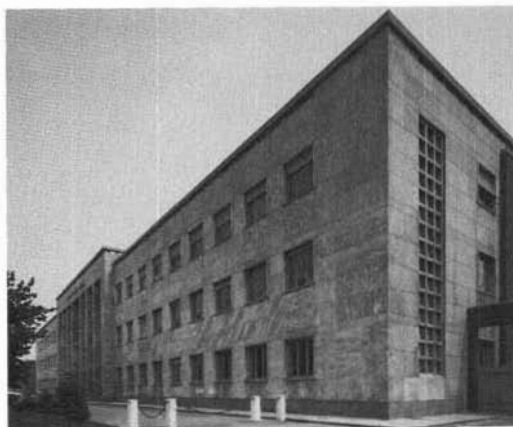


Fig. 1. — Edificio principale dell'Istituto « G. Donegani » di Novara.

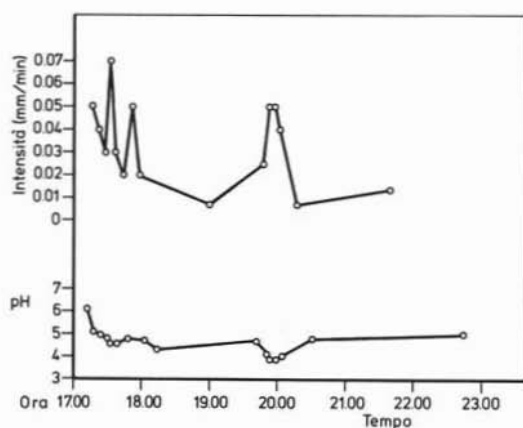


Fig. 2. — Esame temporale della pioggia del giorno 26-5-1983 a Novara.

mente a quelle che si ritrovano in un'opera d'arte scolpita di certe dimensioni, per cui la differenza di comportamento fra questo edificio ed un monumento marmoreo può eventualmente imputarsi alla differenza del tipo di marmo che però non può essere così forte da snaturare i risultati che si sono trovati con le nostre osservazioni quasi quotidiane.

Ovviamente, essendo questo edificio situato in una zona industriale, ha avuto, specialmente nel passato, degli attacchi particolarmente forti di ossidi d'azoto che superano sicuramente quello che può accadere a molti dei monumenti artistici marmorei, ma ciò non fa altro che confermare, anche se in modo estremizzato, i meccanismi che possono coinvolgere un monumento se, per una serie di circostanze (dal regime dei venti a quello delle condense, dalla possibilità di inversioni termiche agli altri fenomeni atmosferici), si trova in ambienti simili, anche se non continuativi.

Devo ancora premettere che uno dei dodici Dipartimenti, in cui attualmente è suddiviso l'Istituto Donegani, si occupa, da anni, di protezione dell'ambiente ed un laboratorio mobile è particolarmente attrezzato per misure meteorologiche e di inquinamento atmosferico, con particolare riguardo alle precipitazioni e alla determinazione, in continuo, del loro pH fino dai primi istanti dell'evento. Questo permette di controllare l'acidità della pioggia nei primi momenti, che qualche volta hanno mostrato a Novara

valori molto bassi con pH di 3,7-3,8 (fig. 2). D'altra parte, valori solo leggermente superiori (pH = 4) sono stati trovati durante la pioggia proprio nel centro di una grande città italiana, dal nostro laboratorio mobile, durante il mese di luglio 1982, per cui acidità del genere sono presenti attualmente anche da noi (e in realtà non sappiamo quali sorprese potremmo avere con un'indagine sistematica su tutto il territorio nazionale), pur essendoci la tendenza all'intensificazione del fenomeno nell'emisfero nord (Norvegia, Svezia, ecc.) come è ben noto.

Se passiamo ora all'esame dei dati sperimentali ottenuti, si devono tener presenti alcuni valori ricavati dalla letteratura e che si riferiscono ad alcune zone degli Stati Uniti d'America. La corrosione rilevata in queste zone su materiale calcareo esposto, senza protezione, all'atmosfera in regioni di precipitazione media (90-100 cm d'acqua per anno), espressa come perdita di « spessore », è stata nello stato di New York e nell'Indiana, sulla base dei dati degli ultimi 50 anni, di 30-32 $\mu\text{m/a}$. I rilievi da noi fatti sulle lastre di marmo di rivestimento esterno dell'edificio dell'Istituto Donegani, esposte per 42 anni, hanno dato una corrosione massima, rispetto al prodotto di partenza, di 36 $\mu\text{m/a}$, in notevole accordo con i dati di letteratura (vedi tav. 1).

Tutta la corrosione osservata non può essere imputata all'azione diretta della pioggia acida, il che sarebbe veramente impressionante, ma diversi sono i fattori, come vedremo, che concorrono a questi fenomeni, anche se la pioggia acida è sicuramente la prima responsabile e quella che innesca una sequenza di fatti concatenati di tipo espo-

TABELLA 1

Entità della corrosione su materiale calcareo esposto senza protezione

LOCALITÀ	TEMPO ANNI	CORROSIONE $\mu\text{m/a}$
STATI DI NEW YORK ED INDIANA, USA (*)	750	30-32 $\mu\text{m/a}$
ISTITUTO GUIDO DONEGANI - NOVARA	42	34-36 $\mu\text{m/a}$

(*) E.M. WINKLER-STONE - *Properties, durability in man's environment*, New York, 1975.

nenziale.

Nei nostri studi, condotti per rilevare i meccanismi che stanno alla base di questi risultati sperimentali, abbiamo effettuato diversi test di laboratorio, non solo per capire i vari andamenti basandoci su ipotesi diverse, ma anche per stabilire una metodologia di controllo e di indagine che permetta di verificare la bontà degli interventi volti alla neutralizzazione degli effetti della pioggia e degli altri fenomeni naturali, mediante l'utilizzazione di sostanze protettive e consolidanti attualmente allo studio nei nostri centri di ricerca.

Uno dei test più significativi è quello di misurare la corrosione direttamente su di un provino cubico di 5 cm di lato, immerso in una soluzione solforica tenuta in agitazione e mantenuta a pH costante, in modo da non risentire dell'effetto neutralizzante del carbonato di calcio. I valori trovati sul marmo in esame sono riportati in fig. 3. Come si può vedere, il valore della corrosione trovato a pH 4 è di circa 3 µm. In tav. 2 riportiamo i valori di corrosione ottenuti con altri test simulanti la pioggia (allo stesso pH) e riferendoci al caso limite di una superficie orizzontale totalmente interessata dalla precipitazione annua standard di 100 cm/a.

Il valore teorico della corrosione, riferita alla sola neutralizzazione stechiometrica dell'H₂SO₄, sarebbe in queste condizioni di circa ≈ 1,9 µm/a (5 g CaCO₃/m²a). Anche se i risultati dei vari test sono abbastanza differenti fra loro (e ciò è dovuto alle diverse metodologie e campioni adottati), è sorprendente come la corrosione assuma una dimen-

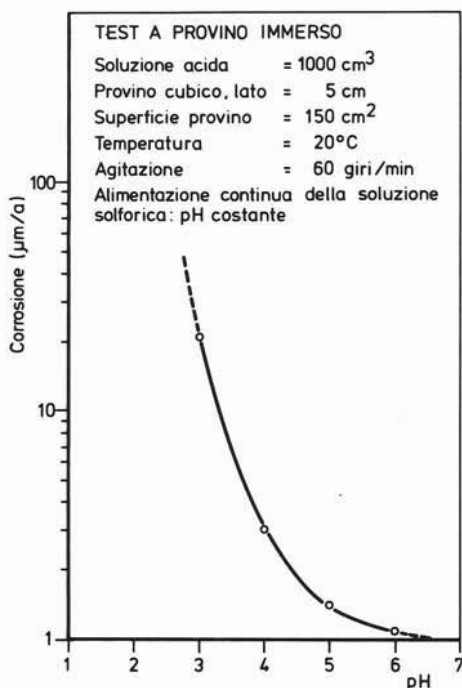


Fig. 3. — Corrosione vs pH-test a provino immerso.

sione contenuta fra 1,3 e 3 µm/a. Se si considera il test del provino completamente immerso come più aggressivo degli altri e delle condizioni naturali, per l'effetto meccanico dell'agitazione, la corrosione da pioggia acida a pH = 4 può ritenersi dell'ordine di 1-2 µm/a, valore di gran lunga inferiore a quello ricavato nei rilievi ambientali, come abbiamo visto (fig. 4).

Passando ora al caso pratico dello stato

TABELLA 2

Risultati di corrosione del marmo ottenuti da tests di laboratorio (calcolati su 100 cm/a di pioggia su superficie orizzontale)

TEST	MARMO	SOLUZIONE - PIOGGIA SIMULATA ACIDO	PH	MARMO ATTACCATO µm/a
PIOGGIA SIMULATA (*)	MONTAGNOLA SENESE	HNO ₃	4,0	2,4
PIOGGIA SIMULATA	CARRARA	H ₂ SO ₄	4,1	1,1
PROVINO IMMERSO	CARRARA	H ₂ SO ₄	4,0	3,0

(*) C.N.R. - Centro Studi per la Conservazione delle Opere d'Arte - Roma.

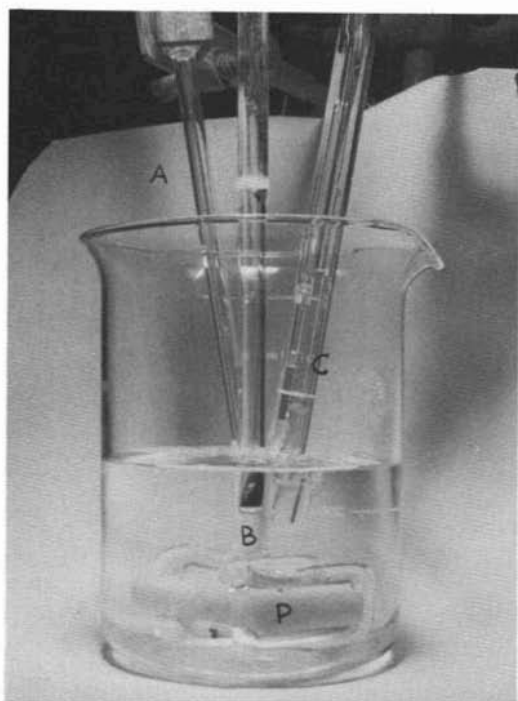


Fig. 4. — Test del provino immerso a pH costante. - A = alimentazione di H_2SO_4 ; B = agitatore; C = pHmetro; P = provino di marmo.

di conservazione attuale delle lastre di marmo dell'Istituto Donegani, questo è estremamente eterogeneo: in particolare risultano come inalterate solamente le superfici ben protette dalle precipitazioni atmosferiche (vedi fig. 5, 6 e 7), mentre le altre presentano corrosione variabile annotata come elevata, media e bassa in fig. 8.

Sulla zona a corrosione media e bassa sono stati evidenziati molti microgranuli (in realtà aggregati cristallini di $CaCO_3$ come ha potuto accertare, successivamente, la diffrattometria ai raggi X) completamente instabili. Nello scorso mese di gennaio, a distanza di 40 giorni dall'ultima precipitazione piovosa, operando con cautela con un pennello di setola molto morbido, sono stati asportati tutti i microgranuli mobili di una zona a media corrosione, su di una superficie di $2\ m^2$.

Il campione medio del materiale raccolto corrispondeva a $2,7\ g/m^2$, equivalente ad una corrosione superficiale di $1\ \mu m$. L'esame microscopico ha dimostrato che questo materiale era costituito da aggregati cristallini

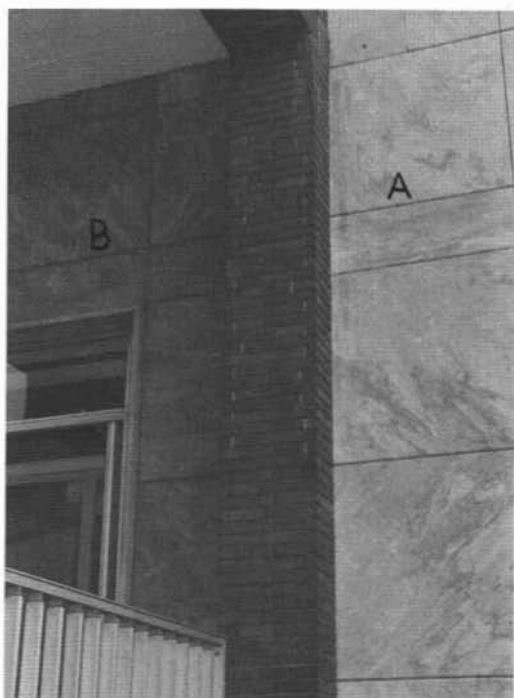


Fig. 5. — A = corrosione alta; B = corrosione bassa.

a granulometria diversa, ma poco dispersa (a seconda del tipo di corrosione, cioè se media, bassa od alta) e morfologia uniforme (vedi fig. 9). Su lastre a corrosione bassa, il campione medio raccolto corrispondeva a $0,3\ g/m^2$, equivalente ad una corrosione superficiale di $0,1\ \mu m$ (fig. 10). L'esame diffrattometrico di questi cristalli ha dimostrato che essi erano costituiti da calcite ($CaCO_3$) più il 2 % di $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ e tracce di SiO_2 .

Oltre a questi controlli sono state eseguite delle significative misure di assorbimento di acqua sul marmo, utilizzando il metodo della pipetta perfezionata da Piacenti e collaboratori. I risultati ottenuti sono elencati in tav. 3.

Per le zone ad alta corrosione la misura non è stata possibile data l'altissima velocità di penetrazione.

I risultati sono molto significativi: già a livelli relativamente modesti di corrosione, la velocità di penetrazione dell'acqua è piuttosto elevata, con un aumento rispetto al materiale inalterato del 70 %.

Quello che è più importante osservare è che, con l'aumento della degradazione (o in

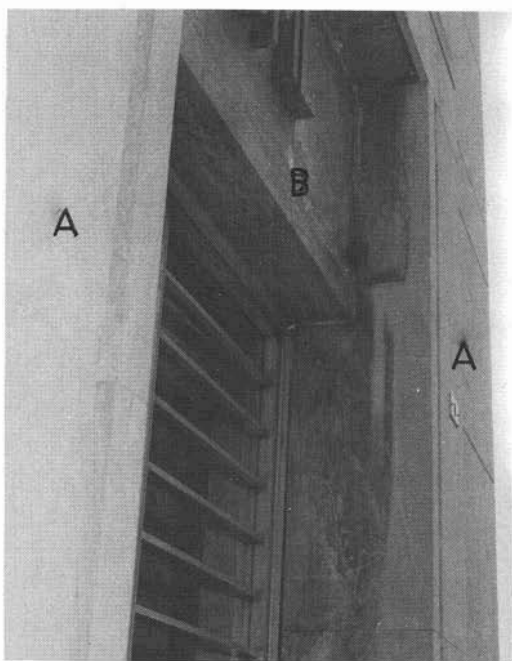


Fig. 6. — A = corrosione alta; B = corrosione bassa.

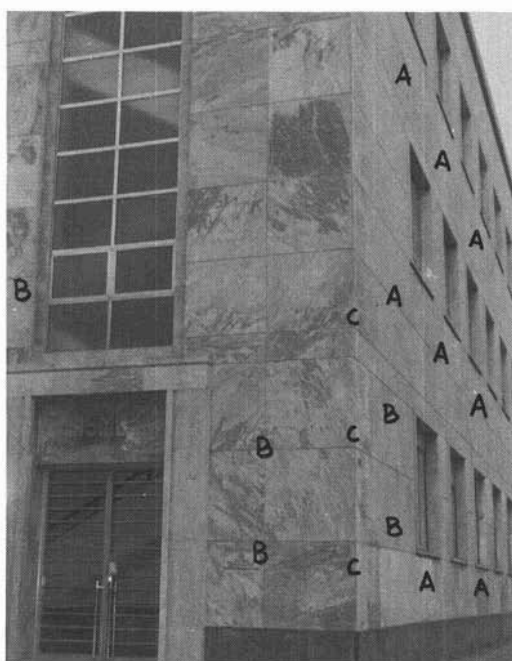


Fig. 8. — A = corrosione alta; C = corrosione media; B = corrosione bassa.

conseguenza di questa), si ha un aumento della penetrazione dell'acqua, parametro che si può direttamente collegare allo stato di conservazione. Questa permeabilità all'acqua ha un andamento di tipo esponenziale, il che spiega come il fenomeno corrosivo, una volta innescato, proceda poi con una rapidità sempre crescente e con fenomeni sempre più vistosi.

Calcoli teorici dimostrano che è ipotizzabile, con la pioggia, raggiungere valori di aggressione su materiali calcarei di 50-

60 g/m² all'anno, corrispondenti a $\approx 20 \mu\text{m/a}$ imputabili quasi totalmente alla solubilizzazione della calcite in H₂O + CO₂ (pH = 5,5). Questo però sembra possibile solo in particolari condizioni di tempo di contatto, temperatura, porosità, natura e struttura del materiale. D'altra parte, se un salto c'è stato nella corrosione dei monumenti, questo si è evidenziato solo negli ultimi decenni con la comparsa della pioggia a sempre maggiore acidità e con la tendenza all'accelerazione dei fenomeni negli ultimissimi tempi.

Ma tutto quanto visto finora non può giustificare corrosioni, come quelle riscontrate, di $\approx 35 \mu\text{m/a}$. Questo sarebbe possibile, per ipotesi, solo se il marmo servisse a neutralizzare una pioggia avente un pH $\approx 2,5$ (il che equivarrebbe ad una soluzione contenente 120 g H₂SO₄/m³), assolutamente incompatibile con la vita. È quindi chiaro, dai test di laboratorio e dalle varie prove e considerazioni finora fatte, che il meccanismo di degradazione del marmo non può essere imputato soltanto alla pioggia acida.

Si deve tener presente infatti che le parti degradate di un monumento o di un edificio

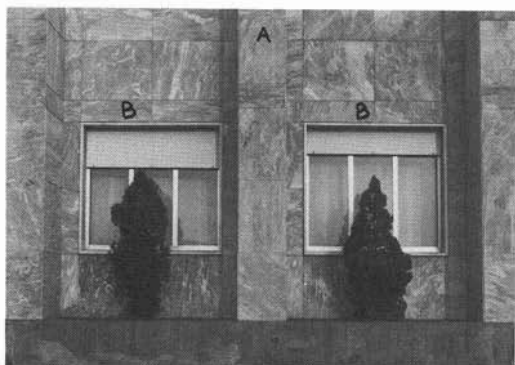


Fig. 7. — A = corrosione alta; B = corrosione bassa.



Fig. 9. — Materiale ricavato da zone a corrosione alta ($\times 30$).

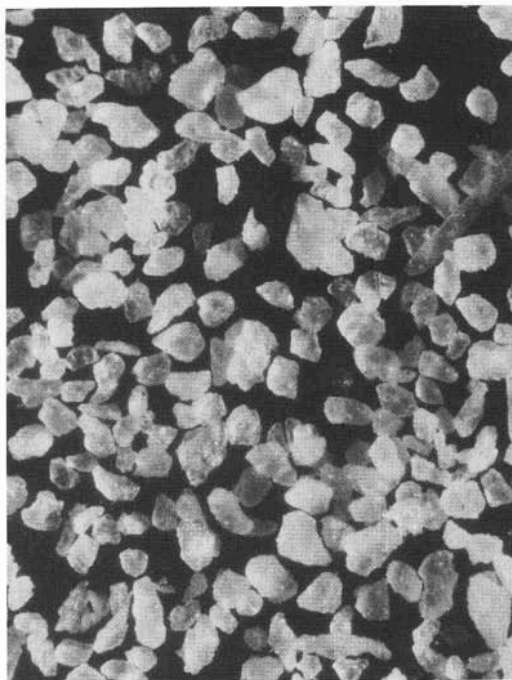


Fig. 10. — Materiale ricavato da zone a corrosione bassa ($\times 30$).

sono quelle maggiormente interessate non solo dalle precipitazioni atmosferiche ma anche da altri fattori di aggressione, forse molto più forti, quali le condense, la nebbia, la neve, il vento, ecc. È molto ragionevole pensare che in certi ambienti la somma dell'effetto degradante di questi fattori possa essere anche molto superiore a quello imputabile al solo attacco chimico della pioggia. Oltretutto, il numero degli eventi quali quelli sopra indicati è di gran lunga superiore al numero totale delle piogge nell'arco di un

TABELLA 3

Misure di penetrazione dell'acqua con il metodo della pipetta - Ist. Donegani - Novara

MARMO BARDIGLIO CARATTERISTICHE DELLA LASTRA	PENETRAZIONE H ₂ O μL/CM ² -H
- INALTERATA	8,3
- BASSA CORROSIONE	14,0
- MEDIA CORROSIONE	7600
- ALTA CORROSIONE	

intero anno. Se a questi si aggiungono le escursioni termiche con effetti più evidenti nei materiali cristallini ed, in certe zone, l'effetto gelo-disgelo, si ha un quadro completo dei fenomeni che, sotto l'aspetto generico di corrosione, comportano una degradazione così vistosa di alcuni dei nostri più bei monumenti (non va trascurato che il quadro che stiamo facendo in questa relazione si riferisce al marmo e che diverse, almeno negli effetti, potrebbero essere le soluzioni relative ad altri materiali litoidi).

In definitiva l'azione di degrado potrebbe avere un andamento come il seguente:

— l'acidità dell'atmosfera viene in qualche modo a contatto con la pietra. I veicoli più importanti da questo punto di vista sono la pioggia, la condensa, la nebbia, ecc. In questo modo si dà l'opportunità agli acidi di iniziare l'azione di attacco al CaCO₃ cominciando sicuramente dalle zone intercrystal-line o meglio dai bordi dei granuli (come si può vedere chiaramente dalla fig. 11). In questo modo si aumenta la porosità superficiale del marmo che quindi diventa più ricettivo all'azione di lavaggio della pioggia che

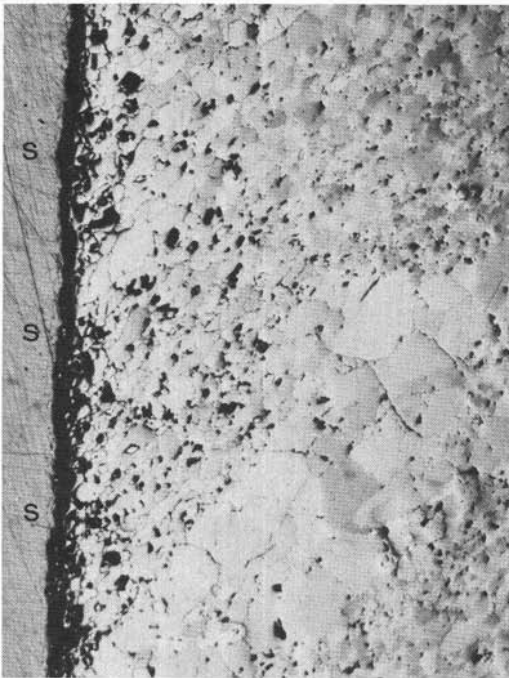


Fig. 11. — Attacco superficiale alle zone inter-cristalline ai bordi dei granuli. Attacco iniziale. Sezione normale alla superficie S ($\times 30$).

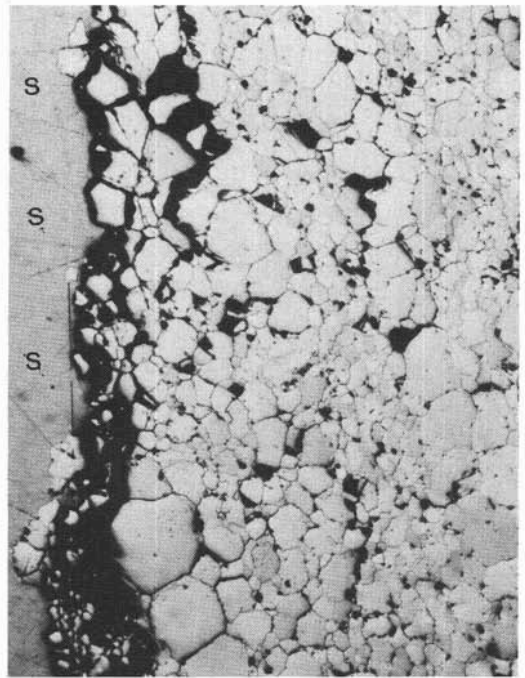
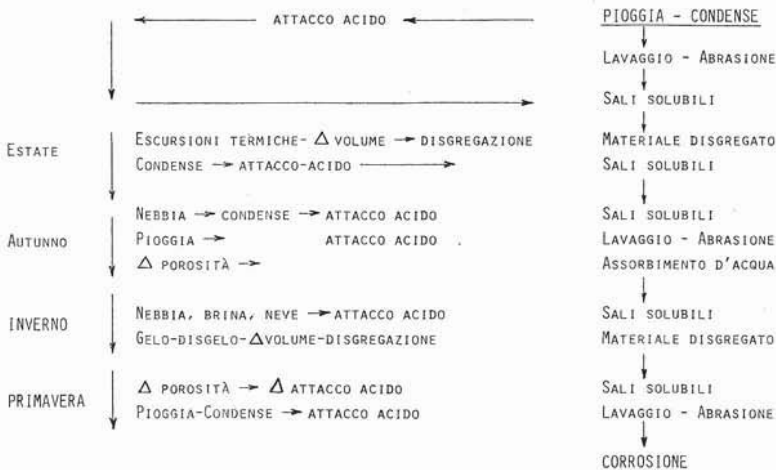


Fig. 12. — Attacco superficiale alle zone inter-cristalline ai bordi dei granuli. Attacco finale. Sezione normale alla superficie S ($\times 30$).

TABELLA 4

Schema cause-effetti nella corrosione del marmo esposto all'atmosfera



asporta i sali formati, solubili (CaSO_4 in particolare) e intanto permette un maggiore attacco e così via. Si arriva in condizioni tali che le escursioni termiche, l'aumento di volume dei sali che via via si formano,

provocano la disgregazione meccanica dei granuli che, anche se non sono stati attaccati altro che lungo i bordi (vedi fig. 12), cadono e vengono asportati dal vento, dall'effetto meccanico della pioggia battente e così via.

Si è innescato in questo modo un meccanismo perverso che sembra inarrestabile senza un intervento di protezione e che comporta disgregazioni sempre più evidenti e scaglie sempre più grandi. Nella tav. 4 riassumiamo in modo schematico tutta questa serie di fenomeni.

Se il meccanismo di degrado dei marmi è questo, come è ragionevole presumere, si arriva a conclusioni interessanti, per quanto riguarda la difesa dell'opera d'arte o del monumento, conclusioni a cui in questa sede vogliamo solo accennare.

Un primo intervento potrebbe essere quello del lavaggio con acqua pura, in modo da portar via tutta l'acidità presente, dopo le piogge e dopo i momenti di condensazione.

Un secondo intervento ha bisogno di prodotti idrorepellenti, che penetrino nei vacuoli della pietra e che impediscano l'attacco delle soluzioni acquose acide. Nel caso di materiali molto degradati, questi prodotti dovrebbero avere anche un'azione consolidante, tale da impedire il distacco almeno delle particelle più piccole e quindi contribuire all'arresto del fenomeno di degrado.

Molti studi sono in atto almeno per quanto riguarda i prodotti di tipo protettivo.

Certamente le ricerche sui meccanismi di degrado dei vari materiali litoidi e sulle metodologie per la valutazione dell'efficacia dei nuovi materiali sono alla base degli sviluppi futuri, che però vediamo possibili ed a termini non troppo lontani.