

EFFICACIA DI ALCUNI PROTETTIVI PER IL MARMO DI CANDOGLIA

ROBERTO PERUZZI, ROBERTO BUGINI

C.N.R. - Centro «Gino Bozza» per lo studio delle cause di deperimento e dei metodi di conservazione delle opere d'arte, piazza Leonardo da Vinci 32, 20133 Milano

RIASSUNTO. — Allo scopo di individuare il protettivo più idoneo per il Marmo di Candoglia sono stati sperimentati alcuni prodotti del commercio quali idrorepellenti siliconici, perfluoropolietteri, resine acriliche, stearati di alluminio. Sono state effettuate le seguenti prove di qualificazione: 1) assorbimento d'acqua per immersione; 2) evaporazione; 3) angolo di contatto; 4) assorbimento di gocce; 5) resistenza alle radiazioni UV.

I risultati hanno permesso di evidenziare le caratteristiche dei singoli prodotti. È emerso che i vari protettivi sperimentati hanno alcune caratteristiche positive, altre negative. Dalle valutazioni di queste, anche se non è stato possibile indicare il protettivo più efficace in senso assoluto, è stato possibile scegliere un idrorepellente siliconico in base ad una selezione fondata su criteri di affidabilità.

ABSTRACT. — In this research it is tested the effectiveness of some protectives to conserve Candoglia marble: silicon water repellent, perfluoropolyether, acrylic resin, aluminium stearate. To evaluate the effect of the different treatments the following tests are made: 1) water absorption by total plunging; 2) evaporation; 3) contact angle; 4) water drop absorption; 5) ultraviolet radiation test.

The results show the characteristics of different treatments. These characteristics sometimes are positive, sometimes are negative. The different protectives are selected on the basis of their characteristics: it is no possible to point out the most suitable one but only suggest a silicon water repellent.

Introduzione

Presso il Centro «Gino Bozza» è stato effettuato uno studio sul Marmo di Candoglia, pietra che interessa principalmente il Duomo di Milano, ma utilizzata anche in altri monumenti cittadini e lombardi e talvolta di altre regioni italiane. Lo studio delle cause di deterioramento del marmo impiegato nel Duomo (ALESSANDRINI et al., 1976 a;

BASSI, 1976) è stato completato da uno studio sull'efficacia del particolare trattamento protettivo, una resina acrilica, applicato dalla Veneranda Fabbrica (ALESSANDRINI et al., 1976 b).

I risultati allora ottenuti hanno confermato la validità dell'intervento, anche se ora questo tipo di protettivo, che forma uno strato superficiale relativamente spesso, è messo in discussione. Esso infatti protegge il marmo dall'acqua proveniente dall'esterno e quindi anche dalla corrosione, ma rallenta l'evaporazione dell'acqua proveniente dall'interno. La resina acrilica è quindi utilizzabile solo in quei casi in cui non vi sia acqua proveniente dall'interno, come nelle statue, ma non è valida nel caso di rivestimenti di edifici.

Prendendo spunto dal restauro del gruppo di Adolfo Wildt, «Trilogia del Santo, del Giovane e della Saggezza», in marmo di Candoglia, custodito nei giardini della Villa Reale di Milano, è stata effettuata una ricerca per verificare l'efficacia di altri tipi di protettivi presenti sul mercato ed aventi un'azione idrorepellente, senza formare uno strato superficiale relativamente spesso.

Parte sperimentale

L'indagine è stata eseguita su provini di marmo di Candoglia provenienti dalla cava e tagliati in forma di cubi con uno spigolo di 3 cm. La superficie dei provini è stata invecchiata artificialmente usando un incisore elettrico, in maniera da renderla il più possibile simile a quella del marmo esposto all'aperto e caratterizzato da un incipiente degrado.

TABELLA 1
Trattamenti protettivi sperimentati

TRATTAMENTO	PROTETTIVO	SOLVENTE	CONCENTRAZIONE
A	Idrorepellente metilsiliconico Rhodorsil 222 (Rhône Poulenc)	Ragia minerale	10 ‰
B	Idrorepellente siliconico DRI-SIL 78 (Dow Corning)	Ragia minerale	5 ‰
C	Perfluoropolietere Fomblin Y (Montefluos)	Triclorotrifluoroetano Algofrene 113	70 ‰
D	Resina acrilica con opacizzante 56415 (ARD Raccanello)	Diluyente aromatico 200.999 (ARD Raccanello)	50 ‰
E	Idrorepellente siliconico 56420 (ARD Raccanello)	-	-
F	Stearato di alluminio Transkote (Sandtex Italiana)	-	-

Sui provini così invecchiati sono stati applicati i trattamenti protettivi riportati in tabella 1.

Tutti i prodotti sono stati applicati mediante pennello; i trattamenti sono stati ripetuti per due volte alla distanza di 24 ore l'uno dall'altro. Il tempo intercorso tra l'applicazione dei prodotti e l'esecuzione delle prove di qualificazione è stato di due mesi.

Sono state effettuate le seguenti prove: 1) assorbimento dell'acqua per immersione; 2) evaporazione; 3) angolo di contatto; 4) assorbimento di gocce; 5) esposizione a radiazioni UV.

Risultati

Assorbimento d'acqua per immersione

La prova è stata eseguita su tre provini per ciascun trattamento, seguendo la Raccomandazione NORMAL 7/81 (1981). L'andamento medio nel tempo dell'assorbimento d'acqua è riportato in figura 1 mentre i valori medi della capacità di imbibizione sono riportati in tabella 2 unitamente ai valori delle perdite in massa subite dai campioni durante l'esecuzione della prova. In particolare si può osservare: 1) il trattamento *F* riduce drasticamente l'assorbimento d'acqua caratteristico del marmo, con una diminuzione del 71 % della capacità di imbibizione mentre la perdita in massa subita è risultata

modesta; 2) i trattamenti *B*, *C*, *D* determinano una buona riduzione dell'assorbimento d'acqua ed abbassano mediamente del 46 % il valore della capacità di imbibizione. L'andamento nel tempo rivela però un diverso comportamento fra i tre prodotti. La curva del materiale trattato con *B* è simile a quella del materiale non trattato; la perdita in massa è risultata molto modesta. La curva del materiale trattato con *C* presenta un sorprendente andamento decrescente nel tempo, mentre il valore della capacità di imbibizione è di 0,055 %; è bene ricordare che mentre la capacità di imbibizione è espressa come rapporto percentuale tra acqua assorbita e peso secco dopo l'assorbimento,

TABELLA 2
Capacità di imbibizione e perdita in massa

TRATTAMENTO	CAPACITÀ DI IMBIBIZIONE (%)	PERDITA IN MASSA (%)
A	0,096	0,23
B	0,051	0,11
C	0,055	0,78
D	0,053	0,04
E	0,084	0,24
F	0,028	0,14
NT	0,098	0,50

le curve di assorbimento sono riferite al peso secco iniziale. In base a queste particolari definizioni si deduce che evidentemente il marmo assorbe acqua, ma contemporaneamente perde materiale e specialmente nelle prime ore. Si potrebbe supporre che durante la prova venga asportato il protettivo, forse quello in eccesso ⁽¹⁾, o per effetto meccanico dell'acqua o per effetto del tamponamento con panno durante l'esecuzione della prova stessa. Comportamento simile è stato rilevato anche da altri Autori (ROSSI MANARESI, 1981) su campioni trattati con lo stesso

di protettivo a bassa porosità, attraverso il quale l'acqua penetra con lentezza. La perdita in massa è del tutto trascurabile, anche se si dovrebbe riscontrare una diminuzione dovuta alla dissoluzione del carbonato di calcio nell'acqua, in analogia con quanto accade con gli altri prodotti; si può quindi ipotizzare una ridotta circolazione di liquido attraverso lo strato superficiale del protettivo, che non permette l'eliminazione completa degli ioni calcio e degli ioni carbonato, e di conseguenza una precipitazione di carbonato di calcio al di sotto dello strato protettivo al

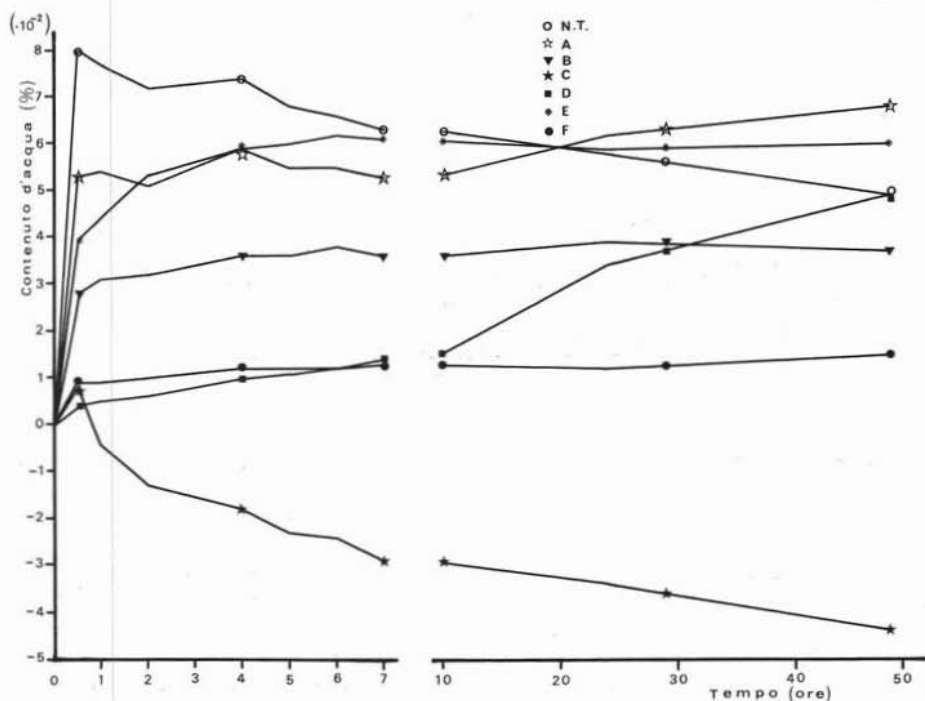


Fig. 1. — Assorbimento dell'acqua: andamento medio nel tempo.

protettivo. La curva del materiale trattato con *D* denota uno scarso assorbimento iniziale ed il valore di saturazione non è ancora raggiunto dopo 48 ore di immersione; si ritiene perciò che il valore calcolato della capacità di imbibizione sia inferiore a quello effettivo. Questo comportamento può essere imputato all'effetto dello strato superficiale

momento dell'evaporazione; ulteriori indagini dovranno però confermare tale ipotesi; 3) i trattamenti *A* ed *E* mostrano uno scarso effetto protettivo nei confronti dell'acqua: la capacità di imbibizione del materiale è ridotta solo del 14% con il prodotto *E*, mentre rimane invariata con *A*. Le curve di assorbimento mostrano un andamento poco diverso da quello relativo al marmo non trattato. Le perdite in massa sono rilevanti.

In conclusione il trattamento *F* risulta il migliore nella protezione del marmo dall'assorbimento d'acqua per immersione totale;

⁽¹⁾ Poiché il prodotto è stato applicato con pennello, probabilmente la quantità presente sul provino è maggiore rispetto a quella indicata dalla Ditta produttrice (70 g/m²).

il trattamento *D* è valido, ma solo se si considerano tempi brevi di immersione. Il trattamento *B*, anche se meno protettivo nella fase iniziale, può essere più affidabile del prodotto precedente in quanto non soffre degli inconvenienti derivanti dalla formazione di uno strato superficiale di resina.

che i materiali trattati con questi prodotti avevano avuto un maggior assorbimento. Il materiale trattato con *F*, pur perdendo completamente l'acqua, ma perchè ne aveva assorbita poca, mostra una velocità di evaporazione bassa, analogamente a quello trattato con il prodotto *D*.

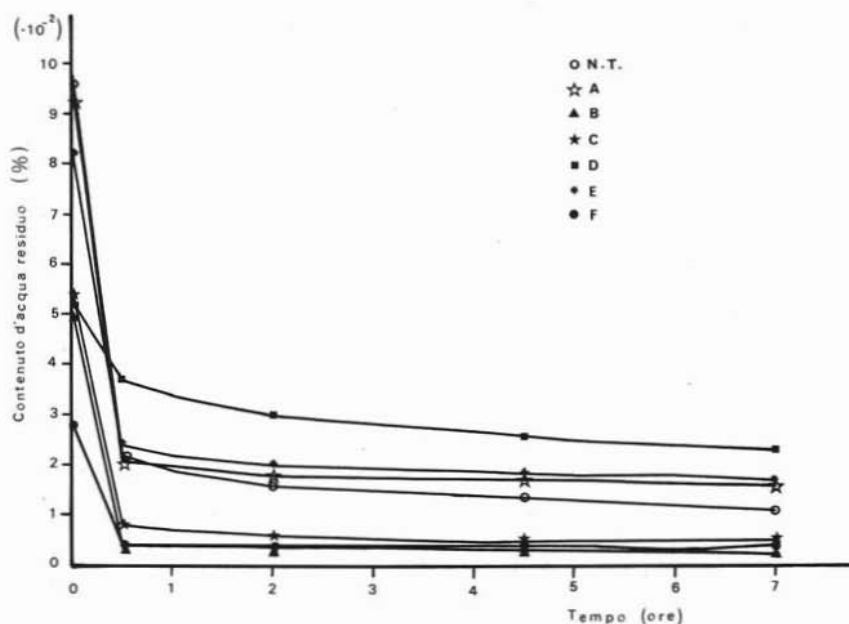


Fig. 2. — Evaporazione: andamento medio nel tempo del contenuto d'acqua residuo.

Evaporazione

La prova viene eseguita immediatamente dopo quella dell'assorbimento d'acqua per immersione totale (PERUZZI et al., 1982; ALESSANDRINI et al., 1982). I provini sono posti in ambiente a temperatura ed umidità controllata e costante (T 20° C, UR 40 %) e pesati ad intervalli prefissati di tempo. I risultati sono riportati in figura 2 e in figura 3.

Tenendo presente che la capacità evaporante è strettamente legata alla quantità di acqua assorbita precedentemente si possono fare alcune osservazioni. Dalla figura 2 risulta che il materiale trattato con i prodotti *B*, *C*, *F* ha perduto già dopo 30 minuti tutta l'acqua assorbita, mentre il materiale trattato con i prodotti *A*, *D*, *E* ne trattiene sempre una parte. Tuttavia dalla figura 3 si nota che anche i trattamenti *A*, *E* permettono una buona eliminazione d'acqua, considerando

Angolo di contatto

La prova è stata eseguita facendo riferimento al metodo proposto dal RILEM (DE CASTRO, 1980). In questa prova sono stati utilizzati campioni di marmo con superficie di segazione ulteriormente levigata. I campioni vengono posti su di un supporto basculante in modo che la superficie del provino sia sempre allineata con l'asse ottico di un apparecchio fotografico (Leitz Aristophot a soffietto con obiettivo Milar 50 mm e dorso Polaroid 500). Le gocce di 5 μ l, deposte con una micropipetta, vengono fotografate dopo 15 secondi. L'angolo di contatto è ottenuto dalla misura delle dimensioni trasversali della goccia (²), misura

(²) $\theta = 2 \arctg \frac{2b}{a}$; dove: θ = angolo di contatto in gradi; b = altezza della goccia; a = larghezza della goccia alla base.

effettuata direttamente sulla macrofotografia (10x). In tabella 4 sono riportati i valori medi ricavati da otto misure per ciascun trattamento.

Si osserva che con tutti i trattamenti aumenta il valore dell'angolo di contatto, ovvero l'idrorepellenza superficiale. In particolare il più efficace risulta il trattamento E, subito seguito dal trattamento B.

Il termine t_e , misurato su di un materiale impermeabile come il vetro, permette di tener conto del tempo di evaporazione nella scomparsa delle gocce dal campione. Nell'esperienza condotta è stato però necessario modificare la norma in quanto il tempo di assorbimento delle gocce su vetro è risultato inferiore al tempo di assorbimento delle gocce su marmo trattato. Si è allora consi-

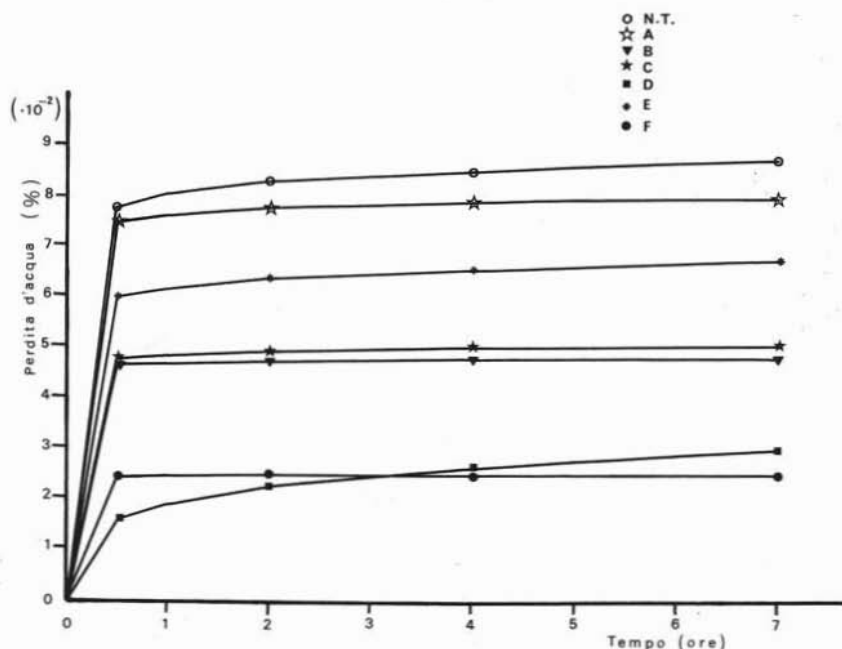


Fig. 3. — Evaporazione: andamento medio nel tempo della percentuale d'acqua evaporata rispetto alla massa del campione essiccato.

Assorbimento di gocce

La prova è stata condotta secondo la Raccomandazione RILEM 25 PEM (UNESCO, 1978). I risultati sono espressi in termini di « idrorepellenza » o « indice di idrorepellenza » così definito:

$$WR = \frac{t_x - t_n}{t_e - t_n} \cdot \frac{t_e}{t_n} \cdot 100$$

dove: WR = indice di idrorepellenza (%); t_x = tempo di assorbimento delle gocce su provino trattato; t_n = tempo di assorbimento delle gocce su provino non trattato; t_e = tempo di evaporazione delle gocce su vetro.

derato per ogni protettivo, come tempo di evaporazione, il tempo necessario alla scomparsa delle gocce su vetro trattato con il medesimo prodotto.

Nell'esecuzione della prova è stato posto su di ogni provino 1 ml di acqua deionizzata e l'ambiente è stato mantenuto costantemente a 25° C ed al 55 % di umidità relativa. In tabella 5 sono riportati i valori medi, su tre prove, dei tempi di assorbimento delle gocce e degli indici di idrorepellenza calcolati con la formula precedente. Se si considerano i tempi di assorbimento il miglior risultato è ottenuto dal trattamento C, mentre la miglior idrorepellenza è ottenuta con il trattamento B.

In base ai risultati ottenuti non si riscontra

TABELLA 3
Angolo di contatto in gradi (θ)

a)		b)	
TRATTA- MENTO	θ	TRATTA- MENTO	θ
A	94	A	96
B	114	B	82
C	94	C	89
D	94	D	71
E	118	E	79
F	101	F	81
NT	50	NT	70

a) prima dell'esposizione a radiazioni UV; b) dopo l'esposizione.

TABELLA 4
Tempo di assorbimento di gocce
e indice di idrorepellenza

TRATTA- MENTO	TEMPO DI ASSORBIMENTO SU MARMO (min)	TEMPO DI EVAPORAZIONE SU VETRO (min)	WR (%)
A	134	308	52
B	264	297	95
C	428	2880	82
D	329	nd	nd
E	228	420	79
F	232	399	81
NT	83	164	-

corrispondenza fra i valori degli angoli di contatto e quelli dell'assorbimento di gocce. Ciò può essere spiegato perchè l'indice preso a misura della idrorepellenza dipende sicuramente dall'angolo di contatto, ma anche da altri fattori quali la porosità del materiale e la natura del protettivo. Non deve quindi sorprendere la discordanza osservata. Inoltre la non confrontabilità dei risultati è accentuata dal fatto che nelle prove di assorbimento la superficie è scabra, mentre è piana nella misura dell'angolo di contatto. È bene infine osservare che la misura dell'angolo di contatto è effettuata su di una goccia appena deposta e che il suo valore varia nel tempo.

La prova di assorbimento di gocce resta

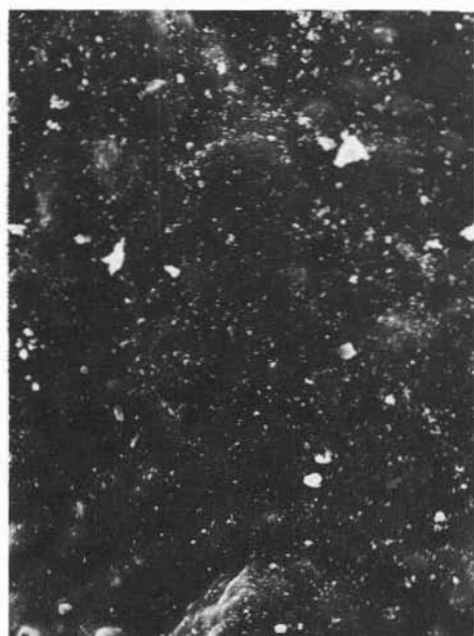
comunque valida se si considerano i tempi di assorbimento, poichè questi sono sempre significativi per valutare l'efficacia dei trattamenti, indipendentemente dalle caratteristiche di idrorepellenza.

Esposizione a radiazioni ultraviolette

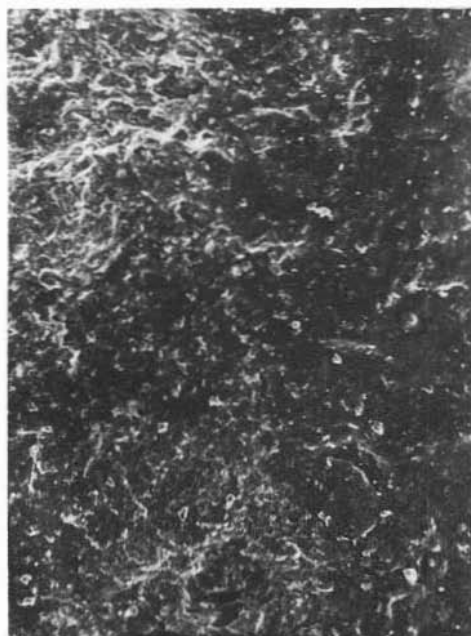
La prova è stata eseguita utilizzando una camera a temperatura ed umidità controllata (T 20° C, UR 40 %). I provini, ricoperti per metà con un foglio di alluminio, sono stati disposti su di un piano distante 25 cm da due lampade Philips HKP 125. La prova è stata considerata terminata dopo 270 ore, quando il panno blu n.° 8 British Standard 1006 ha subito un viraggio di indice 3 nella scala dei grigi ISO 105A02. La valutazione del viraggio di colore è stata effettuata confrontando la parte esposta con quella non esposta ed utilizzando la scala dei bianchi ISO 105A03 (UNI).

Il materiale trattato con i prodotti *A*, *B*, *C*, *E* ed il marmo non trattato non hanno mostrato alcuna variazione di colore. Il materiale trattato con il prodotto *F* presenta un viraggio verso il bianco di indice 4 ed in alcune zone appare una colorazione gialla forse attribuibile ad un eccesso di resina. Il materiale trattato con il prodotto *D* presenta il medesimo fenomeno: un viraggio verso il bianco di indice 4 ed un viraggio verso il giallo di indice 3-4 nei punti dove la resina sembra in eccesso.

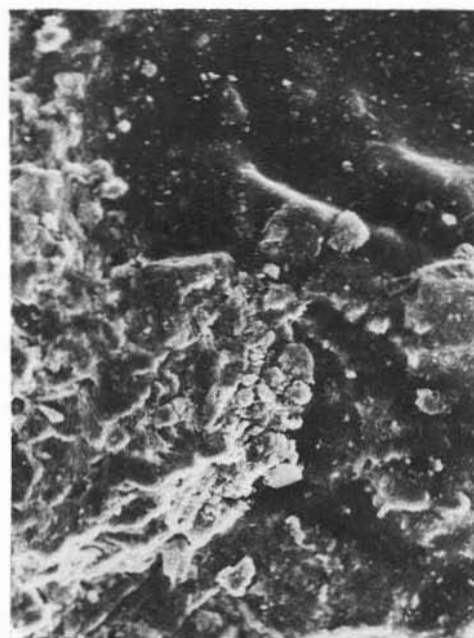
Gli effetti delle radiazioni UV sono stati studiati anche al microscopio elettronico a scansione. Le osservazioni hanno confermato le precedenti valutazioni: il materiale trattato con i prodotti *A*, *B*, *C*, *E* non ha presentato differenze sensibili tra zone esposte e zone coperte. Sul materiale trattato con il prodotto *D* le radiazioni hanno provocato addirittura il distacco della resina sulla quasi totalità dell'area esposta (fig. 4) e questo fatto può ricollegarsi alla presenza del colore bianco. I residui del protettivo permangono solo in alcuni punti e presentano un aspetto corrugato, per le numerose fratture presenti, e sono da collegarsi alla comparsa del colore giallo. Anche il materiale trattato con il prodotto *F*, osservato al microscopio a scansione, risulta simile. Il protettivo forma uno strato superficiale, meno spesso di quello ottenuto con il trattamento *D* (fig. 5).



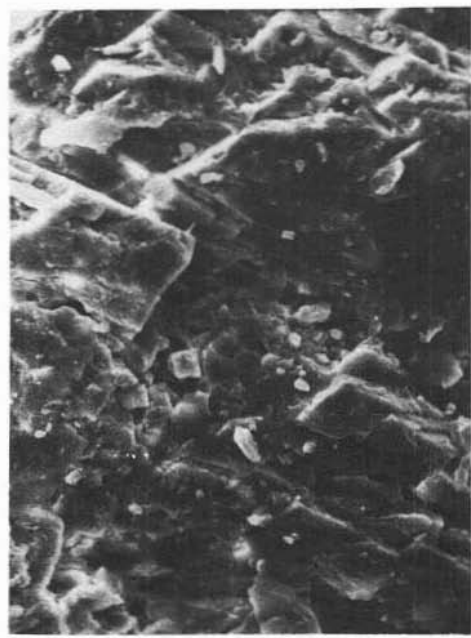
a)



b)

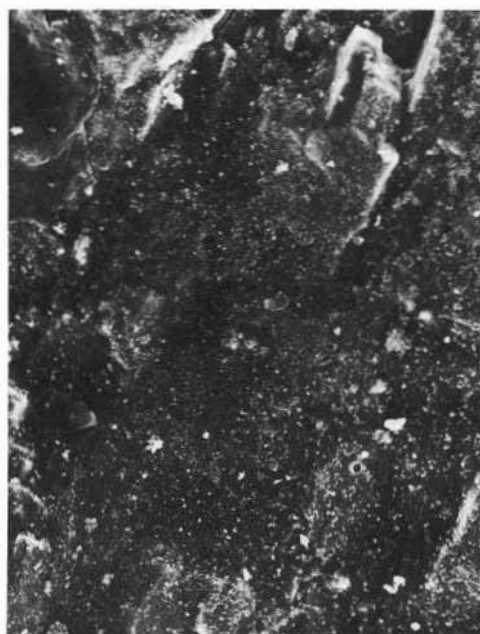


c)

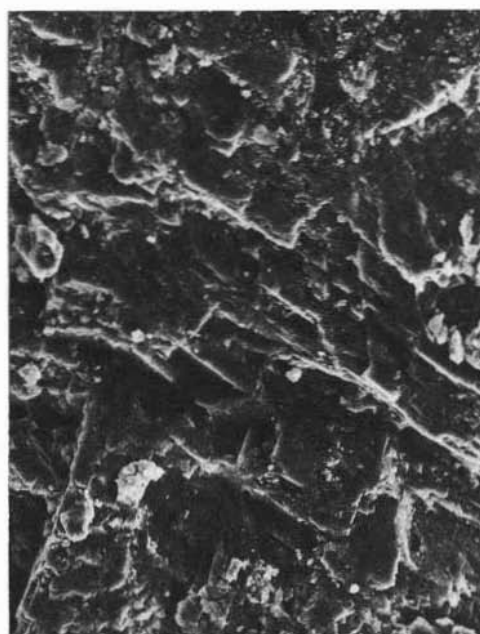


d)

Fig. 4. — Superficie del marmo trattato con resina acrilica 56415 al microscopio elettronico a scansione: a) zona coperta ($\times 1000$); b) limite tra zona coperta (*a destra*) e zona esposta (*a sinistra*) ($\times 100$); c) particolare della precedente ($\times 500$); d) zona esposta a radiazioni UV ($\times 1000$).



a)



b)

Fig. 5. — Superficie del marmo trattato con Transkote al microscopio elettronico a scansione: a) zona coperta ($\times 500$); b) zona esposta a radiazioni UV ($\times 500$).

Anche i campioni usati nella prova dell'angolo di contatto sono stati sottoposti alle radiazioni ultraviolette. In questo caso le misure sono state ripetute una volta terminata l'esposizione. I valori medi di quattro misure per trattamento sono riportati in tabella 6. In generale si osserva per tutti i trattamenti, ad eccezione di *A*, una diminuzione dell'angolo di contatto, segno di un'alterazione prodotta dalle radiazioni ultraviolette. Ne consegue che anche i materiali trattati con i prodotti *B*, *C*, *E*, in apparenza inalterati, in realtà sono sensibili alle radiazioni stesse.

Conclusioni

Da un primo esame generale dei risultati non è facile individuare il protettivo più efficace. Appare evidente che non esiste un prodotto che possieda caratteristiche di affidabilità in tutte le condizioni simulate. Alcuni dei prodotti sperimentati risultano migliori in alcune prove, meno buoni o scarsi in altre. È da tenere inoltre presente che le varie prove servono a valutare separatamente alcune caratteristiche e pertanto non sono necessariamente correlabili fra loro.

Così per quanto riguarda la protezione nei confronti dell'acqua il prodotto siliconico 56420 (*E*) ha la migliore idrorepellenza, se si considera l'angolo di contatto acqua/protettivo; tale prodotto è quindi più efficace nei confronti di piccole gocce.

Se si considera invece un maggior tempo di permanenza delle gocce, il Fomblin Y (*C*) risulta il più valido, anche se possiede una minore idrorepellenza in base all'angolo di contatto.

Se poi si considera un contatto più esteso e prolungato fra acqua e marmo i protettivi che formano uno strato superficiale, ovvero la resina acrilica 56415 (*D*) ed il Transkote (*F*), offrono una maggiore impermeabilità e quindi una maggiore protezione.

Per quanto riguarda l'esposizione alle radiazioni ultraviolette il Rhodorsil 222 (*A*) mostra la migliore resistenza e ciò è a favore di una maggiore durabilità.

Tutti questi prodotti hanno tuttavia rivelato separatamente delle carenze per quanto riguarda altre caratteristiche. Così l'idrorepellente siliconico 56420 risulta poco adatto nella protezione del marmo da un contatto prolungato con l'acqua. Anche l'efficacia del

Fomblin Y è, in queste condizioni, dubbia a causa della perdita di materiale riscontrata. La resina acrilica 56415 ed il Transkote, in base ai risultati delle prove di evaporazione e di esposizione alle radiazioni UV ed in base alle considerazioni fatte a proposito degli strati superficiali con un certo spessore, sono senz'altro da scartare. Il Rhodorsil 222 risulta poco efficace nella protezione dall'acqua.

Resta da considerare il prodotto siliconico DRI SIL 78 (B) che risulta complessivamente

il più affidabile, come si deduce dai risultati delle prove di assorbimento per immersione totale, dell'angolo di contatto e dell'assorbimento di gocce.

Ulteriori elementi di giudizio, per tutti i prodotti ed in particolare per il siliconico DRI SIL 78, saranno forniti dai risultati di altre importanti prove tuttora in corso, come la resistenza alla corrosione in atmosfera di acido solforico e la permeabilità al vapore acqueo.

BIBLIOGRAFIA

- ALESSANDRINI G., PERUZZI R., DE CAPITANI L. (1976 a) - *Investigations on the decay of Candoglia marble used in the Milan Duomo*. The conservation of stone, Bologna, 137-167.
- ALESSANDRINI G., PERUZZI R., GIAMBELLI G. (1976 b) *Tests on the effectiveness of a treatment to conserve Milan cathedral*. Lithoclastia, 2, 17-31.
- ALESSANDRINI G., DASSÙ G., PERUZZI R. (1982) - *Restoration of the facade of the « Certosa di Garegnano » in Milan*. (In stampa).
- BASSI M., CHIATANTE D. (1976) - *The role of pigeon excrement in stone biodeterioration*. International Biodeterioration Bulletin 12, 3, 73-79.
- DE CASTRO E. (1980) - *Détermination de l'angle de contact eau-pierre*. RILEM, 58 V.T.P., Doc. 80-4.
- NORMAL RACCOMANDAZIONE 7/81 (1981) - *Assorbimento d'acqua per immersione totale*. I.C.R., Roma.
- PERUZZI R., DASSÙ G., ALESSANDRINI G. (1982) - *The church of St. Maria delle Grazie in Milan: problems of conservation of Terra cotta and bricks*. (In stampa).
- ROSSI MANARÈSI R. (1981) - *Effectiveness of conservation treatments for the sandstone monuments in Bologna*. The conservation of stone, Bologna, 665-688.
- UNESCO-RILEM (1978) - *Absorption par gouttes*. Col. Int. Altération et protection des monuments en pierre, 5, II, 8b.
- UNI 7097-72 - *Prove sulle materie plastiche. Determinazione delle variazioni di colore dopo esposizione alla luce di una lampada solare*.
- UNI 5137 - *Tessili: prove di solidità delle tinte. Scala dei grigi per valutare la degradazione*.
- UNI 5146 - *Tessili: prove di solidità delle tinte. Solidità delle tinte alla luce del giorno*.