



Università degli Studi di Cagliari

DOTTORATO DI RICERCA

Ingegneria Civile e Architettura

Ciclo XXX

Relazioni tra struttura e proprietà nelle malte storiche romane. Una lezione dal passato e un tentativo di proiezione nella moderna scienza dei materiali

Settori scientifico disciplinari di afferenza

ING/IND-22, L-ANT/07, ICAR/18, ICAR/19, L-ANT/03, CHIM-07

Presentata da: Dott.ssa Ombretta Cocco

Coordinatore Dottorato Prof. Roberto Deidda

Tutor Prof.ssa Anna Maria Colavitti

Cotutors Prof. Francesco Delogu, Prof.ssa Paola Meloni

Esame finale anno accademico 2016 – 2017

Tesi discussa nella sessione d'esame Febbraio-Marzo 2018

Prefazione

Una lezione dal passato... Questo il primo pensiero evocato alla mente dalla contemplazione consapevole e accorta delle grandi opere dell'antichità romana. Strade, ponti, acquedotti, templi, arene, palazzi... Vestigia del passato, appunto... Le quali, tuttavia, ancora abbelliscono il presente e si propongono al futuro, nella loro dignità di memorie, nella loro fissità di testimoni, a volte nella loro malinconia di rovine.

Il pensiero ne è attratto, le immagini si accavallano, frutto di una suggestione profonda e struggente. Come detto dello spirito che aleggia tra le pagine del *Viaggio in Italia* di Johann Wolfgang von Goethe, a prevalere sembra essere un'ammirazione stupefatta. D'altronde, non è proprio lui, Goethe, a osservare "Sì, posso ben dire che soltanto a Roma ho sentito che cosa voglia dire essere uomo"?

Proprio su Roma si vuole soffermare questa prima riflessione, sui suoi monumenti, sulle sue antichità e sul suo passato. E non per rimanere muti e immoti di fronte alla sua storia e alla sua arte, o per partecipare, sognanti, della sua grandezza e della sua decadenza. La ricerca che si va a presentare, al contrario, intende far proprie le parole immortali di Francesco Guicciardini, che tanta ragione rendono alla ferma e savia visione storica di uomini dell'antichità classica e del Medio Evo che han permeato, con le loro filosofie, il sentire moderno. "Le cose passate fanno lume alle future, perché el mondo fu sempre di una medesima sorte...", questo scriveva tra i suoi *Ricordi politici e civili* lo storico insigne tra il 1512 e il 1530.

Come tradurre al presente tale motto? Come farlo nostro? Dove riverberarlo?

Un modo, certo, è ancorarsi alla scienza delle antichità, allo studio delle civiltà e delle loro culture, all'analisi delle loro architetture e dei loro manufatti. Ecco, allora, legarci, in una parola, all'archeologia. Archeologia, per i Greci del passato *ἀρχαιολογία*, come strumento di indagine delle manifestazioni materiali di chi ha abitato le ere precedenti. Ma, anche, come strumento di apprendimento di saperi trascurati, o pressoché ignorati.

Indubbiamente, la *scientia* di Marcus Vitruvius Pollio, ancorché sopravvissuta ai secoli e immortalata nei suoi *De Architectura Libri Decem*, rientra a pieno titolo nel novero delle eccellenze del passato consegnate all'oblio dorato dalla presuntuosa superiorità del moderno. Sempre si guarda con rispetto e soggezione all'antica Roma, ai suoi gioielli artistici, alle sue grandezze ingegneristiche. Il mondo sempre stupisce di fronte alla bellezza struggente delle sue testimonianze. Eppure, ancora scarsa è la consapevolezza della reale grandezza delle conoscenze fissate da Vitruvio, teorico dell'architettura di impareggiabile fama. Frutto di ingegno, e di prove, e di

fallimenti, e, infine, di successi che ancora oggi sono sotto gli occhi di tutti. Sapere tecnico, pratico, si dice, spesso, in questi casi... Nel caso dell'architettura romana, però, prevale un altro termine.

Ineguagliata.

Cosa rende l'architettura romana ineguagliata? Su cosa poggia la sua capacità di resistere al tempo? Dove trovar ragione della forza che la oppone a usura, piogge, terremoti, inondazioni? Vitruvio, nelle pagine del suo capolavoro, non ne fa mistero. Ce lo dice, con parole semplici, dirette, pratiche. Perché pratico è il suo sapere...

Cum ea [riferendosi alla calce] erit extincta, tunc materia ita misceatur, ut, si erit fossicia, tres harenae et una calcis infundatur; si autem fluviatrica aut marina, duo harenae una calcis coiciatur. Ita enim erit iusta ratio mixtionis temperaturae. Etiam in fluviatrica aut marina si qui testam tunsam et succretam ex tertia parte adiecerit, efficiet materiae temperaturam ad usum meliorem. Quare autem cum recipit aquam et harenam calx, tunc confirmat structuram, haec esse causa videtur, quod e principiis uti cetera corpora, ita et saxa sunt temperata (Liber II, Caput V).

Utraque [riferendosi all'opus reticulatum e a quello incertum] autem ex minutissimis [saxis] sunt instruenda, uti materia ex calce et harena crebriter parietes satiati diutius contineantur (Liber II, Caput VIII).

È il *caementum* a rendere unica l'architettura romana. È il *caementum* a fungere da punto di incontro tra antichità e modernità, tra archeologia e moderna scienza dei materiali.

Strano connubio, apparentemente.

Eppure, il rigore scientifico che connota le fasi di scavo, raccolta, documentazione e analisi dei reperti consente all'archeologia, disciplina tipicamente umanistica, di dialogare con le scienze propriamente dette, formali, dure, ottenendone valido supporto per ricostruzioni e interpretazioni storiche.

Precisamente dal dialogo tra archeologia e scienza dei materiali trae origine la ricerca dottorale che queste riflessioni preliminari presentano.

Indirizzata allo studio delle malte storiche romane, la ricerca si dipana nel tentativo di comprenderne le relazioni tra struttura e proprietà, e rivisitarne il potenziale applicativo in ambito moderno, con specifico riferimento alla fabbricazione di nuovi materiali e al restauro di quelli storici esistenti. Obiettivo ambizioso, che riecheggia le parole affidate da Blaise Pascal ai suoi *Pensieri*, nel 1670. "Passato e presente sono mezzi, solo l'avvenire è il nostro fine...". Così è da intendersi la ricerca in oggetto.

Innanzitutto, la lezione dal passato, però... È noto quanto i Romani fossero abili costruttori, l'abbiam già detto. Le numerose testimonianze archeologiche disseminate entro i confini

dell'Impero, vecchie di duemila anni, ne sono la prova più concreta. Altrettanto nota l'attualità, in quanto insoluto, del problema della conservazione di ciò che il tempo ci ha consegnato.

Da Roma, allora, bisognava iniziare. Opportunità unica e prestigiosa, quella di poter lavorare con un prezioso frammento proveniente dalla Grande Aula dei Mercati di Traiano, inaugurato attorno al 112-113 d.C., ottenuto grazie al cortese interessamento del Dr. Claudio Parisi Presicce e della Dr.ssa Lucrezia Ungaro, rispettivamente Soprintendente e Responsabile della Direzione Musei - Servizio I dei Mercati di Traiano e del Museo dei Fori Imperiali della Soprintendenza Capitolina ai Beni Culturali. Altresì cruciale appariva utilizzare i materiali pozzolanici affioranti presso le antiche cave romane di approvvigionamento, nel Lazio, rinvenuti *in loco* con l'ausilio del Dr. Marco Mancini e del Dr. Massimiliano Moscatelli, ricercatori dell'Istituto di Geologia Ambientale e Geoingegneria del CNR di Roma, sede di Montelibretti.

L'intersezione con il passato non si esaurisce, però, con la natura dei materiali.

Risulterà, forse, sorprendente scoprire che la proiezione nell'attuale scenario disegnato dalla ricerca di frontiera nell'ambito della scienza dei materiali viene a determinarsi in relazione all'utilizzo di metodologie chimiche la cui efficacia è attestata già nella prima testimonianza scritta riguardante la Chimica a noi giunta attraverso i secoli. Era il 315 a.C., almeno così si crede, quando Teofrasto di Ereso, discepolo di Aristotele e suo successore alla guida del *Liceo*, compone il trattato *Peri Lithon*, noto come *De Lapidibus* nella traduzione latina. Il testo contiene un riferimento puntuale alla riduzione del cinabro a mercurio quando lavorato con un pestello in rame all'interno di un mortaio anch'esso in rame. Il processo ha natura meccanochimica, e la Meccanochimica proprio ora conosce una stagione di rinascita ed espansione dopo una prima, irripetibile fioritura a partire dai primi anni '80 e fino al 2000 circa.

Si pensi a un dato inequivocabile... In quegli anni, circa un terzo delle pubblicazioni scientifiche nell'ambito della scienza dei materiali era dedicato alla Meccanochimica, una metodologia che ha seguito l'evolvere della scienza nella penombra riservata ai saperi altamente specifici. Eppure, un serbatoio di conoscenze e competenze al quale hanno abbondantemente attinto aree di indagine disparate e multiformi.

Insomma, si è provato ad amalgamare due retaggi del passato in un proscenio riservato al futuro. Spinti dalla necessità di fabbricare malte capaci di esprimere prestazioni confrontabili o superiori, auspicabilmente, a quelle delle malte romane antiche, così da trovar spunto per disegnare una soluzione alle tante problematiche emergenti nell'ambito del restauro, primariamente, e delle costruzioni in genere. Con l'entusiasmo suscitato dalla consapevolezza di contribuire alla conservazione e salvaguardia di beni dalle uniche valenze storica, economica, culturale e identitaria.

“Sed fugit interea fugit irreparabile tempus...”... “Ma fugge, intanto, fugge irreparabilmente il tempo...”, come Virgilio ci rammenta nelle sue Georgiche. Ed è tempo di lasciare spazio alla ricerca autentica...

Francesco Delogu

Indice

Abstract	6
1. Brevi note introduttive	7
1.1. Un po' di storia	8
1.2. Una problematica aperta	11
1.3. Un'idea	13
1.4. Impostazione di una tesi dottorale	16
2. Problematica scientifica	22
2.1. Malta e <i>opus caementicium</i>	23
2.2. Le pozzolane	27
2.3. Le reazioni di idratazione e di carbonatazione	30
2.4. Le malte nella loro forma attuale	34
2.5. L'interfaccia e la sua reattività	36
3. Materiali e metodologie	43
3.1. Materiali	44
3.2. Confezionamento di provini di malta normalizzati	46
3.3. Confezionamento di sistemi in pasta calce e pozzolana non attivati meccanicamente	47
3.4. Confezionamento di sistemi in pasta calce e pozzolana a seguito di attivazione meccanica	48
3.5. Struttura e microstruttura	50
3.6. Analisi fisiche e chimiche	51
3.7. Proprietà meccaniche	53
3.8. Trattamento meccanico	54
4. Risultati	57
4.1. Caratterizzazione dei materiali originari tal quali	58
4.2. Caratterizzazione della malta originale romana	60
4.3. Caratterizzazione delle malte confezionate secondo le prescrizioni vitruviane	65
4.4. Reattività delle <i>Pozzolane Rosse</i> a seguito di attivazione meccanica	69
4.5. Caratterizzazione dei sistemi in pasta sottoposti ad attivazione meccanica vs sistemi non trattati e relativa cinetica di reazione	74
5. Discussione	89
6. Conclusioni	97
7. Ringraziamenti	98

Abstract

The present work fits into the scientific and technological context committed to explain the impressive durability of ancient Roman mortars. Starting from available literature, the study has been expressly designed to provide a deeper insight into the mechanisms, not yet fully understood, responsible for the formation of the observed mortar structure, and the related development of physical and chemical properties. In particular, experimental investigation has focused on the factors governing the reactivity of interfaces during the reaction between pozzolanas and quicklime, and the formation of mineralogical phases assuring cohesion to the material. It is also shown that the application of modern materials science methodologies to the fabrication of traditional mortars bears significant innovation potential for building and restoration practices.

The research drew inspiration from most recent claims of scientific literature identifying the structure of historic mortars as the ultimate reason of its durability. Emphasis is definitely laid on the need of understanding the relationship between the mortar microstructure and the reactivity of its constituents.

Experimental activity started with an accurate study of an original fragment of Roman *opus caementicium* from Trajan's Markets, in Rome. Such study was rapidly supported with the fabrication of mortars according to classical recipes using pozzolanic materials collected from Roman ancient quarries with the aim of investigating the physical and chemical processes connected with the aging of the material.

Along with the above-mentioned investigation, the effects of chemical reactivity on aging were studied. To this aim, the pozzolanic material, both pure and mixed with lime, was subjected to mechanical activation in the absence and in the presence of water. Within this framework, the chemical reactivity of pozzolanas was evaluated measuring the density of radical species generated on the surface of powder particles consequent to impulsive loading and frictional processes taking place during the mechanical treatment.

Mechanical activation in the absence of water enhances the reactivity of pozzolana-lime mixtures, which results in a faster chemical conversion to the products of pozzolanic reaction once water is added to the processed powder. In the presence of water, mechanical processing determines a significant increase of the reaction rate, inducing a significant acceleration of hardening.

1. Brevi note introduttive

Malte storiche romane. Tre semplici parole che sempre più ricorrono nei linguaggi delle scienze e tecnologie moderne a indicare una classe di materiali capace di attrarre inusitato interesse per un arco temporale esteso millenni, unico esempio in tal senso. Parole capaci di delimitare con precisione un campo di studi pure particolarmente ricco di anfrattuosità e asperità, a dispetto di una visione piana che tale si rivela solo a esami superficiali. Un'area di indagine che vede combinarsi le competenze di Fisica, Chimica e Ingegneria, sorprendentemente protese verso i limiti delle conoscenze attuali proprie della Scienza dei Materiali. Ancora, un bacino di idee che coniugano passato e futuro in una visione unica volta alla comprensione di problematiche scientifiche fondamentali, eppure tesa all'applicazione ingegneristica diffusa e innovatrice.

Certo, lo scenario delineato è inatteso. Le malte hanno origini che si perdono nelle oscure pratiche di uomini che si muovono all'alba delle civiltà. È la semplice terra a fornire il primo materiale da allettamento. Solo in seguito, fanno la loro comparsa la calce e, quindi, le malte. Semplici miscele di leganti inorganici, aggregati granulari prevalentemente fini, acqua. Il tutto, in proporzioni tali da conferire all'impasto fresco la necessaria lavorabilità, e all'impasto indurito tenacità, permeabilità e durabilità specifiche.

La sequenza è quella già nota. Medio Oriente, Egitto, Mediterraneo, Grecia, finalmente Roma. Trascorrono i millenni, l'arte di costruire si affina. Il taglio delle pietre migliora, la fabbricazione di mattoni evolve, l'architettura fiorisce... Strano a dirsi, però, il crepuscolo dell'Impero Romano, le epoche buie del Medio Evo, lo stesso splendido Rinascimento conoscono un declino nella formulazione e utilizzo della malta. Non ne sono immuni i secoli moderni e contemporaneo, nonostante i progressi scientifici e tecnologici pressoché in ogni altro campo.

Il periodo classico dell'Impero Romano coincide, di fatto, con la preparazione e messa in opera delle malte migliori.

Lunga la strada per arrivarci...

1.1. Un po' di storia

Lo scenario iniziale vede l'uomo ancora impegnato dalla necessità di trovare risposta sempre più soddisfacente ai bisogni primari mediante l'incremento della disponibilità di cibo e l'innalzamento dei livelli di benessere. Sempre, nel corso di secoli e millenni, la prosperità di società semplici e complesse è dipesa dalla capacità di organizzare rifornimenti stabili e affidabili di risorse alimentari. Condizione necessaria, questa, allo sviluppo graduale delle tecnologie e, più in generale, della civiltà propriamente detta [1].

A questo proposito, il passaggio dallo stile di vita delle società di raccoglitori e cacciatori a quello delle comunità di coltivatori e allevatori sarà gravido di conseguenze della massima portata, così segnando la prima transizione irreversibile nella storia dell'umanità [2]. Agricoltura e insediamenti stabili, determinando un'augmentata capacità di sostentamento per popolazioni sempre più numerose, promuoveranno una riorganizzazione radicale delle società umane [2].

La cosiddetta Rivoluzione del Neolitico associata all'addomesticazione di piante e animali inizia, approssimativamente, 12500 anni fa [3,4]. Nel corso di millenni, i piccoli gruppi nomadici di cacciatori-raccoglitori che dominarono l'umana preistoria si trasformano in società stanziali basate in villaggi e città [3,4]. La maggiore abbondanza di cibo consentita dal nuovo stile di vita favorisce l'aggregazione di individui e gruppi in regioni particolarmente adatte all'insediamento, che vanno soggette a una concentrazione di popolazione senza precedenti. Con l'aumentare della densità di popolazione locale, insorgono le prime esigenze di una chiara divisione dei ruoli e specializzazione dei lavori necessari alla sopravvivenza della comunità [3,4]. Allo stesso tempo, si assiste al primo sviluppo di commercio, architettura, strutture politiche, religioni sofisticate e sistemi di scrittura [3,4].

Le più antiche evidenze di pratica stabile di agricoltura e allevamento si ritrovano nel Medio Oriente, e datano, approssimativamente, a 10000 anni fa. Allo stesso periodo risale la costruzione delle prime città Sumere [5,6].

L'adozione di uno stile di vita stanziale coincide con la necessità di disporre di abilità edificatorie asservite alla costruzione di insediamenti durevoli e confortevoli. Certamente, la terra, quindi l'argilla, è il primo legante utilizzato. Tuttavia, è la calce, in particolare quando unita a sabbia a formare malta di allettamento per blocchi di pietra, a segnare un deciso progresso nell'arte edilizia, garantendo maggiore stabilità, solidità e resistenza a edifici e strutture.

Il più antico ritrovamento di manufatto costituito da calce e pietra risale al 7000 a.C. ed è relativo a un consistente lacerto pavimentale venuto alla luce a *Yiftah'el*, nell'attuale Israele [7,8]. Uno dei primi ritrovamenti europei si attesta, invece, in Sardegna, precisamente presso il tempio sacro di

Monte d'Accoddi. Risalente al millennio III a.C., la superficie esterna del tempio, compresa quella della cella, è rivestita di una sorta di intonaco, di cui rimangono ancora oggi alcune tracce, a base di "calce"¹ e dipinto di rosso [9,10].

La tecnologia di produzione della calce si diffonde rapidamente presso tutte le civiltà. Sebbene Plinio il Vecchio attesti che tale tecnologia fosse nota agli Egizi, è solo presso i Greci che la calce inizia a esser largamente impiegata. Saranno i Romani, tuttavia, a diffondere l'uso di tale materiale in ambito edilizio a partire dal secolo III a.C. [8,11-15].

Già nell'antichità, vari autori si preoccupano di fissare le conoscenze acquisite. Intorno al 160 a.C., Catone scrive il *De Agricola*. La redazione dei dieci libri del *De Architectura* di Marco Vitruvio Pollione risale, invece, al secolo I a.C.. Ancora, l'arte edilizia e i suoi materiali vengono descritti da Plinio il Vecchio nella sua *Naturalis Historia*, edita nel 77 d.C. e poi pubblicata dal nipote Plinio il Giovane negli anni successivi al 79 d.C., anno della scomparsa di Plinio il Vecchio.

Tra queste opere, è il *De Architectura* di Marco Vitruvio Pollione a fungere da caposaldo della trattatistica classica. L'opera si configura come un manuale esaustivo che riporta le conoscenze e le esperienze relative a materiali e tecniche edilizie antiche, diffondendosi, poi, su aspetti concernenti architettura e urbanistica. Il trattato, letto e tramandato nel corso dei secoli successivi, lascia emergere le profonde competenze sviluppate in epoca romana relativamente alla scelta dei materiali da impiegare nelle costruzioni. Ciascun materiale è da utilizzarsi nelle giuste proporzioni, esclusivamente per specifiche esigenze edilizie, in base alle sue proprietà [16].

Il rigore delle prescrizioni di cui il testo vitruviano è infarcito si riflette nella qualità delle opere edilizie di età romana, oggi testimoniata dalle numerosissime evidenze archeologiche [17-25]. Da queste si evince un'accurata selezione dei materiali e dei processi di realizzazione finalizzate al conferimento di idoneità funzionale, resistenza e durabilità alle opere infrastrutturali e civili. Materiali di scarto pregiati, quali i frantumi fittili, venivano valorizzati nella produzione delle malte al cocciopesto. Alcuni aggregati reattivi naturali, quali le pozzolane, entravano nel ciclo di preparazione delle malte, così da conferire loro idraulicità e resistenza meccanica.

Le malte idraulicizzate² erano già note a Fenici e altre popolazioni mediorientali a partire dal secolo X a.C. [26,27]. Si deve, però, ai Romani il loro utilizzo razionale e costante. L'introduzione di tale materiale in ambito edilizio è legata, soprattutto, all'utilizzo della pozzolana, di cui Vitruvio esalta la capacità di conferire solidità alle strutture e di indurire in acqua [28], e dei laterizi frantumati e polverizzati, in grado, secondo l'autore latino, di assicurare alla calce maggiore

¹ Si tratta di un intonaco costituito da un impasto di acqua e finissime particelle di calcite (reperibili nei depositi naturali di albino e non derivanti, quindi, da un processo di cottura) poi compattato meccanicamente a pressione [9].

² Con l'aggiunta di additivi ad attività idraulicizzante come pozzolane, frammenti fittili e/o altri materiali reattivi.

resistenza [16]. Infatti, la miscela di una parte di calce e tre parti di sabbia di cava³, oppure una di sabbia marina o fluviale e due di sabbia di cava con l'aggiunta di un terzo di polvere di laterizio ben setacciata, consentiva di confezionare malte di migliore qualità [28], presumibilmente con riferimento al comportamento idraulico. Anche Plinio il Vecchio, che attinge direttamente dall'opera di Vitruvio, nella sua *Naturalis Historia* esalta la straordinaria proprietà della pozzolana di consolidare le strutture sommerse, specialmente quelle portuali [30]. Entrambi gli autori, inoltre, a proposito della preparazione dell'impasto di calce e sabbia in ambito greco, sottolineano l'importanza della battitura dei materiali nel mortaio, tramite un pestello di legno, per incrementare l'efficacia del composto [28,30], evidentemente associando la maggiore finezza a una maggiore reattività.

I Romani calcinavano calcari puri o quasi puri [28] al fine di ricavare calce aerea alla quale venivano, successivamente, uniti additivi pozzolanici [31] per renderle idrauliche [28]. La combinazione di calce, materiale lapideo, talora in pezzatura grossolana, e frammenti di laterizi, acqua e pozzolana, a volte in presenza di cocciopesto, dava origine al cosiddetto *opus caementicium* romano [8,13,16,33,34]. Questo appariva come un conglomerato molto resistente, capace di consolidare in presenza di acqua, in cui la componente lapidea doveva rispondere a determinati requisiti di durezza, dimensione e porosità [28]. Questo materiale complesso era impiegato sia per colmare il vuoto tra i paramenti murari esterni, generalmente rivestiti in laterizio o pietra, sia per realizzare opere a vocazione spiccatamente idraulica [8,33,35]. In età imperiale, l'*opus caementicium* divenne l'ingrediente fondamentale per l'edificazione di gran parte delle opere pubbliche [17,20,21,36], specie a carattere celebrativo, costruite perché rimanessero a imperitura memoria dell'imperatore che le aveva commissionate.

³ L'*harena fossicia*, cioè la pozzolana [29,31].

1.2. Una problematica aperta

Evidenze, considerazioni, studi e deduzioni portano a ricercare il segreto della straordinaria durabilità delle malte romane proprio nelle aggiunte di additivi pozzolanici, naturali o artificiali, e nella loro più indicata proporzione [31,37-39]. A questo, si aggiunga l'estrema perizia nella direzione di tutte le diverse fasi del cantiere romano, dall'approvvigionamento dei materiali alla realizzazione degli impasti e alla loro posa in opera.

Tutto questo è noto.

Ciò di cui Vitruvio e i suoi successori non hanno reso edotti i loro lettori è rappresentato, invece, dai processi chimici che, agendo su scala microscopica, consentono ai diversi ingredienti di combinarsi e dar luogo alla malta. Per quanto determinanti per la resistenza meccanica e la durabilità del materiale, tali processi sono, tuttora, scarsamente compresi. La ragione risiede in due aspetti fondamentali. Da una parte, la complessità della reattività chimica in atto. Dall'altra, la scala di lunghezza alla quale i materiali, e, in particolare, le loro interfacce, sono interessati.

Comprendere questi meccanismi è, indubbiamente, problematico. Lo testimoniano l'ampia letteratura dedicata all'ambito di indagine, e la molteplicità di competenze coinvolte [11,17,19,30,33].

C'è, poi, un altro aspetto da prendere in considerazione. Una domanda, meglio... Cosa possiamo fare noi, donne e uomini del secolo XXI d.C., che i Romani non sapevano, o non potevano, fare? La risposta appare scontata, in apparenza. Questo si annuncia come il secolo delle nanoscienze, dei nanomateriali, delle nanotecnologie, araldi di promesse e rivoluzioni in ogni area di ricerca scientifica e tecnologica. In questo, certo, possiamo vantare competenze che i Romani hanno solo potuto immaginare inseguendo le dottrine dei filosofi, e leggendo il *De Rerum Natura* di Lucrezio [40].

Ma come legare queste competenze al mondo dell'edilizia romana?

Un modo c'è, semplice e lineare...

Si è già nominato il principale attore, il vettore del possibile collegamento tra mondo moderno ed età imperiale romana. L'interfaccia.

È all'interfaccia che le reazioni chimiche tra i diversi componenti la malta avvengono. È all'interfaccia tra due materiali che i processi di microfrattura e frattura possono rallentare, e fermarsi, a volte. È lo studio dell'interfaccia, allora, a offrire le migliori garanzie di progresso. E di difficoltà...

I Romani non hanno potuto studiare l'influenza dell'area della superficie di interfaccia sulla reattività della malta, sulla microstruttura del materiale finale, e, quindi, sulle sue proprietà.

Oggi, la strategia per lo studio dei fenomeni di interfaccia è consolidata. Addirittura, l'esaltazione dei fenomeni interfacciali rappresenta una delle più evidenti e cruciali conseguenze della nanostrutturazione dei materiali. Esiste una relazione iperbolica tra area della superficie di interfaccia e lunghezza caratteristica dei corpi granulari. Pertanto, se si vogliono esaltare effetti legati all'estensione complessiva delle interfacce, è necessario ridurre la dimensione media dei corpi granulari, ovvero delle particelle di polvere.

In breve, è necessario ridurre la pezzatura degli ingredienti della mistura che, reagendo, produrrà la malta.

La riduzione delle granulometrie rappresenta, a tutti gli effetti, un *trait d'union* naturale tra ciò che i Romani facevano e ciò che si può fare oggi. I Romani già macinavano i materiali così da ridurre la pezzatura. Abbiamo visto come Vitruvio ne parli nel suo *De Architectura*. Tuttavia, i Romani non potevano spingersi a pezzature particolarmente fini, a causa delle limitate disponibilità tecnologiche. Ne deriva che uno studio incentrato sulla preparazione di malte come da prescrizione vitruviana, ma teso all'esplorazione della reattività di preparati di pezzatura estremamente fine, al limite nanometrica, si trova nelle condizioni di raccordarsi perfettamente al sapere classico e spingersi, all'opposto, verso un'area di indagine incognita.

1.3. Un'idea...

È noto come la riduzione delle lunghezze caratteristiche proprie di una fase solida determini un incremento della sua reattività chimica [41-43]. Tale incremento non è dovuto esclusivamente alla maggiore estensione dell'area di interfaccia tra il solido e il suo intorno chimico [41-43]. Al contrario, si osservano fattori di reattività legati all'organizzazione strutturale della superficie di interfaccia stessa, che muta al mutare delle dimensioni del solido che delimita [41-43]. Il fenomeno è talmente evidente da meritare l'attenzione di un'intera area di studi della Chimica, oggi nota con il nome di Meccanochimica.

La Meccanochimica può essere definita come l'area di indagine interessata allo studio degli effetti di natura fisica e chimica che scaturiscono dall'applicazione di carichi meccanici anisotropi a una miscela di reagenti che contenga almeno una fase solida [41-43]. I processi di frattura, saldatura a freddo, e deformazione meccanica sia in campo elastico, sia in campo plastico, attivati dal carico meccanico esercitano un'influenza significativa sul comportamento di natura fisica e chimica dell'intera miscela [41-43]. In particolare, l'attivazione meccanica si è rivelata capace di innescare processi microscopici differenti da quelli ordinariamente osservati a seguito di attivazione termica, aspetto genericamente imputabile all'allontanamento imposto al solido sottoposto a deformazioni meccaniche rapide dalle condizioni di equilibrio termodinamico [41-43]. Ribaltati su scala macroscopica, tali processi hanno consentito l'ottenimento di fasi solide metastabili quali solidi nanostrutturati e leghe metalliche amorfe, che hanno attratto, e ancora attraggono, un interesse enorme sia dalla comunità scientifica in quanto tale, sia dagli ambiti maggiormente legati a tecnologia, innovazione e industria [41-43].

Per quanto la Meccanochimica si trovi, oggi, decisamente inserita tra le tematiche di maggior dignità scientifica in termini di ricerca fondamentale e applicata, unica tra queste la Meccanochimica può vantare origini antichissime e una tradizione nobile nel corso di secoli e millenni. Questo è ampiamente dimostrato da quanto tramandato da Teofrasto di Ereso, vissuto nel periodo compreso tra i secoli IV e III a.C., nel suo trattato sui materiali lapidei *Περί Λίθων*, maggiormente noto nella sua traduzione latina *De Lapidibus* [44,45]. Il trattato è il documento più antico mai rinvenuto che si occupi di Chimica. Significativo il fatto che, in realtà, Teofrasto tratti esclusivamente di Meccanochimica [44]. L'opera riporta, infatti, che il mercurio metallico⁴ può essere ottenuto per macinazione e sfregamento di cinabro in polvere, ovvero il minerale a base di

⁴ Precisamente, tramite attivazione meccanica si generano solfuro di rame e mercurio metallico, prodotti che non si formano, invece, attraverso attivazione termica.

solfuro di mercurio HgS, con aceto⁵ mediante mortai e pestelli in rame [46]. Da notare come il riscaldamento del cinabro porti a prodotti differenti, ovvero all'ossido mercurico. Era, quindi, noto agli antichi come l'azione meccanica potesse indurre processi chimici differenti da quelli attivati termicamente.

Tali conoscenze non devono stupire. Si pensi all'importanza della comminazione nell'antichità. La prima metallurgia, come quella attuale, del resto, prevedeva la riduzione delle dimensioni dei grani di minerale da introdurre nelle fornaci e, successivamente, negli altiforni per ricavarne il metallo. L'ottenimento di tinture e colori richiedeva la pestatura e il mescolamento dei diversi ingredienti in mortai di varia dimensione. Ancora, la fabbricazione di preparati farmacologici poggiava sulla macinazione di erbe e minerali.

L'insieme di conoscenze e competenze accumulate da sciamani, artigiani e sapienti dell'antichità non andò perso. Gli stessi Vitruvio e Plinio il Vecchio citano, nelle loro opere, frammenti di sapienza riconducibili alla Meccanochimica, e così vari autori classici meno famosi. Durante il Medioevo, il Rinascimento, e l'Illuminismo sono numerosi gli studiosi che mostrano interesse nei confronti di questa disciplina. Attraverso le ere si arriva al lavoro del primo grande scienziato riconosciuto dell'età moderna, ovvero Michael Faraday, fisico e chimico dalle rare doti di sperimentatore. In seguito, attraverso la solita, ingarbugliata ragnatela di passaggi di testimone, si giunge alle figure che hanno operato alla fine del secolo XIX. A quest'epoca datano i primi studi sistematici su reazioni meccanochimiche, dovuti alle ricerche di Spring e Lea [46]. Nel 1903, W. Ostwald, poi insignito del premio Nobel per la Chimica nel 1909, riconosce piena dignità scientifica alla Meccanochimica, così posta alla pari di Termochimica, Elettrochimica e Fotochimica.

Dopo alterne vicende governate dal corso delle due guerre mondiali, la Meccanochimica conosce uno sviluppo rapido e diversificato a partire dal 1960. Flavitsky indaga la possibilità di indurre reazioni tra solidi, mentre Smékal teorizza i processi di attivazione meccanica osservando che le deformazioni causate da trattamenti meccanici sui solidi danno luogo a un incremento di reattività [47]. Baramboin studia la formazione di copolimeri e la modificazione strutturale di fasi polimeriche a seguito di attivazione meccanica [48]. Su altro fronte, continuano le ricerche sull'innescò di reazioni autopropaganti in esplosivi a seguito di eventi impulsivi [46].

Il 1966 segna un punto di svolta. Le difficoltà incontrate dalla International Nickel Company nella fabbricazione di leghe a base di Al portano J. Benjamin all'utilizzo dell'azione meccanica in ambito metallurgico come alternativa al metodo termico tradizionale [49-51]. È il successo. Per la prima volta, si riesce a fabbricare le cosiddette superleghe di Ni a dispersione di ossido, che detteranno una vera e propria rivoluzione tecnologica [49-51].

⁵ Per evitare l'ossidazione dei materiali da parte dell'aria [41].

Da allora, l'interesse nei confronti dell'attivazione meccanica, e della Meccanochimica in genere, ha conosciuto una rapidissima e inarrestabile crescita. Nel 1981, Yermakov e collaboratori riescono a ottenere l'amorfizzazione di un intermetallico mediante trattamento meccanico di polveri in mulini a sfere [52]. L'anno successivo, lo stesso metodo consente a Koch e collaboratori di fabbricare la prima lega metallica binaria amorfa [52]. Negli anni seguenti, l'attività di ricerca dedicata al trattamento meccanico di polveri in mulini a sfere porterà a circa un terzo delle pubblicazioni riguardanti l'intera Scienza dei Materiali, toccando l'apice tra il 1995 e il 2000 [52].

Attualmente, la Meccanochimica vive una seconda primavera, determinata, principalmente, dall'interesse mostrato nei suoi confronti dalle comunità della Chimica Organica di sintesi e della Chimica Industriale [53-60].

La Meccanochimica moderna, basata com'è sull'utilizzo di carichi meccanici impulsivi, sembra proporsi nel solco di una tradizione che si riannoda al metodo classico di trattamento dei solidi. Mortaio e pestello allora, mulini a sfere ad alta energia oggi. Inoltre, nessuno, almeno sulla base della letteratura accessibile e delle conoscenze interpersonali all'interno della ristretta comunità di meccanochimici, ha mai tentato di studiare gli effetti del trattamento meccanico sulle reazioni chimiche responsabili della formazione delle malte. Può sembrar strano, ma è così. Moltissimi studi sul comportamento di minerali e miscele di minerali, ma nessuna indagine sistematica relativa al comportamento meccanochimico e chimico degli ingredienti delle malte.

Eppure, la Meccanochimica può assicurare notevoli incrementi di reattività. Ancora, può determinare le massime estensioni delle superfici di interfacce interessate dalle reazioni chimiche sottese alla formazione della malta. Infine, può favorire lo studio finanche classico della sequenza di strutture e microstrutture che decidono delle proprietà meccaniche della malta.

Di qui, l'idea di sposare la causa della Meccanochimica a quella delle malte storiche romane.

1.4. Impostazione di una tesi dottorale

Alla luce di quanto detto finora, due sono le determinazioni che hanno informato il presente lavoro di tesi. Da una parte, la scelta di concentrare l'interesse su un materiale di eccezione quale la malta romana antica. Dall'altra, la decisione di valutare gli effetti, sperabilmente migliorativi, dell'attivazione meccanica sui processi di trasformazione chimica che portano alla struttura e microstruttura finali della malta e alla definizione delle sue proprietà.

Tali risoluzioni non hanno mancato di dar luogo a problematiche non banali, destinate a generare ostacoli e difficoltà di varia natura.

In primo luogo, come si può pensare di affrontare uno studio sulle malte romane antiche senza averne a disposizione? Ovviamente, entrare nella disponibilità di malte romane antiche della più pregiata tipologia rappresentava una condizione necessaria alla corretta impostazione degli studi e delle ricerche. A tal proposito, un resoconto apparso recentemente sui *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* ha suggerito la via, indicando nella malta storica romana di età imperiale proveniente dalla Grande Aula dei Mercati di Traiano, che ospita, a Roma, il Museo dei Fori Imperiali, il materiale di riferimento, nonché pietra di paragone di ogni ricerca successiva.

Come ottenerne un frammento?

Sogno che si realizza come naturale conseguenza della disponibilità, sensibilità e gentilezza del Dr. Claudio Parisi Presicce e della Dr.ssa Lucrezia Ungaro, rispettivamente Soprintendente e Responsabile della Direzione Musei - Servizio I dei Mercati di Traiano e del Museo dei Fori Imperiali della Soprintendenza Capitolina ai Beni Culturali. E non un semplice frammento, ma un campione di carotaggio proveniente dalla Grande Aula dei Mercati di Traiano...

Ma, poi, come procedere alle analisi e alla replica del materiale assecondando la dottrina di Vitruvio senza disporre delle pozzolane originali utilizzate nell'antica Roma?

Fortunatamente, si conoscono le ubicazioni delle cave storiche alle quali gli antichi costruttori romani ricorrevano per approvvigionarsi di materiale così da ottemperare alle esigenze edilizie della città. Niente di meglio si è potuto fare che raccogliere pozzolana proveniente dai distretti vulcanici laziali dei Colli Albani, in prossimità, appunto, delle cave storiche. In questo accompagnati dalla cortesia e competenza del Dr. Marco Mancini e del Dr. Massimiliano Moscatelli, ricercatori presso l'Istituto di Geologia Ambientale e Geoingegneria del Consiglio Nazionale delle Ricerche di Roma, sede di Montelibretti. In particolare, si sono recuperate le cosiddette *Pozzolane Rosse*, il cui utilizzo, a partire dall'età augustea, coincide con il confezionamento e la messa in opera di malte più resistenti e durevoli rispetto ai periodi precedenti [21-23].

Entrati nella disponibilità dei materiali originali e del frammento pregiatissimo di malta storica, si palesa il dilemma delle altre scelte da operare. Cosa fare, esattamente, per muovere nella direzione voluta?

Non potendo seguire tutte le idee che pure si sono affacciate alla mente, riflessione banale, questa, si sono privilegiate due direttrici d'azione. In primo luogo, procedere alla caratterizzazione delle proprietà strutturali, microstrutturali e meccaniche del frammento di malta storica romana. In secondo luogo, attuare lo studio della cinetica di trasformazione in impasti i cui ingredienti abbiano subito attivazione meccanica in condizioni definite.

Questo ha comportato la definizione di una serie di attività sperimentali e modellistiche tali da poter aspirare all'ottenimento dei risultati desiderati, o, almeno, di una parte di essi.

Sul versante della caratterizzazione, si è proceduto a un'analisi attenta di quanto finora reso disponibile dalla letteratura esistente, e ci si è mossi per confermare, da un lato, quanto osservato da altri, e coprire alcune lacune evidenti. In quest'ambito, rientra la stipula di accordi di collaborazione scientifica con diversi studiosi operanti in Italia e all'estero.

Sul versante dello studio cinetico, si è deciso, innanzitutto, di operare così da avere a disposizione malte preparate in accordo con le direttive vitruviane. Quindi, di valutare la cinetica di formazione delle fasi mineralogiche cristalline e amorfe in relazione a tempi di maturazione degli impasti opportunamente selezionati. Infine, di eseguire l'attivazione meccanica degli ingredienti a tempi opportuni, per poi disporre di materiali attivati da sottoporre allo studio cinetico relativo alla maturazione dell'impasto.

L'articolazione complessiva degli esperimenti da condurre e delle analisi da eseguire è da intendersi legata alla natura puntuale della problematica che, soprattutto in relazione allo studio cinetico, si è deciso di affrontare.

Riferimenti bibliografici

- [1] C.B. Heiser, *Seed to civilisation. The story of food*, Harvard University Press, Cambridge, 1990;
- [2] B. Finlayson, G.M. Warren, *Changing Natures: Hunter-Gatherers, First Farmers and the Modern World*, Duckworth, London, 2010;
- [3] C. Gamble, *Origins and Revolutions. Human Identity in Earliest Prehistory*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007;
- [4] C. Scarre editor, *The Human Past: World Prehistory and the Development of Human Societies*, Thames and Hudson, London, 2005;
- [5] C.E. Redman, *Rise of Civilization: From Early Hunters to Urban Society in the Ancient Near East*, Freeman, San Francisco, 1978;
- [6] D. Vasey, *An Ecological History of Agriculture: 10,000 B.C. - A.D. 10,000*, Iowa State University Press, Ames, 1992;
- [7] J. Bensted, N. J. Coleman, *La sorprendente storia del cemento e del calcestruzzo dalle origini dell'età della pietra al 1900 d.C.*, in "L'industria italiana del cemento", 801, Gangemi, Roma 2004;
- [8] E. Pecchioni, F. Fratini e E. Cantisani, *Le malte antiche e moderne tra tradizione e innovazione*, Pàtron Editore, Bologna, 2008;
- [9] R. Vecchiattini, *La civiltà della calce. Storia, scienza e restauro*, Ed. De Ferrari, Genova, 2009;
- [10] S. Cara, G. Carcangiu, L. Massidda, P. Meloni, M.G. Piras, U. Sanna, *Conservative characterization of the plaster coating the Red Sacellum of Monte d'Accoddi (Sardinia)*, Proceedings of 5th International Symposium on the Conservation of monuments in the Mediterranean Basin, Protection and Conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities, Sevilla, Spain, 5-8 April 2000;
- [11] M. Collepari, *La lezione dei Romani: Durabilità e Sostenibilità delle Opere Architettoniche e Strutturali*, Proceedings of III Convegno AIMAT "Restauro e Conservazione dei Beni Culturali: Materiali e Tecniche", Cassino, Italy, 3-4 October 2003;
- [12] A. Cagnana, *I leganti, gli intonaci, gli stucchi*, in "Archeologia dei materiali da costruzione. Manuali per l'Archeologia" a cura di G.P. Crogiolo e G. Olcese, Ed. S.A.P. s.r.l. 2000, pp. 123-154;
- [13] G. Lugli, *La tecnica edilizia romana con particolare riguardo a Roma e Lazio*, Scienze e Lettere, Roma, 2016;
- [14] F. Cairoli Giuliani, *L'edilizia nell'antichità*, Carocci, Roma, 2006;
- [15] J.P. Adam, *L'arte di costruire presso i Romani. Materiali e tecniche*, Longanesi, Milano, 2008;
- [16] A.V. Greco, *Virtutes Materiae. Il contributo delle fonti latine nello studio di malte, intonaci e rivestimenti nel mondo romano*, Studi di storia antica e di archeologia, 9, Sandhi, Ortacesus 2011;
- [17] M.D. Jackson, J.M. Logan, B.E. Scheetz, D.M. Deocampo, C.G. Cawood, F. Marra, M. Vitti, L. Ungaro, *Assessment of material characteristics of ancient concretes, Grande Aula, Markets of Trajan, Rome*, Journal of Archaeological Science, 36, 2009, pp. 2481-2492;
- [18] F. Izzo, A. Arizzi, P. Cappelletti, G. Cultrone, A. De Bonis, C. Germinario, S.F. Graziano, C. Grifa, V. Guarino, M. Mercurio, V. Morra, A. Langella, *The art of building in the Roman period (89 B.C. – 79 A.D.): Mortars, plasters and mosaic floors from ancient Stabiae (Naples, Italy)*, Construction and Building Materials, 117, 2016, pp. 129-143;

- [19] M.D. Jackson, E.N. Landis, P.F. Brune, M. Vitti, H. Chen, Q. Li, M Kunz, H. Wenk, P.J.M. Monteiro, A.R. Ingraffea, *Mechanical resilience and cementitious processes in Imperial Roman architectural mortar*, PNAS Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 111, 52, 2014, pp. 18484-18489;
- [20] M.D. Jackson, P. Ciancio Rossetto, K. Kosso, M. Buonfiglio, F. Marra, *Building materials of the Theatre of Marcellus, Rome*, Archaeometry, 53, 4, 2011, pp. 728–742;
- [21] M. Jackson, D. Deocampo, F. Marra, B. Scheetz, *Mid-Pleistocene pozzolanic volcanic ash in ancient Roman concretes*, Geoarchaeology, 25, 1, 2010, pp. 36-74;
- [22] E.B. Van Deman, *Methods of determining the date of Roman concrete monuments. First paper*, American Journal of Archaeology, 16, 2, 1912, pp. 230-251;
- [23] E.B. Van Deman, *Methods of determining the date of Roman concrete monuments. Second paper*, American Journal of Archaeology, 16, 3, 1912, pp. 387-432;
- [24] D. Miriello, D. Barca, A. Bloise, A. Ciarallo, G.M. Crisci, T. De Rose, C. Gattuso, F. Gazineo, M. F. La Russa, *Characterization of archaeological mortars from Pompeii (Campania, Italy) and identification of construction phases by compositional data analysis*, Journal of Archaeological Science, 37, 2010, pp. 2207-2223;
- [25] E. Ontiveros-Ortega, O. Rodríguez-Gutiérrez, A.D. Navarro, *Mineralogical and physical–chemical characterisation of Roman mortars used for monumental substructures on the Hill of San Antonio, in the Roman city of Italica (prov. Baetica, Santiponce, Seville, Spain)*, Journal of Archaeological Science, 7, 2016, pp. 205-223;
- [26] G. Baronio, L. Binda, N. Lombardini, *The role of brick pebbles and dust in conglomerates based on hydrated lime and crushed bricks*, Construction and Building Materials, 11, 1, 1997, pp. 33-40;
- [27] R. Walker, S. Pavia, *Physical properties and reactivity of pozzolans, and their influence on the properties of lime–pozzolan pastes*, RILEM 2010, Materials and Structures, 44, 2011, pp. 1139-1150;
- [28] Marcus Vitruvius Pollio, *De Architectura*, a cura di P. Gros, traduzione e commento di A. Corso e E. Romano, Einaudi, Torino, 1997;
- [29] E. D’Ambrosio, F. Marra, A. Cavallo, M. Gaeta, G. Ventura, *Provenance materials for Vitruvius’ harenae fossicae and pulvis puteolanis: Geochemical signature and historical-archaeological implications*, Journal of Archaeological Science, 2, 2015, pp. 186-203;
- [30] Gaius Plinius Secundus, *Naturalis Historia*, traduzione e commento di A. Corso, R. Muggellesi e G. Rosati, Vol. V, Mineralogia e storia dell’arte, Libri 33-37, Einaudi, I Millenni, Torino, 1988;
- [31] H. Goldsworthy, Z. Min, *Mortar studies towards the replication of Roman concrete*, Archaeometry, 51, 6, 2009, pp. 932-946;
- [32] S. Pavia, S. Caro, *An investigation of Roman mortar technology through the petrographic analysis of archaeological material*, Construction and Building Materials, 22, 2008, pp. 1807-1811;
- [33] M. Collepari, *Dal calcestruzzo antico a quello moderno. Parte II – Il calcestruzzo romano*, Enco Journal, anno XIII, n. 43, 2008;
- [34] A. Moropoulou, A. Bakolas, S. Anagnostopoulou, *Composite materials in ancient structures*, Cement & Concrete Composites, 27, 2005, pp. 295-300;
- [35] C. Giavarini, A. Samuelli Ferretti, M.L. Santarelli, *Mechanical characteristics of Roman “opus caementicium”*, in S.K. Koukoulis (ed), Fracture and Failure of Natural Building Stones. Applications in the Restoration of Ancient Monuments, Springer, Berlin, 2006, pp. 107-120;

- [36] M.D. Jackson, J.M. Logan, F. Marra, B.E. Scheetz, D.M. Deocampo, C.G. Cawood, *Composizione e caratteristiche meccaniche dei calcestruzzi della Grande Aula*, in “I Mercati di Traiano restituiti. Studi e restauri 2005-2007”, Palombi, Roma 2010, pp. 145-153;
- [37] G. Matias, P. Faria, I. Torres, *Lime mortars with ceramic wastes: Characterization of components and their influence on the mechanical behaviour*, *Construction and Building Materials*, 73, 2014, pp. 523-534;
- [38] A. Bakolas, E. Aggelakopoulou, A. Moropoulou, *Evaluation of pozzolanic activity and physico-mechanical characteristics in ceramic powder-lime pastes*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92, 2008, pp.345-351;
- [39] A. Moropoulou, A. Bakolas, P. Moundoulas, E. Aggelakopoulou, S. Anagnostopoulou, *Strength development and lime reaction in mortars for repairing historic masonries*, *Cement & Concrete Composites*, 27, 2005, pp. 289-294;
- [40] Titus Lucretius Carus, *De rerum Natura*, a cura di A. Schiesaro, traduzione di R. Raccanelli, Einaudi, I Millenni, Torino, 2003;
- [41] P. Baláž, M. Achimovičová, M. Baláž, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J.M. Criado, F. Delogu, E. Dutková, E. Gaffet, F.J. Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletskii, K. Wieczorek-Ciurowa, *Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology*, *Chemical Society Reviews*, 42, 2013, pp. 7571-7637;
- [42] G. Heinicke, *Tribochemistry*, Akademie-Verlag, Berlin, 1986;
- [43] P. Yu. Butyagin, *Active States in Mechanochemical Reactions*, *Sovietic Scientific Reviews, Section B, Chemistry Reviews*, 14, 1, 1989, pp. 1-133;
- [44] L. Takacs, *Quicksilver from cinnabar: The first documented mechanochemical reaction?*, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, 52, 1, 2000, pp. 12-13;
- [45] Teofrasto di Ereso, *De Lapidibus*, Translation and Commentary by D. E. Eichholz, Oxford University Press, New York, 1965;
- [46] L. Takacs, *The historical development of mechanochemistry*, *Chemical Society Reviews*, 42, 2013, pp. 7649-7659;
- [47] F.M. Flavitskij, in V.E. Tischenko editor, *Proceedings of the First Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*, St. Petersburg, 1907. St. Petersburg: Organizing Committee; 1909;
- [48] N.K. Baramboin, *Mechanochemistry of Polymers*, W.F. Watson editor, Translation by R.J. Moseley Maclaren & Sons, London, 1964;
- [49] J.S. Benjamin, *Mechanical alloying*, *Scientific American*, 234, 1976, pp. 40-48;
- [50] J.S. Benjamin, *Mechanical alloying process*, in E. Artz, L. Schultz editors, *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*, DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, 1989, pp. 3-18;
- [51] J.S. Benjamin, *Mechanical alloying: a perspective*, *Metal Powder Report*, 45, 1990, pp. 122-127;
- [52] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, *Progress in Materials Science*, 46, 2001, pp. 1-184;
- [53] M.K. Beyer, H. Clausen-Schaumann, *Mechanochemistry: the mechanical activation of covalent bonds*, *Chemical Reviews*, 105, 2005, pp. 2921-2948;
- [54] S.S. Sheiko, F.C. Sun, A. Randall, D. Shirvanyants, M. Rubinstein, H. Lee H, et al., *Adsorption-induced scission of carbon-carbon bonds*, *Nature*, 440, 2006, pp. 191-194;

- [55] C.R. Hickenboth, J.S. Moore, S.R. White, N.R. Sottos, J. Baudry, S.R. Wilson, *Biasing Reaction Pathways with Mechanical Force*, *Nature*, 446, 2007, pp. 423-427;
- [56] A.D. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L.D. Cremar, D. Van Gough, L.S. Potisek, et al., *Force-induced activation of covalent bonds in mechanoresponsive polymeric materials*, *Nature*, 459, 2009, pp. 68-72;
- [57] M.M. Caruso, D.A. Davis, Q. Shen, S.A. Odom, N.R. Sottos, S.R. White, et al., *Mechanically-induced chemical changes in polymeric materials*, *Chemical Reviews*, 109, 2009, pp. 5755-5798;
- [58] C.E. Diesendruck, G.I. Peterson, H.J. Kulik, J.A. Kaitz, B.D. Mar, P.A. May, et al., *Mechanically-Triggered Heterolytic Unzipping of a Low Ceiling Temperature Polymer*, *Nature Chemistry*, 6, 2014, pp. 623-628;
- [59] C.A.M. Seidel, R. Kühnemuth, *Mechanochemistry: Molecules under pressure*, *Nature Nanotechnology*, 9, 2014, pp. 164-165;
- [60] J. Wang, T.B. Kouznetsova, Z. Niu, M.T. Ong, H.M. Klukovich, A.L. Rheingold, et al., *Inducing and quantifying forbidden reactivity with single-molecule polymer mechanochemistry*, *Nature Chemistry*, 7, 2015, pp. 323-327.

2. Problematica scientifica

La descrizione accurata della tematica di indagine prescelta e il suo rigoroso inquadramento concettuale richiedono una considerazione preliminare. Questa, anzi, quasi si impone da sé, nella sua semplicità. Semplicità solo apparente, tuttavia, che, una volta riconosciuta, lascia il posto a una profondità, forse inattesa, della quale già si è detto.

A dispetto della vetustà del materiale, e del fiorire rigoglioso che la ricerca in ogni campo dello scibile umano ha vissuto negli ultimi due secoli, fonte di distrazione, fascino e sfide, l'interesse della comunità scientifica nei confronti delle malte romane antiche è tutt'altro che sopito.

A dimostrarlo, una serie di circostanze.

Innanzitutto, il progetto multidisciplinare ROMACONS (*Roman Maritime Concrete Study*), che, dal 2002 al 2009, ha visto impegnato un gruppo internazionale di ricercatori in attività di studio, caratterizzazione e riproduzione dell'*opus caementicium* utilizzato dagli antichi romani per edificare alcune delle antiche strutture portuali sommerse disseminate lungo tutta la costa del mar Mediterraneo [1-7].

Quindi, i ripetuti tentativi messi in atto da ricercatori di varia formazione e nazionalità volti alla riproduzione fedele e affidabile di malte e *opus caementicium*, così da poter procedere allo studio delle proprietà e all'impiego pratico in ambiti di restauro [8-13].

Infine, la mole complessiva di contributi scientifici dedicati alla caratterizzazione delle malte romane provenienti dai più diversi angoli dell'antico Impero [14-27]. Molti, incentrati su composizioni chimiche, mineralogiche e petrografiche. Alcuni, decisamente orientati all'analisi delle proprietà meccaniche [12].

Sono tali informazioni che, debitamente riassunte, vengono fornite di seguito allo scopo di consentire una opportuna e necessaria descrizione dei materiali.

2.1. Malta e *opus caementicium*

Non si può ripercorrere la storia edilizia dell'*Urbs* senza l'ausilio di un lavoro cosiddetto datato oramai, ma capace di indicare precisamente il percorso evolutivo degli edifici a carattere monumentale sorti nell'antica Roma in termini di materiali utilizzati e loro durabilità. Si fa, qui, riferimento alle pubblicazioni di E. B. van Deman [28,29]. Risalenti al 1912, esse riportano metodologie e risultati di uno dei primi studi organici e sistematici sui materiali costituenti le malte romane distinti secondo il loro utilizzo durante le epoche repubblicana e imperiale [28,29]. Naturalmente, l'autore si limitava alle possibilità analitiche offerte dall'osservazione diretta, ovvero a valutazioni cromatiche e meccaniche, queste ultime derivanti da compressione e sfregamento manuali [28,29]. L'indagine scientifica strumentale subentra successivamente, così consentendo un migliore riconoscimento dei materiali impiegati e una più soddisfacente caratterizzazione della *mixtio* derivante dalla loro combinazione [30].

In tale contesto, la malta impiegata nell'*opus caementicium* del Foro Romano viene descritta come molto friabile e di colore grigio cenere, composta di sabbia, cioè pozzolana, con predominanza di grigio e marrone [28]. Il rosso, preponderante nell'età successiva, risulta quasi del tutto assente [28]. Analisi petrografiche successive hanno rivelato che queste malte di epoca repubblicana contengono ceneri granulari di colore grigio-marrone pedogeneticamente alterate, frammiste ad argille, di aspetto ceroso e terroso, e a frammenti di tufo zeolitico nonché sabbie contenenti soprattutto quarzo e sanidino. Tali materiali provengono dalle formazioni di San Paolo e Aurelia alla base del Campidoglio, e risultano successive alla formazione delle *Pozzolane Rosse* [30-33]. In questi materiali, la leucite è sostituita dall'analcime, o dissolta, e si osservano densi rivestimenti di halloysite su clasti fortemente alterati di *Pozzolane Rosse* e *Pozzolane Nere*, queste ultime depositatesi successivamente rispetto alle prime.

Questi clasti sono stati erosi e depositati dagli affluenti del Tevere nella valle del Foro Romano [32], e utilizzati per il confezionamento delle malte impiegate nell'edificazione dei templi di epoca repubblicana dedicati a Saturno (380-360 a.C.), alla Concordia (121 a.C.) e a Castore e Polluce (117 a.C.). Al contrario di quella realizzata in epoca precedente [28], la malta proveniente dal Foro di Cesare (46-44 a.C.) appare di colore grigio-rosso, scarsamente friabile. In questo caso la sabbia è decisamente pozzolanica, mostrandosi costituita da scorie taglienti di taglia molto variabile.

Studi recenti hanno dimostrato che si tratta di pozzolane provenienti dalle *facies* più alterate della formazione delle *Pozzolane Rosse*, cavate dai livelli più superficiali [30]. Infatti, tali materiali conservano tracce di radici vegetali e le scorie sono rivestite da densi depositi di argilla che non ha reagito [30]. Inoltre, tutte le malte provenienti dal Foro di Cesare contengono una percentuale

significativa di pomice proveniente dalla formazione di San Paolo, che corre lungo il fianco settentrionale del Campidoglio [30]. Lì, la formazione è costituita da granelli di quarzo e feldspato sedimentari lavorati dalle acque del fiume, sanidino e pomici depositati a seguito dell'eruzione del vulcano dei Monti Sabatini [32]. Gli affioramenti più vicini di *Pozzolane Rosse* si trovano a 2,5 km di distanza dal sito. Evidentemente, gli antichi costruttori avevano deliberatamente scelto di trasportare e impiegare tale aggregato nel cantiere.

Nel Foro di Cesare sono rappresentati gli aspetti innovativi e sperimentali dell'edilizia della metà del secolo I a.C., testimoniati dalla sapiente selezione di diversi materiali da costruzione di origine vulcanica e dall'abilità di combinarli propriamente nella muratura [34]. Secondo E. B. van Deman [29], le malte di età augustea sono tutte, senza eccezioni, di colore rosso scuro, e si trovano esclusivamente in questo periodo. Mostrano, inoltre, qualità migliore di quelle del periodo repubblicano, risultando molto meno friabili, ancorché manchi ancora la durezza che caratterizzerà quelle del secolo successivo. Gli additivi pozzolanici sono, prevalentemente, di colore rosso o rosso-bruno, talvolta accompagnati da altri di colore grigio e particelle bianche, come si osserva nelle malte provenienti dalla Tomba di Cecilia Metella (circa 30 a.C.) e in quelle relative alle ricostruzioni dei templi di Castore e Polluce (6 d.C.) e della Concordia (10 d.C.). Le analisi petrografiche e diffrattometriche condotte su queste malte hanno evidenziato la presenza di *Pozzolane Rosse* della *facies* di alterazione intermedia, di colore rosso, simili a quelle provenienti, per esempio, dalla cava di Castel di Leva, presso Roma, con presenza di scorie di colore grigio scuro della *facies* meno alterata [31]. Le particelle bianche descritte da E. B. van Deman sono riconducibili alla calcite derivata dai calcari cavati negli Appennini. Nell'opinione di alcuni autori [32], le pozzolane utilizzate nella costruzione della *Domus Aurea* di Nerone (64-68 d.C.) potrebbero provenire da depositi vulcanoclastici presenti sulla cima del colle Esquilino. Queste malte sono di colore grigio scuro o rosso scuro, grossolane e, talvolta, friabili [29]. Le pozzolane sono di qualità inferiore rispetto a quelle del periodo precedente, sommariamente setacciate e leggermente terrose.

E. B. van Deman osserva che sotto l'imperatore Vespasiano (69-79 d.C.) viene reintrodotta l'utilizzo delle pozzolane di colore rosso, tipiche dell'epoca augustea, come si può notare nelle malte dell'Anfiteatro Flavio (72-80 d.C.) [29,35]. I monumenti di epoca traiana (98-117 d.C.), invece, sono costituiti da una malta di colore bianco e rosso, molto compatta, di durezza paragonabile a quella della selce. La pozzolana impiegata è di colore rosso, con una leggera aggiunta di marrone rossastro e particelle di grigio, risulta molto tagliente, finemente setacciata e priva di qualsiasi aggiunta di origine terrosa [29]. Le analisi chimiche e petrografiche effettuate su campioni prelevati dai gradini, dalle pareti e dalla volta del Foro (107-113 d.C.) e dei Mercati di Traiano (96-115 d.C.), compresa la Basilica Ulpia e la Basilica Argentararia, hanno dimostrato che le

malte di queste strutture contengono *Pozzolane Rosse* provenienti dalle *facies* intermedie e con leggere alterazioni di natura sia argillitica, sia zeolitica. Inoltre, le malte delle volte, oltre alle *Pozzolane Rosse*, sono caratterizzate dalla presenza di pomici di colore chiaro, contenenti sanidino di diversa origine [25,36]. Le *Pozzolane Rosse* appartenenti a *facies* intermedie e poco alterate sono state impiegate sistematicamente nel confezionamento di malte pozzolaniche e di *calcestruzzi* durevoli anche durante le età successive [29].

La microstruttura delle malte di epoca traiana, come pure di quelle della Basilica Argentaria (113 d.C.), è caratterizzata da una tessitura scheletrica costituita da gel cementizio lamellare. Questo penetra nelle concrezioni della cenere, pervade le vescicole delle scorie e lega saldamente i clasti vulcanici all'interno della matrice cementizia legante. Calcite secondaria, forse derivante dall'alterazione dei cementi pozzolanici, riempie gli spazi presenti nella struttura lamellare, come accade nelle malte provenienti dalle Terme di Caracalla (212-217 d.C.).

Alcune malte prelevate dalle pareti di *opus caementicium* della Grande Aula dei Mercati di Traiano (96-115 d.C.) contengono anche strätlingite, ovvero gehlenite idrata [25], un calcio-allumo-silicato idrato ben visibile in diffrattometria a raggi X perché cristallino. Studi recenti condotti da M. Jackson e collaboratori riportano i risultati di alcuni esperimenti e analisi condotti su una serie di sistemi di malte [30]. Alla luce della letteratura specialistica precedente attestante l'effettiva reattività pozzolanica delle *Pozzolane Rosse* con la calce idrata, le analisi micromorfologiche hanno consentito di individuare i componenti reattivi predominanti delle *Pozzolane Rosse* [30]. Si tratta dei costituenti autogenici prodotti da processi pedogenetici o da alterazioni in falda. La letteratura indica, inoltre, come i gel cementizi formati in alcune malte di epoca romana presentino un rapporto Ca/Si nell'intervallo da 0.3 a 1.0, ed elevati tenori di allumina, con rapporto Si/Al compreso tra 2.5 e 3.0 [30]. In aggiunta, le concentrazioni di alcali K₂O e N₂O nella matrice sono considerevoli, tra il 2.5 e il 4.0% in peso, e portano alla formazione di gel di composizione complessa, generalmente indicati come K-N-A-F-C-S-H⁶.

Le malte cementizie provenienti da murature di epoca traiana, di durezza simile alla selce [29], contenenti *Pozzolane Rosse* delle *facies* con alterazione intermedia e bassa, mostrano simile composizione. Quindi, basso rapporto Ca/Si, tra 0.46 e 0.59, elevato rapporto Si/Al, tra 2.7 e 3.0, e un tenore di alcali compreso tra il 4.3% e il 5.5% in peso [30]. Da notare come un così elevato contenuto di alcali, forse determinante per la durabilità delle malte romane, nel moderno calcestruzzo avrebbe innescato reazioni responsabili di un suo rapido degrado in presenza di particolari aggregati [37].

⁶ Nella chimica del cemento gli ossidi dei vari costituenti vengono indicati con la prima lettera del composto: S=SiO₂, A=Al₂O₃, C=CaO, K=K₂O, N=Na₂O, F=Fe₂O₃ mentre la lettera H indica che si è in presenza di una fase idrata.

Quanto detto finora correttamente rappresenta l'*opus caementicium*, e le malte romane in generale, come sistemi strutturalmente molto complessi in cui tutte le componenti contribuiscono al conseguimento delle prestazioni osservate, non ultima la durabilità nel tempo. Per questo motivo, i materiali costituenti devono rispettare precisi rapporti quantitativi e possedere determinate caratteristiche qualitative, come stabilito dalle prescrizioni vitruviane. Solo in questo modo possono avere luogo le necessarie trasformazioni chimiche, strutturali e microstrutturali che portano i singoli costituenti a combinarsi in un composito dalle proprietà uniche.

Quali sono, però, i processi responsabili di tali trasformazioni?

Prima ancora, quali sono, precisamente, le caratteristiche dei diversi componenti la malta?

2.2. Le pozzolane

Le pozzolane sono materiali di origine naturale o artificiale che, in presenza di acqua e a temperatura ordinaria (ambiente), reagiscono con l'idrossido di calcio per formare prodotti insolubili e stabili, dotati di proprietà cementanti, in grado di indurire sott'acqua come i leganti idraulici [37]. L'attività pozzolanica di un materiale è caratterizzata, dunque, dalle proprietà reattive nei confronti dell'idrossido di calcio e dalla capacità di indurire in acqua, con conseguente formazione di prodotti idraulici. Le due caratteristiche sono indipendenti l'una dall'altra. Un materiale pozzolanico potrebbe, infatti, essere fortemente reattivo nei confronti dell'idrossido di calcio ma, contestualmente, sviluppare modeste proprietà cementanti.

I materiali pozzolanici si differenziano per composizione chimica e mineralogica, oltre che per origine e natura. Dal punto di vista chimico e mineralogico, il maggiore e fondamentale costituente è la silice, seguita dall'allumina. Inoltre, in funzione della qualità della pozzolana, sono, generalmente, presenti alcali quali potassio, sodio, calcio, nonché ossidi di ferro [30].

In relazione all'origine e alla natura, le pozzolane si distinguono in naturali e artificiali. Mentre le pozzolane naturali non necessitano di alcun trattamento volto all'attivazione delle loro proprietà idraulicizzanti, e, quindi, vengono impiegate tal quali, quelle artificiali sono il prodotto di opportuni trattamenti chimici o fisici, solitamente termici, che le rendono reattive all'idrossido di calcio. Tra queste ultime si possono annoverare il fumo di silice, le ceneri volanti e il cocchiopesto di epoca romana antica.

Le pozzolane naturali sono materiali di natura silicea o silico-alluminosa che, in base alla loro origine, si possono distinguere in vulcaniche incoerenti, vulcaniche compatte e non vulcaniche ad alto tenore di silice idrata reattiva [37]. Le pozzolane vulcaniche incoerenti, che includono le pozzolane italiane cavate nel Lazio e in Campania e quelle presenti a Santorini, si sono formate a seguito di eruzioni vulcaniche di tipo esplosivo. Quelle più compatte, i cosiddetti tufi vulcanici, derivano, invece, dalla trasformazione delle rocce piroclastiche incoerenti in rocce compatte, a seguito di fenomeni di litificazione promossa anche da fenomeni deuterici o idrotermali. Infine, le pozzolane non vulcaniche sono costituite da depositi di materiali silicei, come la terra di diatomee.

I Romani utilizzavano le pozzolane naturali incoerenti, cavate nella zona di Pozzuoli⁷ fino all'area circumvesuviana, in Campania [39] e nei distretti vulcanici del Campidoglio, dei monti Sabatini e, soprattutto, dei colli Albani, nel Lazio. Lo attestano numerose indagini petrografiche effettuate su altrettanti campioni di malte prelevate da strutture di epoca romana, soprattutto in

⁷ Secondo recenti studi [38] il *pulvis puteolanus* sarebbe da riferirsi più appropriatamente ai depositi di pomice fine tipicamente campana mentre l'*harena fossicia* alle scorie di pozzolana.

Campania [14-15] e nel Lazio [12,25-26,30,40]. Nelle zone dell'Impero in cui non erano disponibili le pozzolane naturali, in sostituzione di queste ultime, i Romani impiegavano frammenti fittili (cocciopesto). Essi derivavano da manufatti di argilla cotta, all'uopo frantumata e macinata per ottenere la granulometria desiderata [24,41]. Il cocciopesto veniva, comunque, utilizzato anche in associazione con la pozzolana vulcanica naturale [14,25,39].

L'abilità dei costruttori romani era, dunque, rappresentata non solo dalla maestria adoperata durante la messa in opera ma, soprattutto, dall'accurata selezione dei materiali di partenza [34]. La calce veniva arricchita con le giuste proporzioni di scorie e ceneri vulcaniche per formare la malta pozzolanica. L'aggiunta di frammenti, anche di notevoli dimensioni, di materiale fittile e clasti di tufo vulcanico componeva il cosiddetto *opus caementicium* romano, un conglomerato largamente utilizzato per l'edificazione di numerose opere architettoniche [26,30]. In età repubblicana, i materiali pozzolanici utilizzati nell'*Urbs* provenivano in special modo dai depositi presenti lungo il Tevere, ai piedi del Campidoglio. In questo periodo non si assiste all'*optimum* dell'edilizia romana poiché sono ancora da perfezionare le composizioni delle miscele per le differenti tipologie di malte, nonché le relative tecniche di posa in opera. Le malte così confezionate appaiono, talvolta, scadenti, dimostrando scarsa coesione e bassi valori di resistenza [31]. La perizia costruttiva tipica dei Romani si esplica, invece, nell'epoca successiva, durante la prima età imperiale. A partire, infatti, dall'età augustea, le malte che si realizzano a Roma appaiono più resistenti e durevoli. Il miglioramento delle prestazioni meccaniche dei materiali coincide con l'utilizzo esclusivo delle cosiddette *Pozzolane Rosse* provenienti dal Distretto Vulcanico dei Colli Albani. Fra queste, venivano selezionate e impiegate in ambito edile unicamente alcune specifiche *facies* di alterazione [30].

Le *Pozzolane Rosse* sono ignimbriti originatesi dal solidificarsi del flusso piroclastico eruttato circa 456000 anni fa [42-43], durante la fase esplosiva detta Tuscolano-Artemisio [44-45]. Il brusco raffreddamento, con conseguente solidificazione del magma fuso e liberazione dei gas interni, hanno favorito la formazione di ceneri e numerose scorie con microstruttura vetrosa fortemente vescicolata con elevata superficie specifica. Il meccanismo di raffreddamento e il chimismo dei costituenti ha ostacolato la formazione di fasi mineralogiche stabili, rendendo il materiale termodinamicamente instabile. L'instabilità termodinamica della componente vetrosa giustifica la reattività nei confronti dell'idrossido di calcio, ma rende le pozzolane stesse influenzabili dalle azioni endogene, che possono portare alla zeolitizzazione e cementazione del materiale, con miglioramento dell'attività pozzolanica, e vulnerabili a quelle esogene, che possono, invece, determinare l'argillificazione del materiale, con riduzione dell'attività pozzolanica.

Alla scala macroscopica, le *Pozzolane Rosse* si presentano come depositi incoerenti di cenere frammista a scorie di colore variabile dal marrone (10YR 4/4)⁸ al rosso scuro (tra 10R 2.5/2 e 5R 3/4), al grigio scuro (N2) [30]. A seguito della loro deposizione, avvenuta nel Pleistocene Medio, il successivo processo di pedogenesi, che si originò nel corso di migliaia di anni penetrando all'interno dello strato pozzolanico, diede luogo a diverse *facies* di alterazione, responsabili della differente colorazione del materiale [38]. Secondo alcuni autori [31], solo specifiche *facies* delle *Pozzolane Rosse*, derivanti da tali processi di alterazione, sarebbero inclini a reagire con la calce. Per quanto riguarda quelle di colore rosso, la *rubra* vitruviana, si tratta della *facies* intermedia di alterazione e della parte superiore di quella meno alterata, mentre per quelle di colore grigio, la cosiddetta *nigra*, le più reattive sarebbero quelle provenienti dalla *facies* meno alterata [46]. Studi micromorfologici hanno dimostrato che differenti processi o gradi di alterazione, insieme alle differenze nella quantità dei costituenti vulcanici primari, produssero sostanziali variazioni nel grado di cementazione delle ceneri, nella loro geochimica, nella loro tessitura e nel loro colore [30].

I componenti vulcanici primari delle *Pozzolane Rosse* sono principalmente scorie di dimensioni variabili dalla ghiaia, fino ai 24 cm di diametro, alla sabbia, cristalli di leucite, talvolta sostituiti da analcime, clinopirosseno e biotite, e frammenti litici, specialmente lave melilitiche, itelite e, occasionalmente, calcite, le cui dimensioni possono arrivare fino a 20 cm [47].

Le scorie, da mediamente a scarsamente vescicolate [47], si presentano diffusamente opache alla luce obliqua incidente, sono scarsamente cristalline e non presentano vetro fresco. Alcune scorie esibiscono una tessitura a grana molto fine, inferiore a 5 µm, con gibbosità ovoidali o tubolari [30,48]. I componenti autigenici delle scorie si distinguono in tre categorie. Da una parte, argilla poco cristallina nella massa di fondo delle scorie, rivestite superficialmente da opale. Quindi, halloysite come rivestimento superficiale. Infine, rivestimento superficiale zeolitico di phillipsite e cabasite [30].

⁸ Colori definiti in base ai codici cromatici delle Munsell Soil Color Charts.

2.3. Le reazioni di idratazione e di carbonatazione

In presenza di idrossido di calcio, Ca(OH)_2 , e acqua, H_2O , i costituenti reattivi della pozzolana, principalmente silice, SiO_2 , e allumina, Al_2O_3 , formano silicati e alluminati di calcio idrati, composti ad azione legante simili, per certi versi, a quelli ottenuti dall'idratazione del cemento Portland [37]. Tuttavia, la composizione della pozzolana, ricca in alcali, potassio e sodio e in ferro, rende i prodotti della reazione pozzolanica numerosi e, talvolta, difficilmente identificabili tramite diffrazione a raggi X perché amorfi o scarsamente cristallini [49-50].

I reagenti principali Ca(OH)_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , e H_2O possono, dunque, formare, contemporaneamente, in base ai differenti rapporti stechiometrici, un ampio spettro di fasi di neoformazione, note, in ambito scientifico, rispettivamente con le sigle C-S-H, C-A-H e C-A-S-H, caratterizzate dalla presenza, non sempre esclusiva, di silicati (S), alluminati (A) e allumino-silicati (A-S) di calcio (C) idrati (H). Poiché i materiali pozzolanici contengono spesso anche potassio (K), sodio (N) e ferro (F), i prodotti della reazione calce-pozzolana possono essere definiti K-N-A-F-C-S-H [30]. Uno dei possibili prodotti di reazione, facilmente riconoscibile in quanto cristallino, è, per esempio, la strätlingite, la cui composizione chimica formale è espressa dalla formula bruta $\text{Ca}_2\text{Al(AlSi)O}_2(\text{OH})_{10} \cdot 2.25 \text{H}_2\text{O}$ [51], un silico-alluminato di calcio idrato ritrovato in alcune malte di epoca romana [12,25-26,30,35,46]. Quella di idratazione è, comunque, una reazione complessa che implica la formazione di fasi minerali anche metastabili, in continua evoluzione, che spesso non possiedono una definita stechiometria [37,50]. Per questo motivo, il loro riconoscimento e quantificazione risultano, spesso, molto complessi.

Una descrizione schematica semplificata della reazione pozzolanica comprende diversi stadi consecutivi [52]:

- una soluzione fortemente alcalina a base di Ca(OH)_2 attacca la superficie delle scorie pozzolaniche;
- SiO_2 e Al_2O_3 , capaci di dar luogo a reticoli interconnessi all'interno del vetro vulcanico e dei minerali allumino-silicatici e silicatici, vengono resi mobili;
- specie ioniche derivanti da SiO_2 e Al_2O_3 si dissolvono nella fase liquida alcalina;
- il Ca viene assorbito dalla superficie delle scorie con la predominante formazione di silico-alluminati di calcio idrati.

Questi minerali di neoformazione sono considerati cruciali nel garantire buone prestazioni meccaniche e durabilità ai manufatti, e si ritrovano come componenti nei materiali costitutivi di numerosi monumenti [25-26,30,35,46].

Per spiegare l'origine dell'attività pozzolanica sono state formulate numerose ipotesi [37]. Facendo leva sull'evidenza che molte pozzolane naturali contengono composti zeolitici, la reattività della pozzolana è stata, inizialmente, attribuita allo scambio tra gli ioni calcio derivanti dal Ca(OH)_2 contenuti nell'acqua di impasto e gli ioni alcalini presenti nelle zeoliti. Tuttavia, studi successivi hanno mostrato come lo scambio ionico risulti limitato e slegato dai valori di resistenza meccanica. Inoltre, la quantità di alcali perduta dalle pozzolane zeolitiche risulta inferiore a quella della calce.

In tale contesto, la reattività della pozzolana di origine vulcanica è stata posta in relazione alla presenza di materiali di origine argillosa, completamente disidratati nel corso dell'eruzione vulcanica. Infatti, numerose pozzolane artificiali vengono prodotte attraverso la cottura di materiali argillosi a una temperatura compresa tra 600 e 900 °C.

Altre evidenze suggeriscono che i fattori determinanti l'elevata reattività delle pozzolane di origine vulcanica sarebbero da ricondursi al loro stato vetroso e all'area superficiale elevata. Quest'ultima, però, contraddistingue pozzolane di origine sia vulcanica, sia non vulcanica.

Le evidenze sperimentali chiaramente mostrano come la reattività di un materiale pozzolanico dipenda da una molteplicità di fattori quali composizione chimica e mineralogica, natura e quantità relativa delle fasi reattive, area della superficie specifica, rapporto calce/pozzolana, contenuto di acqua, tempo di maturazione e temperatura [52-53]. Inoltre, la resistenza meccanica nei cementi aumenta all'aumentare della finezza dei materiali pozzolanici e, perciò, all'aumentare dell'area della superficie specifica [54-55]. In accordo con tale osservazione, la reattività degli additivi pozzolanici nanometrici è maggiore di quella ottenuta a scala micrometrica [56].

La reattività del materiale pozzolanico aumenta al diminuire del grado di cristallinità, che pure influenza la resistenza della matrice. L'area della superficie specifica, invece, incide decisamente sulla quantità d'acqua necessaria per una corretta lavorabilità dei sistemi [57]. Per quanto riguarda il cocchiopesto, il grado di attività pozzolanica dipende da una serie di fattori quali, soprattutto, il tipo di argilla dalla quale deriva, la quantità di SiO_2 e di Al_2O_3 amorfe e, quindi, disponibili a reagire con il Ca(OH)_2 , il grado di cristallinità, le condizioni secondo cui il trattamento termico è avvenuto, e l'area della superficie specifica delle particelle [53].

Una misura della reattività dei materiali pozzolanici, o delle relative malte, può ottenersi tramite valutazioni di natura chimica e meccanica. Nel primo caso, si segue la cinetica della reazione calce-pozzolana attraverso una serie di saggi chimici⁹ [58] o mediante stima della conducibilità di una soluzione satura di calce e pozzolana [57,59]. Nel secondo caso, invece, si studia l'evoluzione temporale della resistenza meccanica [57].

⁹ Per esempio i test Chappelle, Fratini e Florentin, secondo cui sono state redatte le normative UNI-EN 196-5:2011 e UNI 11471:2013.

Per quanto attiene ai prodotti della reazione tra calce e pozzolana, si sono identificati l'alluminato idrato esagonale e quello cubico, oltre all'idrogranato in miscele di calce e caolino cotto. Similmente, si è osservata la formazione di cristalli esagonali con proprietà ottiche corrispondenti a quelle degli alluminati idrati di calcio esagonali. Inoltre, si sono individuati idrosilicati di calcio C-S-H molto simili a quelli presenti nel cemento Portland idratato. Infine, si è mostrato come la reazione tra calce e materiale pozzolanico ottenuto per cottura del caolino può determinare la formazione di gehlenite idrata, un silico-alluminato di calcio idrato [37]. La gehlenite idrata, anche chiamata strätlingite, si ritrova spesso nelle antiche malte idraulicizzate, insieme ad altri silicati e alluminati di calcio idrati [12,14,26].

Antagonista rispetto alla reazione pozzolanica è quella di carbonatazione, che avviene tra il biossido di carbonio, CO_2 , presente nell'aria e l'idrossido di calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La conseguente formazione del carbonato di calcio CaCO_3 neogenico avviene in relazione a uno schema relativamente complesso di reazioni chimiche che gradualmente investono, a partire dalla superficie, l'interno delle particelle di polvere. Preceduta da stadi preliminari legati alla diffusione della CO_2 attraverso le porosità accessibili, alla dissoluzione del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nell'acqua interstiziale e a quella della CO_2 nell'acqua interstiziale alcalina, la formazione di CaCO_3 avviene attraverso nucleazione e crescita dei cristalli [60].

La morfologia della calcite, CaCO_3 , che si forma a seguito di tale processo varia al variare della profondità di carbonatazione della matrice e, quindi, in relazione al tempo di esposizione alla CO_2 . Cristalli romboedrici si osservano sulla superficie esposta, mentre cristalli scalenoedrici irregolari appaiono nella porzione intermedia e cristalli scalenoedrici con *habiti* lisci nella parte più profonda. Sia il processo di carbonatazione, sia la trasformazione dei cristalli da scalenoedrici a romboedrici sono favoriti da elevati tenori di umidità e CO_2 [61].

La carbonatazione dei cristalli di idrossido a opera dell'anidride carbonica dell'aria è responsabile dell'indurimento delle malte, dell'incremento della loro resistenza e delle modifiche del loro sistema poroso [62]. Quest'ultimo è determinato dal maggiore volume molare del CaCO_3 rispetto al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ che va a occupare una parte dei pori capillari inizialmente occupati dall'acqua libera presente nell'impasto, incrementando il peso di circa il 35% [60]. Il riempimento dei pori capillari per precipitazione di CaCO_3 tende a rendere meno permeabile la matrice alla CO_2 col procedere della reazione. Il calore sviluppato dalla reazione, pari a 74 KJ/mol, è sufficiente a far evaporare l'acqua prodotta dalla reazione stessa e, talvolta, quella capillare presente nella matrice. Per questi motivi, la reazione spesso termina prima che tutto il $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disponibile sia convertito in CaCO_3 [60].

La reazione di carbonatazione è influenzata da fattori aggiuntivi all'umidità quali lo spessore dello strato carbonatato, la permeabilità e la concentrazione della CO_2 , e la temperatura [60]. La diffusione della CO_2 nelle malte è regolata dalla struttura dei pori aperti e dalla presenza di acqua. Quest'ultima non può essere considerata un agente di trasporto della CO_2 al fronte di reazione poiché la diffusione della CO_2 in acqua è cinque ordini di grandezza inferiore rispetto all'aria [62]. Il contenuto di acqua è, tuttavia, strettamente connesso al progredire della reazione di carbonatazione [63]. L'acqua, infatti, è presente nella fase iniziale dell'indurimento della malta ed è rilasciata dalla reazione. La resistenza alla diffusione della CO_2 dipende, quindi, dal grado di essiccamento delle malte e dalla velocità di produzione di acqua a seguito della reazione [62].

Il processo di indurimento è molto lento, in particolare a bassi valori di umidità relativa. Alte concentrazioni di CO_2 favoriscono un più veloce e completo processo di carbonatazione [64]. Peraltro, la velocità di reazione non dipende solo dalla concentrazione di CO_2 , ma anche dall'area della superficie specifica della calce [62]. Almeno nella parte della matrice più esposta alla CO_2 , la reazione di carbonatazione avviene più velocemente rispetto a quella di idratazione, impedendo al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ di legarsi con i materiali pozzolanici, i cui prodotti di reazione dovrebbero conferire maggiore resistenza al sistema [64]. Per questo motivo le due reazioni sono spesso considerate antagoniste.

2.4. Le malte nella loro forma attuale

Al di là della fisica e della chimica sottese alla reattività pozzolanica nell'immediatezza della sua evidenza, si gode oggi della fortuna di osservare e studiare malte romane ormai vecchie di millenni. Non è esattamente un caso, si dirà, ma un risultato di quella durabilità che rende le malte romane antiche un *unicum* nella storia dell'uomo. Un risultato che, infine, si esplica in una serie complessa di processi di invecchiamento che ci restituiscono le malte quali oggi sono, frutto di trasformazioni strutturali, microstrutturali e mesostrutturali più o meno lente.

Ciò che il confronto tra malte di nuova preparazione, pur stagionate, e malte antiche mostra è una differente organizzazione strutturale. Numerose trasformazioni microstrutturali sono avvenute nel corso del tempo, favorendo l'emergere di nuove tessiture. Con esse, varia significativamente il comportamento meccanico della malta, che mostra un incremento nella capacità di resistere alle sollecitazioni statiche e dinamiche [12].

Recenti studi effettuati su campioni di malte prodotte sperimentalmente utilizzando gli stessi materiali impiegati per realizzare le murature dei Mercati di Traiano a Roma hanno dimostrato come, soprattutto nelle zone interfacciali, si verifichi un progressivo processo di coalescenza che conferisce maggiore tenacità a una malta pozzolanica, realizzata secondo le prescrizioni vitruviane, già dopo 180 giorni di maturazione [12]. Infatti, la microstruttura evolve nel tempo, dando origine a fasi di neoformazione che si localizzano ai bordi dei grani cristallini e nelle zone di interfaccia, meccanicamente più deboli, rinforzandole. Queste nuove fasi, composte in misura maggiore da silicati e alluminati di calcio idrati, ma anche da potassio, sodio e ferro, rappresentano il prodotto della reazione pozzolanica.

Sia nel caso delle malte riprodotte sperimentalmente, sia in quello delle matrici cementizie originali provenienti dai Mercati di Traiano, si è osservata la presenza di strätlingite, precedentemente individuata in alcune malte del Colosseo [35] e del Teatro di Marcello [26]. La strätlingite risulta facilmente distinguibile tramite diffrazione a raggi X perché cristallina, e altrettanto riconoscibile al microscopio elettronico a scansione grazie alla sua morfologia. Si tratta di un alluminato di calcio complesso che si trova anche nei moderni cementi, dove forma dense tessiture sferulitiche a carattere dendritico, ovvero contraddistinto da crescite radiali lamellari [46]. Nelle malte di epoca traiana e in quelle riprodotte sono stati osservati cristalli di simile morfologia.

Insieme agli altri K-N-A-F-C-S-H, la strätlingite sembra avere un'importante funzione all'interfaccia, dove si dispone saldando tra loro le diverse componenti cristalline della matrice. Ciò sembra influenzare positivamente le proprietà meccaniche della malta, soprattutto quelle legate alla propagazione di cricche e microfrazture, come la resistenza a trazione e l'energia di frattura.

Sembra, dunque, celarsi nell'organizzazione tessiturale della malta l'incremento della tenacità e della resistenza alle sollecitazioni meccaniche. I dettagli, tuttavia, non sono noti.

2.5. L'interfaccia e la sua reattività

La pur sommaria analisi della letteratura specialistica lascia emergere chiaramente come la comprensione delle complesse trasformazioni fisiche e chimiche sia ancora frammentaria e contraddittoria. In particolare, quando ci si riferisce alle cinetiche delle reazioni chimiche che, avvenendo all'interfaccia tra due o più fasi, determinano la struttura e la microstruttura della matrice della malta.

Certo, le trasformazioni a cui si fa riferimento sono trasformazioni tipicamente topochemiche. Pertanto, influenzate da un numero significativo di fattori che, su scale atomica e molecolare, controllano, localmente, mobilità delle specie, energie, e carichi meccanici. Il quadro concettuale è complicato, e decisamente correlato all'evoluzione, anch'essa locale, delle interfacce. Ecco perché, a dispetto delle moderne metodologie di indagine, la visione della reattività pozzolanica e della conseguente nucleazione e crescita di fasi cristalline nelle matrici iniziali è tuttora largamente incompleta.

Rimane attuale e inevasa la domanda fondamentale. In che modo la natura delle interfacce influenza la reattività dei componenti la malta?

In relazione a tale quesito, il presente lavoro di tesi intende rappresentare un tentativo di risposta. Sfida terribile, ma splendida opportunità.

La strategia prescelta per affrontare il quesito, e portare un contributo originale e innovativo, è, al tempo stesso, logica e decisamente non convenzionale.

Logica perché ispirata a un vecchio adagio della ricerca scientifica su superfici, interfacce e bordi di grano cristallino. Se si vogliono studiare le interfacce, e i loro effetti fisici e chimici sul comportamento statico e dinamico di una qualsiasi combinazione di fasi, è necessario esaltarne il contributo. Questo richiede, in breve, incrementare l'area della superficie di interfaccia, così da avere a disposizione una frazione di atomi e molecole interfacciali confrontabile con quella relativa ad atomi e molecole in fase massiva.

Non convenzionale perché precisamente l'ultimo requisito spinge verso una delle aree di indagine scientifica di maggior sviluppo e impatto sulla moderna scienza e ingegneria dei materiali, ovvero quella indirizzata alla fabbricazione, studio e applicazione di fasi nanometriche e nanostrutturate. Indirizzo, questo, foriero di novità assolute, essendo ben scarso il novero di studi dedicati alla nanoscienza e nanotecnologia di materiali, lapidei e non, convenzionali.

Non solo questo, però.

La volontà di proiettare il presente lavoro di tesi verso una possibile applicazione dei risultati in ambito moderno richiede l'impiego di una metodologia atta non solo allo studio fondamentale, ma

anche alla piena accessibilità della tecnologia. Ecco, quindi, che il lavoro di tesi trova ispirazione nella Meccanochimica. Questa non solo fornirà il modo di arrivare a fasi nanostrutturate, ma consentirà, in aggiunta, l'incremento di reattività dell'interfaccia in risposta a specifiche dinamiche microscopiche, prefigurando la base necessaria all'analisi delle correlazioni possibili tra struttura e risposte chimica e meccanica.

Almeno in linea di principio, il come è presto detto.

La reattività dei materiali sarà amplificata tramite la riduzione delle loro lunghezze caratteristiche. Questo richiederà, semplicemente, l'utilizzo di mulini a sfere ad alta energia. La riduzione delle dimensioni, e la generazione di fasi solide nanostrutturate, sarà associata a un incremento dell'area della superficie di interfaccia, esaltandone ogni effetto.

I fenomeni interfacciali saranno studiati attraverso una opportuna combinazione di metodi volti alla caratterizzazione fisica e chimica delle cinetiche di trasformazione indotte dal trattamento meccanico e, successivamente, dalle interazioni tra materiali nanostrutturati e ambienti chimici selezionati nel rispetto delle metodiche vitruviane.

Le proprietà fisiche e chimiche delle malte così preparate verranno confrontate con quelle dell'*opus caementicium* proveniente dalla Grande Aula dei Mercati di Traiano e con quelle di un conglomerato confezionato sperimentalmente, composto da calce e pozzolana di granulometria simile a quella riscontrata nell'originale romano.

Riferimenti bibliografici

- [1] E. Gotti, J.P. Oleson, L. Bottalico, C. Brandon, R. Cucitore, R.L. Hohlfelder, *A comparison of the chemical and engineering characteristics of ancient Roman hydraulic concrete with a modern reproduction of Vitruvian hydraulic concrete*, *Archaeometry*, 50, 4, 2008, pp. 576-590;
- [2] J.P. Oleson, L. Bottalico, C. Brandon, R. Cucitore, E. Gotti, R.L. Hohlfelder, *Reproducing a Roman maritime structure with Vitruvian pozzolanic concrete*, *Journal of Roman Archaeology*, 19, 2006, pp. 29-52;
- [3] G. Vola, C. Stanislao, C. Rispoli, V. Morra, M. de' Gennaro, *Analisi petrografica quantitativa di malte pozzolaniche provenienti da antichi calcestruzzi marini di età romana, campionati dal ROMACONS team (2006-2009)*, in A. Giuliani (a cura di), *Rocce e minerali industriali*, Aracne Editrice s.r.l., Roma, 2011, pp. 29-41;
- [4] J.P. Oleson, C. Brandon, S. Cramer, R. Cucitore, E. Gotti, R.L. Hohlfelder, *The ROMACONS project: a contribution to the historical and engineering analysis of hydraulic concrete in Roman maritime structures*, *International Journal of Nautical Archaeology*, 33, 2, 2004, pp. 199-229;
- [5] M. Jackson, G. Vola, B. Scheetz, J.P. Oleson, C. Brandon, R.L. Hohlfelder, *Chemical durability of cement systems in pozzolanic mortars of ancient Roman seawater concretes*, in J. Válek, C. Groot and J.J. Hughes (eds.), *Proceedings of the 2nd Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop*, 22-24 September 2010, Prague, RILEM Publications, 2010, pp. 217-225;
- [6] G. Vola, M. Jackson, J.P. Oleson, C. Brandon, R.L. Hohlfelder, *Mineralogical and petrographical characterization of ancient Roman maritime concretes from Mediterranean harbours*, in J. Válek, C. Groot and J.J. Hughes (eds.), *Proceedings of the 2nd Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop*, 22-24 September 2010, Prague, RILEM Publications, 2010, pp. 381-388;
- [7] C. Stanislao, C. Rispoli, G. Vola, P. Cappelletti, V. Morra, M. de' Gennaro, *Contribution to the knowledge of ancient Roman seawater concretes: Phlegrean pozzolan adopted in the construction of the harbour at Soli-Pompeiiopolis (Mersin, Turkey)*, *Periodico di Mineralogia* 80, 3, 2011, (Spec. Issue), pp. 471-488;
- [8] A. Moropoulou, A. Bakolas, P. Moundoulas, E. Aggelakopoulou, S. Anagnostopoulou, *Strength development and lime reaction in mortars for repairing historic masonries*, *Cement & Concrete Composites*, 27, 2005, pp. 289-294;
- [9] L. Falchi, U. Müller, P. Fontana, F.C. Izzo, E. Zendri, *Influence and effectiveness of water-repellent admixtures on pozzolana-lime mortars for restoration application*, *Construction and Building Materials*, 49, 2013, pp. 272-280;
- [10] M. Stefanidou, *Use of natural pozzolans with lime for producing repair mortars*, *Environmental Earth Science*, 75:758, 2016;
- [11] H. Goldsworthy, Z. Min, *Mortar studies towards the replication of Roman concrete*, *Archaeometry*, 51, 6, 2009, pp. 932-946, doi: 10.1111/j.1475-4754.2008.00450.x;
- [12] M.D. Jackson, E.N. Landis, P.F. Brune, M. Vitti, H. Chen, Q. Li, M. Kunz, H. Wenk, P.J.M. Monteiro, A.R. Ingraffea, *Mechanical resilience and cementitious processes in Imperial Roman architectural mortar*, *PNAS Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111, 52, 2014, pp. 18484-18489;
- [13] P.F. Brune, A.R. Ingraffea, M.D. Jackson, R. Perucchio, *The fracture toughness of an Imperial Roman mortar*, *Engineering Fracture Mechanics*, 102, 2013, pp. 65-76;

- [14] F. Izzo, A. Arizzi, P. Cappelletti, G. Cultrone, A. De Bonis, C. Germinario, S.F. Graziano, C. Grifa, V. Guarino, M. Mercurio, V. Morra, A. Langella, *The art of building in the Roman period (89 B.C. – 79 A.D.): Mortars, plasters and mosaic floors from ancient Stabiae (Naples, Italy)*, *Construction and Building Materials*, 117, 2016, pp. 129-143;
- [15] D. Miriello, D. Barca, A. Bloise, A. Ciarallo, G.M. Crisci, T. De Rose, C. Gattuso, F. Gazineo, M.F. La Russa, *Characterization of archaeological mortars from Pompeii (Campania, Italy) and identification of construction phases by compositional data analysis*, *Journal of Archaeological Science*, 37, 2010, pp. 2207-2223;
- [16] D.A. Silva, H.R. Wenk, P.J.M. Monteiro, *Comparative investigation of mortars from Roman Colosseum and cistern*, *Thermochimica Acta*, 438, 2005, pp. 35-40;
- [17] C. Giavarini, A. Samuelli Ferretti, M.L. Santarelli, *Mechanical characteristics of Roman “opus caementicium”*, in S.K. Koukoulis (ed), *Fracture and Failure of Natural Building Stones. Applications in the Restoration of Ancient Monuments*, Springer, Berlin, 2006, pp. 107-120;
- [18] A. Farci, D. Floris, P. Meloni, *Water permeability vs. porosity in samples of Roman mortars*, *Journal of Cultural Heritage*, 6, 2005, pp. 55-59;
- [19] M.I. Mota-López, R. Fort, M. Álvarez de Buergo, A. Pizzo, R. Maderuelo-Sanz, J.M. Meneses-Rodríguez, D. Ergenç, *Characterization of concrete from Roman buildings for public spectacles in Emerita Augusta (Mérida, Spain)*, *Archaeological and Anthropological Sciences*, 2016, pp. 1-16;
- [20] A. Morricone, A. Macchia, L. Campanella, M. David, S. de Togni, M. Turci, A. Maras, C. Meucci, S. Ronca, *Archeometrical analysis for the characterization of mortars from Ostia Antica*, *Procedia Chemistry*, 8, 2013, pp. 231-238;
- [21] G. Leone, A. De Vita, A. Magnani, C. Rossi, *Characterization of archaeological mortars from Herculaneum*, *Thermochimica Acta*, 624, 2016, pp. 86-94;
- [22] E. Ontiveros-Ortega, O. Rodríguez-Gutiérrez, A.D. Navarro, *Mineralogical and physical–chemical characterisation of Roman mortars used for monumental substructures on the Hill of San Antonio, in the Roman city of Italica (prov. Baetica, Santiponce, Seville, Spain)*, *Journal of Archaeological Science: Reports*, 7, 2016, pp. 205-223;
- [23] S. Sánchez-Moral, L. Luque, J.C. Cañaveras, V. Soler, J.Garcia-Guinea, A. Aparicio, *Lime-pozzolana mortars in Roman catacomb: composition, structures and restoration*, *Cement and Concrete Research*, 35, 8, 2005, pp. 1555-1565;
- [24] S. Pavia, S. Caro, *An investigation of Roman mortar technology through the petrographic analysis of archaeological material*, *Construction and Building Materials*, 22, 2008, pp. 1807-1811;
- [25] M.D. Jackson, J.M. Logan, B.E. Scheetz, D.M. Deocampo, C.G. Cawood, F. Marra, M. Vitti, L. Ungaro, *Assessment of material characteristics of ancient concretes, Grande Aula, Markets of Trajan, Rome*, *Journal of Archaeological Science*, 36, 2009, pp. 2481-2492;
- [26] M.D. Jackson, P. Ciancio Rossetto, K. Kosso, M. Buonfiglio, F. Marra, *Building materials of the Theatre of Marcellus, Rome*, *Archaeometry*, 53, 4, 2011, pp. 728-742;
- [27] S. Columbu, F. Sitzia, G. Ennas, *The ancient pozzolanic mortars and concretes of Heliocaminus baths in Hadrian’s Villa (Tivoli, Italy)*, *Archaeological and Anthropological Science*, 2016, pp. 1-31;
- [28] E.B. Van Deman, *Methods of determining the date of Roman concrete monuments. First paper*, *American Journal of Archaeology*, 16, 2, 1912, pp. 230-251;

- [29] E.B. Van Deman, *Methods of determining the date of Roman concrete monuments. Second paper*, American Journal of Archaeology, 16, 3, 1912, pp. 387-432;
- [30] M. Jackson, D. Deocampo, F. Marra, B. Scheetz, *Mid-Pleistocene pozzolanic volcanic ash in ancient Roman concretes*, Geoarchaeology, 25, 1, 2010, pp. 36-74;
- [31] M. Jackson, F. Marra, D. Deocampo, A. Vella, C. Kosso, R. Hay, *Geological observations of excavated sand (harenae fossiciae) used as fine aggregate in Roman pozzolanic mortars*, Journal of Roman Archaeology, 20, 2007, pp. 25-52;
- [32] F. Marra, C. Rosa, *Stratigrafia e assetto geologico dell'area Romana*, in R. Funicciello Ed., Memorie descrittive della carta geologica d'Italia, la geologia di Roma, Roma, Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato, 1995, pp. 50-118;
- [33] W. Alvarez, A. Ammerman, P. Renne, D.B. Karner, N. Terrenato, A. Montanari, *Quaternary fluvial-volcanic stratigraphy and geochronology of the Capitoline Hill in Rome*, Geology, 24, 1996, pp. 751-754;
- [34] M.D. Jackson, F. Marra, R.L. Hay, C. Cawood, E. Winkler, *The judicious selection and preservation of tuff and travertine building stone in ancient Rome*, Archaeometry, 47, 2005, pp. 485-510;
- [35] F. Massazza, M. Pezzouli, *Some teachings of a Roman concrete*, in Proceedings of the Mortars, Cements and Grouts used in the Conservation of Historic Buildings Symposium, ICCROM, Rome, 1981, pp. 219-245;
- [36] E. Bianchi, R. Meneghini, M. Jackson, P. Brune, F. Marra, *Archaeological, structural, and compositional observations of concrete architecture of the Basilica Ulpia and Trajan's Forum*, in Proceedings of the conference "Building Roma Aeterna Current Research on Roman Mortar and Concrete", Åsa Ringbom and Robert L. Hohlfelder Eds., March, 27-29 2008, pp. 73-95;
- [37] M. Colleparidi, *Scienza e tecnologia del calcestruzzo*, Ed. Hoepli, Milano, 1991;
- [38] E. D'Ambrosio, F. Marra, A. Cavallo, M. Gaeta, G. Ventura, *Provenance materials for Vitruvius' harenae fossiciae and pulvis puteolanis: Geochemical signature and historical-archaeological implications*, Journal of Archaeological Science, 2, 2015, pp. 186-203;
- [39] Marcus Vitruvius Pollio, *De Architectura*, a cura di P. Gros, traduzione e commento di A. Corso e E. Romano, Einaudi, Torino, 1997;
- [40] F. Marra, A. Danti, M. Gaeta, *The volcanic aggregate of ancient Roman mortars from the Capitoline Hill: Petrographic criteria for identification of Rome's "pozzolans" and historical implications*, Journal of Volcanology and Geothermal Research, 308, 2015, pp. 113-126;
- [41] J. Elsen, K. Van Balen, G. Mertens, *Hydraulicity in Historic Lime Mortars: A Review*, in "Historic Mortars: Characterisation, Assessment and Repair", edited by J. Válek, J. J. Hughes, C. J. W. P. Groot, RILEM Bookseries 7, 2012;
- [42] D.B. Karner, F. Marra, P.R. Renne, *The history of the Monti Sabatini and Alban Hills volcanoes: Groundwork for assessing volcanic-tectonic hazards for Rome*, Journal of Volcanology and Geothermal Research, 107, 2001, pp. 185-219;
- [43] F. Marra, F. Florindo, E. Boschi, *The history of glacial terminations from the Tiber River (Rome): Insights into glacial forcing mechanisms*, Paleoceanography, 23, 2008, PA2205, doi: 10.1029/2007PA001543;
- [44] F. Marra, D.B. Karner, C. Freda, M. Gaeta, P. R. Renne, *Large mafic eruptions at the Alban Hills Volcanic District (Central Italy): chronostratigraphy, petrography and eruptive behavior*, Journal of Volcanology and Geothermal Research 179, 3, 2009, pp. 217-232;

- [45] C. Freda M. Gaeta, B. Giaccio, F. Marra, D.M. Palladino, P. Scarlato, G. Sottili, *CO₂-driven large mafic explosive eruptions: the Pozzolane Rosse case study from the Colli Albani Volcanic District (Italy)*, Bulletin of Volcanology, 73, 3, 2011, pp. 241-256;
- [46] M.D. Jackson, J.M. Logan, F. Marra, B.E. Scheetz, D.M. Deocampo, C.G. Cawood, *Composizione e caratteristiche meccaniche dei calcestruzzi della Grande Aula*, in “I Mercati di Traiano restituiti. Studi e restauri 2005-2007”, Palombi, Roma 2010, pp. 145-153;
- [47] R. Funicello, G. Giordano (a cura di), *Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000 Foglio 374 Roma*, Servizio Geologico d'Italia, 2008, pp. 1-160;
- [48] G. Giordano & CARG Team, *Stratigraphy, volcano tectonics and evolution of the Colli Albani volcanic field*, in R. Funicello, G. Giordano, The Colli Albani Volcano, Special Publications of IAVCEI, 3, The Geological Society, London, 2010, pp. 43-97;
- [49] F.M. Lea, *Chemistry of Cement and Concrete*, London, 1956;
- [50] H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*, London, 1964;
- [51] R. Rinaldi, M. Sacerdoti, E. Passaglia, *Strätlingite: crystal structure, chemistry, and a reexamination of its polytype vertumnite*, European Journal of Mineralogy, 2, 6, 1990, pp. 841-850;
- [52] F. Massazza, *Pozzolana and pozzolanic cements*, in “Lea’s Chemistry of Cement and Concrete”, edited by P. C. Hewlett, IV edition, Elsevier, 1998;
- [53] A. Moropoulou, A. Bakolas, E. Aggelakopoulou, *Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis*, Thermochemica Acta, 420, 2004, pp. 135-140;
- [54] N. Bouzoubaa, M. Zhang, A. Bilodeau, V. Malhotra, *The effect of grinding on the physical properties of fly ashes and a Portland cement clinker*, Cement and Concrete Research, 27, 1997, pp. 1861-1874;
- [55] A.M. al-Swaidani, S.D. Aliyan, N. Adarnaly, *Mechanical strength development of mortars containing volcanic scoria-based binders with different fineness*, Engineering Science and Technology, an International Journal, 19, 2016, pp. 970-979;
- [56] N.M. Sutan, I. Yakub, M.S. Jaafar, K.A. Matori, S.K. Sahari, *Sustainable Nanopozzolan Modified Cement: Characterizations and Morphology of Calcium Silicate Hydrate during Hydration*, Journal of Nanomaterials, 2015, Article ID 713258;
- [57] R. Walker, S. Pavia, *Physical properties and reactivity of pozzolans, and their influence on the properties of lime–pozzolan pastes*, RILEM 2010, Materials and Structures, 44, 2011, pp. 1139-1150;
- [58] M. Fitos, E.G. Badogiannis, S.G. Tsivilis, M. Perraki, *Pozzolanic activity of thermally and mechanically treated kaolins of hydrothermal origin*, Applied Clay Science, 116-117, 2015, pp. 182-192;
- [59] J. Payá, M.V. Borrachero, J. Monzó, E. Peris-Mora, F. Amahjour, *Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity*, Cement and Concrete Research, 31, 2001, pp. 41-49;
- [60] D.R. Moorehead, *Cementation by the carbonation of the hydrated lime*, Cement and Concrete Research, 16, 1986, pp. 700-708;
- [61] Ö. Cizer, C. Rodriguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, J. Elsen, D. Van Gemert, K. Van Balen, *Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime*, Journal of Material Science, 47, 2012, pp. 6151-6165;

- [62] K. Van Balen, *Carbonation reaction of lime, kinetics at ambient temperature*, Cement and Concrete Research, 35, 2005, pp. 647-657;
- [63] K. Van Balen, D. Van Gemert, *Modelling lime mortar carbonation*, Materials and structures, 27, 1994, pp. 393-398;
- [64] G. Cultrone, E. Sebastián, M. Ortega Huertas, *Forced and natural carbonation of lime-based mortars with and without additives: Mineralogical and textural changes*, Cement and Concrete Research, 35, 2005, pp. 2278-2289.

3. Materiali e metodologie

L'attività sperimentale si è articolata e suddivisa in base alle seguenti linee di indagine:

- caratterizzazione dell'*opus caementicium* romano, proveniente dai Mercati di Traiano;
- confezionamento di provini di malta ispirati alle prescrizioni vitruviane e al campione originale proveniente dai Mercati di Traiano, finalizzato alla loro caratterizzazione fisica e meccanica;
- studio della cinetica di reazione, del comportamento reologico e delle prestazioni meccaniche di sistemi in pasta all'uopo confezionati costituiti da calce, pozzolana e/o, talvolta, laterizio, sia a seguito di attivazione meccanica sia non attivati meccanicamente, secondo condizioni sperimentali controllate e predefinite.

L'insieme di attività sopra menzionate hanno richiesto l'impiego di varie metodologie strumentali e lo sviluppo di protocolli d'azione opportuni. Il lavoro sperimentale è stato svolto presso i Laboratori afferenti ai seguenti Dipartimenti:

- Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali dell'Università degli Studi di Cagliari (Laboratorio di Didattica e Ricerca per la Salvaguardia dei Beni Culturali "Colle di Bonaria" e Laboratori ubicati in Via Marengo a Cagliari e presso la sede decentrata di Monserrato);
- Dipartimento di Citomorfologia dell'Università degli Studi di Cagliari;
- Dipartimento di Chimica e Farmacia dell'Università degli Studi di Sassari;
- Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche dell'Università Politecnica delle Marche.

3.1. Materiali

La sperimentazione ha utilizzato scorie pozzolaniche, frammenti di laterizio moderno, una porzione di *opus caementicium* originale romano estratto mediante perforazione per carotaggio, calce calcica CL 90 in polvere, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ analitico in polvere, acqua distillata e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e DPPH analitici.

I materiali pozzolanici, sia di colore rosso (Fig. 1a) sia grigio-scuro (Fig. 1b), appartengono alla *facies* delle cosiddette *Pozzolane Rosse* tipica dei distretti vulcanici dei Colli Albani, da cui sono stati prelevati, in prossimità delle antiche cave di approvvigionamento romane. I frammenti di laterizio moderno (Fig. 1c) sono stati ricavati, previa cottura a circa 900°C , da prismi in argilla dalle dimensioni di $9.5 \times 2 \times 2$ cm realizzati presso il laboratorio della famiglia di ceramisti Silecchia, a Sassari. La scelta, derivante dalla necessità di impiegare, all'interno della sperimentazione, un materiale ampiamente utilizzato in epoca storica, capace di conferire resistenza alle malte grazie alla sua durezza intrinseca, è ricaduta sul laterizio moderno a causa dell'impossibilità di utilizzare frammenti ceramici di età romana e della forte variabilità che, in tal caso, si sarebbe osservata.

Sia le pozzolane sia i laterizi sono stati ridotti a granulometrie opportunamente selezionate.

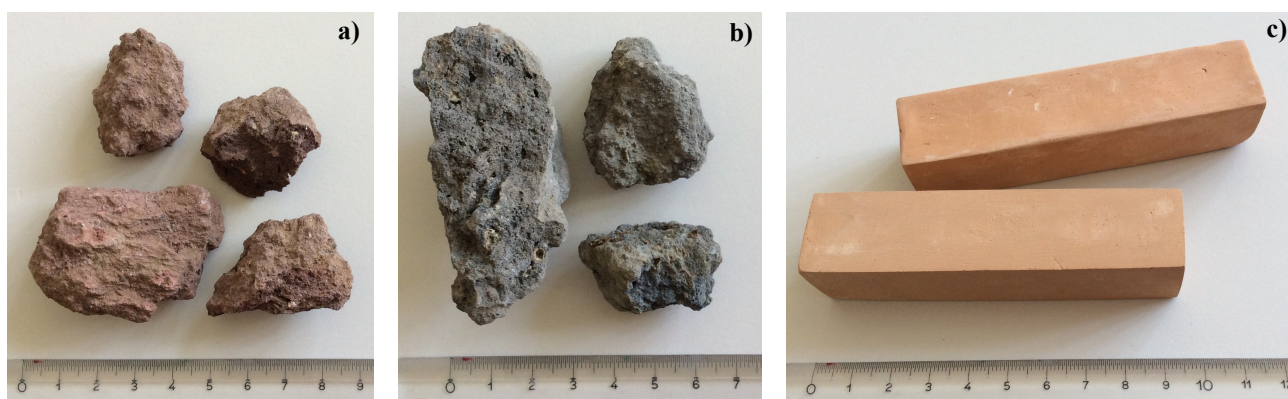


Fig. 1. Materiali tal quali utilizzati nella sperimentazione: a) scorie vulcaniche appartenenti alla *facies* delle *Pozzolane Rosse* di colore rosso; b) scorie vulcaniche appartenenti alla *facies* delle *Pozzolane Rosse* di colore grigio-scuro; c) prismi in laterizio.

Il campione di *opus caementicium* sopra menzionato proviene dai Mercati di Traiano, a Roma. Si tratta di un frammento ottenuto mediante carotaggio (Fig. 2) estratto da una delle pareti della volta della *Grande Aula*, in occasione di un intervento che ha previsto l'inserimento di alcuni tiranti nella muratura. Il frammento, di forma cilindrica, misura circa 20 cm di lunghezza e 14.5 cm di diametro e rappresenta, approssimativamente, la porzione centrale dell'intera carota, dalle dimensioni totali di circa 1.5 m di lunghezza. L'*opus caementicium* costituiva il riempimento della muratura in laterizio utilizzato come rivestimento esterno delle pareti.

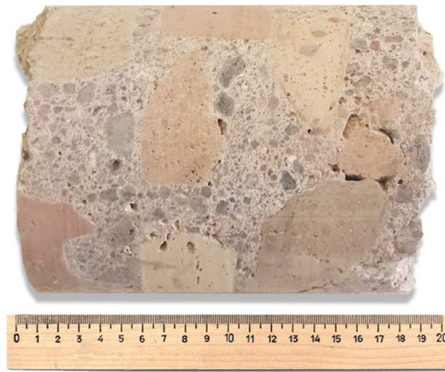


Fig. 2. Il frammento in *opus caementicium* proveniente da una muratura della *Grande Aula* dei Mercati di Traiano, a Roma.

La calce calcica CL 90 in polvere utilizzata, insieme alla pozzolana, per il confezionamento di provini di malta normalizzati, è commercializzata dalla ditta Calcidrata S.p.A. Samatzai (Cagliari) mentre il $\text{Ca}(\text{OH})_2$ analitico, anch'esso in polvere, necessario per realizzare i sistemi in pasta calce/pozzolana e/o laterizio, è prodotto dalla Alfa Aesar.

L'acqua distillata impiegata negli impasti è stata prodotta tramite distillatore *Pobel Water Still DESA 0075*; la sua conducibilità è risultata pari a $1.83 \mu\text{S}/\text{cm}$.

La Sigma-Aldrich ha fornito il $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e il DPPH analitici, utilizzati per valutare la reattività delle pozzolane a seguito di attivazione meccanica.

3.2. Confezionamento di provini di malta normalizzati

La necessità di determinare alcune proprietà non misurabili sul campione originale romano ha reso indispensabile procedere al confezionamento di una serie di provini sperimentali normalizzati costituiti da calce e pozzolana, ispirati sia alla composizione della malta originale romana sia a quella indicata sul trattato vitruviano. Dopo aver ridotto le scorie di pozzolana a una granulometria simile a quella riscontrata nella malta originale romana proveniente dai Mercati di Traiano, secondo la distribuzione granulometrica presentata in Fig. 3, è stato realizzato un impasto composto dall'unione di tre parti di pozzolana con una parte di calce, come suggerito dalle prescrizioni vitruviane.

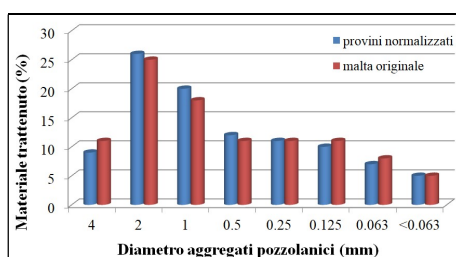


Fig. 3. Confronto tra la distribuzione granulometrica degli aggregati pozzolanici dalle dimensioni comprese tra 4 e <0.063 mm nella malta originale (rosso) e nei provini normalizzati (blu).

Nell'impasto sono state utilizzate contemporaneamente sia le pozzolane di colore rosso sia quelle di colore grigio-scuro, in parti uguali. A questi due componenti è stata addizionata l'acqua distillata, in modo che il rapporto acqua/solido fosse pari a 0.35. La malta così ottenuta è stata colata all'interno di casseforme in acciaio secondo la UNI EN 1015-2:2007 [1] e costipata con un pestello, anch'esso in acciaio. In questo modo sono stati ottenuti 18 cubi (serie C) e altrettanti prismi (serie P) dalle dimensioni rispettivamente di 50×50×50 mm e di 25×25×100 mm (Fig. 4).



Fig. 4. Alcuni provini normalizzati realizzati in accordo con la composizione del campione originale e secondo le prescrizioni vitruviane.

3.3. Confezionamento di sistemi in pasta calce e pozzolana non attivati meccanicamente

Allo scopo di valutare la validità delle prescrizioni vitruviane e l'effettiva influenza della CO₂ nel processo di carbonatazione, sono stati confezionati alcuni sistemi in pasta composti da Ca(OH)₂ analitico e pozzolana, secondo le caratteristiche riportate in Tab. 1. La pozzolana è stata preventivamente micronizzata tramite mortaio d'agata e portata a una granulometria inferiore ai 63 µm. Poiché tali materiali non hanno subito alcun trattamento meccanochimico, sono stati identificati con la sigla NT, vale a dire "non trattati".

Tab. 1. Caratteristiche dei sistemi composti da Ca(OH)₂ e pozzolana < 63 µm confezionati sperimentalmente.

Sigla del sistema	Rapporto Ca(OH)₂/pozzolana	Pozzolana utilizzata	Rapporto acqua distillata/solido	Modalità di maturazione (T ambiente)
NT1	1:1	rossa	0.33	Assenza di CO ₂
NT2	1:1	rossa	0.33	Presenza di CO ₂
NT3	1:1	grigio-scura	0.33	Assenza di CO ₂
NT4	1:1	grigio-scura	0.33	Presenza di CO ₂
NT5	1:3	rossa	0.33	Assenza di CO ₂
NT6	1:3	rossa	0.33	Presenza di CO ₂
NT7	1:3	grigio-scura	0.33	Assenza di CO ₂
NT8	1:3	grigio-scura	0.33	Presenza di CO ₂

Per inibire l'ingresso della CO₂, diretta responsabile di un irreversibile processo di carbonatazione del Ca(OH)₂, alcune paste sono state confezionate all'interno di una camera ad atmosfera controllata (N₂), e collocate in portacampioni dotati di tappo di chiusura e sigillati con il parafilm. Le paste lasciate, invece, maturare in presenza di CO₂ sono state stese su vetrini per microscopia (spessore della pasta compreso tra 1 e 1.5 mm) e posizionate al di sopra di una griglia, all'interno di un contenitore semiaperto il cui fondo conteneva dell'acqua. In questo modo è stato garantito l'apporto di CO₂ al sistema e un'umidità relativa costante prossima all'80%. I campioni così preparati sono stati analizzati a diverse stagionature, definite in precedenza, al fine di delineare la cinetica di reazione e valutare un eventuale incremento della durezza in funzione del tempo.

3.4. Confezionamento di sistemi in pasta calce e pozzolana a seguito di attivazione meccanica

La volontà di realizzare malte ad alte prestazioni ispirate a quelle romane antiche ha reso necessario procedere al confezionamento di sistemi in pasta, costituiti da Ca(OH)_2 analitico, pozzolana e/o laterizio, previa attivazione meccanica. Questa attività ha previsto l'uso esclusivo delle pozzolane appartenenti alla *facies* di colore rosso, considerate trascurabili le differenze con quelle di colore grigio-scuro. In questo modo si è limitata, per quanto possibile, la variabilità nei prodotti che complicherebbe l'analisi microstrutturale e composizionale. Al fine di garantire il minor apporto possibile di CO_2 , per evitare un irreversibile processo di carbonatazione del Ca(OH)_2 , tutte le lavorazioni sono avvenute all'interno di una camera ad atmosfera controllata (N_2). Gli impasti sono stati posizionati e lasciati maturare all'interno di portacampioni all'uso preparati dotati di tappo di chiusura e sigillati con parafilm e analizzati dopo tempi di stagionatura predefiniti, allo scopo di delinearne la cinetica di reazione e di valutare un eventuale incremento della durezza in funzione del tempo.

Sono stati attivati meccanicamente i sistemi riportati in Tab. 2-4, identificati con la sigla TR, cioè "trattati".

Tab. 2. Caratteristiche dei sistemi composti da Ca(OH)_2 e pozzolana confezionati sperimentalmente previa attivazione meccanica a secco.

Sigla del sistema	Rapporto Ca(OH)_2/ pozzolana	Tempo di attivazione meccanica del Ca(OH)_2	Tempo di attivazione meccanica della pozzolana	Modalità di attivazione meccanica di Ca(OH)_2 e pozzolana
TR1	1:3	20 ore	20 ore	contemporanea
TR2	1:3	5 ore	5 ore	contemporanea
TR3	1:3	3 ore	3 ore	contemporanea
TR4	1:3	2 ore	2 ore	contemporanea
TR5	1:3	90 minuti	90 minuti	contemporanea
TR6	1:3	1 ora	1 ora	contemporanea
TR7	1:3	30 minuti	30 minuti	contemporanea
TR8	1:3	15 minuti	15 minuti	contemporanea
TR9	1:1	90 minuti	90 minuti	contemporanea
TR10	2:3	90 minuti	90 minuti	contemporanea
TR11	1:3	non attivato	5 ore	-
TR12	1:3	15 minuti	5 ore + 15 minuti	contemporanea per 15 min
TR13	1:3	30 minuti	2 ore + 30 minuti	contemporanea per 30 min

Tab. 3. Caratteristiche dei sistemi composti da Ca(OH)_2 , pozzolana e laterizio confezionati sperimentalmente previa attivazione meccanica a secco.

Sigla del sistema	Rapporto Ca(OH)_2/pozzolana /laterizio	Rapporto Ca(OH)_2/laterizio	Tempo di attivazione meccanica del sistema	Modalità di attivazione meccanica del sistema
TR14	1:3:1	-	90 minuti	contemporanea
TR15	1:2:1	-	90 minuti	contemporanea
TR16	-	1:3	90 minuti	contemporanea

I sistemi illustrati in Tabb. 2 e 3 sono stati sottoposti ad attivazione meccanica a secco; l'acqua è stata aggiunta in seguito per realizzare gli impasti (rapporto acqua/solido compreso tra 0.33 e 0.35).

Nei sistemi TR1-TR10, Ca(OH)_2 e pozzolana sono stati miscelati insieme prima di essere sottoposti ad attivazione meccanica; nel sistema TR11 solo la pozzolana è stata attivata meccanicamente mentre il Ca(OH)_2 è stato aggiunto, successivamente, tal quale; nei sistemi TR12 e TR13 la pozzolana è stata attivata preventivamente da sola per poi essere sottoposta ad attivazione meccanica insieme al Ca(OH)_2 , secondo i tempi indicati in tabella. Nei sistemi TR14-TR16 i diversi componenti sono stati miscelati insieme prima di procedere all'attivazione meccanica.

I sistemi elencati in Tab. 4 sono stati, invece, sottoposti ad attivazione meccanica a umido: l'acqua è stata, infatti, aggiunta agli altri componenti prima di procedere all'attivazione meccanica in modo che il rapporto acqua/solido fosse pari a 0.35.

Tab. 4. Caratteristiche dei sistemi composti da Ca(OH)_2 , pozzolana e laterizio confezionati sperimentalmente previa attivazione meccanica a umido.

Sigla del sistema	Rapporto Ca(OH)_2/pozzolana /laterizio	Rapporto Ca(OH)_2/pozzolana	Tempo di attivazione meccanica del sistema	Modalità di attivazione meccanica del sistema
TR17	-	1:3	2, 4, 5, 6 e 8 ore	contemporanea
TR18	1:3:1	-	2, 4, 6 e 8 ore	contemporanea

3.5. Struttura e microstruttura

La struttura e la microstruttura dei materiali oggetto della presente ricerca sono stati indagati tramite assorbimento d'acqua per capillarità e per immersione totale, microscopia ottica a luce polarizzata su sezione sottile, diffrattometria a raggi X, porosimetria a intrusione forzata di mercurio e microscopia elettronica a scansione.

Al fine di definire rispettivamente la cinetica del processo di suzione capillare spontanea e il grado di saturazione che un campione lapideo normalizzato (in questo caso artificiale) descrive quando una delle sue superfici è posta a contatto con un supporto imbibito di acqua deionizzata o a seguito di immersione completa nella stessa acqua deionizzata, a temperatura ambiente e pressione atmosferica, sono state realizzate prove di assorbimento d'acqua per capillarità e per immersione totale, rispettivamente secondo le norme UNI EN 15801:2010 [2] e NORMAL 7/81 [3].

Il microscopio ottico a luce polarizzata *Zeiss Axioscop 40* dotato di telecamera *AxioCam MRc5* è stato, invece, utilizzato per osservare la tessitura e determinare le fasi mineralogico-petrografiche del campione di *opus caementicium* romano, opportunamente allestito in sezione sottile ma anche per misurare la dimensione degli aggregati, e per valutare il rapporto matrice/aggregati. Quest'ultimo aspetto è stato valutato mediante comparazione delle immagini acquisite con le carte di confronto proposte da Baccelle e Bosellini [4] e mediante l'utilizzo del *software Image J*.

Al fine di studiare gli aspetti mineralogici, microstrutturali e cinetici dei materiali oggetto della presente ricerca, previa micronizzazione degli stessi mediante mortaio d'agata, è stato impiegato il diffrattometro *Rigaku Miniflex II* per polveri, dotato di monocromatore e operante secondo le seguenti condizioni strumentali: radiazione $\text{Cu } K_{\alpha}$ del tubo RX, 30 kV, 30 mA, filtro Ni. La scansione è stata eseguita da 3 a 90°, con passo di campionatura di 0.05° e velocità di 0.2° min⁻¹. Le fasi mineralogiche sono state individuate tramite utilizzo del software *X'Pert* basate sul confronto con le schede standard del *database* internazionale *JCPDS*. Per determinare quantitativamente la presenza delle specifiche fasi cristalline è stato applicato il metodo di *Rietveld* [5-6].

Il porosimetro a intrusione forzata di mercurio *AutoPore IV Mercury Porosimeter 9500* fornito dalla *Micromeritics* è stato utilizzato per determinare il volume totale dei pori aperti presenti nella microstruttura dei materiali oggetto della presente ricerca e la loro distribuzione in differenti classi dimensionali. La pressione massima impartita al campione è stata pari a 2200 bar.

Per osservare la morfologia e gli aspetti microstrutturali dei campioni, previa metallizzazione in platino, è stato utilizzato un microscopio elettronico a scansione *Hitachi S-4000* dotato di sorgente elettronica con filamento in LaB_6 e voltaggio pari a 20 keV.

3.6. Analisi fisiche e chimiche

Previa micronizzazione del campione mediante mortaio d'agata, allo scopo di individuare gli elementi chimici costitutivi i materiali oggetto della presente ricerca, sono state condotte analisi in fluorescenza X (XRF). Lo strumento utilizzato è costituito dal tubo a raggi X *Mini-X* della *Amptek*, con anodo d'argento, operante a 40 kV, 5-20 μ A e da un *SDD 1-2-3*, anch'esso fornito dalla *Amptek*. Lo spettro a raggi X non filtrato è collimato a 1 mm di diametro mentre sul *detector* non viene applicata alcuna collimazione. Il tubo a raggi X è stato posizionato con un'inclinazione da 20° a 40° mentre il *detector* a circa 0° rispetto al piano descritto dal tubo a raggi X e dallo stesso *detector*.

La definizione dell'attività pozzolanica dei materiali oggetto di studio è stata effettuata tramite applicazione del *test Chapelle*, basato sulla determinazione della quantità di CaO legato per 1 g di campione pozzolanico.

La valutazione della reattività dei materiali pozzolanici durante l'attivazione meccanica è stata effettuata sulle *Pozzolane Rosse*, preventivamente ridotte in polvere tramite mortaio d'agata a una granulometria compresa tra 53 e 44 μ m, con superficie specifica pari a $0.041 \pm 0.002 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La metodologia applicata si basa sulla capacità dell'attivazione meccanica di generare radicali sulla superficie della SiO_2 . Considerando che quest'ultimo è il principale componente della pozzolana, simile capacità può attendersi nel caso delle pozzolane.

Il trattamento meccanico induce processi di frattura a carico delle fasi cristalline e amorfe della SiO_2 e processi di attrito sulle sue superfici, determinando la formazione di almeno due tipi di siti attivi [7]. Da una parte, la separazione omolitica dei legami chimici $\equiv\text{Si}-\text{O}-$ dà origine a radicali sililici $\equiv\text{Si}\cdot$ e silossilici $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$. Dall'altra, la scissione eterolitica dei legami $\equiv\text{Si}-\text{O}-$ permette di generare cationi $\equiv\text{Si}^+$ e anioni $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$. Possono anche formarsi specie più complesse [8]. Le specie radicaliche e cariche si trovano in uno stato metastabile che tende a decadere tramite ricombinazione diretta, con formazione di silossani $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, o mediante reazione eterogenea con le specie chimiche che si trovano nell'intorno [9].

La reattività dei siti superficiali e la loro densità di superficie possono essere misurate sfruttando le reazioni che intercorrono con determinati composti chimici, applicando la metodologia utilizzata per valutare la cinetica della generazione radicalica durante la lavorazione meccanica del quarzo [10]. L'attivazione meccanica del quarzo disperso in etanolo ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) induce il consumo del radicale libero 2,2-difenil-1-picrilidrazile (DPPH) [10]. In particolare, il DPPH reagisce con i radicali idrogeno $\text{H}\cdot$ generati dall'interazione dei radicali superficiali della SiO_2 con il solvente $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [10].

Sulla base della sua semplicità e affidabilità, la metodologia sopra menzionata è stata scelta per valutare la reattività delle pozzolane durante l'attivazione meccanica. A tale scopo, la polvere di pozzolana è stata dispersa in C₂H₅OH assoluto e sottoposta ad attivazione meccanica in atmosfera inerte (Ar) in presenza di DPPH. La reattività mecano-chimica del sistema è stata studiata misurando la superficie specifica delle pozzolane e la concentrazione del DPPH nel C₂H₅OH, in funzione del numero di collisioni. Essendo il DPPH un *agente di sequestro radicalico*, esso è in grado di fornire una chiara indicazione sulla natura radicalica di una reazione chimica [11]. Una forte banda di assorbimento posizionata approssimativamente intorno a 520 nm dà luogo a un intenso colore viola in soluzione. La soluzione viola diventa giallo pallido, o anche incolore, quando il DPPH viene neutralizzato da specie radicaliche H· [11]. Il cambiamento cromatico consente, dunque, di monitorare con precisione la variazione della concentrazione di DPPH durante il suo processo di reazione con altri radicali utilizzando la spettrofotometria UV-Vis. All'uopo è stato utilizzato lo spettrofotometro UV-Vis *Varian Cary 50 Scan*.

Le misurazioni della concentrazione di DPPH sono state eseguite su campioni di soluzione etilica separati dalla polvere di pozzolana mediante centrifugazione. I campioni sono stati collocati in apposita cuvetta in PMMA con percorso ottico pari a 1 cm. Lo spettro di assorbimento è stato registrato nell'intervallo di lunghezza d'onda compreso tra 300 e 900 nm. I valori di concentrazione del DPPH sono stati ottenuti da curve di assorbimento utilizzando un coefficiente di assorbimento ottico di 11300 L mol⁻¹ cm⁻¹ [12] mentre la concentrazione iniziale del DPPH in etanolo era pari a 0.1 M.

La superficie specifica delle pozzolane è stata stimata mediante adsorbimento fisico dell'azoto secondo il cosiddetto metodo BET: le polveri sono state seccate e mantenute per 2 ore a 393 K, degassate a 300 K ed esposte ad azoto a circa 77 K in un apparecchio *Fisons Sorptomatic 1900*.

3.7. Proprietà meccaniche

Tramite il dispositivo PUNDIT (*Portable Ultrasonic Non-Destructive Digital Indicating Tester*) CNS Electronics LTD, equipaggiato con trasduttori piezoelettrici cilindrici di frequenza propria pari a 150 kHz e diametro pari a 2.5 cm, è stata misurata la velocità di propagazione del suono in trasparenza diretta sui campioni prismatici (serie P), al fine di valutare lo stato di coesione del materiale [13]. Si tratta di una prima valutazione non distruttiva influenzata dalla densità, porosità e quindi, indirettamente, dalla resistenza meccanica dei materiali oggetto della presente ricerca. Infatti, maggiore è la velocità di propagazione, maggiore è la compattezza del materiale e, di conseguenza, migliori le sue prestazioni. Queste ultime sono state ulteriormente indagate tramite prove distruttive di resistenza meccanica a compressione semplice, effettuate sui campioni cubici (serie C) mediante macchina di prova servo idraulica *MTS* equipaggiata con cella di carico da 250 kN, trasduttore di spostamento *LVDT* con campo di misura pari a 180 mm (utilizzato per il controllo di spostamento in retroazione) ed elettronica di controllo *TestStar IIs*. La pressa applica un carico che viene gradualmente aumentato fino alla completa rottura del campione, secondo la norma UNI EN 1926:2007 [14].

La durezza e il modulo elastico dei sistemi in pasta (serie NT e TR) sono stati, invece, misurati tramite nanoindentazione, utilizzando lo strumento *Hysitron triboscan UBI-I*. Le misure sono state effettuate mantenendo il carico a 10 mN, su matrici di misure di $8 \times 8 \mu\text{m}$ (64 misure individuali); ogni misura riportata costituisce una media Gaussiana con confidenza 3 sigma dei dati ottenuti.

Infine, per le misure di viscosità è stato utilizzato un rotoviscosimetro *Viskomat NT, Schleibinger Testing Systems* con elemento rotante dal diametro di 6 cm e distanza tra le sue lame e la parete della camera pari a 1.3 cm, operante a una velocità di rotazione costante di 20 giri min^{-1} . La coppia di forze applicata è stata registrata in funzione del tempo.

3.8. Trattamento meccanico

L'attivazione meccanica è stata eseguita mediante un mulino a sfere ad alta energia *SPEX Mixer/Mill 8000* (Fig. 5) dotato di un braccio mobile, azionato tramite motore elettrico, che descrive un'oscillazione sul piano verticale.



Fig. 5. Il mulino *SPEX Mixer/Mill 8000* utilizzato nella sperimentazione.

Il braccio contiene un alloggiamento per una giara cilindrica che, in risposta allo spostamento del braccio e alla sua rotazione attorno al proprio asse, descrive una traiettoria tridimensionale che combina un movimento traslatorio a uno rotazionale. All'interno della giara (in acciaio indurito) sono state posizionate le polveri, insieme a un determinato numero di sfere (anch'esse in acciaio) dal peso variabile. In questo modo, dopo aver azionato il motore, le sfere all'interno della giara, muovendosi in maniera disordinata, sono andate a collidere con il materiale, sottoponendo le sue particelle a una serie di processi di frattura e di deformazione plastica che hanno generato accumulo di difetti e aumento della finezza, con conseguente modifica della microstruttura e incremento della reattività [15-16]. La presente sperimentazione ha sempre previsto il trattamento in atmosfera inerte (N_2) di un totale di 5 g di polvere (tra $Ca(OH)_2$, pozzolana e laterizio) e l'utilizzo di 2 sfere dal peso di 8 g ciascuna, nel caso del trattamento a secco, e l'aggiunta, a queste, di altre 4 sfere da 1 g ciascuna, nel caso del trattamento a umido.

Un reattore mecanochimico prototipale, opportunamente progettato per consentire di controllare la frequenza e l'energia di collisione, è stato utilizzato al fine di valutare la reattività delle pozzolane durante l'attivazione meccanica. In questo caso, 20 g di pozzolana sono stati posizionati all'interno della giara insieme a 30 ml di C_2H_5OH e ad una sola sfera dal peso di 20 g, in atmosfera inerte (Ar). Il braccio meccanico, sottoposto a oscillazione armonica verticale, ha permesso alla

sfera di stabilire un regime impulsivo, andando a collidere con la base del reattore, intrappolando e sottoponendo a carico meccanico parte della polvere. Le collisioni si sono verificate ogni 3 s, con energia di collisione pari a circa 0.07 J.

Riferimenti bibliografici

- [1] UNI EN 1015-2:2007, Metodi di prova per malte per opere murarie – Parte 2: *Campionamento globale delle malte e preparazione delle malte di prova*;
- [2] UNI EN 15801:2010, Conservazione dei beni culturali, Metodi di prova – *Determinazione dell'assorbimento dell'acqua per capillarità*;
- [3] NORMAL 7/81, *Assorbimento d'Acqua per Immersione Totale – Capacità di Imbibizione*;
- [4] L. Baccelle, A. Bosellini, *Diagrammi per la stima visiva della composizione percentuale nelle rocce sedimentarie*, Annali dell'Università di Ferrara (Nuova Serie), Sezione 9, Scienze Geologiche e Paleontologiche, 1, 3, 1965, pp. 59-62, 15 Pls;
- [5] L. Lutterotti, H. Wenk, S. Matthies, *MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld Texture Analysis and more*, in Proceeding of the 12th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM-12), NRC Research Press, Montreal, Canada, August 1999, pp. 1599-1604;
- [6] G. Will, *Powder Diffraction. The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006;
- [7] G. Hochstrasser, J.F. Antonini, *Surface states of pristine silica surfaces: I. ESR studies of Es' dangling bonds and of CO₂⁻ adsorbed radicals*, Surface Science, 32, 3, 1972, pp. 644-664;
- [8] J. Narayanasamy, J.D. Kubicki, *Mechanism of Hydroxyl Radical Generation from a Silica Surface: Molecular Orbital Calculation*, The Journal of Physical Chemistry B, 109, 46, 2005, pp. 21796–21807;
- [9] K. Saruwatari, J. Kameda, H. Tanaka, *Generation of hydrogen ions and hydrogen gas in quartz–water crushing experiments: an example of chemical processes in active faults*, Physics and Chemistry of Minerals, 31, 3, 2004, pp. 176-182;
- [10] C. Damm, W. Peukert, *Kinetics of Radical Formation during the Mechanical Activation of Quartz*, Langmuir, 25, 4, 2009, pp. 2264-2270;
- [11] E.N. Hristea, M.T. Caproiu, G. Pencu, M. Hillebrand, T. Constantinescu, A.T. Balaban, *Reaction of 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl with HO·, O₂⁻, HO⁻, and HOO⁻ Radicals and Anions*, International Journal of Molecular Sciences, 7, 5, 2006, pp. 130-143;
- [12] R. Schultz, A. Henglein, *Über den Nachweis von freien Radikalen, die unter dem Einfluß von Ultraschallwellen gebildet werden, mit Hilfe von Radikal-Kettenpolymerisation und Diphenyl-pikrylhydrazyl*, Zeitschrift für Naturforschung B, 8b, 1953, pp. 160-161;
- [13] UNI EN 14579:2005, Metodi di prova per pietre naturali – *Determinazione della velocità di propagazione del suono*;
- [14] UNI EN 1926:2007, Metodi di prova per pietre naturali – *Determinazione della resistenza a compressione uniassiale*;
- [15] G. Ligios, *Sistemi e dispositivi meccanici applicati a processi fisici e chimici*, Tesi di dottorato in Progettazione Meccanica, ciclo XXVI, Università degli Studi di Cagliari, a. a. 2012-2013;
- [16] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, Progress in Materials Science, 46, 2001, pp. 1-184.

4. Risultati

L'attività sperimentale ha consentito l'ottenimento di un insieme corposo di risultati. Per chiarezza, la descrizione di tali evidenze empiriche seguirà lo stesso ordine della presentazione delle metodologie adottate. Per quanto da intendersi correlati, i diversi risultati sono stati suddivisi, quindi, in base alle linee di indagine individuate precedentemente e riportate, per comodità, di seguito:

- caratterizzazione dell'*opus caementicium* romano;
- confezionamento di provini di malta ispirati alle prescrizioni vitruviane;
- studio della cinetica di reazione, del comportamento reologico e delle prestazioni meccaniche di sistemi in pasta.

4.1. Caratterizzazione dei materiali originari tal quali

Per materiali tal quali si intendono tutti i materiali utilizzati durante la sperimentazione, non sottoposti ad alcun trattamento meccanico. Si tratta, dunque, delle scorie pozzolaniche, dei frammenti di laterizio, dell'acqua distillata e dell'idrossido di calcio, Ca(OH)_2 , sia analitico sia commerciale. In questa sede verranno, tuttavia, indagate esclusivamente le caratteristiche delle pozzolane e del laterizio, essendo note quelle del Ca(OH)_2 e dell'acqua distillata.

I risultati dei test di pozzolanicità (test Chappelle) effettuati su detti materiali sono illustrati in Tab. 5, in cui è espressa la percentuale di CaO legato per 1 g di pozzolana o laterizio. I materiali naturali presentano un'attività pozzolanica del 20-25% maggiore rispetto a quella del laterizio, dimostrando un'elevata reattività nei confronti del CaO. Il fumo di silice, inserito per confronto quale materiale fortemente reattivo utilizzato in edilizia per incrementare le prestazioni dei cementi, analizzato con la stessa tecnica, presenta una reattività pari al 68%.

Si deve, in questa sede, ricordare che le pozzolane naturali impiegate nella presente sperimentazione provengono dalle antiche cave di approvvigionamento romane, per questo confrontabili con quelle storicamente utilizzate per il confezionamento delle malte romane antiche. Il laterizio, di contro, è stato prodotto in tempi recenti e, per sua natura, presenta una bassa variabilità composizionale essendo un materiale utilizzato in ambito artistico e artigianale; queste caratteristiche intrinseche unitamente alle moderne tecnologie di produzione non consentono di effettuare un confronto diretto con nessuna delle tipologie utilizzate in epoca romana.

Tab. 5. Attività pozzolanica dei materiali oggetto di studio (%).

Pozzolana di colore rosso	57
Pozzolana di colore grigio-scuro	53
Laterizio	33
Fumo di silice	68

Le analisi qualitative in diffrazione dei raggi X (XRD) eseguite sui litotipi in oggetto, a seguito di micronizzazione in mortaio d'agata, sono state effettuate tramite l'utilizzo del software *X'Pert* e il confronto con le schede standard del Database internazionale *JCPDS*. Le suddette analisi hanno evidenziato forti similitudini nelle fasi mineralogiche cristalline componenti le due *facies* di pozzolana. Entrambe, infatti, presentano una composizione mineralogica molto simile caratterizzata dalla presenza di leucite, clinopirosseno, diopside, analcime e un minerale appartenente alla famiglia dei fillosilicati (illite/muscovite), Fig. 6. Quest'ultima fase si ritrova anche nel laterizio, insieme a quarzo, gehlenite e anortite, Fig. 7. L'argilla cruda, da cui deriva, previa cottura, il

laterizio in esame, presenta, invece, oltre al quarzo e ai fillosilicati, anche clinocloro, albite e calcite, Fig. 7.

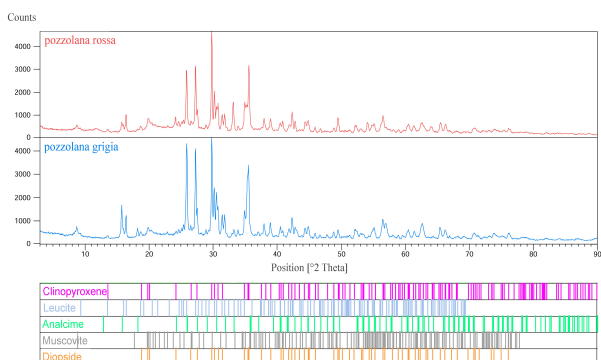


Fig. 6. Diffratogramma a raggi X con le relative fasi presenti nei campioni di pozzolana sia di colore rosso sia grigio, utilizzate durante la sperimentazione.

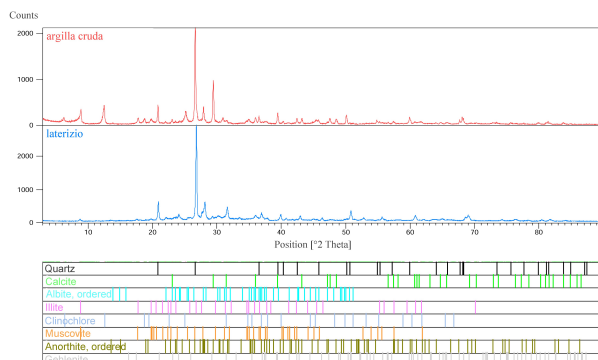


Fig. 7. Diffratogramma a raggi X con le relative fasi presenti nei campioni di laterizio utilizzato durante la sperimentazione e dell'argilla cruda da cui quest'ultimo è stato ricavato, previa cottura.

Gli ossidi degli elementi maggiori costitutivi le due *facies* di pozzolana tal quali, indagati tramite XRF, sono riportati in Tab. 6. L'applicazione della classificazione raccomandata dalla sottocommissione IUGS (1986), basata sul diagramma TAS, *Total Alkali vs Silica*, cioè Alkali totali ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$)/Silice (SiO_2), ha consentito di classificare tefritici questi materiali pozzolanici.

È apparso, invece, superfluo indicare la determinazione XRF del laterizio moderno impiegato nella presente sperimentazione, non essendo confrontabile con il laterizio romano antico, per i motivi ampiamente illustrati in precedenza.

Tab. 6. Ossidi degli elementi maggiori delle pozzolane oggetto di studio, determinati tramite XRF (%).

	Pozzolana di colore rosso	Pozzolana di colore grigio-scuro
SiO_2	44.53	47.66
Al_2O_3	12.76	12.23
K_2O	4.32	5.10
CaO	9.87	11.42
Na_2O	3.35	2.68
Fe_2O_3	2.78	2.54

I risultati delle analisi XRF effettuate sulle pozzolane naturali sono pressoché in linea con quelli riportati in letteratura [1-2].

4.2. Caratterizzazione della malta originale romana

La disponibilità diretta di un frammento di malta originale romana ha consentito di procedere a una serie di analisi chimico-fisiche e petrografiche finalizzate alla sua caratterizzazione. Tale attività è risultata indispensabile come approccio preliminare alla conoscenza del materiale e per la formulazione e il confezionamento di provini sperimentali calce-pozzolana a essa ispirati.

Dall'osservazione macroscopica del campione emerge la sua fortissima eterogeneità che lo configura come un conglomerato costituito da aggregati di varia natura scarsamente classificati o, meglio, dalle dimensioni o molto grandi (decimetriche) o medio-piccole (millimetriche e micrometriche). È, infatti, poco rappresentata, e solo dalle pozzolane, la classe di aggregati di medie e/o grandi dimensioni (centimetriche). Si riconoscono porzioni di *testae*, i tipici laterizi romani, presumibilmente gettati interi nella *mixtio*, ma anche frammenti di *Tufo Lionato* e di altri litotipi di origine vulcanica caratteristici della geologia dell'area romano-laziale (Fig. 8). Tra questi ultimi sono facilmente distinguibili le scorie di pozzolana sia di colore rosso sia di colore grigio-scuro, di morfologia sub-arrotondata, le cui dimensioni variano da centimetriche a sub-millimetriche. Il legante è costituito da una matrice carbonatica di colore grigio chiaro, cromia presumibilmente assunta a causa della presenza di aggregati pozzolanici scuri in forma di polvere. La matrice può essere facilmente scalfita e prelevata a seguito di deboli azioni meccaniche, spesso agevolate anche dalla forte presenza di vuoti, talvolta di notevoli dimensioni, e dalla sua conseguente scarsa compattezza.

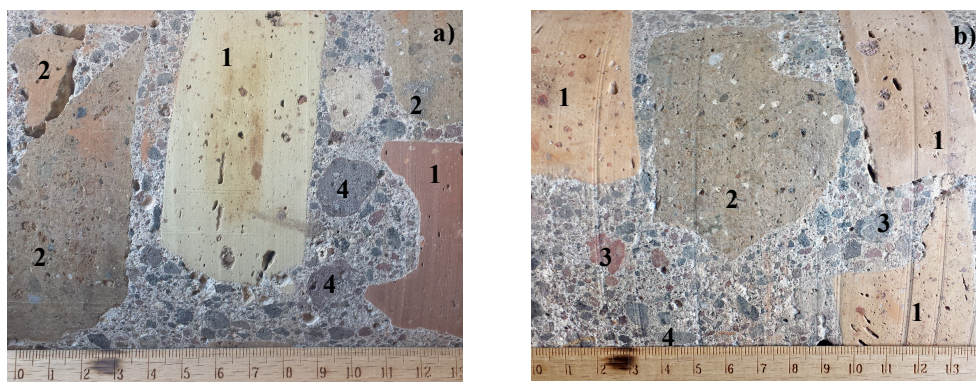


Fig. 8 a) e b). Particolari del frammento in *opus caementicium* proveniente da una muratura della *Grande Aula* dei Mercati di Traiano, a Roma, ottenuto mediante carotaggio. A titolo esemplificativo vengono indicate le porzioni di laterizio (1), i grossi frammenti di *Tufo Lionato* (2), alcuni litotipi di origine vulcanica (3) e alcune scorie pozzolaniche di dimensioni centimetriche, sia di colore rosso violaceo sia grigio (4). La maggior parte dei restanti frammenti osservabili, di dimensioni più esigue, immersi nella matrice carbonatica, sono ascrivibili alle scorie pozzolaniche e a qualche frammento litico di varia origine.

Tralasciando gli aggregati di notevoli dimensioni quali i laterizi e i frammenti di *Tufo Lionato* perché utilizzati come riempitivi, come aggregati quasi del tutto inerti, scarsamente (o per nulla) partecipi della reazione pozzolanica, l'attenzione si è concentrata principalmente sulla matrice carbonatica, sugli aggregati pozzolanici e, soprattutto, sull'interazione tra questi due componenti.

A tal fine, si è, inizialmente, proceduto all'osservazione degli aggregati di dimensioni medio-piccole e della matrice carbonatica nella quale sono immersi, tramite microscopio ottico a luce polarizzata su sezione sottile. Questa attività ha consentito di descrivere il materiale dal punto di vista petrografico (Figg. 9-12) oltre che di conoscere la dimensione e la distribuzione granulometrica degli aggregati e di determinare il rapporto calce/pozzolana della *mixtio* originale. A quest'ultimo scopo si è operato mediante confronto con le carte proposte da Baccelle e Bosellini e l'utilizzo del *software Image J*, con cui sono state elaborate e trattate le immagini acquisite con il microscopio ottico.

Come si evince dall'analisi delle immagini in M.O. (Figg. 9-12), le scorie vulcaniche sono materiali fortemente porosi, dalla morfologia prevalentemente sub-arrotondata, benché non manchino aggregati dai contorni meno smussati, maggiormente indicativi di una frantumazione avvenuta a seguito di un'azione meccanica. I colori prevalenti sono il grigio-scuro e il rosso violaceo, scarsamente distinguibili nelle immagini sottostanti. Sono rappresentati, comunque, anche il grigio e il rosso mattone. Le dimensioni degli aggregati sono fortemente variabili: si osservano scorie dalle dimensioni sia millimetriche sia di pochi micrometri. Sono ben rappresentate anche le classi intermedie comprese in questo intervallo. Si osservano, altresì, orli di reazione alle interfacce pozzolana-matrice legante (Fig. 12).

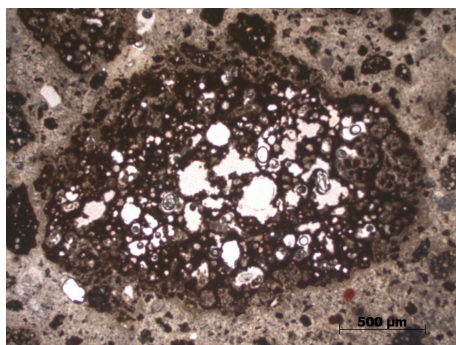


Fig. 9. Una scoria di pozzolana dalle dimensioni di 2.2×1.5 mm circa, immersa nella matrice carbonatica costellata da numerosi frammenti micrometrici dello stesso materiale.

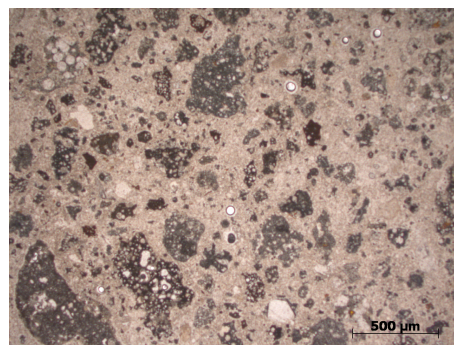


Fig. 10. Numerose scorie di pozzolana dalle dimensioni variabili (dai 500 μm ai 10 μm) immerse nella matrice carbonatica.

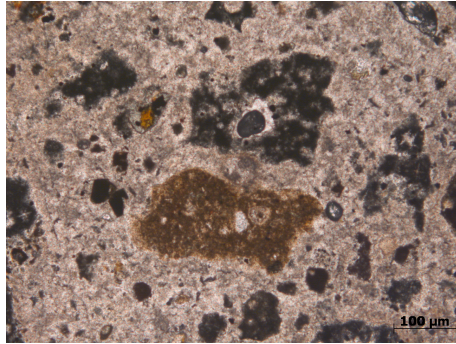


Fig. 11. Al centro dell'immagine, due scorie pozzolaniche dalle dimensioni di circa 250 µm immerse nella matrice carbonatica costellata da numerosi frammenti più piccoli dello stesso materiale.

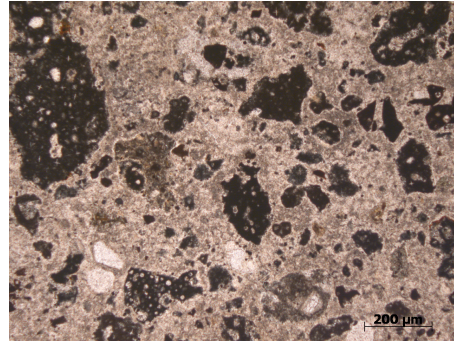


Fig. 12. Numerose scorie di pozzolana dalle dimensioni variabili (dai 450 µm ai 5 µm) immerse nella matrice carbonatica. Si notano, inoltre, orli di reazione.

Il confronto visivo con le carte Baccelle e Bosellini, redatte per la valutazione della distribuzione di costituenti particellari all'interno di materiali lapidei, suggerisce che la presenza di pozzolane all'interno della matrice sia variabile tra il 40 e il 50%. Al contrario, l'elaborazione delle immagini tramite il *software Image J*, che si basa sulla valutazione della percentuale di presenza di un colore su un'immagine in bicromia, consente di attestare intorno al 60% la presenza di pozzolane. Mentre dal confronto macroscopico con le carte Baccelle e Bosellini non è possibile tenere conto degli aggregati di alcune classi dimensionali, questo è risultato possibile tramite trattamento delle immagini in M.O. mediante il *software Image J*. Pertanto, si ritiene che la presenza di pozzolane all'interno della matrice carbonatica della malta originale romana sia da considerarsi attorno al 60%, se si considerano unicamente le scorie vulcaniche di dimensioni inferiori o uguali a 2 mm, quelle cioè apprezzabili tramite microscopia ottica. Questo dato, infatti, non tiene conto degli aggregati pozzolanici di dimensioni centimetriche presenti nel conglomerato.

La porosità della malta originale romana, valutata tramite tecnica MIP (*Mercury Intrusion Porosimetry*), è stata condotta su un numero significativo di frammenti (10 campioni), opportunamente essiccati. Tale analisi ha consentito di valutare il volume totale dei pori aperti presenti nella microstruttura (porosità totale espressa in %), che è risultato pari a circa il $37.6 \pm 1.8\%$. Nella distribuzione dimensionale dei pori si evidenzia una piccola frazione di macropori (diametro $> 100 \mu\text{m}$) che si estende nel *range* dimensionale compreso tra 100 e 470 µm circa. Si osserva inoltre, in molti campioni, un picco di assorbimento attorno a 0.05 µm (raggio modale). È, quindi, da sottolineare la presenza di pori sub-micrometrici che appaiono abbondanti in tutti i porogrammi, in un *range* dimensionale compreso tra 0.5 e 0.003 µm, come evidente dalla Fig. 13. Tali pori denotano o, perlomeno, sono indiziari di una forte microimplicazione dei costituenti mineralogici del campione a causa di un elevato numero di interfacce.

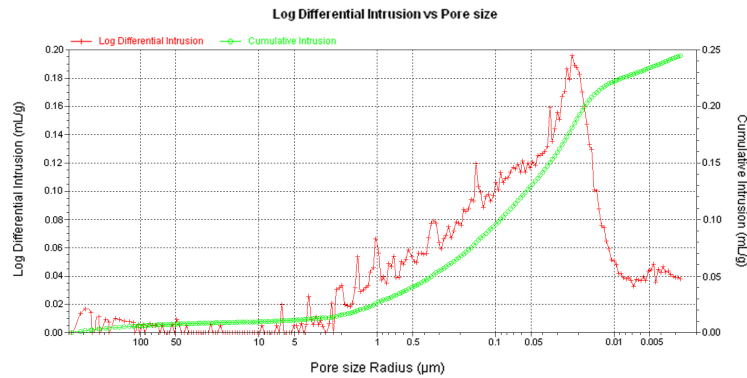


Fig. 13. Porogramma della malta originale romana proveniente dai Mercati di Traiano a Roma.

L'elevata microporosità della malta originale romana, generata dalla microstruttura dei campioni, è stata osservata anche tramite microscopio elettronico a scansione.

Tali osservazioni hanno consentito di individuare dense tessiture contraddistinte da una fitta microimplicazione di minerali fibrosi di dimensioni talora nanometriche che si evidenziano, in particolare, nelle microcavità del materiale o nelle zone di interfaccia, Figg. 14 e 15. Altre fasi di neoformazione sono caratterizzate da strutture di aspetto spugnoso, Fig. 16. Per la loro giacitura e morfologia dovrebbero riferirsi ai gel C-S-H, C-A-H e C-A-S-H, prodotti della reazione di idratazione, così come descritti in letteratura.

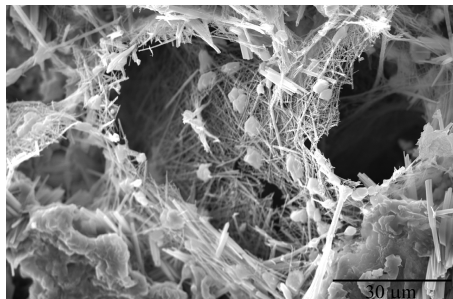


Fig. 14. Immagine SEM in elettroni secondari della malta originale romana proveniente dai Mercati di Traiano, Roma.

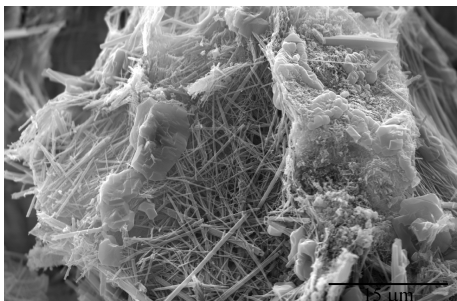


Fig. 15. Immagine SEM in elettroni secondari della malta originale romana proveniente dai Mercati di Traiano a Roma, particolare dei C-S-H e C-A-H di morfologia lamellare e fibrosa.

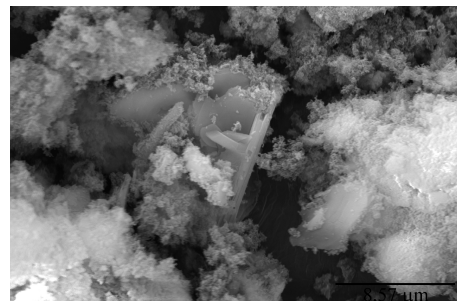


Fig. 16. Immagine SEM in elettroni secondari della malta originale romana proveniente dai Mercati di Traiano a Roma, particolare delle strutture spugnose attribuibili alle fasi di neoformazione C-S-H e C-A-H.

Le fasi mineralogiche cristalline presenti nella malta originale romana sono state individuate, a seguito di micronizzazione in mortaio d'agata, tramite l'utilizzo del software *X'Pert* e il confronto con le schede standard del Database internazionale *JCPDS*. Permangono le fasi tipiche delle pozzolane oggetto del presente studio (cfr. Cap. 4, Par. 4.1) quali leucite, clinopirosseno, analcime e un minerale appartenente alla famiglia dei fillosilicati (illite/muscovite), unitamente alle fasi di neoformazione. Infatti, l'unione di pozzolana e idrossido di calcio ha dato origine a nuove fasi, risultato sia della reazione pozzolanica, come i silicati e gli alluminati di calcio idrati (tra cui la strätlingite) sia di quella di carbonatazione, con conseguente formazione di calcite.

Gli ossidi degli elementi maggiori costituenti la malta originale romana, determinati tramite XRF, sono riportati in Tab. 7.

Tab. 7. Ossidi degli elementi maggiori della malta originale romana, determinati tramite XRF (%).

SiO ₂	43.02
Al ₂ O ₃	10.31
CaO	18.82
K ₂ O	3.44
Na ₂ O	1.87
Fe ₂ O ₃	2.48

4.3. Caratterizzazione delle malte confezionate secondo le prescrizioni vitruviane

I campioni cubici confezionati secondo le prescrizioni vitruviane (serie C) sono stati sottoposti ad assorbimento d'acqua per capillarità e per immersione totale al fine di definire rispettivamente la cinetica del processo di suzione capillare spontanea e il grado di saturazione che un campione lapideo (in questo caso artificiale) descrive quando una delle sue superfici è posta a contatto con un supporto imbibito di acqua deionizzata o a seguito di immersione completa nella stessa acqua deionizzata, a temperatura ambiente e pressione atmosferica. I campioni cubici sono stati, inoltre, sottoposti a prove di resistenza a compressione semplice mentre quelli prismatici (serie P) a test atti a valutare la velocità di propagazione degli impulsi ultrasonici. Analisi porosimetriche per intrusione forzata di mercurio sono state effettuate su frammenti appositamente predisposti, prelevati dagli stessi campioni sperimentalmente confezionati.

Tramite la prova di assorbimento d'acqua per capillarità, per ciascun campione è stato possibile ricavare la curva di assorbimento in funzione del tempo, di cui in Fig. 17 si riporta il valore medio, mentre in Tab. 8 vengono presentati il valore asintotico medio, M^* (g cm^{-2}) e il coefficiente di assorbimento capillare medio, C.A. ($\text{g cm}^{-2} * \text{s}^{-1/2}$). Quest'ultimo rappresenta la pendenza del primo tratto pseudo-rettilineo della curva di assorbimento capillare. Il valore asintotico e il coefficiente di assorbimento capillare, essendo direttamente legati alla distribuzione porosimetrica, sono, invece, un importante indice della suscettività all'acqua del materiale.

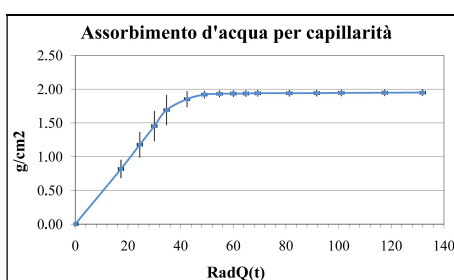


Fig. 17. Curva media di assorbimento d'acqua per capillarità dei provini normalizzati, con la relativa deviazione standard.

Come si può osservare dal grafico soprastante, i campioni mostrano una rapida cinetica di assorbimento, portandosi nella condizione asintotica dopo circa 45-50 minuti.

Tab. 8. Valore asintotico e coefficiente di assorbimento capillare dei provini normalizzati – valori medi.

	M^* (g/cm^2) valore medio	C.A. ($\text{g/cm}^2 * \text{s}^{-1/2}$) valore medio
Serie C	1.947 ± 0.049	0.0488 ± 0.0068

La prova di assorbimento d'acqua per immersione totale ha consentito di determinare per ciascun campione il quantitativo d'acqua assorbito e quindi il coefficiente d'imbibizione C.I. (%) il cui valore medio è riportato in Tab. 9. Attraverso la stessa metodica di prova è stata, altresì, valutata la porosità accessibile all'acqua che è risultata pari a circa $40.14 \pm 0.92\%$, Tab. 9

Tab. 9. Coefficiente di imbibizione dei provini normalizzati e porosità accessibile all'acqua – valore medio (%).

	C.I. (%) valore medio	P_{H₂O} (%) valore medio
Serie C	28.99±0.75	40.14±0.92

L'analisi dei dati mostra un'elevata capacità di assorbimento, anche in immersione totale, come si desume dall'elevato valore del C.I. e dalla porosità accessibile all'acqua dei campioni esaminati.

Allo scopo di ottenere informazioni indirette sullo stato di coesione e sulla compattezza dei provini prismatici confezionati, è stata misurata la velocità di propagazione degli impulsi ultrasonici tramite l'utilizzo della tecnica per trasparenza, a differenti tempi di maturazione. I valori medi sono riportati in Tab. 10.

Tab. 10. Velocità di propagazione degli impulsi ultrasonici misurata sui provini prismatici normalizzati – valori medi (m/s).

	3 giorni	30 giorni	60 giorni	90 giorni	120 giorni	150 giorni
Serie P	1017.06 ±13.04	1872.29 ±47.17	1985.16 ±58.51	2022.34 ±48.30	2074.63 ±42.53	2152.18 ±56.48

Tale analisi, fortemente correlata alla densità (che dipende dalla porosità) dei campioni e all'eventuale presenza di microlesioni o elementi inclusi di altra natura, ha consentito di verificare una notevolissima riduzione dei tempi di propagazione degli impulsi ultrasonici nel mezzo e, quindi, un incremento della velocità, in particolare nei primi 60 giorni, nei quali si assiste quasi ad un dimezzamento dei tempi. I valori ultrasonici suggeriscono un graduale addensamento del sistema malta, con una significativa riduzione della porosità e un generale miglioramento del grado di compattezza del sistema.

I valori di resistenza a compressione semplice e del modulo elastico sui provini cubici normalizzati risultano piuttosto modesti, Tab. 11. Si evidenzia un incremento sensibile della resistenza durante il primo periodo di maturazione, fino ai 60 giorni. Superato tale periodo, non si osserva una crescita dei valori di resistenza; questo potrebbe suggerire un arresto o un brusco rallentamento delle cinetiche della reazione pozzolanica.

Tab. 11. Valori di resistenza a compressione semplice e modulo elastico dei provini cubici normalizzati – valori medi.

	14 giorni	28 giorni	60 giorni	90 giorni	120 giorni
Rca (MPa)	1.43±0.33	1.67±0.23	2.58±0.30	2.84±0.14	2.96±0.24
E (MPa)	1.75±0.27	2.02±0.21	2.64±0.27	2.73±0.11	2.89±0.19

Tutti i valori finora registrati sui provini cubici e prismatici confezionati sperimentalmente seguendo le indicazioni vitruviane e traendo ispirazione dalla malta proveniente dai Mercati di Traiano hanno mostrato quanto sia complesso realizzare una malta che possieda caratteristiche paragonabili ad alcune di quelle confezionate dagli antichi costruttori. Il confezionamento di una malta richiedeva, infatti, anni di esperienza, oltre che un'attenta cura nella selezione dei materiali; non sempre, dunque, tutte le testimonianze del passato sono il frutto di una cultura costruttiva così matura e singolare.

I Romani erano soliti utilizzare il grassello di calce al posto dell'idrossido in polvere impiegato, invece, nella presente sperimentazione. Inoltre, lo stesso Vitruvio attribuisce grande importanza alla battitura della *mixtio* dopo la posa in opera, evidentemente per limitare la presenza di vuoti e per comprimere e compattare il materiale. Infine, è necessario tenere conto degli spessori murari antichi, ben diversi da quelli moderni, e della funzione cui tale conglomerato era destinato. Si deve evidenziare che la malta originale romana proveniente dai Mercati di Traiano esplicava una funzione riempitiva di una cortina muraria realizzata in laterizio che costituiva la parte esterna della muratura. Pertanto essa presentava elevatissima eterogeneità nei costituenti, nel loro aspetto dimensionale e nella loro posa in opera (getto non costipato).

La porosità della malta realizzata secondo le prescrizioni vitruviane e contestualmente ispirata al frammento originale proveniente dai Mercati di Traiano, valutata tramite tecnica MIP (*Mercury Intrusion Porosimetry*), è stata condotta su 10 campioni opportunamente essiccati. Tale analisi ha consentito di valutare il volume totale dei pori aperti presenti nella microstruttura (porosità totale espressa in %), che è risultato pari a circa il 39.2±2.3%. Nella distribuzione dimensionale dei pori si evidenzia la presenza pressoché esclusiva di pori di piccole dimensioni. Si osserva una frazione di pori dal diametro compreso tra 9 e 7 µm e l'abbondante presenza di pori sub-micrometrici che si estende nel *range* dimensionale compreso tra 2 e 0.003 µm, Fig. 18. Tale microporosità potrebbe giustificarsi con una forte microimplicazione dei costituenti mineralogici dei campioni, causata dalla presenza di un elevato numero di interfacce.

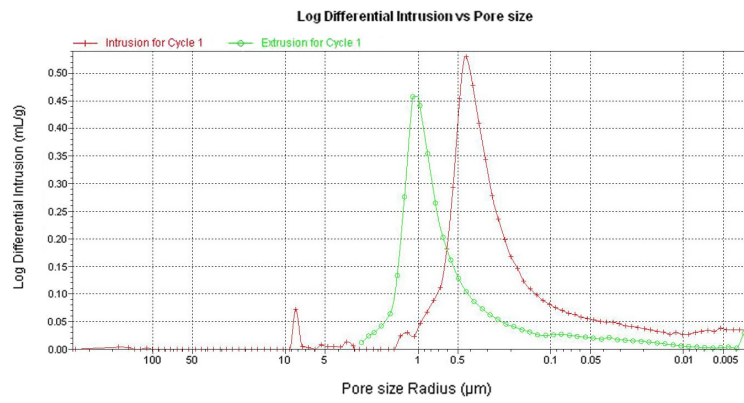


Fig. 18. Porogramma dei provini normalizzati confezionati secondo le prescrizioni vitruviane e ispirati alla malta originale romana proveniente dai Mercati di Traiano a Roma.

4.4. Reattività delle *Pozzolane Rosse* a seguito di attivazione meccanica

Il comportamento chimico delle *Pozzolane Rosse* è stato studiato durante e dopo l'attivazione meccanica usando una soluzione di etanolo contenente un sequestrante attivo di radicali liberi, il DPPH. La fase liquida è stata campionata periodicamente per studiare le trasformazioni chimiche indotte dall'attivazione meccanica. Quindi, la polvere è stata separata dalla soluzione di etanolo mediante centrifugazione della dispersione per 15 minuti a 2×10^4 giri min^{-1} . Successivamente, le polveri sono state seccate e tenute per 2 ore a 393 K, degassate a 300 K ed esposte ad azoto a circa 77 K in un apparecchio *Fisons Sorptomatic 1900*.

Il trattamento meccanico delle pozzolane in atmosfera di Ar induce un'evoluzione microstrutturale che può essere apprezzata dai diffrattogrammi a raggi X anche in assenza di analisi rigorosa. I riflessi cristallini subiscono, infatti, una riduzione generalizzata dell'intensità e un significativo allargamento. Entrambe le caratteristiche diventano più evidenti con il tempo di trattamento, cioè con il numero di collisioni verificatesi. La variazione dei rapporti tra i diversi picchi può essere attribuita all'evoluzione microstrutturale. A questo proposito, il metodo di Rietveld suggerisce che il trattamento meccanico determina una riduzione di dimensioni dei grani cristallini e un aumento simultaneo del disordine reticolare, Fig. 19.

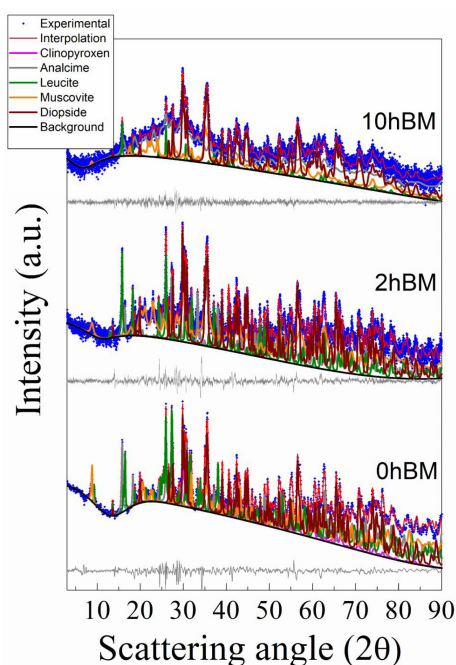


Fig. 19. Diffrattogramma a raggi X, mediante il metodo di Rietveld, della polvere di *Pozzolane Rosse* ottenuta dalla frantumazione manuale e dalla successiva setacciatura e sottoposta a trattamento meccanico in atmosfera di Ar. Il tempo di trattamento meccanico e il profilo differenza sono indicati nell'immagine.

Contemporaneamente all'evoluzione microstrutturale, avvengono processi di frattura in conseguenza del carico meccanico ad alta velocità che si verifica durante le singole collisioni. Il

risultato è la graduale diminuzione delle dimensioni delle particelle di polvere e il corrispondente aumento della superficie specifica, S , in funzione del numero di collisioni, n , mostrato in Fig. 20.

La superficie specifica subisce un incremento monotono, raggiungendo, infine, un valore asintotico di circa $3.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Come si evince dalla Fig. 20, la variazione di S diventa trascurabile dopo circa 7000 collisioni.

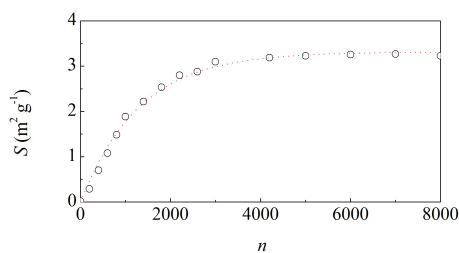


Fig. 20. Superficie specifica (S) in funzione del numero di collisioni (n), metodo BET.

La frattura delle particelle di polvere e la conseguente generazione di superfici fresche comportano la rottura di legami chimici. Pertanto, si può prevedere che l'aumento di superficie specifica implichi significativi processi di riarrangiamento della superficie, con la formazione di siti superficiali altamente reattivi. In particolare, il carico meccanico e la successiva frattura delle particelle determinano la deposizione di energia nel materiale. A causa delle sollecitazioni meccaniche, le specie chimiche si allontanano l'una dall'altra, con conseguente rottura dei loro legami chimici. Ciò può comportare la formazione di radicali, mediante scissione omolitica di legami chimici, o di ioni di carica opposta. In quest'ultimo caso, tuttavia, ci si può aspettare che l'intenso campo elettrico generato induca il trasferimento di elettroni e la neutralizzazione delle cariche elettriche con la conseguente formazione di radicali. Di conseguenza, i radicali possono essere considerati come prodotto del processo di fratturazione.

Subito dopo la loro formazione mediante separazione meccanica di specie chimiche, i legami aperti di neoformazione possiedono un eccesso di energia che impedisce la loro ricombinazione. Ne consegue che le superfici fresche appena formate dovrebbero mostrare una maggiore reattività chimica. Con l'avvio dei processi di rilassamento, i siti attivi superficiali dissipano l'energia in eccesso, il numero di legami aperti diminuisce e le eccitazioni strutturali locali decadono. In presenza di un ambiente chimico reattivo, i legami aperti possono reagire anche con altre specie chimiche. Ciò contribuisce ad abbattere i radicali superficiali e a ridurre la reattività della superficie.

L'interazione della polvere di pozzolana con una soluzione di DPPH in etanolo fornisce un metodo affidabile per valutare la reattività superficiale del materiale pozzolanico.

Il materiale iniziale non trattato non mostra alcun livello significativo di reattività: la curva di assorbanza di DPPH nella soluzione di $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ non cambia dopo un contatto di 5 ore con la

polvere di pozzolana, come mostrato in Fig. 21a. L'intensità relativa dei due picchi di assorbimento a lunghezze d'onda pari a circa 343 e 516 nm non varia. Di conseguenza, la soluzione mantiene il colore viola iniziale senza alcuna variazione di intensità rilevabile.

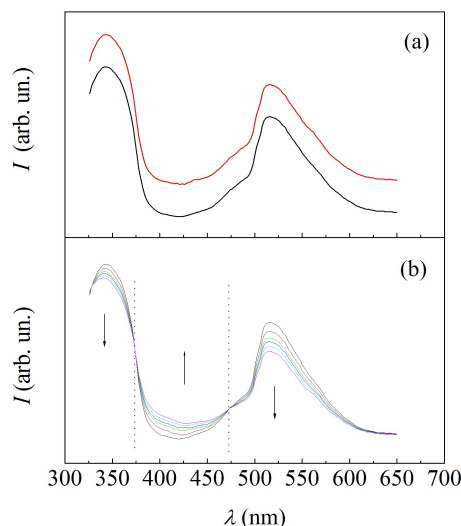


Fig. 21. Curve di assorbanza del DPPH nella soluzione di C_2H_5OH : a) materiale non trattato (la curva relativa al materiale non trattato a contatto per 5 ore con la soluzione di C_2H_5OH , di colore rosso, è stata traslata arbitrariamente verso l'alto allo scopo di evitare una completa sovrapposizione con la curva relativa al materiale iniziale, di colore nero; b) materiale trattato.

Al contrario, si osserva un cambiamento di colore quando la pozzolana viene esposta al DPPH nella soluzione di etanolo in condizioni di attivazione meccanica in atmosfera inerte di Ar. Le curve di assorbanza presentate in Fig. 21b mostrano una diminuzione progressiva dell'intensità dei picchi di assorbimento a lunghezze d'onda λ pari a circa 343 e 516 nm, mentre nella regione spettrale compresa tra 400 e 450 nm circa si registra un aumento di intensità. Due punti isosbestici si trovano a circa 370 e 470 nm. Le misure spettrofotometriche UV-Vis mostrate in Fig. 21b indicano una diminuzione della concentrazione del DPPH nella soluzione di C_2H_5OH . Il consumo del DPPH può essere attribuito all'interazione del DPPH con i radicali $H\cdot$ formati nella soluzione mediante reazione di molecole C_2H_5OH con siti attivi superficiali $S\cdot$, secondo lo schema seguente:



Lo stadio (a) rappresenta l'attivazione meccanica della polvere, che determina la formazione di siti attivi e radicali superficiali, $S\cdot$. Nello stadio (b), i radicali superficiali reagiscono con le molecole di C_2H_5OH per formare radicali idrogeno, $H\cdot$. Lo stadio finale (c) comporta la ricombinazione di radicali idrogeno con molecole DPPH per formare DPPH-H neutralizzato.

Gli esperimenti indicano che il consumo di DPPH in soluzione di etanolo varia al variare del numero di collisioni subite dalla polvere di pozzolana. Come mostrato nella Fig. 22a, il numero di moli di DPPH nella soluzione di etanolo, N_{DPPH} , consumate dalla reazione con la superficie cresce in modo monotono fino a raggiungere un valore asintotico finale.

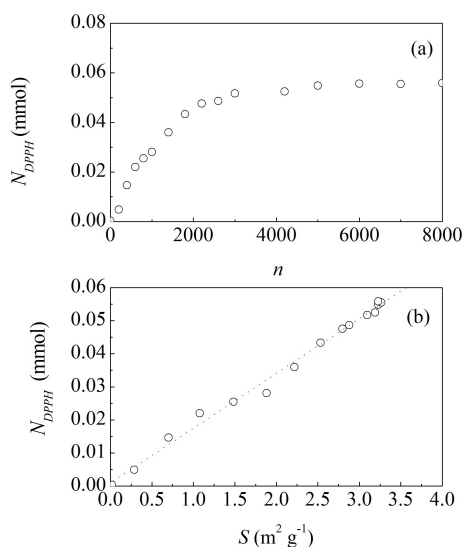


Fig. 22. Numero di moli di DPPH dopo l'attivazione meccanica in funzione a) del numero di collisioni b) della superficie specifica.

Sulla base delle considerazioni cinetiche sopra riportate, il numero di moli di DPPH fornisce una stima del numero di radicali superficiali formati durante il trattamento meccanico. Ci si può aspettare che tale numero vari anche al variare dell'intervallo di tempo che separa l'interruzione dell'attivazione meccanica dal contatto con il DPPH nella soluzione di etanolo.

Infatti, maggiore è l'intervallo di tempo, maggiore è la probabilità che i radicali superficiali vengano spenti dal riarrangiamento della superficie o dall'interazione chimica con l'ambiente.

Tuttavia, esperimenti appositamente progettati dimostrano che la differenza ΔN_{DPPH} nel numero di moli di DPPH nelle soluzioni di etanolo messe a contatto con le pozzolane 15 minuti dopo l'interruzione del trattamento meccanico e dopo 10 e 24 h, è del 5% o meno, valore paragonabile all'incertezza sperimentale.

Pertanto, si può ragionevolmente supporre che il numero di radicali superficiali delle pozzolane sottoposte ad attivazione meccanica in atmosfera di Ar e mai esposte all'aria non vari. Al contrario, l'esposizione all'aria delle pozzolane meccanicamente attivate causa un rapido spegnimento dei radicali superficiali. Dopo 15 minuti di esposizione, la polvere di pozzolana non è in grado di indurre una variazione rilevabile nella concentrazione del DPPH nella soluzione di etanolo.

La capacità delle pozzolane sottoposte a trattamento meccanico in atmosfera di Ar di indurre un consumo di DPPH può essere correlata alla formazione di radicali distribuiti sull'intera superficie

accessibile alla soluzione di etanolo. La relazione è chiaramente evidenziata dai dati mostrati in Figura 22b, dove la quantità di DPPH consumata dalla reazione dei radicali superficiali con le molecole C_2H_5OH è messa in relazione alla superficie specifica. L'andamento lineare ottenuto indica che il consumo di DPPH è proporzionale alla superficie disponibile alla reazione. Ciò suggerisce, infine, che l'attivazione meccanica determina la formazione di radicali superficiali che consentono alla pozzolana sottoposta a un regime di esposizione statico una reattività maggiore rispetto alla polvere non trattata.

È interessante notare che le misurazioni sperimentali eseguite durante l'attivazione meccanica, cioè sotto un regime di esposizione dinamica, indicano che la reattività superficiale è ancora più elevata. Il numero di moli del DPPH N_{DPPH} nella soluzione di etanolo consumato dalle pozzolane durante la loro attivazione meccanica in funzione del numero di collisioni, n , è mostrato in Fig. 23. Si può vedere che il valore di N_{DPPH} subisce un aumento uniforme. Dopo circa 5000 collisioni, l'incremento diventa pressoché lineare.

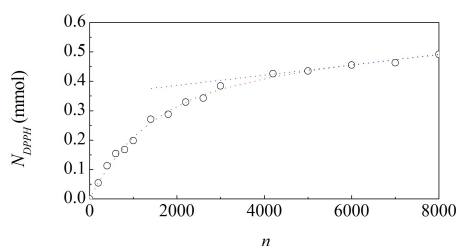


Fig. 23. Numero di moli di DPPH in funzione del numero di collisioni, durante l'attivazione meccanica.

Rispetto ai dati mostrati in Figura 22, la diminuzione di N_{DPPH} in condizioni di attivazione meccanica presenta due differenti caratteristiche. In primo luogo, a parità di numero di collisioni, il numero di moli di DPPH che reagiscono durante l'attivazione meccanica è sicuramente superiore a quello osservato a seguito dell'attivazione meccanica. In secondo luogo, il consumo di molecole di DPPH aumenta costantemente anche dopo l'arresto della crescita della superficie specifica.

Per quanto riguarda quest'ultima osservazione, vale la pena notare che le collisioni non hanno alcun effetto sulla concentrazione di DPPH nella soluzione di etanolo in assenza di polvere di pozzolana. Gli esperimenti eseguiti in tali condizioni, cioè con la soluzione di etanolo 0.1 M in DPPH e senza la pozzolana, indicano che il numero di moli di DPPH, N_{DPPH} , diminuisce di circa 0.01 mmol dopo circa 8000 collisioni. La piccola riduzione della concentrazione di DPPH può essere momentaneamente correlata alla formazione di siti reattivi sulla superficie delle pareti e della sfera dei reattori. Qualsiasi siano le cause di tale decremento di N_{DPPH} , esso risulta trascurabile rispetto alla diminuzione di N_{DPPH} indotta dalle collisioni in presenza di pozzolane.

4.5. Caratterizzazione dei sistemi in pasta sottoposti ad attivazione meccanica vs sistemi non trattati e relativa cinetica di reazione

I sistemi in pasta confezionati secondo le procedure descritte nei paragrafi 3.3 e 3.4, sia non sottoposti ad attivazione meccanica (serie NT) sia attivati meccanicamente (serie TR), sono stati indagati mediante le seguenti tecniche analitiche:

- analisi diffrattometriche, finalizzate a studiare l'evoluzione della loro composizione mineralogica, da ricollegarsi alla cinetica di reazione;
- osservazioni al microscopio elettronico a scansione, per indagare l'organizzazione tessiturale e la morfologia dei materiali costituenti e delle fasi di neoformazione;
- prove di nanoindentazione, volte a determinare le caratteristiche meccaniche dei sistemi;
- analisi viscosimetriche, effettuate per valutare la resistenza allo scorrimento e al taglio delle paste.

Lo scopo finale della presente sperimentazione è stato quello di valutare le relazioni intercorrenti tra microstruttura e proprietà nei materiali oggetto di studio e cioè, nello specifico, determinare quanto e in che misura le proprietà meccaniche di tali materiali si modifichino al modificarsi della loro microstruttura.

Le indagini preliminari in diffrattometria a raggi X sui sistemi in pasta non sottoposti ad attivazione meccanica (NT) hanno mostrato una serie di risultati, utili per avere un quadro generale del comportamento dei materiali in relazione alle differenti condizioni di realizzazione e di maturazione.

Nei sistemi maturati in assenza di CO₂, in cui il rapporto Ca(OH)₂/pozzolana (sia di colore rosso sia grigio scuro) era stato preventivamente fissato pari a 1:3 secondo le prescrizioni vitruviane (rispettivamente sistemi NT5 e NT7), dopo 7 giorni di maturazione si formano nuove fasi ascrivibili ai silicati e agli alluminati di calcio idrati, come la strätlingite, individuata anche nella malta originale romana. Mentre in quest'ultima la portlandite non è più presente nel sistema perché ha reagito con la CO₂ dell'aria e con altre fasi, nelle malte confezionate sperimentalmente e lasciate maturare in assenza di CO₂ è ancora riscontrabile. Di contro, negli stessi sistemi maturati in assenza di CO₂, in cui, però, il rapporto Ca(OH)₂/pozzolana era stato preventivamente fissato pari a 1:1 (sistemi NT1 e NT3) la strätlingite non si forma.

Per quanto concerne, invece, i sistemi maturati in presenza di CO₂, per entrambi i rapporti ponderali Ca(OH)₂/pozzolana (sistemi NT2, NT4, NT6 e NT8), l'analisi dei diffrattogrammi a raggi X ha messo in evidenza quanto la reazione di carbonatazione sia veloce e prevalente rispetto alle altre, inibendo la formazione di nuove fasi. Il metodo di Rietveld ha consentito di calcolare la

quantità percentuale di Ca(OH)_2 presente nel sistema a diversi tempi di maturazione e la conseguente formazione, con il successivo incremento, del CaCO_3 di neoformazione. In questa sede si presentano i risultati del sistema NT6, ovvero il sistema caratterizzato da Ca(OH)_2 /pozzolana pari a 1:3, maturato in presenza di CO_2 . Come si evince dai grafici in Figg. 24-25, già dopo 7 giorni il contenuto di Ca(OH)_2 si riduce a 1/4 rispetto alla quantità iniziale e, dopo circa 30 giorni, la reazione si stabilizza, esibendo contenuti molto bassi di questa fase.

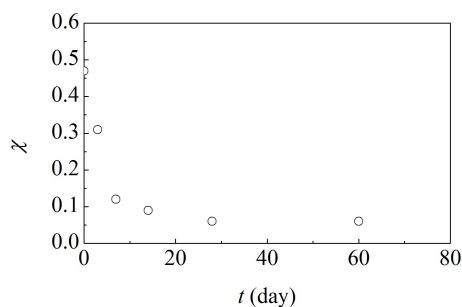


Fig. 24. Cinetica del Ca(OH)_2 nel sistema NT6 prodotto sperimentalmente, composto da calce e pozzolana di colore rosso, rapporto 1:3, maturato in presenza di CO_2 .

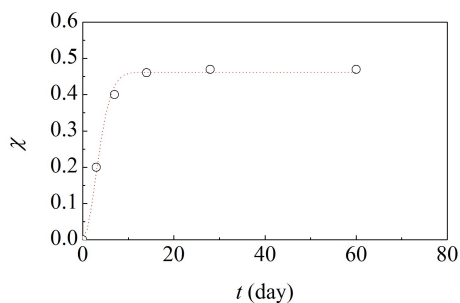


Fig. 25. Cinetica del CaCO_3 nel sistema NT6 prodotto sperimentalmente, composto da calce e pozzolana di colore rosso, rapporto 1:3 maturato in presenza di CO_2 .

La trasformazione chimica presenta un'evoluzione temporale relativamente semplice. Il contenuto relativo di Ca(OH)_2 diminuisce progressivamente seguendo un andamento monotono che sembra assestarsi su un valore residuo costante intorno a 0.06. Tuttavia, le incertezze sperimentali sono compatibili con un consumo totale della fase reagente in tempi significativamente più lunghi del tempo di osservazione consentito dall'attività sperimentale.

Nel complesso, la reazione chimica di consumo della fase cristallina Ca(OH)_2 può essere subordinata alla formazione della fase cristallina CaCO_3 , prodotto di carbonatazione derivante dall'interazione della CO_2 presente in aria con il Ca(OH)_2 . Il contenuto relativo di CaCO_3 sembra assestarsi su un valore costante di circa 0.47 approssimativamente dopo 20 giorni. Tale valore risulta compatibile con il consumo completo della fase Ca(OH)_2 a seguito del processo di carbonatazione.

La cinetica di tale processo implica una serie di stadi relativamente semplici quali la solvatazione della CO_2 , la conseguente formazione di specie ioniche riconducibili all'acido carbonico H_2CO_3 , l'aggressione chimica delle superfici dei solidi in pasta, e la formazione della fase carbonatica insolubile CaCO_3 . In termini grossolani, la velocità di reazione può essere ricondotta alla velocità dello stadio più lento del processo di carbonatazione, che consiste nella formazione del CaCO_3 . Quest'ultima è controllata da un meccanismo di nucleazione e crescita il cui risultato può essere descritto quantitativamente mediante l'equazione di Johnson-Mehl-Avrami-Erofeev:

$$\chi = \chi_0 [(1 - \exp(-k t^n))], \quad (1)$$

dove χ esprime la frazione di prodotto formato, χ_0 rappresenta la massima frazione di prodotto che si può formare, k corrisponde alla costante cinetica apparente del processo di formazione del prodotto, t è il tempo di reazione e n un esponente caratteristico legato alla dimensionalità del processo di crescita del prodotto.

L'Eq. 1 mostra piena capacità di interpolare i dati sperimentali riportati in Fig. 25, con un ottimo accordo tra curva teorica e misure sperimentali. Il metodo dei minimi quadrati restituisce valori ottimali di χ_0 , k e n pari rispettivamente a 0.462, 0.064 e 1.890. Il valore stimato di n risulta essere alquanto vicino a 2, valore che viene tipicamente associato a processi di nucleazione e crescita controllati da fenomeni superficiali [3]. Pertanto, in accordo con la letteratura [4-8], i dati sperimentali indicano la formazione di CaCO_3 in nuclei caratterizzati da dimensionalità ridotta all'interfaccia tra solido e vapore.

Le analisi diffrattometriche sopra illustrate hanno consentito di focalizzare l'attenzione sui sistemi in pasta confezionati e maturati in ambiente inerte (atmosfera di N_2), privo di CO_2 , al fine di essere confrontati con quelli omologhi, sottoposti, però, ad attivazione meccanica. Per la presente sperimentazione si è optato per l'utilizzo della sola pozzolana di colore rosso, considerate trascurabili le differenze con quella grigio-scuro, in unione con il $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nel rapporto di 3:1.

Le polveri di calce e pozzolana da sottoporre ad attivazione meccanica sono state collocate a secco all'interno della giara cilindrica del reattore in ambiente inerte (N_2) in modo che la loro quantità totale fosse sempre pari a 5 g. L'attivazione meccanica è stata garantita dalla presenza, all'interno della giara, di due sfere dal peso di 8 g ciascuna. Al fine di individuare il sistema più reattivo per seguirne, successivamente, la cinetica di reazione, sono state eseguite una serie di analisi diffrattometriche esplorative sui sistemi TR1-TR16.

Le analisi in XRD hanno evidenziato che nei sistemi TR1 e TR2 non si forma alcuna nuova fase. Il motivo è da imputarsi, presumibilmente, a un eccesso di macinazione (rispettivamente 20 e 5 ore); infatti, i due sistemi risultano parzialmente amorfizzati. Le nuove fasi, corrispondenti, per la maggior parte, a silico-alluminati di calcio idrati, in particolare la strätlingite, si formano in tutti i

restanti sistemi trattati meccanicamente per un tempo inferiore alle 5 ore, dopo tempi di maturazione differenti. Poiché la velocità di reazione del sistema TR5, composto da $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e pozzolana nel rapporto di 1:3 e trattato meccanicamente per 90 minuti, si è rivelata la più rapida, è stato ritenuto opportuno approfondire lo studio cinetico di tale sistema da confrontarsi con l'NT5, omologo per composizione ma non sottoposto ad attivazione meccanica.

Le analisi diffrattometriche di carattere quantitativo condotte sulla miscela non sottoposta a trattamento meccanico (NT5) e lasciata invecchiare per intervalli di tempo prolungati fino a 210 giorni sono riportate in Fig. 26.

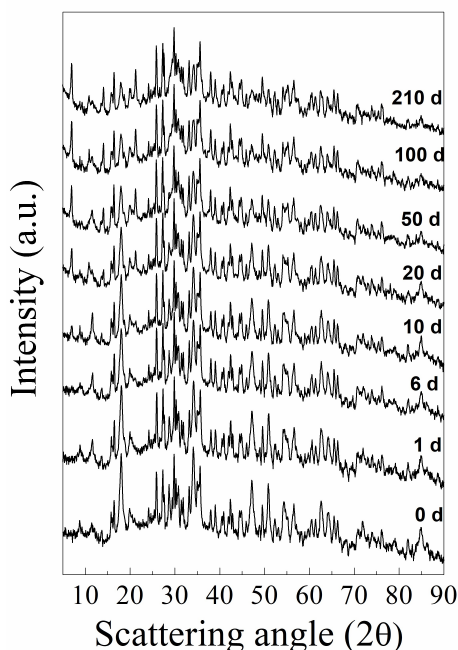


Fig. 26. Analisi diffrattometriche sulla miscela NT5 a diversi tempi di maturazione.

L'intensità diffratta è mostrata in funzione dell'angolo di diffrazione, 2θ . Ciascun diffrattogramma evidenzia una complessità significativa, dovuta alla presenza di diverse fasi mineralogiche. La sequenza dei diffrattogrammi a raggi X mostra un'evoluzione strutturale relativamente marcata, caratterizzata da una variazione composizionale legata all'attenuazione dei segnali di alcune fasi e alla comparsa di riflessi cristallini appartenenti a fasi di neoformazione.

Simili considerazioni valgono per il caso del sistema sottoposto a trattamento meccanico per un tempo complessivo pari a 90 minuti (TR5) e lasciato invecchiare per intervalli di tempo prolungati, ovvero 200 giorni, pienamente confrontabili con quelli del caso precedente. I dati diffrattometrici sono riportati in Fig. 27.

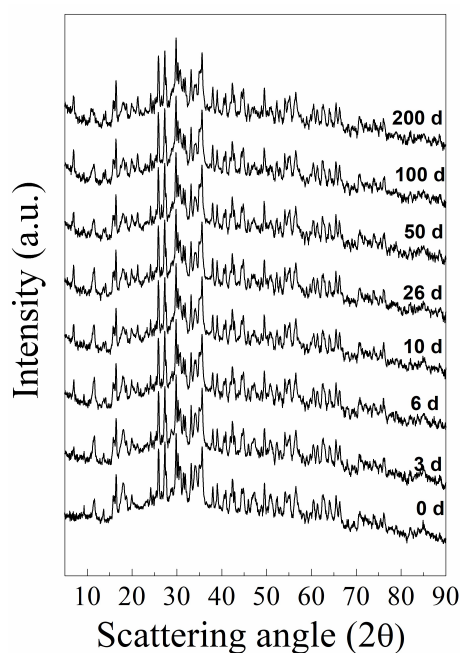


Fig. 27. Analisi diffrattometriche sulla miscela TR5 a diversi tempi di maturazione.

Ciascun diffrattogramma è stato sottoposto ad analisi diffrattometrica quantitativa mediante applicazione del metodo di Rietveld [9-10]. Un esempio della capacità analitica del metodo è riportato in Fig. 28, dove si mostra il risultato dell'interpolazione dei dati sperimentali mediante l'insieme di funzioni matematiche ottimizzate utilizzate per descrivere le caratteristiche diffrattometriche delle singole fasi riconosciute nei diffrattogrammi a raggi X.

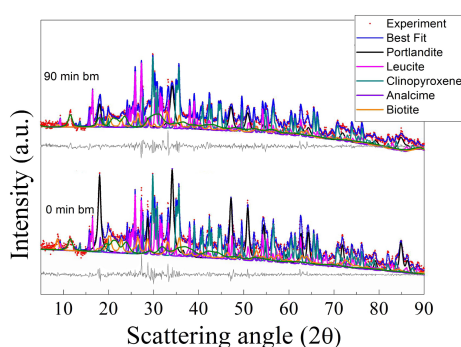


Fig. 28. Interpolazione dei dati sperimentali mediante il metodo di Rietveld. Il profilo differenza è indicato in figura.

Si può facilmente notare come le funzioni di Rietveld siano in grado di riprodurre con elevata precisione i profili di diffrazione osservati sperimentalmente. A dispetto della complessità dei diffrattogrammi a raggi X, l'interpolazione restituisce un ottimo accordo con il dato empirico, indicando una piena affidabilità dell'analisi eseguita in termini di valori parametrici legati alla composizione relativa delle miscele e alle caratteristiche strutturali e microstrutturali delle fasi osservate.

La miscela iniziale, non sottoposta a trattamento meccanico, ha la composizione mineralogica descritta in Tab. 12, sistema NT5.

Tab. 12. Composizione mineralogica dei sistemi NT5 e TR5.

Fasi	Frazione sistema NT5	Frazione sistema TR5
Clinopirosseno	0.17	0.15
Analcime	0.04	0.03
Leucite	0.28	0.36
Muscovite	0.15	0.15
Diopside	0.10	0.16
Portlandite/Ca(OH) ₂	0.23	0.11
Strätlingite	0.00	0.00
Piroaurite/Idrotalcite	0.01	0.01
Contributi del fondo	0.02	0.03

Tale composizione si confronta in maniera soddisfacente con quanto riportato in letteratura. Le fasi mineralogicamente più rilevanti hanno natura allumo-silicatica, a esclusione del contributo della portlandite e dei minerali appartenenti al gruppo dell'idrotalcite (piroaurite), probabilmente presente. L'intensità residua non attribuibile a fasi determinate viene quantificata dai cosiddetti contributi del fondo del diffrattogramma a raggi X.

Il trattamento meccanico, eseguito per 90 minuti, non sembra determinare alterazioni significative al profilo composizionale, per quanto alcune piccole variazioni siano riscontrabili, Tab. 12, sistema TR5. Il confronto tra i dati relativi alla miscela non sottoposta a trattamento meccanico e i dati relativi, invece, alla miscela sottoposta a trattamento meccanico evidenzia come le suddette variazioni siano, essenzialmente, a carico delle fasi leucite e Ca(OH)₂.

Le analisi diffrattometriche quantitative hanno consentito di ricavare la composizione mineralogica relativa di tutte le diverse miscele lasciate invecchiare per tempi prolungati. L'insieme di informazioni composizionali così ricavate sono riassunte nelle Figg. 29-30, dove la frazione in massa delle diverse fasi è riportata in funzione del tempo di invecchiamento, rispettivamente per il sistema non trattato e per quello sottoposto ad attivazione meccanica per 90 minuti.

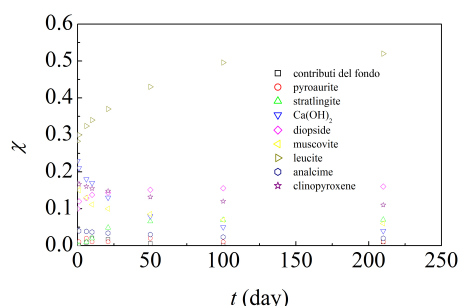


Fig. 29. Frazione in massa delle diverse fasi del sistema NT5 in funzione del tempo di maturazione.

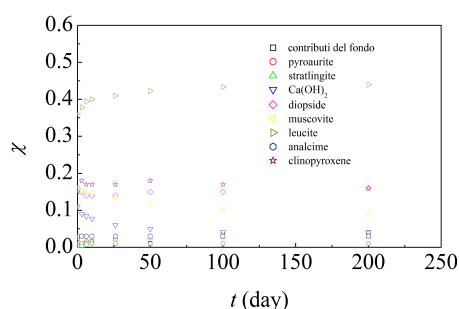


Fig. 30. Frazione in massa delle diverse fasi del sistema TR5 in funzione del tempo di maturazione.

I dati sperimentali consentono di ricavare una cinetica di trasformazione relativamente accurata. Il confronto tra le diverse evidenze empiriche indica come il trattamento meccanico, pur limitato a soli 90 minuti, sia in grado di indurre una considerevole accelerazione dei processi di invecchiamento. La velocità di reazione della fase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aumenta sensibilmente. In assenza di trattamento meccanico, il coinvolgimento del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in processi reattivi richiede tempi caratteristici dell'ordine dei 100 giorni. I tempi di reazione si accorciano, invece, ai 10 giorni quando si guarda al comportamento delle miscele sottoposte a trattamento meccanico. Simili considerazioni valgono per altre fasi. Tra queste, la strätlingite, che, nell'ambito del presente lavoro e nella letteratura di riferimento, assume particolare rilievo.

Il confronto tra i dati in Fig. 29 e Fig. 30 mostra anche come il trattamento meccanico determini una diminuzione complessiva dell'ampiezza delle variazioni composizionali. Ancora con riferimento alla strätlingite, si può notare come la frazione in massa aumenti fino a un valore pari a circa 0.07 in miscele non sottoposte a trattamento meccanico, mentre il valore raggiunto in miscele sottoposte a trattamento meccanico si attesta intorno allo 0.03.

Ulteriori indicazioni vengono dall'analisi cinetica dei dati sperimentali riportati in Fig. 31 e in Fig. 32. Per semplicità e chiarezza, tale analisi viene limitata alle fasi di maggior rilievo in relazione agli effetti del trattamento meccanico. Queste sono il $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e la strätlingite.

Relativamente al $\text{Ca}(\text{OH})_2$, i dati cinetici concernenti le miscele sottoposte e non sottoposte a trattamento meccanico sono riportati in Fig. 31.

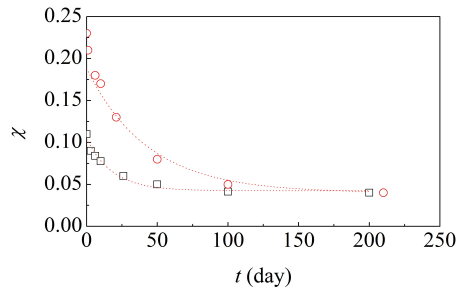


Fig. 31. Cinetica del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nei sistemi NT5 (rosso) e TR5 (grigio) in funzione del tempo di maturazione.

In entrambi i casi, i dati mostrano una diminuzione progressiva del contenuto di $\text{Ca}(\text{OH})_2$. L'analisi cinetica suggerisce che tale diminuzione abbia carattere esponenziale. Pertanto, la diminuzione progressiva del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ può essere descritta dall'espressione:

$$\chi = \chi_0 \exp(-k t), \quad (2)$$

dove χ_0 è la frazione in massa iniziale della fase $\text{Ca}(\text{OH})_2$, k è la costante cinetica apparente del processo di reazione e t è il tempo. L'interpolazione dei dati sperimentali mediante l'Eq. 2 restituisce valori di k pari a 0.023 e 0.055 nei casi, rispettivamente, di miscele non sottoposte e sottoposte a trattamento meccanico. Ne deriva che la fase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ è consumata a velocità approssimativamente doppia nel secondo caso.

I dati cinetici relativi alla strätlingite nei casi di miscele sottoposte e non sottoposte a trattamento meccanico sono riportati in Fig. 32.

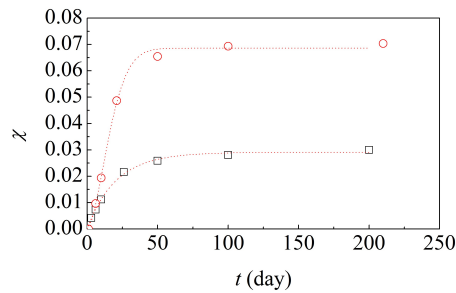


Fig. 32. Cinetica della strätlingite nei sistemi NT5 (grigio) e TR5 (rosso) in funzione del tempo di maturazione.

La cinetica assume un carattere nettamente sigmoidale, riconducibile a uno scenario di nucleazione e crescita. Pertanto, l'interpolazione dei dati sperimentali può essere affidata alla stessa espressione matematica riportata in Eq. 1, e qui riprodotta per comodità. La frazione in massa della strätlingite è descritta, quindi, come

$$\chi = \chi_0 [(1 - \exp(-k t^n))], \quad (1)$$

dove χ esprime la frazione di prodotto formato, χ_0 rappresenta la massima frazione di prodotto che si può formare, k corrisponde alla costante cinetica apparente del processo di formazione del

prodotto, t è il tempo di reazione e n un esponente caratteristico legato alla dimensionalità del processo di crescita del prodotto.

Come mostrato dai dati in Fig. 32, l'Eq. 1 è in grado di interpolare in maniera accurata le evidenze empiriche in entrambi i casi considerati. In assenza di trattamento meccanico, la miglior interpolazione restituisce valori di k e n pari a circa 0.007 e 1.69 rispettivamente. In presenza di trattamento meccanico, tali valori sono, invece, pari a circa 0.052 e 0.97.

Da una parte, i differenti valori delle costanti cinetiche apparenti, k , rivelano un marcato effetto del trattamento meccanico sulla maturazione dei materiali. Infatti, l'evoluzione strutturale e microstrutturale nel caso di materiali sottoposti a trattamento meccanico procede a una velocità che è pari a circa 7 volte quella riscontrata nel caso di materiali non sottoposti a trattamento meccanico. Pertanto, si può ritenere che il trattamento meccanico induca un aumento significativo del numero di siti interfacciali capaci di promuovere la reazione del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e la nucleazione delle fasi di neoformazione.

Dall'altra, la variazione dell'esponente caratteristico della legge di Johnson-Mehl-Avrami, n , suggerisce una riduzione della dimensionalità del processo di nucleazione e crescita. Nello specifico, un valore di n pari a circa 1.69 risulta ancora compatibile con un processo bidimensionale che interessi interfacce relativamente piane, mentre un valore pari a circa 0.97 è compatibile con scenari di saturazione dei siti di nucleazione e con una loro distribuzione non stocastica [11].

Pertanto, ci si può attendere che le fasi di neoformazione, quali la strätlingite, diano luogo a strutture irregolarmente distribuite in strato sottile alle interfacce delle fasi mineralogiche reagenti con il $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

L'osservazione tramite microscopia elettronica a scansione ha consentito di indagare la morfologia e l'organizzazione tessiturale dei materiali costituenti e delle fasi di neoformazione, Figg. 33-34.

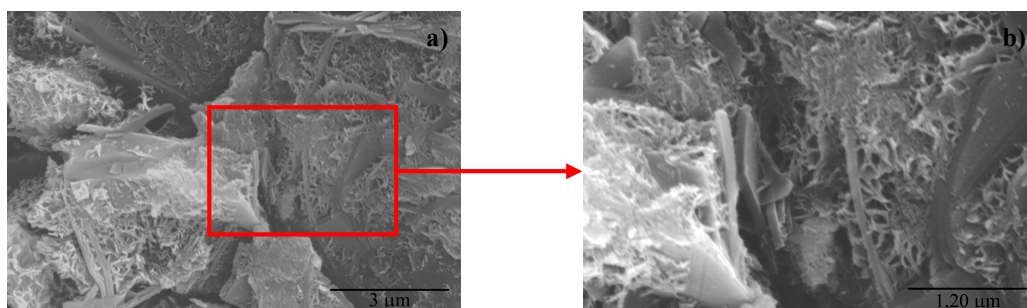


Fig. 33. Immagine SEM in elettroni secondari di una sezione del campione NT5: a) morfologia delle particelle costituenti e delle strutture formatesi nelle zone di interfaccia; b) particolare dell'immagine a).

Il sistema costituito da calce e pozzolana nel rapporto di 1:3 non sottoposto ad attivazione meccanica (NT5) presenta particelle dalle dimensioni micrometriche di morfologia sub-angolare ricoperte da un *coating* di aspetto spugnoso i cui vacuoli sono di dimensione variabile, da sub-micrometrica a nanometrica. La distribuzione del *coating* appare estesa anche nelle zone interfacciali ove può esplicare una sensibile azione legante (Fig. 33).

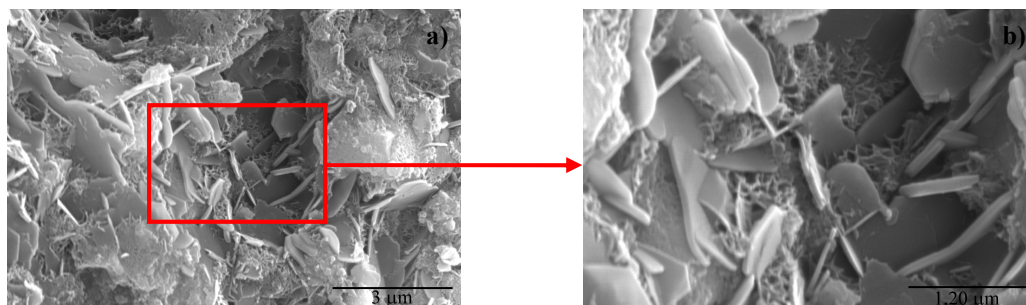


Fig. 34. Immagine SEM in elettroni secondari di una sezione del campione TR5: a) morfologia delle particelle costituenti e delle strutture formatesi nelle zone di interfaccia; b) particolare dell'immagine a).

L'osservazione al SEM del sistema TR5 composto da calce e pozzolana nel rapporto di 1:3 e sottoposto ad attivazione meccanica esibisce una differente microstruttura caratterizzata da cristalli tabulari pseudo-geminati microimplicati, a partire da un *coating* di aspetto spugnoso, simile a quello osservato nel campione precedente. La superficie di questa tipologia di campioni appare molto più accidentata dal punto di vista morfologico e caratterizzata da cristalliti di minori dimensioni. Il tasso di ricoprimento da parte delle fasi di neoformazione (quali C-S-H, C-A-H, C-A-S-H ecc.) è molto elevato e interessa la quasi totalità delle superficie osservata. Le caratteristiche morfologiche delle superfici, unite all'elevata microimplicazione delle fasi, suggerisce, almeno indiziariamente, lo sviluppo di numerosi legami secondari che possono influire positivamente sulle proprietà meccaniche del materiale (Fig. 34).

Al fine di valutare le proprietà meccaniche dei sistemi confezionati, sono state eseguite una serie di misure tramite nanoindentazione dopo 60 e 90 giorni di maturazione. I dati sono riassunti in Tab. 13.

Dall'analisi dei risultati si evince come la durezza dei sistemi TR1-TR8 vari al variare dei tempi di attivazione meccanica. In particolare, i dati in Fig. 35 mostrano come all'incremento dei tempi di trattamento fino a 90 minuti (TR5) corrisponda un incremento di durezza. La durezza decresce per tempi di attivazione più lunghi. Il sistema dalle caratteristiche meccaniche migliori risulta, ancora una volta, il TR5, composto da $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e pozzolana nel rapporto di 1:3 e trattato meccanicamente per 90 minuti.

Tab. 13. Risultati delle misure di nanoindentazione relative al modulo elastico E e alla durezza H. Per CH si intende il $\text{Ca}(\text{OH})_2$, per PZ la pozzolana e per L il laterizio.

Sistema	Caratteristiche dei vari sistemi		60 giorni		90 giorni	
	Tempi di trattamento	Rapporti ponderali	E (MPa)	H (MPa)	E (MPa)	H (MPa)
TR1	20 h	CH/PZ=1:3	5800 ± 500	60 ± 10	7000 ± 500	80 ± 10
TR2	5 h	CH/PZ=1:3	5000 ± 500	50 ± 5	5500 ± 500	55 ± 5
TR3	3 h	CH/PZ=1:3	4500 ± 800	30 ± 8	5000 ± 500	40 ± 5
TR4	2 h	CH/PZ=1:3	2500 ± 500	40 ± 4	2400 ± 400	40 ± 8
TR5	90 min	CH/PZ=1:3	5000 ± 1000	180 ± 20	5500 ± 800	195 ± 20
TR6	60 min	CH/PZ=1:3	4400 ± 400	90 ± 10	4500 ± 500	90 ± 10
TR7	30 min	CH/PZ=1:3	2500 ± 500	40 ± 8	2000 ± 200	40 ± 5
TR8	15 min	CH/PZ=1:3	2000 ± 800	30 ± 8	1700 ± 100	60 ± 5
TR9	90 min	CH/PZ=1:1	6000 ± 500	150 ± 15	7500 ± 500	160 ± 10
TR10	90 min	CH/PZ=2:3	6000 ± 500	85 ± 10	7000 ± 500	100 ± 10
TR11	5h solo PZ	CH/PZ=1:3	5000 ± 500	100 ± 20	2000 ± 200	50 ± 5
TR12	5h PZ e 15 min CH+PZ	CH/PZ=1:3	600 ± 200	20 ± 10	3000 ± 400	90 ± 10
TR13	2h PZ e 30 min CH+PZ	CH/PZ=1:3	500 ± 100	20 ± 5	2500 ± 300	150 ± 10
TR14	90 min	CH/PZ/L=1:3:1	8000 ± 600	180 ± 10	8500 ± 400	190 ± 10
TR15	90 min	CH/PZ/L=1:2:1	7500 ± 500	180 ± 10	7500 ± 500	185 ± 5
TR16	90 min	CH/L=1:3	8500 ± 600	220 ± 20	8500 ± 400	225 ± 20
NT1	-	CH/PZ=1:1	3500 ± 300	100 ± 10	4000 ± 400	110 ± 10
NT5	-	CH/PZ=1:3	1400 ± 200	45 ± 5	2400 ± 400	60 ± 10

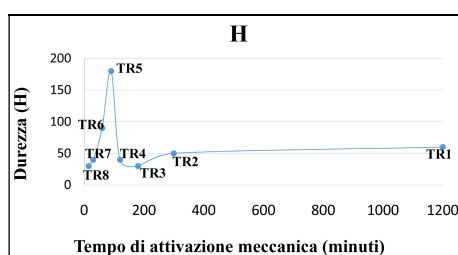


Fig. 35. Incremento e decremento della durezza in funzione del tempo di trattamento meccanico, dopo 60 giorni di maturazione – sistemi TR1-TR8.

Dall'osservazione del grafico in Fig. 36 si evince come l'attivazione meccanica per 90 minuti sia capace di indurre un incremento di durezza non solo nei sistemi in cui il rapporto $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /pozzolana è pari a 1:3 (TR5), ma anche in quelli in cui è pari a 1:1 (TR9). Inoltre, i

risultati delle misure di nanoindentazione riassunti nelle Figg. 35-37 confermano le migliori prestazioni del sistema confezionato secondo il rapporto 1:3, indicato dalla trattatistica vitruviana.

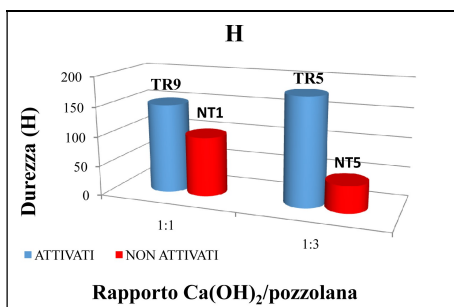


Fig. 36. Confronto tra la durezza dei sistemi in pasta attivati per 90 minuti e non attivati meccanicamente, con rapporto Ca(OH)₂/pozzolana pari a 1:1 e 1:3, dopo 60 giorni di maturazione - rispettivamente sistemi TR9-NT1 e TR5-NT5.

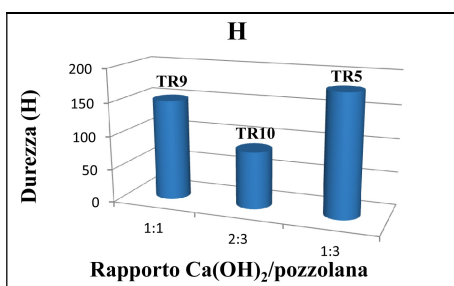


Fig. 37. Confronto tra la durezza dei sistemi in pasta con rapporto Ca(OH)₂/pozzolana pari a 1:1, 2:3 e 1:3 attivati meccanicamente per 90 minuti, dopo 60 giorni di maturazione - rispettivamente sistemi TR9, TR10 e TR5.

Un altro dato in linea con le prescrizioni vitruviane è rappresentato dai sistemi composti da Ca(OH)₂, pozzolana e laterizio fine (TR14 e TR15), trattati meccanicamente per 90 minuti. Questi sistemi esibiscono valori di durezza ancora maggiori rispetto a quelli degli altri sistemi, a esclusione del TR5 con cui condividono lo stesso valore. Infatti, Vitruvio scriveva che aggiungendo a calce e pozzolana la terza parte di laterizi finemente suddivisi si sarebbe ottenuta una malta più resistente. Presumibilmente tale risultato è ascrivibile anche alla resistenza intrinseca del laterizio, sicuramente maggiore rispetto a quella della calce e della pozzolana. Tuttavia, il sistema che ha restituito i risultati in assoluto migliori in termini di durezza è rappresentato dal TR18, composto esclusivamente da una parte di Ca(OH)₂ e tre parti di laterizio fine e sottoposto ad attivazione meccanica per 90 minuti.

Infine, il confronto tra i valori di H ed E registrati dopo 60 giorni e quelli misurati dopo 90 giorni di stagionatura mostra un generale incremento, sebbene di scarsa entità, delle durezza e del modulo elastico all'aumentare del periodo di maturazione, come avviene nei cementi. Alcune reazioni, infatti, procedono all'interno dei sistemi, con una cinetica più lenta.

Il miglioramento della reattività delle *Pozzolane Rosse* unite al Ca(OH)_2 (nelle proporzioni vitruviane) e acqua e sottoposte ad attivazione meccanica è stato dimostrato anche dalle analisi viscosimetriche, eseguite utilizzando 400 ml di campione. Una volta attivata per l'intervallo di tempo desiderato, la miscela così ottenuta è stata rimossa dal reattore e subito sottoposta ad una serie di misure di viscosità, ciascuna immediatamente dopo aver subito un trattamento di attivazione meccanica per il tempo precedentemente stabilito. Tali misure sono state confrontate con quella di controllo, derivante dall'analisi condotta sulla stessa miscela ugualmente sottoposta ad attivazione meccanica prolungata ma esposta all'aria. Entrambe le pozzolane hanno sviluppato pari superficie specifica.

I risultati viscosimetrici delle miscele meccanicamente attivate per tempi diversi sono presentati nella Fig. 38, in cui il momento torcente, τ , viene mostrato in funzione del tempo, t .

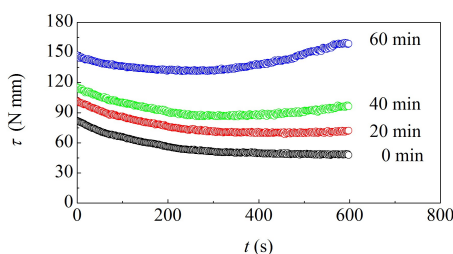


Fig. 38. Il momento torcente, τ , in funzione del tempo, t , per le miscele attivate meccanicamente per gli intervalli di tempo indicati e per la miscela di controllo.

L'attivazione meccanica della miscela costituita da pozzolana, acqua e Ca(OH)_2 mostra un comportamento reologico completamente diverso rispetto a quello della miscela utilizzata nell'esperimento di controllo. In quest'ultimo caso, il momento torcente subisce una diminuzione uniforme che riproduce la consueta risposta reologica di malte fresche e altre dispersioni. Nel primo caso, invece, i dati dimostrano l'effetto significativo dell'attivazione meccanica sulla reologia della miscela: tale trattamento sembra migliorare la sua attività pozzolanica.

Si osserva, infatti, una marcata accelerazione dei processi chimici all'interno della miscela, che, in conclusione, determina un rapido indurimento della stessa. Mentre le miscele utilizzate nell'esperimento di controllo richiedono settimane per indurire, le sostanze meccanicamente attivate e subito analizzate si induriscono in pochi minuti, cioè su intervalli di tempo, ordini di grandezza più brevi. Inizialmente il momento torcente esibisce un comportamento simile a quello già osservato per le miscele esposte all'aria o le malte fresche: la rotazione del dispositivo genera una plastificazione della miscela, con conseguente diminuzione del momento τ . Successivamente, i processi chimici in corso diventano definitivamente predominanti, la miscela si indurisce e il momento torcente aumenta. La durata del trattamento meccanico influenza profondamente il

comportamento reologico. Infatti, l'indurimento è molto più veloce per le miscele attivate meccanicamente per tempi più lunghi.

Nel complesso, i risultati delle sperimentazioni sopra esposte riconoscono nell'attivazione meccanica la capacità di influenzare il comportamento reologico delle miscele formate da *Pozzolane Rosse*, acqua e $\text{Ca}(\text{OH})_2$. In particolare, è stato dimostrato che l'attivazione meccanica è in grado di accelerare l'indurimento di malte con proprietà reologiche superiori rispetto a quelle generalmente utilizzate in ambito edilizio.

L'osservazione dei sistemi costituiti da pozzolana e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nelle proporzioni vitruviane e sottoposti ad attivazione meccanica a umido (TR17 e TR18) ha confermato quanto ampiamente dimostrato mediante i risultati della sperimentazione sopra esposta. Dopo 6 ore di trattamento meccanico, i sistemi indurivano all'interno della giara, inglobando e bloccando le sfere di acciaio, Fig. 39.

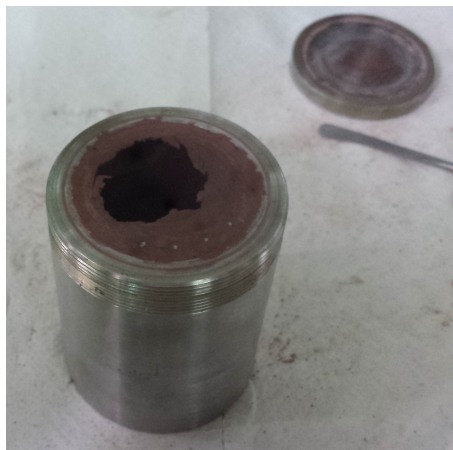


Fig. 39. Le sfere in acciaio inglobate nella pasta, indurita all'interno della giara.

Riferimenti bibliografici

- [1] C.J. Brandon, R.L. Hohlfelder, M.D. Jackson, J.P. Oleson, *Building for Eternity: The History and Technology of Roman Concrete Engineering in the Sea*, J.P. Oleson (ed.), Oxbow Books, Oxford, 2014;
- [2] M. Jackson, D. Deocampo, F. Marra, B. Scheetz, *Mid-Pleistocene pozzolanic volcanic ash in ancient Roman concretes*, *Geoarchaeology*, 25, 1, 2010, pp. 36-74;
- [3] K.A. Jackson, *Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials*, ch. 15, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG., 2005;
- [4] D.R. Moorehead, *Cementation by the carbonation of the hydrated lime*, *Cement and Concrete Research*, 16, 1986, pp. 700-708;
- [5] Ö. Cizer, C. Rodriguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, J. Elsen, D. Van Gemert, K. Van Balen, *Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime*, *Journal of Material Science*, 47, 2012, pp. 6151-6165;
- [6] K. Van Balen, *Carbonation reaction of lime, kinetics at ambient temperature*, *Cement and Concrete Research*, 35, 2005, pp. 647-657;
- [7] K. Van Balen, D. Van Gemert, *Modelling lime mortar carbonation*, *Materials and structures*, 27, 1994, pp. 393-398;
- [8] G. Cultrone, E. Sebastián, M. Ortega Huertas, *Forced and natural carbonation of lime-based mortars with and without additives: Mineralogical and textural changes*, *Cement and Concrete Research*, 35, 2005, pp. 2278-2289;
- [9] L. Lutterotti, H. Wenk, S. Matthies, *MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld Texture Analysis and more*, in *Proceeding of the 12th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM-12)*, NRC Research Press, Montreal, Canada, August 1999, pp. 1599-1604;
- [10] G. Will, *Powder Diffraction. The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006;
- [11] A.K. Jena, M.C. Chaturvedi, *Phase Transformations in Materials*, Prentice Hall, 1992.

5. Discussione

L'attività sperimentale indirizzata allo studio delle proprietà strutturali, microstrutturali, fisiche e chimiche delle malte storiche romane e dei materiali a esse riconducibili ha prodotto un'ampia messe di dati la cui discussione e interpretazione difficilmente potranno esaurirsi con il presente lavoro di tesi. Le evidenze empiriche connesse alla caratterizzazione delle proprietà statiche e dinamiche dei materiali, puri e in miscela, che sono stati oggetto di indagine sono talmente numerose e ricche di implicazioni da costituire un lascito di particolare risalto per diverse aree della ricerca specialistica interessate all'individuazione e razionalizzazione delle relazioni tra struttura e proprietà in materiali convenzionali e non convenzionali. Si consideri la complessità mineralogica dei materiali di cava, l'intreccio profondo tra evoluzione strutturale e microstrutturale e condizioni sperimentali, le difficoltà sottese alla definizione dei regimi cinetici in condizioni di attivazione meccanica e in relazione ai lunghi tempi richiesti dalla corretta esecuzione e controllo dei processi di invecchiamento.

E si ricordi, certamente, il disegno ambizioso che ha mosso il presente studio...

Si vedrà emergere uno scenario intricato e composito di sfide continue, e problemi, e fatiche... Alcune delle sfide sono state vinte, altre rimandate, altre ancora, forse, perse...

I problemi affrontati, però, e le fatiche fatte hanno restituito conoscenze nuove e composto un quadro concettuale ben più completo di quello iniziale.

Il complesso di evidenze sperimentali conferma pienamente l'idea che le antiche malte pozzolaniche di epoca romana siano un materiale composito di elevata complessità strutturale e microstrutturale, e che i componenti capaci di combinarsi chimicamente con il Ca(OH)_2 diano un contributo cruciale alla definizione delle prestazioni, ivi inclusa la durabilità. Ben si sa come la degradazione dei costituenti di neoformazione, e la loro trasformazione in composti espansivi quali l'ettringite secondaria e la thaumasite, comportino un'elevata vulnerabilità della malta, con possibile, se non probabile, collasso dei manufatti. Tale evidenza è resa dallo stato delle malte in siti archeologici quotidianamente esposti ad agenti di degrado di varia natura.

Tuttavia, non mancano le eccezioni. Infatti, numerosi siti di epoca storica si conservano ancora nel loro antico splendore benché, per secoli, siano stati oggetto di razzie e, per questo, privati dei preziosi decori e ornamenti, marmi, stucchi, dipinti e mosaici, che li arricchivano e li proteggevano. I saccheggi non hanno, fortunatamente, intaccato gli elementi funzionali della malta, e del conglomerato, che ancora oggi assicurano l'integrità del manufatto.

È pur vero che parrebbe essere la qualità dei materiali costituenti a fare la differenza. Non a caso, buona parte della letteratura scientifica è concorde nell'attribuire ai materiali di partenza un ruolo fondamentale nel determinare le prestazioni finali della malta e del conglomerato in opera.

Il conglomerato storico romano per eccellenza è rappresentato dal *caementum*, o *opus caementicium*. È, questo, costituito da una miscela eterogenea composta da calce, pozzolana nelle forme sia di scorie, sia di cenere, laterizi generalmente ridotti in frammenti o polverizzati, aggregati inerti di dimensioni variabili dalle porzioni di roccia alla sabbia fine, e acqua, generalmente nelle proporzioni indicate da Vitruvio nel suo trattato *De Architectura*. Tale conglomerato era destinato sia alle costruzioni di ambito portuale, esibendo proprietà idrauliche, sia alle architetture monumentali di ambito pubblico e privato, come riempimento tra due cortine murarie, solitamente in laterizio. Gli ampi spessori e il getto in un'unica colata lo rendevano un sistema collaborante capace di resistere a forti carichi e a sollecitazioni meccaniche di vario tipo.

È sulle malte utilizzate in strutture a carattere monumentale che la presente indagine si è incentrata. Da tempo, la letteratura specialistica richiama l'attenzione sulla maggiore resistenza e durabilità delle architetture edificate a partire dall'epoca augustea e, in particolare, durante l'epoca traiana rispetto a quanto risultante da periodi precedenti e successivi. Alcuni studi associano le elevate prestazioni dell'*opus caementicium* prodotto in età traiana all'utilizzo di alcuni specifici materiali pozzolanici, in particolare quelli provenienti da determinate *facies* della formazione delle *Pozzolane Rosse*, ignimbriti originatesi dal solidificarsi del flusso piroclastico eruttato nel Pleistocene Medio, durante la fase esplosiva detta Tuscolano-Artemisio, circa 456000 anni fa. La ragione sembra risiedere nella qualità dei materiali utilizzati nella fabbricazione di malte e conglomerati e nella loro reattività. Queste influiscono marcatamente sull'organizzazione tessiturale delle matrici, e, di conseguenza, condizionano la durabilità di malta e conglomerato. Con specifico riferimento all'*opus caementicium* impiegato nell'edificazione dei Mercati di Traiano, le indagini sperimentali hanno posto in evidenza il ruolo fondamentale della microstruttura nella definizione delle prestazioni del materiale. Infatti, l'osservazione microscopica mette in risalto la presenza di fasi di neoformazione esattamente nelle regioni di maggior fragilità della matrice, quali quelle localizzate presso i bordi delle macrofasi cristalline e le interfacce tra fasi di diversa natura. Per giacitura e morfostruttura, le fasi di neoformazione rallentano il processo di propagazione delle fratture, con evidenti riflessi positivi sulla tenacità e, in ultima analisi, sulla durabilità delle matrici.

La sperimentazione pianificata e condotta specificamente per il presente lavoro di tesi ha prodotto evidenza in accordo con tale ipotesi a partire da campioni di malte e conglomerati fabbricati utilizzando materiali pozzolanici provenienti dalla formazione delle *Pozzolane Rosse*, e, quindi, riproducenti la composizione chimica e mineralogica della malta di epoca traiana.

L'osservazione microscopica mostra, indubabilmente, come le zone interfacciali e i bordi delle macrofasi cristalline siano interessati da processi gradualmente di formazione di nuove fasi che assicurano coesione alle diverse componenti, quindi innalzando i livelli di tenacità.

Le fasi di neoformazione, composte in misura maggiore da silicati e alluminati idrati contenenti calcio, potassio, sodio e ferro sono i prodotti della reazione pozzolanica. Ovvero, sono il risultato della reazione tra calce e i costituenti della pozzolana, quali, principalmente, silice e allumina. I composti idrati formati conservano aspetto lamellare, fibroso o spugnoso, evidenziando un elevato grado di percolazione all'interno della matrice carbonatica, rinsaldando le diverse componenti.

L'assorbimento di anidride carbonica del materiale, con conseguente carbonatazione, può intervenire sulle proprietà della malta e del conglomerato. Più rapida della reazione pozzolanica, la carbonatazione implica la formazione di carbonato di calcio a seguito dell'interazione chimica tra idrossido di calcio e anidride carbonica presente in ambiente atmosferico. Interessando l'idrossido di calcio, e, in particolare, inertizzando progressivamente la sua interfaccia, la carbonatazione si pone come reazione antagonista alla reazione pozzolanica. Di fatto, l'anidride carbonica, diffondendo attraverso le porosità aperte del materiale, e sottraendo, ove possibile, l'idrossido di calcio all'interazione con la pozzolana, più lenta, impedisce la formazione delle fasi silicatiche e alluminatiche di neoformazione, così compromettendo lo sviluppo di reticolazioni interfacciali di sostegno alla coesione del materiale composito.

Le evidenze sperimentali raccolte durante il lavoro di tesi dimostrano il grado di reattività dell'idrossido di calcio nei confronti dell'anidride carbonica in atmosfera. Campioni costituiti da calce e pozzolana in rapporto vitruviano di 1:3, disposti in strati sottili con spessore compreso tra 1 e 1.5 mm, sono soggetti a rapida carbonatazione. L'esposizione all'aria comporta estesi fenomeni di nucleazione e crescita del carbonato di calcio, che porta il contenuto in idrossido di calcio a ridursi del 75%. Dopo circa 30 giorni, la carbonatazione sembra arrestarsi, lasciando un residuo complessivamente trascurabile di idrossido di calcio non ancora impegnato in reazione. Il processo di carbonatazione modifica profondamente la microstruttura corticale dei manufatti. La formazione di cristalli di carbonato di calcio nelle regioni di interfaccia e all'interno delle porosità aperte della malta determina un brusco arresto della diffusione dell'anidride carbonica, frenando il corso della stessa reazione di carbonatazione.

La capacità delle fasi idrate, formatesi a seguito della reazione pozzolanica, di ostacolare il processo di propagazione delle microfrazioni, contribuendo, quindi, a incrementare la tenacità di frattura, grazie alla dissipazione dell'energia di frattura, è favorita dalla presenza di fasi più fini o finemente disperse. Lo stesso Vitruvio poneva l'accento sulla necessità di tritare e polverizzare alcuni materiali della *mixtio*, per incrementare la resistenza del materiale finale. All'aumentare del

grado di finezza, aumenta l'estensione superficiale delle interfacce. Specificamente, le fasi di neoformazione presenti nelle regioni di interfaccia si propongono quali fasi di reticolazione interna alla matrice, così assicurando una maggiore resistenza meccanica alla deformazione e alla frattura.

A tal riguardo, è da notare come l'*opus caementicium* proveniente da una porzione di muratura della Grande Aula dei Mercati di Traiano si presenti come un conglomerato con evidenti eterogeneità di carattere compositivo e granulometrico. Il conglomerato presenta elevata porosità, con forte prevalenza di pori dalle dimensioni sub-micrometriche che suggeriscono la microimplicazione dei costituenti mineralogici. Ragionevolmente, la distribuzione dimensionale dei vuoti in funzione del loro raggio lascia presumere la presenza di un'elevata densità volumica di interfacce, e il conseguente sviluppo di frequenti regioni di alta coesione che influiscono positivamente sulle proprietà meccaniche del materiale composito. In termini morfologici, l'*opus caementicium* appare ricco di neoformazioni di aspetto fibroso, riconducibili ai sistemi geliformi delle tipologie C-S-H, C-A-H e C-A-S-H formate in seguito alla reazione di idratazione. La diffrazione di radiazione X è risultata capace di evidenziare alcuni di questi. In particolare, la strätlingite, un silico-alluminato di calcio idrato, facilmente individuabile perché cristallino, ritrovato anche in altre malte di epoca storica, come si evince dalla letteratura.

L'indagine sperimentale condotta sui materiali compositi, appositamente fabbricati seguendo le indicazioni della trattatistica vitruviana, ha permesso di gettar luce sui meccanismi di maturazione e assestamento delle proprietà mesostrutturali e meccaniche. Essendo stati preparati utilizzando le pozzolane naturali prelevate in prossimità delle antiche cave di approvvigionamento romane, ovvero le *Pozzolane Rosse* dotate di attività pozzolanica inferiore del solo 10 o 15% rispetto al fumo di silice, materiale pozzolanico per eccellenza, i campioni studiati possono ben rappresentare un caso di studio realistico e vicino al caso storico.

In primo luogo, porosità e distribuzione dimensionale dei pori sono risultate confrontabili con quelle del materiale storico. In secondo luogo, le prove di resistenza a compressione semplice condotte su campioni di forma cubica, e le prove di sollecitazione ultrasonica eseguite su provini di forma prismatica, hanno evidenziato un sensibile incremento della tenacità meccanica durante i primi 60 giorni di maturazione. Oltre i due mesi, la variazione delle proprietà meccaniche diventa trascurabile, indicando un brusco rallentamento, o un arresto, della reazione pozzolanica. In entrambi i casi, il fenomeno può ricondursi al consumo di idrossido di calcio dovuto alla reazione pozzolanica stessa.

I dati sperimentali suggeriscono chiaramente che la maggior parte delle reazioni che influenzano le proprietà meccaniche avvengono entro i primi 60 giorni di maturazione. Successivamente, i sistemi tendono a mostrare proprietà oramai stabili. Naturalmente, i tempi di osservazione concessi

dal presente lavoro di tesi sono estremamente limitati se confrontati con quelli storici. Pertanto, niente si può dire dell'evoluzione dell'*opus caementicium* su intervalli temporali misurabili in secoli. Peraltro, numerose sono le testimonianze archeologiche che documentano il ruolo cruciale dell'invecchiamento nel miglioramento delle prestazioni meccaniche di una malta.

È possibile accelerare i processi fisici e chimici responsabili dello sviluppo delle strutture e microstrutture che sembrano conferire proprietà meccaniche uniche alle malte e conglomerati storici?

Qual è la radice fondamentale della reattività chimica che governa la relazione tra struttura e resistenza meccanica?

Tali domande trovano risposta, almeno parziale, nei risultati che emergono dalla serie di prove sistematiche eseguite in condizioni di attivazione meccanica e a seguito della stessa. Il trattamento meccanico consente di applicare carichi meccanici impulsivi di notevole intensità al volume di polvere che rimane intrappolata tra le superfici dei corpi molitori. I processi di deformazione plastica e di frattura che ne risultano, governati dalla generazione, migrazione e propagazione di difetti reticolari puntuali, lineari e planari, sono accompagnati da un incremento significativo di reattività.

Le prove sperimentali condotte sulle *Pozzolane Rosse* hanno consentito una misura accurata della reattività del materiale sottoposto ad attivazione meccanica, permettendo, inoltre, la discriminazione tra contributi legati all'incremento di area superficiale specifica e contributi originati dalla natura dei siti superficiali impegnati in reazione. A tal fine, si è fatto uso di una metodologia sperimentale atta all'individuazione di specie radicaliche alla superficie delle particelle di polvere delle pozzolane mediante interazione con un ricombinante radicalico ad alta selettività disciolto in soluzione alcolica.

Il contenuto di ricombinante in soluzione alcolica mostra una netta diminuzione durante il trattamento meccanico. Essendo tale comportamento assente in assenza di attivazione meccanica, gli esperimenti indicano come quest'ultima determini la generazione di siti radicalici alla superficie del materiale trattato. In condizioni di atmosfera inerte, il materiale si mostra capace di mantenere una frazione significativa di siti superficiali attivi nei confronti del ricombinante anche dopo intervalli di tempo lunghi. Pertanto, l'atmosfera inerte assicura una conservazione della reattività radicalica. Al contrario, l'esposizione all'aria induce una passivazione rapidissima della superficie, da attribuirsi alla combinazione chimica dei siti attivi superficiali con le specie chimiche presenti in atmosfera ambiente.

L'analisi accurata delle cinetiche di riduzione del contenuto di ricombinante in soluzione alcolica durante il trattamento meccanico delle pozzolane ha permesso di riconoscere i meccanismi generali attraverso cui l'attivazione meccanica genera siti attivi alla superficie del materiale. Da una parte, i processi di frattura responsabili dell'incremento di area superficiale specifica portano alla formazione di superfici di frattura particolarmente instabili e, quindi, reattive. La rottura dei legami covalenti connessa al processo di frattura genera radicali altamente energetici a seguito della deposizione di energia meccanica in una regione di interfaccia estremamente sottile. Processi di riarrangiamento superficiale e di ricombinazione chimica tra radicali vicinali deprimono, in tempi relativamente brevi, la densità superficiale di siti attivi. Tuttavia, nei primissimi istanti successivi alla frattura, l'instabilità dei radicali superficiali a seguito dell'energia depositata sono tali da impedire ricombinazioni stabili. In questi frangenti, legami chimici superficiali si formano e si rompono continuamente, di volta in volta interagendo con le specie presenti nella soluzione alcolica di bagnamento. Così, un singolo sito attivo può determinare la reazione di più molecole di ricombinante, risultando, in una costante cinetica apparente del processo di riduzione della concentrazione del ricombinante, superiore al caso ideale, che vede ogni atomo della superficie coinvolto in eventi reattivi. Nello specifico, ogni sito attivo formato da frattura sembra essere capace di indurre la reazione, in media, di quattro molecole di ricombinante.

Una volta esaurito il processo di frattura, ciò che avviene quando le particelle di pozzolana sono talmente minute da non sottostare oltre a deformazioni tali da indurre la rottura di legami covalenti, il materiale sottoposto ad attivazione meccanica ancora si mostra in grado di determinare una riduzione del contenuto di ricombinante. In tali circostanze, la cinetica si mostra decisamente lineare, a indicare una capacità di azione chimica costante nel tempo. La costante cinetica apparente del processo è significativamente inferiore a quella osservata durante il processo di frattura. Ogni qualvolta il trattamento meccanico viene interrotto, anche la reazione chimica del ricombinante viene interrotta. Tutto ciò suggerisce che l'attivazione chimica induce fenomeni di sfregamento tra le superfici delle particelle di polvere, così determinando la generazione di siti attivi superficiali. La generazione di tali siti risulta essere, tuttavia, molto meno efficace di quanto non sia durante il processo di frattura. Inoltre, molta meno energia meccanica viene depositata alla superficie. Quindi, si osserva una reattività di gran lunga inferiore al caso precedente.

Entrambi i contributi di reattività sono importanti nel definire e governare la reattività delle *Pozzolane Rosse*. Una chiara indicazione in tal senso viene dalle prove di attivazione meccanica di miscele di tali pozzolane, idrossido di calcio e acqua.

La reazione pozzolanica viene enormemente accelerata dall'attivazione meccanica. Le misure viscosimetriche eseguite su miscele trattate meccanicamente per tempi progressivi indicano

un'evoluzione del comportamento reologico molto più rapida di quella delle miscele lasciate maturare in assenza di trattamento meccanico. Dopo circa 1 h di trattamento, la plasticità iniziale lascia spazio a un deciso incremento della resistenza meccanica, e, quindi, a un celere indurimento, della miscela dovuto a processi di trasformazione chimica. Pertanto, e qui sta un chiaro contenuto di innovatività rispetto al passato, l'attivazione meccanica è in grado di restituire una malta a presa rapida con proprietà reologiche che possono essere opportunamente tarate sull'ambito applicativo. Non solo... La metodologia è, in linea di principio, applicabile ai diversi materiali utilizzati nella produzione di cementi e malte speciali, assicurando un ampio spettro di possibili aree di intervento.

Gli effetti del trattamento meccanico sono evidenti anche nei materiali sottoposti ad attivazione meccanica a secco per tempi definiti e successivamente lasciati maturare. Tra questi, la miscela composta da una parte di idrossido di calcio e tre parti di pozzolana, trattata meccanicamente per 90 min, è quella che ha restituito risultati migliori in termini di cinetica di reazione. Il confronto tra le cinetiche di reazione della suddetta miscela e quella non trattata ha mostrato come la velocità di reazione dell'idrossido di calcio sia superiore per la prima. Specificamente, il coinvolgimento della fase idrossido nella formazione dei prodotti della reazione pozzolanica procede a velocità approssimativamente doppia per la miscela sottoposta a trattamento meccanico, rispetto a quella non trattata. Simili considerazioni possono essere fatte per le fasi di neoformazione, tra cui la strätlingite. Quest'ultima fase si forma ed evolve a una velocità circa sette volte maggiore nel sistema attivato meccanicamente rispetto a quello non trattato. Pertanto, sembra ragionevole affermare che l'attivazione meccanica favorisce l'incremento della densità di interfacce in grado di reagire con l'idrossido di calcio, con conseguente nucleazione e crescita di fasi di neoformazione.

In ogni caso, la curva cinetica è descritta in maniera soddisfacente dall'equazione di Johnson-Mehl-Avrami-Erofeev. In accordo con il sotteso scenario meccanicistico, nel caso di cristalli di strätlingite che si formano nel sistema non attivato meccanicamente, si può supporre un processo di nucleazione e crescita di carattere bidimensionale, che interessa interfacce relativamente piane. Questo scenario è, in linea di principio, compatibile con le osservazioni effettuate tramite microscopia elettronica a scansione, che mostrano un evidente interessamento delle regioni di interfaccia. Di contro, nel sistema sottoposto a trattamento meccanico, l'interpretazione dei dati secondo lo scenario di Johnson-Mehl-Avrami-Erofeev suggerisce la saturazione dei siti di nucleazione da parte dei cristalli di neoformazione. Anche in questo caso, lo scenario sembra accordarsi con le osservazioni microscopiche, che evidenziano un ricoprimento pressoché totale delle interfacce con cristalli di aspetto lamellare e spugnoso, dalle dimensioni nettamente inferiori rispetto a quelle misurate nel sistema non sottoposto a trattamento meccanico.

Le analisi di nanoindentazione effettuate su tutti i sistemi preparati a secco a varie condizioni di attivazione meccanica e a diversi rapporti ponderali calce/pozzolana hanno indicato la miscela attivata meccanicamente per 90 min come quella capace di mostrare le migliori proprietà meccaniche. I valori di durezza associati sono, infatti, superiori rispetto a quelli registrati in tutti gli altri casi riguardanti gli stessi materiali. La corrispondente miscela non attivata meccanicamente presenta valori di durezza quattro volte inferiori. I risultati ottenuti sono indiziari di una forte correlazione tra struttura e proprietà meccaniche dei sistemi. Le modificazioni microstrutturali che avvengono all'interno del materiale a seguito dell'attivazione meccanica influiscono, in questo caso positivamente, sulle prestazioni dello stesso.

Un discorso a parte merita la miscela costituita da idrossido di calcio e laterizio nel rapporto 1:3, attivato meccanicamente per 90 min a secco. Si tratta, infatti, della miscela che mostra i più elevati valori di durezza in assoluto. Tali valori, tuttavia, sono, presumibilmente, ascrivibili alla durezza intrinseca del laterizio stesso, avendo il laterizio attività pozzolanica del 20 o 25% inferiore rispetto a quella delle *Pozzolane Rosse*.

Lo studio proposto ha acquisito carattere fortemente innovativo, dettato sia dalla scarsità di conoscenze disponibili sui sistemi oggetto di indagine, sia dall'interesse mostrato da aree strategiche delle Scienze Fisiche, Chimiche e dei Materiali nei confronti dei metodi di trattamento meccanico. Le prove eseguite hanno fornito evidenze sorprendenti sulla validità della metodologia applicata e sui suoi possibili sviluppi, aprendo scenari di ricerca anche in ambiti di diversa estrazione. I risultati ottenuti hanno fornito un importante contributo alla comprensione dei fenomeni di interfaccia, responsabili di concreti miglioramenti nelle prestazioni meccaniche del sistema malta, confezionato secondo le prescrizioni vitruviane. Le difficoltà intervenute a causa della forte complessità dei sistemi con cui si è lavorato, caratterizzati da prodotti di reazione non stechiometrici, criptocristallini o, talora, amorfi, e, pertanto, non sempre risolvibili con le usuali tecniche diffrattometriche, non hanno impedito di dimostrare come microstruttura e proprietà di un materiale siano strettamente correlate. Intervenendo sulla prima si possono modificare le seconde. Incrementando, pertanto, il grado di finezza delle particelle, si è osservato l'aumento della reattività del materiale a seguito dell'aumento della densità di interfacce disponibili alla reazione. Il risultato è un materiale proiettato nella moderna scienza dei materiali, con caratteristiche estetiche paragonabili a quelle dei materiali antichi, ma con prestazioni migliorate. Tale materiale innovativo si inserisce, specificamente, nell'ambito del restauro, ma, genericamente, anche in quello dell'edilizia moderna, andando a rispondere alle esigenze di ecocompatibilità di alcune nicchie dell'architettura contemporanea.

6. Conclusioni

Il lavoro di ricerca presentato in questa sede ha preso avvio dallo studio delle malte storiche romane e si è prefisso lo scopo di indagare le relazioni esistenti tra la struttura che le caratterizza e le proprietà che esibiscono. Il percorso multidisciplinare seguito ha consentito di comprendere le antiche tecnologie, per poi riversare le conoscenze acquisite in impieghi legati alla moderna scienza dei materiali e al restauro di beni culturali e artistici.

È noto quanto i Romani fossero abili costruttori. Le numerose testimonianze archeologiche vecchie duemila anni disseminate entro i confini dell'Impero ne sono la prova più concreta. Ed è altrettanto noto quanto sia attuale, perché ancora insoluto, il problema della conservazione di alcuni di questi manufatti. La necessità di sperimentare malte capaci di esprimere prestazioni confrontabili e, auspicabilmente, superiori a quelle delle malte antiche da utilizzarsi nell'ambito del restauro, e l'occasione di lavorare con una preziosa porzione di muratura proveniente dalla Grande Aula dei Mercati di Traiano, sono state le scintille che hanno innescato il lungo lavoro.

I risultati ottenuti appaiono di grande interesse nell'ambito della ricerca fondamentale e applicata rivolta alla formulazione di malte per il restauro e l'architettura a elevate prestazioni. L'attivazione meccanica è in grado di conferire elevata reattività ai materiali oggetto del presente lavoro. Il processo di presa e indurimento della malta risultano favorevolmente influenzati, così permettendo la fabbricazione di materiali a elevate prestazioni.

7. Ringraziamenti

I miei più sinceri ringraziamenti sono rivolti a tutti coloro che hanno contribuito alla riuscita di questo lavoro.

In particolare sono grata alla Dr.ssa F. Persia dell'ENEA, C. R. Casaccia di Roma, per avermi trasmesso la passione per la ricerca e per avermi supportato durante la nostra decennale amicizia.

Desidero, inoltre, ringraziare il Dr. C. Parisi Presicce e la Dr.ssa L. Ungaro, rispettivamente Soprintendente e Responsabile della Direzione Musei - Servizio I dei Mercati di Traiano e del Museo dei Fori Imperiali della Soprintendenza Capitolina ai Beni Culturali, per avermi donato la preziosa porzione di *opus caementicium*, nonché i Drs. M. Mancini e M. Moscatelli, dell'IGAG-CNR di Roma-Montelibretti, per avermi accompagnato durante il campionamento dei materiali pozzolanici utilizzati nella presente ricerca.

Esprimo la mia gratitudine al Prof. S. Enzo, del Dipartimento di Chimica e Farmacia dell'Università degli Studi di Sassari, e al Dr. S. Garroni, dell'International Research Centre in Critical Raw Materials-ICCRAM e dell'Advanced Materials, Nuclear Technology and Applied Bio/Nanotechnology, Consolidated Research Unit UIC-154, Castilla y Leon, dell'Università di Burgos, per l'aiuto nell'interpretazione dei diffrattogrammi a raggi X, al Prof. M. Cabibbo, del Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche dell'Università Politecnica delle Marche, per le misure di nanoindentazione, al Prof. A. Brunetti, del Dipartimento di Chimica e Farmacia dell'Università degli Studi di Sassari, per le analisi XRF, al Prof. F. Aymerich, del Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali dell'Università degli Studi di Cagliari, per le prove di resistenza a compressione semplice, al Prof. F. Loy, del Dipartimento di Citomorfologia dell'Università degli Studi di Cagliari, e alle Dr.sse R. Licheri e E. Musu, del Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali dell'Università degli Studi di Cagliari, per l'aiuto nelle osservazioni al SEM e alla Dr.ssa D. Pibiri, della ditta Calcidrata Spa di Cagliari, per i test Chapelle.

Ringrazio, inoltre, tutti afferenti al Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali dell'Università degli Studi di Cagliari, i Proff. G. Cao, R. Orrù, M. Mascia, A. Vacca, e L. Palmas, per aver messo a disposizione i laboratori, la Dr.ssa L. Mais, per l'aiuto nell'utilizzo della *glove box*, l'Ing. G. Pia, per i validi consigli, il Sig. C. Zara, per la preparazione delle sezioni sottili e la Dr.ssa E. Deiana, della ditta Calcidrata Spa di Cagliari, per aver fornito la calce CL90.

Riservo un sincero ringraziamento alla Dr.ssa M. Palomba e all'Ing. G. Carcangiu, dell'ISAC-CNR (UOS di Cagliari), per il piccolo ma prezioso contributo economico dato alla mia ricerca: una flebile luce in questa difficile condizione di dottoranda senza borsa.

Ringrazio, infine, le colleghe Marta, Barbara, Rossana e Ludovica e gli amici tutti per il loro incoraggiamento.

Questo percorso dottorale non sarebbe giunto a compimento senza il fondamentale sostegno morale dei miei genitori e di Claudio: a loro dedico questo lavoro.