



UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA

Dipartimento di Biologia, Ecologia e Scienze della Terra

Scuola di Dottorato

“ARCHIMEDE” in Scienze, Comunicazione e Tecnologie

Indirizzo

Scienze della Terra

Con il contributo di

PON 01_02140 - COMAS

CICLO

XXVII

**Studio dei processi di degrado su manufatti archeologici
in ambiente marino sommerso e sperimentazione di procedure innovative
per la conservazione *in situ***

Settore Scientifico Disciplinare GEO/09

Direttore: Ch.mo Prof. Pietro Pantano

Pietro Pantano

Supervisore: Ch.mo Dr. Mauro Francesco La Russa

Mauro Francesco La Russa

Co-tutor: Ch.ma Dr. Donatella Barca

Donatella Barca

Dottorando: Dott. Piergiorgio Aloise

Piergiorgio Aloise

RENDE, 2014

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1	
L'area vulcanica Napoletano-Flegrea ed il Parco Archeologico Sommerso di Baia: inquadramento geologico ed informazioni storico-archeologiche	
1.1 Caratteristiche geomorfologiche della Campania e localizzazione dell'area Napoletano-Flegrea	3
1.2 Inquadramento geo-archeologico dei Campi Flegrei: vulcanismo e deformazioni	6
1.3 I prodotti del vulcanismo: l'Ignimbrite Campana (<i>IC</i>) ed il Tufo Giallo Napoletano (<i>TGN</i>)	9
1.3.1 L'Ignimbrite Campana (<i>IC</i>)	9
1.3.2 Il Tufo Giallo Napoletano	10
1.3.3 Processo di zeolitizzazione e tufi zeolitizzati	12
1.4 Il fenomeno del Bradisismo nei Campi Flegrei	13
1.5 Il parco archeologico di Baia Sommersa: cenni storici	16

Capitolo 2**Il deterioramento dei materiali lapidei
in relazione al loro ambiente di conservazione.**

2.1	Generalità sui fenomeni di deterioramento dei materiali lapidei	23
2.2	Il fenomeno del Biodeterioramento	25
2.3	L'ambiente marino e le sue caratteristiche	27
2.4	Il degrado biologico delle strutture sommerse: bioerosione, <i>biofouling</i> e <i>biofilm</i>	29
2.4.1	Fattori e parametri che condizionano i processi di biodeterioramento	33
2.5	Organismi fautori del biodeterioramento sulle strutture sommerse	35
2.5.1	Spugne	36
2.5.2	Anellidi (Serpulidi)	39
2.5.3	Protisti (Diatomee)	40
2.5.4	Briozoi	42
2.5.5	Balani (Artropodi)	43
2.5.6	Alghe	44

Capitolo 3**Materiali lapidei, prodotti nanostrutturati
e metodi analitici per la caratterizzazione.**

3.1	Dai materiali archeologici alla sperimentazione su litotipi di cava: campionamento, prodotti per la conservazione e protocolli analitici	46
3.2	Litotipi studiati: ignimbriti e laterizi	47
3.3	Campionamento dei materiali archeologici	51
3.4	I materiali per la sperimentazione: campionamento e realizzazione provini	55
3.4.1	Campionamento in cava del TGN	55
3.4.2	Realizzazione dei provini di TGN e delle strutture porta campioni	56
3.5	I trattamenti conservativi e la loro evoluzione	58
3.5.1	Pulitura, protezione e consolidamento	59
3.6	La scienza della conservazione per i materiali sommersi: pulitura e trattamenti <i>antifouling</i> , dalle navi ai beni archeologici	61
3.7	Nanomateriali e nanotecnologie: peculiarità ed utilizzi	64
3.8	Nuovi prodotti per la conservazione dei manufatti sommersi	67
3.8.1	Biossido di Titanio e fotocatalisi	68

3.8.2	Ossido di Zinco: proprietà e caratteristiche	71
3.8.3	Argento nanometrico e sue applicazioni per il “dopaggio” del TiO ₂	73
3.8.4	Cenni sui metodi di preparazione dei formulati a base di TiO ₂ ed Argento	75
3.9	Metodi per la caratterizzazione dei materiali	77
3.9.1	Analisi morfologica in stereo microscopia	77
3.9.2	Analisi petrografica in microscopia ottica polarizzata	78
3.9.3	Analisi mineralogica in diffrazione a raggi X	79
3.9.4	Analisi chimica elementare in fluorescenza a raggi X	80
3.9.5	Microscopia a scansione elettronica SEM – EDS	80
3.9.6	Analisi FT-IR	82
3.9.7	Analisi geotecnica con porosimetria a mercurio (NorMal 4/80)	82
3.9.8	Point load test (ASTM D 5731 – 02)	83
3.9.9	Peeling test (Drdacky <i>et al.</i> , 2012)	84
3.9.10	Analisi colorimetrica (NorMal 43/93)	84
3.9.11	Valutazione dell’angolo di contatto (NorMal 33/89)	86
3.9.12	Determinazione di acqua assorbita per capillarità (UNI 10859)	86
3.9.13	Analisi d’immagine	87
3.9.14	Prove biologiche (DIN EN ISO 846)	88

3.9.15	Determinazione dell'indice copertura (Braun-Blanquet, 1932; Pignatti, 1976)	88
Capitolo 4		
Caratterizzazione dei materiali archeologici e del loro degrado: risultati e discussioni.		
4.1	Tufi archeologici: caratterizzazione dei materiali e del degrado	90
4.2	Caratterizzazione del materiale lapideo	91
4.2.1	Studio in sezione sottile: analisi petrografica	91
4.2.2	Analisi diffrattometrica	93
4.2.3	Analisi in fluorescenza	95
4.2.4	Analisi porosimetrica	96
4.3	Caratterizzazione del degrado	102
4.3.1	Analisi in stereomicroscopia	102
4.3.2	Analisi petrografica in sezione sottile "patina/substrato"	103
4.3.3	Analisi in Microscopia a Scansione Elettronica	106
4.4	Laterizi archeologici: caratterizzazione dei materiali e del degrado	108
4.5	Caratterizzazione del materiale lapideo	109

4.5.1	Studio in sezione sottile: analisi petrografica	109
4.5.2	Analisi diffrattometrica e stima approssimativa delle temperature di cottura	112
4.5.3	Analisi porosimetriche	114
4.6	Caratterizzazione del degrado	124
4.6.1	Analisi in stereomicroscopia	124
4.6.2	Analisi petrografica in sezione sottile “patina/substrato”	125
4.6.3	Analisi in Microscopia a Scansione Elettronica	128
4.7	Analisi FT-IR della patina e confronto quali-quantitativo del degrado tra tufi e laterizi	131

Capitolo 5

Sperimentazione di prodotti e procedure innovative per la conservazione in ambiente subacqueo su provini di Tufo Giallo Napoletano: risultati e discussioni

5.1	Caratterizzazione dei materiali lapidei utilizzati per la sperimentazione	134
5.1.1	TGN: aspetti chimici, mineralogici e petrografici	135
5.1.2	TGN: caratteri fisici e meccanici	138
5.1.2.1	Analisi colorimetrica	138
5.1.2.2	Assorbimento d’acqua per risalita capillare	139
5.1.2.3	Misura dell’angolo di contatto	140

5.1.2.4	Peeling test (<i>scotch tape test</i>)	141
5.1.2.5	Point Load Test	142
5.1.2.6	Analisi porosimetrica	143
5.2	Prodotti e principi utilizzati per la sperimentazione: caratteristiche e peculiarità	144
5.2.1	Scelta e caratterizzazione dei <i>binders</i>	144
5.2.2	Prove biologiche sui <i>binder</i>	147
5.2.3	Scelta e caratterizzazione dei prodotti e principi attivi	149
5.2.4	Prove biologiche sui prodotti	151
5.3	Procedure sperimentali per la preparazione dei formulati	152
5.3.1	Dopaggio del TiO ₂ con Argento tramite metodo <i>sol-gel</i> (coprecipitazione)	152
5.3.2	Miscelazione di TiO ₂ , ZnO ed Ag tramite metodo diretto, in Nanosilice e Cera Silossanica	154
5.4	Caratterizzazione delle proprietà <i>antifouling</i> dei formulati: prove di efficacia biocida	156
5.5	Applicazione dei formulati sui provini di TGN per <i>test</i> di laboratorio preliminari all'immersione	160
5.6	Caratterizzazione delle proprietà filmogene dei formulati	168
5.6.1	Analisi colorimetrica	168

5.6.2	Calcolo dell'angolo di contatto	171
5.7	Caratterizzazione delle proprietà riaggreganti dei formulati	174
5.7.1	Peeling Test (<i>scotch tape test</i>)	175
5.7.2	Point Load Test	179
5.8	Studio dell'interfaccia <i>binder</i> /roccia	180
5.9	Applicazione dei formulati sulle lastre di TGN	182
5.10	Programmazione delle fasi di immersione e monitoraggio	184
5.10.1	Posizionamento dei campioni nei fondali di Baia	187
5.11	Monitoraggio dei trattamenti nel tempo: studio analitico e valutazione dei risultati	188
5.11.1	Primo prelievo – 4 mesi di immersione	190
5.11.2	Secondo e terzo prelievo –8 e 12 mesi di immersione	197
5.11.3	Quarto e quinto prelievo – 16 e 20 mesi di immersione	205
5.11.4	Sesto prelievo – 24 mesi di immersione	213
5.12	Valutazioni conclusive	218
5.12.1	Progressione del degrado nel tempo	220
5.12.2	Stima dell'efficacia dei trattamenti	222

Conclusioni	226
Bibliografia	228
Sitografia	248
Appendici	250

Introduzione

Nel corso dei secoli, le aree marine e costiere hanno rappresentato una risorsa preziosa per l'evolversi delle civiltà, lasciando importanti testimonianze storico-artistiche. Per tale motivo, negli ultimi anni si è assistito ad un incremento di iniziative volte allo studio ed alla protezione dell'ambiente marino e da tutto ciò che esso può custodire sui fondali, in termini di beni storico/artistici.

Nello specifico, un'area archeologica sommersa costituisce un bene che necessita di tutela sia dal punto di vista artistico/conservativo che da quello ambientale. Pertanto, la salvaguardia di tali aree comprende sia studi inerenti lo stato di conservazione dei materiali, al fine di pianificare interventi di restauro e manutenzione ove necessario, sia azioni di difesa delle colonizzazioni biologiche.

È proprio negli ultimi anni che gli orientamenti del mondo scientifico e degli Organismi di Tutela Internazionale in materia di Beni Culturali, concordano nel voler valorizzare, proteggere e conservare *in situ*, ove possibile, il Patrimonio Archeologico e Storico Subacqueo (*UNESCO Convention on the Protection of the Underwater Cultural Heritage*, 2/11/2001). Tale interesse tuttavia, incontra una serie di difficoltà legate alla mancanza di conoscenze, capacità, tecniche e materiali idonei alla conservazione in ambiente subacqueo. Fino ad oggi, infatti, si è preferito il recupero dei manufatti dall'ambiente sommerso attuando gli interventi conservativi in ambiente subaereo. Non sempre, però, ciò è possibile; basti pensare a strutture amovibili quali murature, pavimentazioni o elementi architettonici impossibili da recuperare. Per tale motivo, è necessario colmare le mancanze conoscitive inerenti tale problematica, sperimentando e progettando materiali e metodologie innovative. Inoltre, vi è la necessità di individuare prodotti ecocompatibili, economici, di facile applicazione e con molteplice

funzionalità, allo scopo di conservare il bene culturale, rispettandone le caratteristiche originarie e limitando nel tempo gli interventi manutentivi.

In tale contesto è stato sviluppato il presente progetto che mira alla caratterizzazione di specifiche tipologie di materiali archeologici utilizzati per la realizzazione di opere di interesse storico artistico, nello specifico ubicate in ambiente subacqueo, e dei loro processi di degrado, sperimentando nuove metodologie per la conservazione ed il restauro.

Tale lavoro di ricerca è parte integrante del Progetto Nazionale di Ricerca denominato “CoMAS” (Conservazione, in situ di Manufatti Archeologici Sommersi), finanziato dal Ministero Italiano dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca (MIUR) e rappresenta un contributo innovativo alle tematiche inerenti il degrado e la conservazione del patrimonio culturale ubicato in ambiente marino.

In particolare, oggetto di studio sono state le ignimbriti ed i laterizi utilizzati per la realizzazione di strutture architettoniche presenti all'interno del sito archeologico sommerso della città romana di Baia (Napoli).

Le fasi iniziali del lavoro hanno previsto la messa a punto di un piano diagnostico, volto alla caratterizzazione dei materiali e del loro stato di conservazione, tramite indagini minero-petrografiche e chimico-fisiche, valutando le interazioni dei processi di biodeterioramento in relazione alle caratteristiche intrinseche dei materiali; tale fase di studio è fondamentale per il conseguimento degli obiettivi sviluppati nella seconda fase della ricerca.

Tra gli scopi della seconda parte del progetto, vi è quello di definire nuovi materiali per la conservazione, nanostrutturati, con lo scopo ultimo di proteggere e consolidare i beni archeologici in aree sommerse. L'applicazione di prodotti nanostrutturati è molto vantaggiosa sotto diversi punti di vista, sia prestazionali, sia ambientali. La scelta dei prodotti è avvenuta sulla base delle caratteristiche dei materiali lapidei e degli studi condotti sui fenomeni di degrado precedentemente individuati. Svartati *test* di laboratorio quali colorimetria, misura dell'angolo di contatto, peeling test, point load test, e prove biologiche, hanno consentito di valutare aspetti tra cui quelli riguardanti la stabilità chimico/fisica e le interazioni con il substrato, in termini sia di proprietà filmogene e riaggreganti, sia di efficacia *antifouling*.

CAPITOLO 1

L’area vulcanica Napoletano-Flegrea ed il Parco Archeologico Sommerso di Baia: inquadramento geologico ed informazioni storico-archeologiche.

1.1 Caratteristiche geomorfologiche della Campania e localizzazione dell’area Napoletano-Flegrea

L’intero territorio Campano è caratterizzato da numerose successioni rocciose che si sono progressivamente deformate negli ultimi 20 milioni di anni. La tettonogenesi appenninica ha, inoltre, determinato la nascita, l’espansione e la chiusura di bacini marini intracatena, ed è proseguita fino al raggiungimento dell’attuale configurazione. Sopra tali depositi si rinvengono terreni di età quaternaria di varia origine (silicoclastici, vulcano clastici, lavici etc.) (Ciarcia *et al.*, 2013).

L’Appennino Campano (Fig. 1.1) ha la sua massima espressione morfologica in rilievi montuosi che superano i 2000 m di altezza, costituiti prevalentemente da litotipi calcareo-dolomitici. Tali successioni costituiscono l’ossatura della catena appenninica, estendendosi dall’Abruzzo alla Calabria settentrionale (Ciarcia *et al.*, 2013).

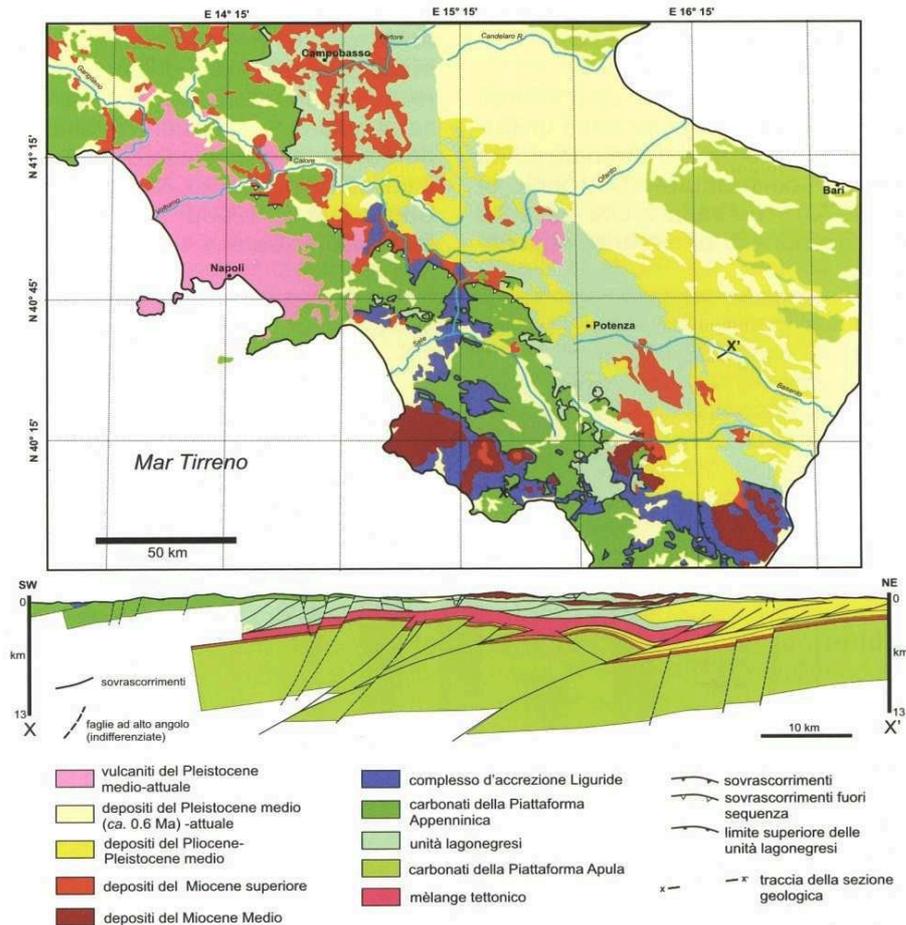


Fig. 1.1 - Schema tettonico (da Bonardi et al., 1988 b) e sezione geologica (da Mazzoli et al., 2008) dell'appennino meridionale

Tutta l'area tirrenica è stata interessata da grandi movimenti che hanno ribassato la Catena di alcune migliaia di metri verso il Tirreno centrale. Gli effetti di tale distensione tirrenica sono stati la risalita di masse magmatiche, con alimentazione di un'intensa attività vulcanica (Roccamonfina, Vesuvio, Campi Flegrei) e la formazione di ampie depressioni colmate da sedimenti (es. Piana Campana) (Ciarcia *et al.*, 2013). I distretti vulcanici campani di Roccamonfina, Campi Flegrei e Somma Vesuvio, rientrano nell'ambito del ciclo magmatico che ha avuto sede nella penisola Italiana nel Pliocene-

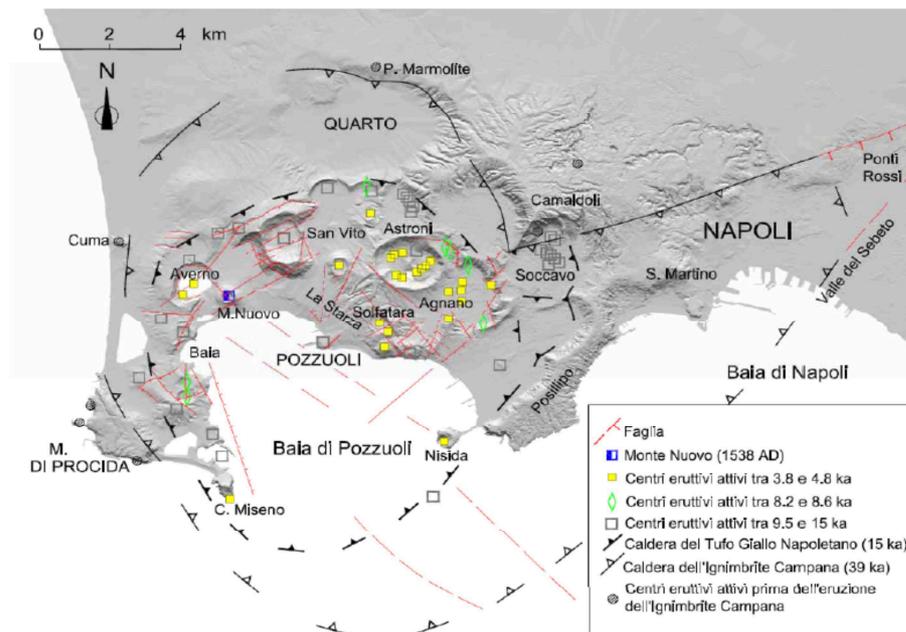
Pleistocene, e che va sotto il nome di “Magmatismo Potassico Italiano” (Beccaluva *et al.*, 1991; Conticelli *et al.*, 2002, 2004, 2010; Peccerillo, 2005).

La Piana Campana è una zona morfologicamente ribassata rispetto le coltri appenniniche, definita come una zona di sprofondamento limitata da faglie i cui andamenti principali sono NW-SE (direzione appenninica) lungo il bordo NE della piana, e NE-SW (direzione anti appenninica) lungo i bordi settentrionali e meridionali (Monte Massico e Monti Lattari) al cui interno si è insediato il vulcanismo potassico dei Campi Flegrei e del Somma-Vesuvio. I terreni della Piana Campana sono rappresentati oltre che da depositi piroclastici flegrei e vesuviani, anche da depositi marini ed alluvionali generati dal disfacimento sia delle vulcanoclastiti sia dei rilievi carbonatici circostanti. I Campi Flegrei ed il Somma-Vesuvio sono le aree di vulcanismo attivo della Campania.

La morfologia dell'area vulcanica Flegrea è il risultato di eventi tettonici e vulcano-tettonici distruttivi e costruttivi (Orsi *et al.*, 1996). In particolare, la variazione nel tempo e nello spazio della relazione tra il livello del mare e la superficie terrestre, ha contribuito notevolmente all'attuale impostazione geomorfologica della zona (Orsi *et al.*, 1996). L'area vulcanica in questione è costituita da una parte subaerea, che comprende i Campi Flegrei e la città di Napoli, e da una parte sommersa che costituisce il settore nord-occidentale del Golfo di Napoli, che comprende la Baia di Pozzuoli e la zona nord-occidentale della Baia di Napoli.

La prima è una zona dalla particolare forma a ferro di cavallo, al cui centro è situata la Baia di Pozzuoli. La parte centrale dei Campi Flegrei è caratterizzata dalla presenza di numerosi anelli e coni di tufo, delimitata, a ovest, a nord e ad est da bassopiani (Fig. 1.2) (Orsi *et al.*, 1996). La storia geologica della parte subaerea è stata da sempre oggetto di numerosi studi (Breislack, 1798, 1801; Johnston Lavis, 1889; De Lorenzo, 1904; Rittman, 1950; Scherillo, 1953, 1955; Schelillo and Franco, 1960, 1967; Rosi *et al.*, 1983; Di Girolamo *et al.*, 1984; Rosi and Sbrana, 1987; Barberi *et al.*, 1991; Dvorak and Berrino, 1991; Dvorak & Gasparini, 1991). Per quanto riguarda la zona sommersa, il golfo può essere morfologicamente suddiviso in due settori, separati da una linea di tendenza a NE, che collega il Vallone *Anton Dohm* alla piana del Sebeto nell'entroterra (De Bonitatibus *et al.*, 1970;. Colantoni *et al.*, 1972;. Segre, 1972; De Pippo *et al.*, 1984;.

Crane *et al.*, 1985). Il fondale della Baia di Pozzuoli presenta particolari caratteristiche morfologiche come ad esempio la zona centrale, costituita da una depressione quasi circolare.



1.2 Inquadramento geo-archeologico dei Campi Flegrei: vulcanismo e deformazioni

L'inizio dell'attività vulcanica flegrea può essere genericamente datato a circa 48 mila anni fa (Cassignol & Gillot, 1982; Rosi & Sbrana, 1987), terminando nel 1538 con la formazione del Monte Nuovo (Pozzuoli, Napoli). Negli ultimi 39.000 anni la Campania è stata sede di un'intensa attività vulcanica, concentrata nei centri eruttivi di

Roccamonfina a nord e dei Campi Flegrei e del Vesuvio nell’area napoletana. Tali complessi vulcanici sono legati ad eventi tettonici connessi al sollevamento della Catena Appenninica Meridionale (Pliocene Superiore) ed allo smembramento del suo margine occidentale connesso con l’apertura del Mar Tirreno (Peccerillo & Manetti, 1985), che ha dato luogo alla formazione di una vasta depressione.

Il nome Campi Flegrei, deriva dal greco *φλεγραιος*, “ardente”. In particolare, tale denominazione, indica la zona vulcanica posta a Nord-Ovest della città di Napoli. Quest’area presenta la forma tipica delle strutture vulcaniche chiamate caldere¹, e consiste in una depressione quasi circolare punteggiata da numerosi coni vulcanici. Tale area è caratterizzata da un articolato sistema di vie di alimentazione del magma, create da una complessa situazione strutturale. La caldera dei Campi Flegrei è una struttura composta dalla vecchia caldera dell’Ignimbrite Campana (datata a 37.000 anni fa), che include i Campi Flegrei, la parte meridionale e quella occidentale della città di Napoli, la parte settentrionale della baia di Napoli e la Baia di Pozzuoli, e dalla più giovane caldera di Tufo Giallo Napoletano (risalente a 12.000 anni fa) che comprende i Campi Flegrei e la Baia di Pozzuoli (Orsi *et al.*, 1992, 1996). Circa 12.000 anni fa l’attività vulcanica della zona fu molto intensa, causando una forte deformazione del fondo della caldera. Il sistema è ancora attivo, così come testimoniano l’ultima eruzione del 1538 d.C., i recenti episodi risalenti agli anni 1969-1972 e 1982-1984 e l’intensa attività fumarolica (Orsi *et al.*, 1999).

I Campi Flegrei, sono da sempre oggetto di studi approfonditi dal punto di vista geologico e vulcanologico (De Lorenzo, 1904, Rittmann, 1950, Scherillo & Franco, 1960; Di Girolamo *et al.*, 1984). In particolare, gli studi più antichi sono da attribuire a Breislak (1798, 1801) e Johnston-Lavis (1888) e più recentemente Lyell nel diciannovesimo secolo.

De Lorenzo (1904), ha suddiviso la storia vulcanica della zona in tre diversi periodi, individuando, di conseguenza, i prodotti vulcanici dei campi Flegrei in tre diversi gruppi, rappresentativi, appunto, dei tre periodi di attività vulcanica. Nei primi due periodi il

¹ È un’ampia depressione, di forma grossomodo circolare, che si forma su un edificio vulcanico, dopo una grossa eruzione vulcanica. Deriva dal collasso di parte dell’edificio vulcanico che si verifica in seguito allo svuotamento della camera magmatica. Tale fenomeno genera la perdita delle pressioni, facendo sì che l’edificio vulcanico collassi su se stesso.

vulcanismo fu prevalentemente di tipo sottomarino, mentre nel terzo periodo si ebbe vulcanismo di tipo subaereo. I materiali più rappresentativi del primo periodo sono l’Ignimbrite Campana (IC), il Piperno e la formazione della Breccia Museo, del secondo periodo il Tufo Giallo Napoletano (TGN) e, infine, al terzo periodo appartengono prodotti piroclastici costituiti da ceneri, lapilli, pomici, concentrati prevalentemente nella zona di Pozzuoli. Diversamente, Rittmann (1950) ipotizzò che il vulcanismo avesse avuto inizio con la formazione del vulcano Archiflegreo, quasi completamente smantellato dal collasso della caldera verificatosi durante l’eruzione del Tufo Grigio Campano. Egli suddivide tutta l’attività vulcanica riscontrata in soli due cicli eruttivi separati da collassi vulcano-tettonici che si sono verificati nella Baia di Pozzuoli e nelle pianure di Soccavo, Pianura e Quarto. Studi più recenti condotti da Rosi & Sbrana (1987), suddividono l’attività degli ultimi 10.500 anni in due fasi di intenso vulcanismo seguite dall’eruzione di Monte Nuovo, mentre Orsi *et al.* (1996), divide i depositi dei Campi Flegrei in:

- ▶ precedenti all’IC;
- ▶ dell’IC;
- ▶ successivi all’IC e precedenti al TGN;
- ▶ del TGN;
- ▶ successivi al TGN.

Attualmente, per ciò che concerne i Campi Flegrei, è possibile distinguere l’attività in quattro cicli:

1. formazione dei vulcani di Vivara, Terra Murata, Punta Serra, Fiumicello; della cupola lavica e brecce di Punta Ottimo, delle brecce della Lingua e di Marina di Vita Fumo, dello *small scale pyroclastic flow* dello Scoglio di S. Martino, della Formazione di Monte Grillo e delle cupole laviche di S. Martino, Cuma e Marmolite. A questo ciclo sono ascrivibili anche i tufi di Torre Franco ed un livello di pomici da caduta che spesso si rinviene alla base dell’Ignimbrite Campana (tutti questi prodotti hanno un’età superiore ai 35.000 anni);

2. messa in posto dell'Ignimbrite Campana e dello *small scale pyroclastic flow* con breccia poligenica associata, nota come formazione del Piperno-Breccia Museo (35.000-30.000 anni);
3. formazione del vulcano di Solchiaro; messa in posto dei tufi biancastri stratificati e dei tufi antichi affioranti a Soccavo e nella zona urbana di Napoli. Formazione del vulcano di Torregaveta, probabilmente tra 18.000-15.000 anni fa e messa in posto del Tufo Giallo Napoletano (circa 12.000 anni);
4. formazione dei vulcani di tufo giallo pseudostratificato, dei vulcani piroclastici monogenici, di coni di scorie, di cupole laviche. Eruzione storica di Monte Nuovo. Le età assolute per formazioni di questo ciclo partono da 10.000 anni fino all'eruzione di Monte Nuovo del 1538.

1.3 I prodotti del vulcanismo:

I'gnimbrite Campana (IC) ed il Tufo Giallo Napoletano (TGN)

1.3.1 L'Ignimbrite Campana (IC)

L'eruzione dell'Ignimbrite Campana (39 ka) è riconosciuta da tempo come uno degli eventi più catastrofici della storia vulcanica dell'area del Mediterraneo degli ultimi 200 ka, ed è stata considerata un esempio di super-eruzione, (Barberi *et al.*, 1978). Durante tale eruzione furono emessi circa 150 km³ di magma di composizione variabile da trachitica a trachifonolitica, che ricoprirono un'area di circa 30.000 km² (Civetta *et al.*, 1996). L'ubicazione dell'origine dell'Ignimbrite Campana(IC) è tuttavia controversa (Civetta *et al.*, 1997). Autori come Rosi *et al.* (1983, 1991), Armienti *et al.* (1983), Rosi e Sbrana (1987) e Barberi *et al.*(1991), hanno suggerito che l'eruzione dell'IC, abbia avuto luogo nei Campi Flegrei, e sia stata accompagnata dal collasso della Caldera dei Campi

Flegrei (CCF). Di Girolamo (1970), Di Girolamo *et al.* (1984) e Lirer *et al.* (1987), proposero invece che l'eruzione dell'IC fosse avvenuta a nord di Napoli, attraverso un sistema di fratture. Infine, Scandone *et al.* (1991), ha proposto come origine dell'IC, la Pianura del Volturno, nella parte settentrionale della Piana Campana. Tuttavia, recenti pubblicazioni (Fisher *et al.*, 1993; Orsi *et al.*, 1992, 1996; Civetta *et al.*, 1996; Rosi *et al.*, 1996), sostengono che l'Ignimbrite Campana si sia originata nella zona interna dei Campi Flegrei. In particolare, Orsi *et al.* (1992, 1996), utilizzando dati provenienti da studi di settore, analisi gravimetriche e sondaggi magnetici, ha definito quella dei Campi Flegrei come una caldera generatasi durante due importanti episodi eruttivi: quello che ha generato l'Ignimbrite Campana (37 ka) ed il Tufo Giallo Napoletano (12 ka). Alcuni autori (Civetta *et al.*, 1996; Rosi *et al.*, 1996), hanno ipotizzato che la caldera iniziò a crollare nel corso dell'eruzione. Il collasso della caldera, il cui margine settentrionale non è attualmente esposto, si è probabilmente realizzato sia attraverso la formazione di nuove faglie, sia attraverso la parziale riattivazione di alcune strutture regionali preesistenti. La caldera flegrea copre un'area di circa 230 km² e racchiude tutti i centri eruttivi attivi dopo l'eruzione dell'IC. L'area collassata comprende una parte sommersa ed una emersa.

1.3.2 Il Tufo Giallo Napoletano

Il Tufo Giallo Napoletano (TGN) è il secondo più grande deposito piroclastico della zona vulcanica Campana dopo quello dell'Ignimbrite Campana (Alessio *et al.*, 1971, 1973, 1974;. Barberi *et al.*, 1978;. Cassagnol & Gillot, 1982; Deino *et al.*, 1994;. Fisher *et al.*, 1993). La sequenza del Tufo Giallo Napoletano è divisa in due membri: membro inferiore (A) e membro superiore (B). Questi rappresentano i prodotti di due diverse fasi eruttive, rispettivamente dispersi su una superficie di almeno 1000 km² (Wohletz *et al.*, 1995). I due membri, sono distinguibili sulla base di caratteristiche

tessiturali, e dalla composizione del magma. Le rocce che costituiscono la sequenza del Tufo Giallo Napoletano, variano in composizione da latite ad alcali trachite.

Come già accennato precedentemente, Alfred Rittmann (1950), così come Rosi *et al.* (1983) e Rosi e Sbrana (1987), ritenevano che tutti i depositi di Tufo Giallo affioranti nei Campi Flegrei e nella città di Napoli fossero il risultato di differenti eruzioni. Altri autori (Lirer & Munno, 1976; Di Girolamo *et al.*, 1984; Scarpati, 1990; Orsi *et al.*, 1991, 1992; Scarpati *et al.*, 1993) ritengono che almeno i depositi di Tufo Giallo che si trovano vicini al bordo dei Campi Flegrei, all'interno e all'esterno della depressione, siano stati emessi da un'unica eruzione, cui sarebbe anche legato il collasso dell'area (Lirer *et al.*, 1987). La fase eruttiva iniziale, che avrebbe portato alla formazione del membro A, è stata di tipo freato magmatico, ed è iniziata con la caduta di cenere, seguita da episodi di caduta di lapilli (Scarpati *et al.*, 1993). I depositi del membro A si individuano a circa 31 Km dalla sorgente. La dispersione di questi depositi da caduta, può indicare un percorso di sfiato nella zona nord-orientale dei Campi flegrei. Tale membro, è composto da almeno sei unità tra cui rientrano sia cenere che lapilli (Scarpati *et al.*, 1993). La seconda fase eruttiva, ha portato alla formazione del membro B, costituito da molti flussi piroclastici, notevolmente variabili nei meccanismi eruttivi e di messa in posto (Scarpati *et al.*, 1993), che si sono depositati a circa 14 Km dalla bocca.

Il TGN è costituito da due *facies*, una litificata con un tipico colore giallo, ed una incoerente, localmente nota come pozzolana. Il membro litificato ha subito una profonda mineralizzazione epigenetica. La composizione alcali-trachitica del materiale, caratterizzata da un basso rapporto Si/Al del vetro, unitamente all'alta concentrazione di ioni alcalini, ha portato alla cristallizzazione di phillipsite come principale fase autigena e chabasite ed analcime come fasi subordinate.

Le fasi autigene sono quelle che rappresentano il prodotto dei processi secondari che hanno interessato le vulcanoclastiti, successivamente alla loro deposizione. Tali fasi cristallizzano a seguito dell'interazione di fluidi con fasi cristalline preesistenti e con vetro. La composizione del vetro è importante sia nel determinare il tipo di minerale autigeno che si formerà, sia le cinetiche di reazione.

Una parte consistente del TGN, dunque, è stata coinvolta nei processi di zeolitizzazione. Tale processo è probabilmente dovuto ad un sistema idrologico aperto. In tal caso, la composizione chimica delle acque di percolazione meteoriche, subisce progressivamente delle modifiche a causa dell'interazione con gli strati superiori del deposito incoerente, favorendo appunto, fenomeni di zeolitizzazione. Il contenuto totale di zeolite nel membro litificato è superiore al 50%, raggiungendo talora l'80-85% in peso (De Gennaro *et al.*, 2000).

Scarpati *et al.* (1993), ha suggerito che, probabilmente, l'eruzione del TGN ha portato alla formazione di una caldera di circa 10 Km di diametro all'interno dei Campi Flegrei, sepolta adesso da prodotti di attività più recente.

1.3.3 Processo di zeolitizzazione e tufi zeolitizzati

Il processo di zeolitizzazione, avviene all'interno di coltri piroclastiche esposte a soluzioni. All'interno dei pori del materiale, le soluzioni circolanti alterano la componente vetrosa, disciogliendola; in seguito si ha la precipitazione di microscopici cristalli zeolitici in grande quantità. Essenzialmente, sono i minerali di tipo feldspatico che subiscono tale processo. I tufi zeolitizzati, in particolare, si formano per litificazione di depositi piroclastici poco consolidati. La litificazione può avvenire sia in ambiente diagenetico che durante la messa in posto dei flussi piroclastici. A seconda della roccia che da origine al tufo zeolitizzato, si possono determinare varie tipologie di tufo; ad esempio, un tufo di tipo conglomeratico, con clasti di litici e pomici immersi in una matrice cineritica gialla. La matrice ed i clasti sono fortemente zeolitizzati.

Il parametro fondamentale che governa i processi di mineralizzazione che interessano le diverse unità è la temperatura, che raggiunge valori più elevati nella parte inferiore della successione e diminuisce progressivamente verso l'alto. Nei punti in cui la temperatura è vicino al *solidus*, si verificano saldatura e feldspatizzazione. Le parti caratterizzate,

invece, da temperature inadeguate, rimangono incoerenti fino a quando la percolazione delle acque dolci progressivamente tende a cambiare la loro composizione, causando zeolitizzazione e litificazione del deposito (Cappelletti *et al.*, 2003). Dal punto di vista petrografico, le zeoliti sono dei tectosilicati idrati di Ca e Na, presenti nelle rocce magmatiche, in seguito ad alterazione di feldspati, feldspatoidi e vetri vulcanici. Gli individui cristallini, hanno aspetto fibroso, lamellare od isodimetrico. Risultano incolore al solo polarizzatore, presentano sfaldature marcate, hanno bassa birifrangenza e colori di interferenza del 1° ordine (Zezza, 1996).

1.4 Il fenomeno del Bradisismo nei Campi Flegrei

L’area dei Campi Flegrei è da sempre scenario di una serie di lenti e periodici movimenti verticali, che fanno registrare il massimo sollevamento nella zona di Pozzuoli, indicati con il termine “Bradisismo”. Tale fenomeno, noto sin dall’epoca romana, dal greco *βραδύς* (lento) e *σεισμός* (movimento), è strettamente legato al vulcanismo e consiste in un lento e periodico abbassamento (bradisismo negativo) od innalzamento (bradisismo positivo) del livello del suolo; un movimento relativamente lento sulla scala dei tempi umani, ma decisamente più veloce rispetto ai tempi geologici (Galasso, 2009). Il sollevamento del suolo per effetto del bradisismo è stato molto intenso nel 1538, quando, dopo un sollevamento del suolo di circa 7 metri, il fenomeno culminò con l’eruzione del Monte Nuovo (Dvorak & Mastrolorenzo, 1991; Dvorak & Gasparini, 1991; Bellucci *et al.*, 2006; Morhange *et al.*, 2006). In particolare, dopo l’eruzione del 1538, si verificò un lento abbassamento regolare del pavimento della caldera. Questo processo è diventato evidente dopo lo scavo, nella prima metà del XVIII secolo, delle rovine di un antico mercato romano, il “Serapeo”, (Fig. 1.3) nella città di Pozzuoli (Parascandola, 1947). Fu proprio Parascandola che, nel 1947, riuscì a ricostruire la storia dei movimenti

del suolo dei Campi Flegrei attraverso lo studio dei fori lasciati da alcuni molluschi marini, in particolare quelli appartenenti alla specie *Lithodomus lithophagus*, sulle colonne del Tempio di Serapide a Pozzuoli, le cui basi vengono, nei periodi di abbassamento, sommerse dalle acque marine (Morhange *et al.*, 2006).



Fig. 1.3 – Rovine dell’antico mercato del “Serapeo”. Nelle due immagini, a partire da sinistra, è visibile la differenza nel livello dell’acqua marina rispetto ai resti archeologici. Evidenti sulla base delle colonne le tracce della presenza dell’acqua.

Nello specifico, il fenomeno di subsidenza dopo l’eruzione del Monte Nuovo è stato documentato attraverso una serie di misure eseguite da diversi autori fino al secolo al secolo scorso fornendo un prezioso strumento per riuscire a stimare il movimento del terreno intorno ai Campi Flegrei (Niccolini, 1829, 1839, 1846; Babbage, 1834; Signore, 1935; Parascandola, 1947; Smith, 1847; Simotomaj & De Lorenzo, 1915; Oliveri Del Castillo, 1960).

Tuttavia, già prima del 1538, numerosi eventi bradisismici interessarono l’area dei Campi Flegrei. Le datazioni effettuate con il metodo del Carbonio-14 sulle colonne del Tempio di Serapide, infatti, indicano che ve ne sono stati almeno altri due: il primo durante il V secolo d.C., con un sollevamento di circa 7 metri, ed il secondo all’inizio del Medioevo. In seguito al 1538, il fenomeno si manifestò nuovamente con una serie di sollevamenti ed abbassamenti del suolo. In particolare, poi, durante il periodo compreso tra il 1970-1972,

occorse un sollevamento del suolo di circa un metro, seguito da una subsidenza di 30 cm, mentre nel periodo tra il 1982-1984, si verificò un innalzamento, pari circa ad 1,8 metri (De Vivo *et al.*, 2001). Le crisi bradisismiche dei periodi compresi tra il 1969-72 e tra il 1982-84, sono la testimonianza di “deformazioni a breve termine”.

Dal punto di vista strettamente geologico, tale fenomeno è stato spiegato tra gli anni ‘70 ed ‘80, con un meccanismo secondo cui un’intrusione di magma a profondità superficiale causerebbe la spinta del suolo verso l’alto e, più recentemente, con altri meccanismi fluido-dinamici che comportano l’intrusione di nuovo magma nel sistema. Gli eventi bradisismici di Baia sono stati anche interpretati come parte di un fenomeno molto complesso che negli ultimi dieci kiloanni, ha determinato un innalzamento dl suolo di circa 90 metri (Orsi *et al.*, 1996). Gli eventi bradisismici, possono essere considerati come conseguenza di un processo che si manifesta in due fasi distinte nel tempo:

1. la prima dell’ordine delle decine o centinaia di migliaia di anni, che si riferisce all’evoluzione del sistema magmatico profondo;
2. la seconda, di tipo transitorio, che si riferisce ad eventi ciclici di sollevamento ed abbassamento del suolo, dovuti alla propagazione di una fratturazione episodica dello strato impermeabile superficiale (De Vivo *et al.*, 2009).

1.5 Il parco archeologico di Baia Sommersa: cenni storici

“Quel mare di Baia, oggi che pare di bianco/celeste di una seta consunta, è lo scrigno di una città che, se aguzzi l’orecchio, ti parla con la melodica voce dei poeti e suscita fantasmi di ebbre feste [...]. Ora sotto il mare, che merletta quella mezzaluna che è il golfo di Baia, giace sprofondata gran parte della città antica [...].”

(G. Race “L’impero sommerso”).



Quella di Baia (Fig. 1.4) può essere considerata una delle città più importanti dell’antica Roma. Utilizzata come località balneare dai romani dal IV al I secolo a.C. (Davidde, 2002), la città si affacciava sul Golfo di Pozzuoli dell’allora *Campania Felix*. Era uno dei luoghi preferiti e destinati agli imperatori ed ai ricchi romani, che trascorrevano il loro tempo libero nelle lussuose ville e nelle terrazze sontuose che affacciavano sul golfo.

Seneca, uno dei filosofi più importanti dell’epoca, definì la città come “il Villaggio del vizio”. Ad ogni modo, Baia era famosa soprattutto per i suoi bagni prestigiosi e le sorgenti termali. La più chiara testimonianza del grosso sfruttamento che, in epoca romana si fece di tale città è dato dal vasto ed articolato complesso architettonico delle Terme. Il complesso, nel quale è possibile riconoscere vari nuclei edilizi e diverse fasi costruttive, si dispiega lungo il pendio della collina con una serie di terrazze, scalinate, portici e ninfei.

Purtroppo, gran parte del complesso monumentale, a causa fenomeni di bradisismo tipici della zona dei Campi Flegrei (*vedi par. 1.3*), intorno al III secolo d.C., ha iniziato un lento sprofondamento in mare (Davidde, 2002). Ad oggi, quindi, gran parte del parco archeologico di Baia, non è visibile e parte dei lussuosi edifici si trova sotto il livello del mare, nello specchio d’acqua compreso tra Punta Epitaffio ed il promontorio del castello. Si tratta principalmente di resti di complessi edilizi di età imperiale.

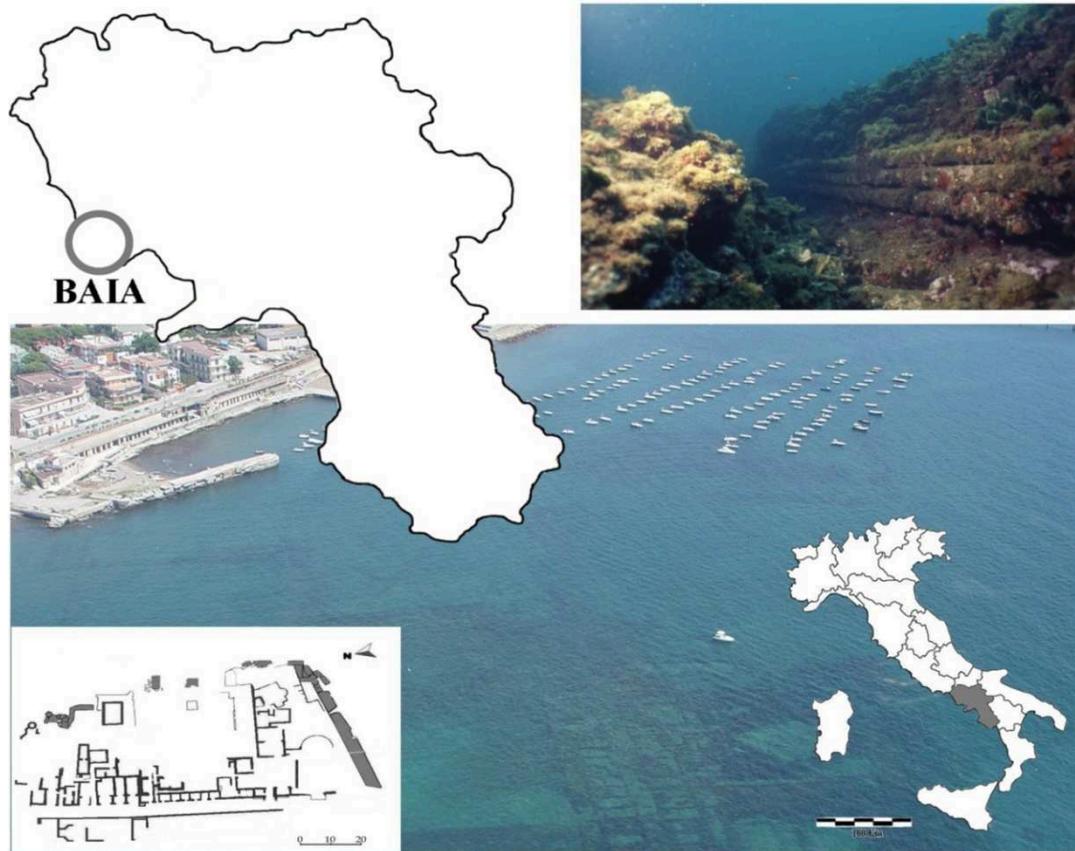


Fig. 1.4 – Collocazione della città di Baia nella regione Campania, mappa del sito sommerso e foto subacquea di una parte delle mura perimetrali dell’antica città romana.

I primi ritrovamenti di reperti archeologici nel sito, avvennero negli anni venti del secolo scorso, dove, in occasione dell’ampliamento della banchina del porto, furono portati alla luce sculture, elementi architettonici, *fistule acquarie* e residui monumentali che rivelarono una stratificazione di costruzioni, ville e complessi termali, appartenenti al periodo storico che interessa nello specifico la tarda Età Repubblicana e le Età Augustea, Adrianea e Severa (baisommersa.it).

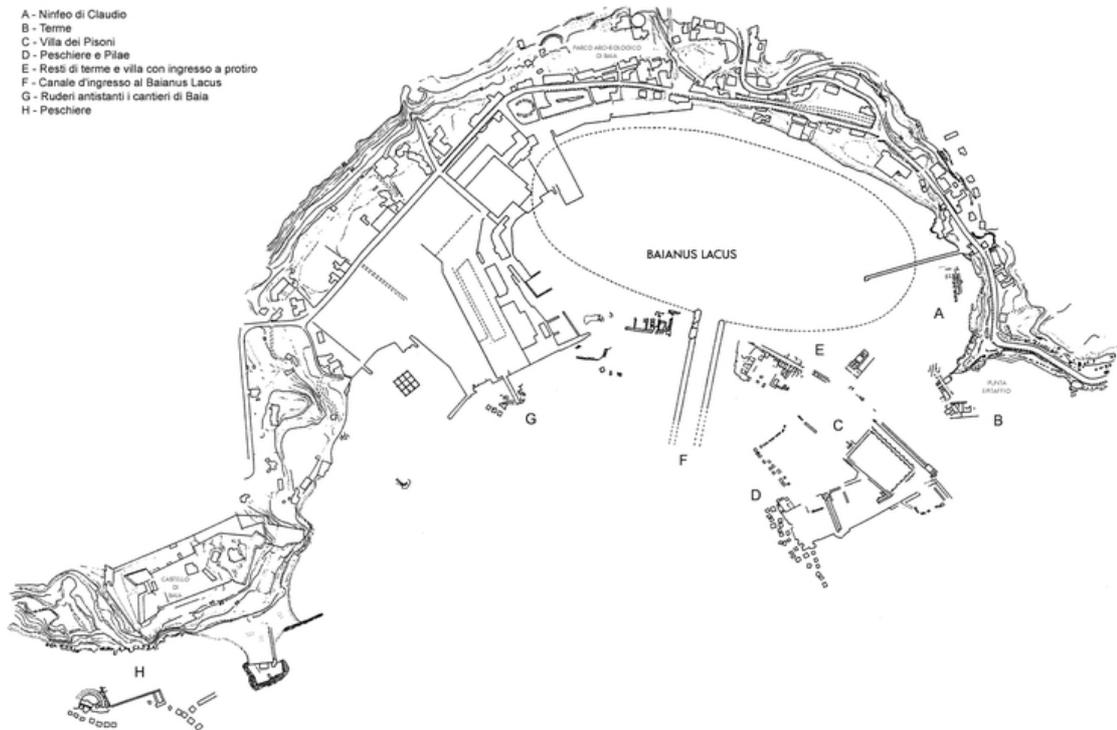


Fig. 1.5 – Mappa dell’intero sito archeologico sommerso. a) Ninfeo di Claudio, b) Terme, c) villa dei Pisoni, d) peschiere e pilae, e) resti di terme e villa a Protiro, f) canale d’ingresso al Baianus Lacus, g) ruderi antistanti i cantieri di Baia, h) peschiere

La prima vera campagna di scavo nell’area sottomarina fu promossa nel 1959 in corrispondenza di Punta Epitaffio. Essa permise di identificare approssimativamente i limiti dell’intera area archeologica che si estende dai 4 ai 16 metri e che si discosta dalla linea attuale della costa di circa 400 metri (Fig. 1.5). Qualche anno più tardi, nel 1969, una seconda campagna di scavo, fece apparire la porzione absidale di una costruzione che, successivamente venne individuata come *nymphaeum triclinium* del Palazzo Claudiano. Unitamente a questa furono rinvenute anche due statue rappresentanti due personaggi della scena omerica dell’“inebriamento di Polifemo” con Ulisse ed il compagno *Baios* durante l’offerta di vino al ciclope Polifemo per aver salva la vita (calypsosub.it; areamarinaprotettaibaia.eu). La planimetria del *nymphaeum* è stata poi completamente definita nella campagna di scavo condotta tra il 1981 e il 1982; esso si

presenta come un grande ambiente rettangolare di 18 x 9 metri, che termina proprio nella struttura absidale scoperta nel 1969 (ulixes.it). La parte centrale del *nymphaeum*, inoltre, è stata rinvenuta parzialmente invasa da materiale di riempimento, risalente probabilmente già al II secolo d.C., il che suggerirebbe che già in quel periodo la città di Baia avesse cominciato ad inabissarsi e che fosse stato necessario porre rimedio ai problemi insorti per via del bradisismo, elevando il piano naturale della costruzione.

Dell’area archeologica fanno parte anche i resti dell’antico porto romano, il *Portus Iulius*. Quest’ultimo, possedeva un molo costiero lungo 372 metri ed edificato su archi che poggiavano su quindici piloni quadrangolari. Era difeso da una lunga diga, sulla quale passava la *Via Herculanea*, che partiva dalla Punta dell’Epitaffio, presso Baia, per giungere fino a Punta Caruso. La funzione militare del porto si esaurì una ventina d’anni dopo la costruzione, a causa della bassa profondità del lago Lucrino e del parziale insabbiamento con il conseguente trasferimento della flotta a Miseno nel 12 a.C. (areamarinaprotettabaia.eu). Il *Portus Iulius* fu abbandonato nel IV secolo per il progressivo abbassamento della linea di costa causato dal bradisismo. Inoltre, dal punto di vista artistico/ingegneristico sono visibili resti molto interessanti, quali mura in reticolato, intonaci, casseforme lignee, impianti idraulici, rampe di scale e pavimenti di mosaico che testimoniano l’intensità dei traffici commerciali del porto (areamarinaprotettabaia.eu).

Tra le altre strutture sommerse vi si riconoscono poi, tra le più rilevanti, i resti di alcune ville che si susseguivano lungo il *Sinus Baianus*, conservanti ancora interi settori dei mosaici pavimentali (Fig. 1.6 b), od alcune strutture architettoniche portanti (murature, pilastri) (Fig. 1.6 d). Una tra le ville di cui ancora oggi si possono ammirare i resti è la “Villa dei Pisoni”, riconosciuta tramite una *fistula acquaria* che riporta il nome del committente. Questa, era già conosciuta da fotografie aeree, d’altronde come tutte le altre strutture sommerse costiere. Alla fine degli anni ‘60, fu individuata e posizionata a circa 150 metri a sud-est al largo di Punta Epitaffio. La villa, sorta agli inizi del I sec. d.C., si sviluppa intorno ad una corte centrale a pianta rettangolare di destinata a giardino, mentre tutto il complesso residenziale contorna la corte con portici (baisommersa.it).

Un’altra è la “Villa a Protiro”, una costruzione allungata per circa 120 metri sul fronte stradale. Preceduta da una fila di botteghe, la villa consta di due parti, una termale ed una residenziale, separate da un bacino rettangolare in comunicazione col mare ed ornato da statue. L’ingresso a protiro era inquadrato da due lunghi sedili in muratura, oltrepassato il vestibolo (sul quale si affaccia l’ambiente dell’*ostiarius* o portinaio), si giunge nell’atrio (baisommersa.it). Oltre alla residenza, resta un settore dello spazio urbano di cui è visibile un tratto della strada, delle *tabernae* affacciate su di essa (Davidde, 2002).

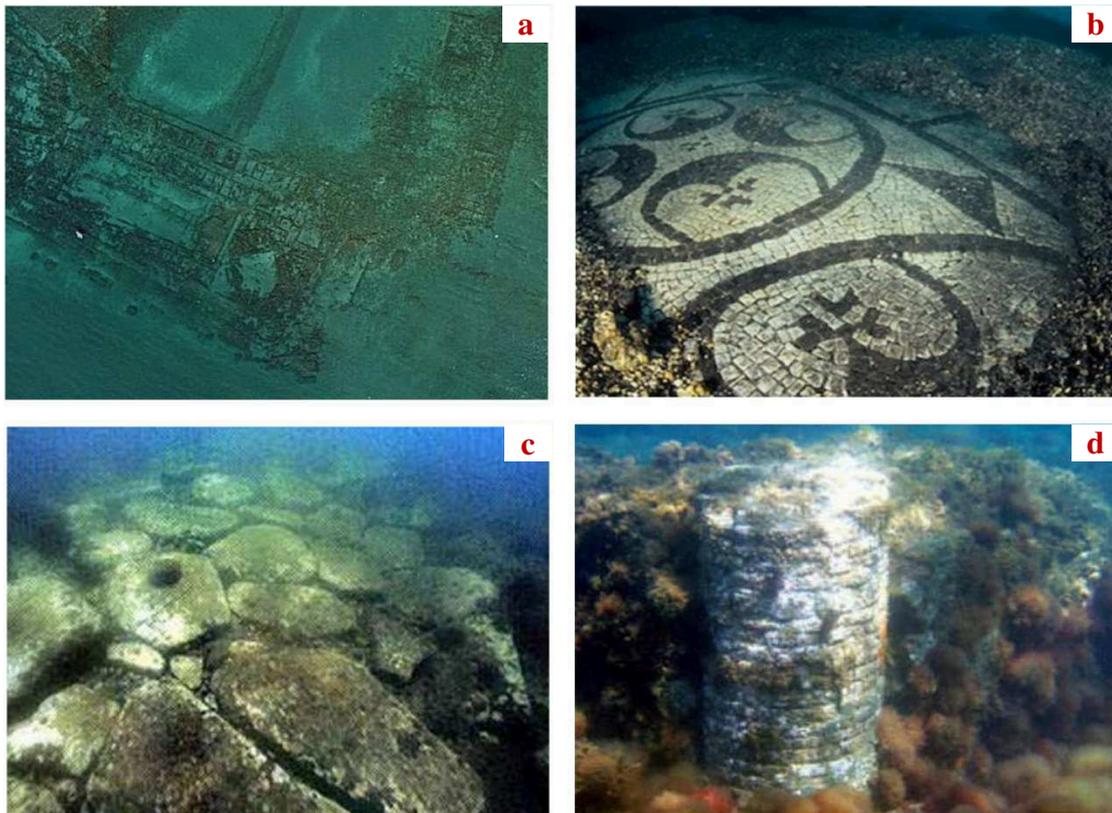


Fig. 1.6 – Foto subacquee di alcuni resti del sito sommerso. (a) Foto aerea del sito archeologico; (b) mosaico pavimentale realizzato con tessere marmoree, (c) porzione di strada realizzata in tufo; (d) colonna e porzione di muratura, realizzate rispettivamente in laterizio e tufo

Ad oggi, si ritiene che l’intera area del sito sommerso di Baia, si estenda su una superficie di circa 13.000 mq di edifici ben conservati, dove non solo è possibile identificare chiaramente le strutture murarie, ma anche stucchi, mosaici e marmi pregiati. A tal proposito, l’area del sito sommerso è stata ritenuta ideale per la realizzazione di un grande parco archeologico subacqueo.

Fino ad alcuni anni fa, la moderna Baia è stata un porto commerciale abbastanza trafficato; tuttavia, il tessuto urbano è in uno stato di degrado a causa di costruzioni illegali ed alto tasso di disoccupazione. La Soprintendenza Archeologica ha per lungo tempo lottato per avere il porto commerciale trasferito in un’altra zona, perché il passaggio delle navi stava infliggendo gravi danni alle strutture archeologiche subacquee, danneggiandole con eliche, chiglie ed ancore. Per tale motivo, sono stati concepiti diversi progetti per convertire in un centro turistico e fornire un nuovo incentivo per la città. Le principali modifiche che hanno portato all’istituzione del parco archeologico hanno avuto luogo nel 1994, quando le operazioni di carico e scarico delle navi sono state sospese (Davidde, 2002). Da questo momento in poi, l’intera area che comprende il parco archeologico subacqueo è stata mappata, definendone i confini e, grazie alla collaborazione dei club subacquei della zona, è stato possibile programmare un programma costante di visite turistiche nel sito sommerso. Inoltre, grazie ai recuperi di numerose statue originali dal sito durante lo scavo subacqueo, è stato possibile anche ricostruire alcune porzioni della città, come il *nymphaeum triclinium*, conservato nel Museo Archeologico ospitato nel Castello Aragonese (Davidde, 2002).

Il Parco Sommerso di Baia, è stato istituito con decreto interministeriale del 7 Agosto 2002. Da questo momento in poi, il sito ha iniziato ad essere tutelato non solo per la sua componente archeologica, ma anche per quella biologica. Per tale motivo, la tutela dell’area si sviluppa in tutti gli aspetti sia archeologici, sia naturalistici sia socio-economici.

In particolare, l’intera area è stata suddivisa in tre differenti zone, sottoposte a tre diversi regimi di tutela: una zona “A” a protezione integrale, antistante Punta Epitaffio; una zona “B” a protezione generale, che comprende il tratto di mare tra il molo del Lido Augusto e Lido Montenuovo; ed una zona “C”, a protezione parziale

(areamarinaprotetta.baia.eu). Quest’ultima zona, nello specifico, occupa, verso ovest, l’intera estensione dello scomparso *Lacus Baianus*, e, allungandosi verso est, nel tratto compreso tra la zona “A” e quella “B”, parte dell’antica superficie del lago Lucrino, bacino esterno del *Portus Iulius*.

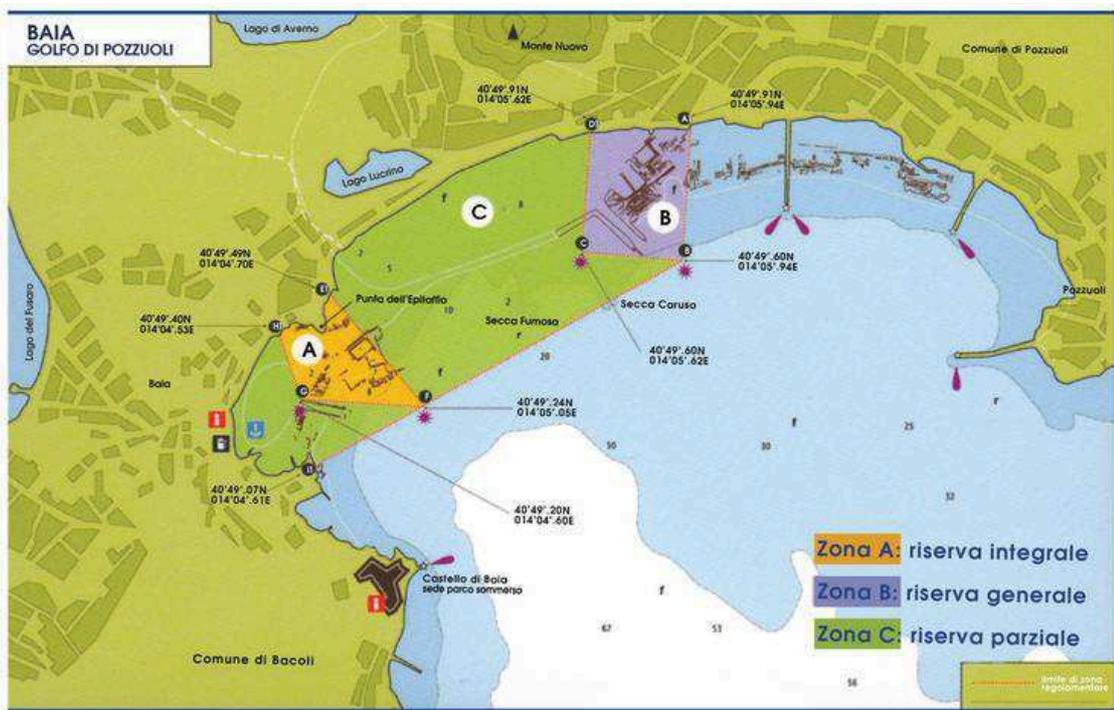


Fig. 1.7 – Suddivisione dell’intera area archeologica nelle tre differenti zone sottoposte a regime di tutela

CAPITOLO 2

Il deterioramento dei materiali lapidei in relazione al loro ambiente di conservazione

2.1 Generalità sui fenomeni di deterioramento dei materiali lapidei

Il deterioramento dei materiali lapidei dipende da una serie di fattori, tra cui la composizione chimica della roccia di partenza, la struttura, la tessitura, il grado di compattezza, il tipo di lavorazione subita dal materiale, la messa in opera e l'ambiente all'interno del quale il materiale è inserito. Naturalmente i fenomeni di alterazione e degrado di un qualsiasi materiale, sono strettamente legati ad una serie di variabili che li determinano:

- ▶ ubicazione sul territorio, orientamento, composizione, utilizzo;
- ▶ microclima (temperatura, umidità, esposizione al sole ed ai venti, precipitazioni);
- ▶ inquinamento atmosferico, cioè le caratteristiche chimico-fisiche dell'aria, della pioggia e del particolato atmosferico;
- ▶ fauna, flora e tutti i micro e macro organismi;
- ▶ proprietà dei materiali (caratteristiche mineralogiche, tessiturali e strutturali).

A tal proposito, è necessario fare il punto sui due concetti che stanno alla base dell'analisi dei processi di deterioramento di un materiale: l'alterazione ed il degrado. Facendo

riferimento alla NorMal 1/88, per alterazione si intende una modificazione del materiale che non implica necessariamente un peggioramento delle sue condizioni sotto il profilo conservativo, mentre per degrado, si intende una modificazione del materiale che comporta un peggioramento delle condizioni dello stesso, sotto il profilo conservativo.

Generalmente tre sono i processi che concorrono al degrado di un materiale lapideo, nello specifico quello fisico, chimico e biologico (Fig. 2.1). Tali meccanismi agiscono sempre in concomitanza l'uno con l'altro e, per tale motivo, lo studio delle condizioni di degrado di un materiale, deve sempre tenere in forte considerazione ognuno di essi.

Tra i principali fattori che influiscono nel degrado fisico si possono individuare la composizione mineralogica, la grana e la tessitura del materiale, il clima, e la presenza di acqua. Suddetti elementi sono fortemente legati non solo ad azioni di degrado fisico, ma anche chimico.

L'alterazione chimica produce una profonda modificazione della roccia che viene trasformata a seguito di reazioni chimiche e processi interni al materiale. Il principale agente di degrado chimico è l'acqua, responsabile di processi come le reazioni idrolitiche, l'idratazione di minerali, ossidi metallici e sali, fenomeni di dissoluzione e cristallizzazione salina. L'azione di degrado chimico sul materiale, è fortemente connessa ai processi di degrado fisico, provocando danni fisico/meccanici alla microstruttura e tessitura della roccia.

Il degrado biologico è dovuto alla presenza di organismi sul materiale. È l'insieme dei processi di natura fisica e/o chimica di alterazione dei materiali, indotti dalla crescita dei microorganismi, e si può definire come risultato dell'azione di specie viventi su un supporto lapideo in determinate condizioni ambientali. Così come per gli altri processi di deterioramento, il degrado biologico è interconnesso con quello fisico e chimico.



Fig. 2.1 – Schematizzazione causa/effetto dei processi di deterioramento dei materiali in ambiente subaereo

2.2 Il fenomeno del Biodeterioramento

“Qualsiasi cambiamento indesiderato nell’aspetto e nelle proprietà dei materiali causato dall’attività vitale degli organismi” (Hueck, 1965).

Il Biodeterioramento è indicato come l’insieme dei processi di natura fisica e/o chimica di alterazione dei materiali, indotti dalla crescita dei microrganismi. È un fenomeno molto complesso nel quale l’azione di organismi viventi su manufatti e opere dell’uomo compromette, in concomitanza con altri fattori ambientali, la leggibilità, la funzionalità e l’integrità dei medesimi.

Tra gli organismi biodeteriogeni (agenti di biodeterioramento) figurano sia vegetali che animali. Generalmente, la presenza dei microrganismi sui materiali è normale ed, in proporzioni limitate, questo fenomeno non è dannoso; diventa tale quando le condizioni esterne sono favorevoli all’attecchimento ed al loro sviluppo. Si arriva al processo di

biodeterioramento quando i microrganismi iniziano il loro ciclo vitale (la germinazione), dando origine a processi fisico-chimici che degradano i materiali. Il biodeterioramento, dunque, può essere definito come il risultato dell'azione di una o più specie viventi su un supporto in presenza di determinati fattori ambientali e del fattore tempo. La concomitanza di questi fattori costituisce l'elemento chiave per l'insorgere del danno.

Lo sviluppo sul manufatto di microrganismi/organismi (biodeteriogeni) si rileva dannoso, ai fini conservativi, in sinergia con altri fattori quali, le condizioni climatiche dell'area, la natura del manufatto, la sua ubicazione, i materiali soggetti all'aggressione, eventuali processi di degrado fisico-chimico già in essere, ecc.

I microrganismi sono presenti in tutti gli *habitat*, inclusi quelli più estremi, e possiedono una versatilità metabolica estremamente ampia e diversificata; possono insediarsi su substrati di vario genere, utilizzandoli come fonte chimica e di energia. Affinché tali organismi diventino pericolosi per il patrimonio culturale, devono non solo depositarsi su una superficie, ma anche accrescersi a spese del materiale che compone l'oggetto. In tal modo diventano biodeteriogeni, ossia organismi viventi che alterano in maniera irreversibile il supporto su cui si sviluppano e si moltiplicano.

Tra i processi responsabili dei fenomeni di biodeterioramento, si individuano quelli fisico-meccanici e quelli chimici. Questi avvengono simultaneamente, anche se, a volte, vi può essere la prevalenza degli uni o degli altri, secondo il tipo di substrato, della biocenosi e delle condizioni ambientali. Tra le cause di degrado chimico-fisiche (abiotiche) e quelle biologiche non esiste una netta separazione poiché qualsiasi processo fisico o chimico può indurre o influenzare l'attività degli organismi.

2.3 L'ambiente marino e le sue caratteristiche

La maggior parte delle caratteristiche del mare, sono determinate dalle proprietà chimiche e fisiche dell'acqua, le cui molecole sono polarizzate e legate fra di loro tramite legami ad idrogeno. La forza di coesione tra le molecole di acqua, determinata da suddetti legami, è responsabile della tensione superficiale all'interfaccia acqua-aria, nonché della viscosità dell'acqua stessa. Tale caratteristica è una proprietà dei fluidi che indica la resistenza allo scorrimento e dipende dal tipo di fluido e dalla temperatura. Negli oceani la viscosità aumenta anche con la salinità dell'acqua. La viscosità ha un effetto molto importante sulla vita degli organismi marini, perché ne condiziona le dimensioni e la forma.

L'ambiente marino è tradizionalmente suddiviso in dominio bentonico e dominio pelagico. Per dominio bentonico si intende l'ambiente dove vivono tutti gli organismi legati più o meno direttamente ai fondali. Al contrario, il dominio pelagico comprende le acque libere che si estendono dalla superficie fino agli abissi delle fosse oceaniche e nelle quali vivono tutti gli organismi che conducono una vita non vincolata in maniera esclusiva al fondale (Ardizzone, 2010).

Ognuno degli ambienti citati, avendo caratteristiche diverse fra loro, è popolato da una diversa biocenosi. Per biocenosi si intende: “un raggruppamento di esseri viventi, stabilmente insediati in un particolare ambiente nel quale vivono e si riproducono, e corrispondente per composizione e numero delle specie e degli individui a certe condizioni medie dell'ambiente stesso.” La biocenosi si mantiene costante nel tempo grazie ai delicati equilibri esistenti tra i suoi componenti e le condizioni dell'ambiente circostante. L'area geografica che presenta le condizioni, omogenee, ideali per lo sviluppo di una biocenosi si chiama biotopo (Ardizzone, 2010).

Le biocenosi cambiano in relazione alla natura del substrato: sui fondi rocciosi sono preponderanti gli organismi che vivono al di sopra del substrato, mentre sui fondi sabbiosi e fangosi sono nel complesso più rappresentativi gli organismi che vivono infossati nei sedimenti. In base al modo di vita ed ai rapporti che essi contraggono con il

substrato, gli organismi possono essere denominati sessili, sedentari e vagili. Le specie sessili sono fisse al substrato, come i coralli, le gorgonie, le spugne e la stragrande maggioranza delle alghe. Sulla sabbia e sul fango la vita sessile non è possibile, ma esistono ugualmente specie fisse al substrato come le fanerogame marine e alcune ascidie. Le specie sedentarie, pur non essendo rigidamente ancorate al substrato, stanno solitamente ferme in uno stesso posto, o si spostano poco e raramente. Le specie che si muovono più o meno rapidamente sono chiamate vagili, alcune strisciano o camminano sul fondo, e sono dette reptanti, come molti policheti, molluschi, crostacei ed echinodermi.

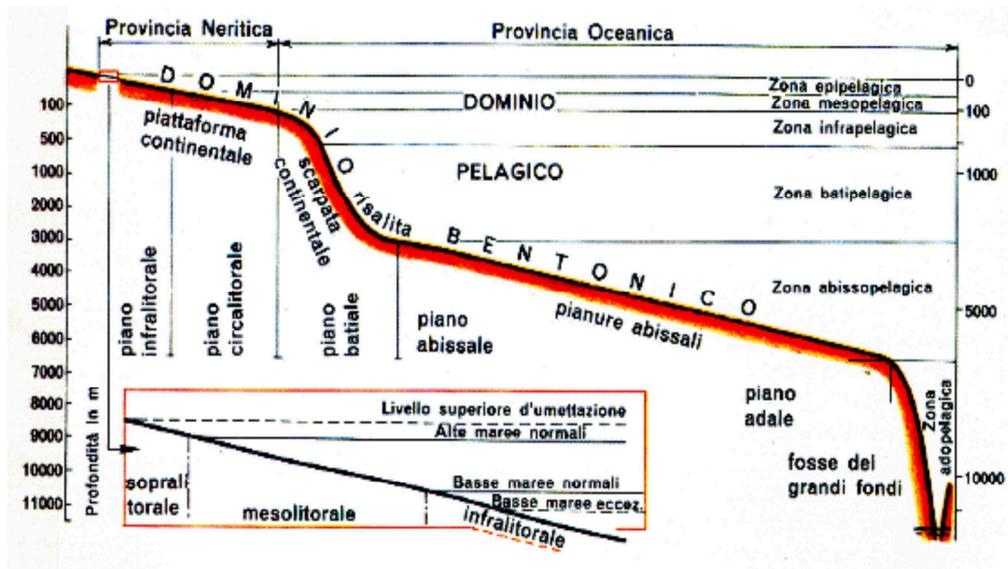


Fig. 2.2 – Il dominio bentonico è suddiviso in: sistema fitale e sistema afitale. Il primo giunge fino al punto in cui le alghe producono tanto ossigeno quanto ne consumano per i loro processi metabolici. Il secondo raggiunge le massime profondità. I piani del sistema fitale sono cinque. Adlitorale: il piano più alto sul livello medio del mare. Sopralitorale, che si colloca nella zona di transizione tra l'ambiente terrestre e quello marino. Mesolitorale: si estende tra il limite superiore dell'alta marea e il limite inferiore della bassa marea. Infralitorale: si estende dal limite inferiore della bassa marea, fino alla profondità massima alla quale l'intensità luminosa consente la vita delle fanerogame marine e delle alghe brune. Circalitorale: si estende dal limite inferiore dell'infralitorale, fino alla massima profondità alla quale si possono spingere le alghe pluricellulari capaci di fotosintesi; in quest'ultimo piano è più abbondante la componente animale rispetto a quella vegetale. Il sistema afitale comprende 3 piani: il batiale, l'abissale e l'adale (Ardizzone, 2010)

La molteplicità delle biocenosi esistenti, legato alle diverse interazioni dei fattori biotici e abiotici, ha richiesto la messa a punto di un modello di zonazione delle biocenosi bentoniche come strumento di lavoro. Tra i vari modelli proposti per il Mediterraneo, quello di Pérès & Picard (1964) ha riscosso il maggior successo, poiché adotta un criterio di classificazione di natura biologica, basandosi sulle biocenosi, indipendente dalle situazioni locali e possiede una terminologia chiara e semplice. Tale modello si basa sulla identificazione di una unità fondamentale denominata “piano”. Nell’oceanografia biologica per piano si intende lo spazio verticale caratterizzato da fattori ambientali omogenei e da cenosi di organismi statisticamente e stabilmente correlate. Il piano comprende quello spazio di fondo nel quale le condizioni ecologiche si mantengono costanti, o variano entro livelli critici, che definiscono appunto i limiti del piano stesso.

2.4 Il degrado biologico delle strutture sommerse: bioerosione, *biofouling* e *biofilm*

L’ambiente marino rappresenta spesso il sito di giacitura ideale nel quale si trovano immersi manufatti o siti archeologici. In particolare, diversi sono i tratti costieri lungo la nostra penisola, in cui la concentrazione di aree archeologiche sommerse è elevata. Tali aree possono presentare, indipendentemente dalle zone di rinvenimento e dalle epoche di appartenenza, situazioni conservative del tutto diverse, in funzione, soprattutto della profondità cui sono collocate e dalla loro eventuale periodica emergenza in superficie, legata ai moti di marea (Ricci, 2004).

In ambiente marino sommerso, l’attacco biologico sui materiali, così come la distribuzione degli organismi potenzialmente dannosi per i manufatti, implica delle interazioni particolari che dipendono fortemente da: tipologia di substrato, torbidità delle

acque, luce, temperatura, disponibilità di ossigeno, pH ecc. (Caneva *et al.*, 2005; Ricci, 2007; Nugari, 2007).

Il mare, dunque, costituisce un vero e proprio ecosistema naturale, che riunisce l'ambiente (biotopo) e le comunità di organismi viventi (biocenosi), questi ultimi distinti, in base alle loro abitudini di vita, in planctonici, nectonici e bentonici.

Fattori del biodeterioramento in ambiente subacqueo, come in quello aereo, sono dunque i biodeteriogeni, ossia organismi sia vegetali sia animali presenti anche nei domini più estremi, con una versatilità metabolica assai ampia e diversificata. I fenomeni di biodeterioramento dei materiali in ambiente subacqueo sono strettamente connessi sia alla natura chimico-fisica del substrato, sia agli aspetti concernenti l'ambiente circostante, tramite un sistema di interrelazioni fra organismo – substrato – ambiente.

Il biodeterioramento dei materiali lapidei è meglio noto come “bioerosione”, ossia un tipo di degrado attivato da organismi colonizzatori epilittici ed endolittici, che concorrono a determinare una perdita totale o parziale del substrato lapideo. La bioerosione è una delle forme più aggressive e devastanti di biodeterioramento (Ricci *et al.*, 2009).

Per quanto riguarda il fenomeno del *biofouling*, nello specifico, la traduzione letterale dall'inglese del termine *fouling* è: “sporcizia”, “impurità”. Tale espressione fa riferimento a “[...] qualsiasi associazione di organismi marini di substrato duro artificiale o anche di substrato naturale immerso, a prescindere dal luogo, dalla data e dalla durata dell'immersione stessa. Tale associazione non è definibile dal punto di vista biocenotico come entità univoca e distinta, ma varia con il mutare delle molteplici situazioni ambientali cui i substrati sono sottoposti” (Relini, 2003).

Considerando che il *fouling* si compone anche di specie biotiche, è definito *biofouling* (incrostazione biologica), indicando la presenza degli organismi che colonizzano una struttura sommersa (alghe, piante, animali, microrganismi ecc.). Il *biofouling*, sostanzialmente, è l'insieme di diversi processi la cui intensità ed estensione sono influenzate da fattori fisici, chimici e biologici, fortemente dipendenti anche dalla tipologia di substrato attaccato. Tale fenomenologia di (bio)deterioramento, può letteralmente “distruggere” i materiali, sia a causa di azioni chimiche, sia ad opera di

organismi perforanti che penetrano profondamente nel substrato, danneggiando i materiali, soprattutto se di natura calcarea.

Inoltre, riguardo alle dimensioni degli organismi pionieri, si può effettuare una distinzione netta tra *macrofouling*, ossia l'adesione di organismi marini di grandi dimensioni (policheti, briozoi, alghe, ecc.) e *microfouling* o *biofilm*, vale a dire un'aggregazione complessa di microrganismi. A tal proposito, analizzando l'intero ecosistema marino, si possono trovare svariate comunità costituite da microrganismi, che rappresentano i cosiddetti colonizzatori primari e si sviluppano sulle superfici sommerse, aderendo al substrato lapideo e formando quello che, comunemente, è chiamato, appunto, *biofilm*.

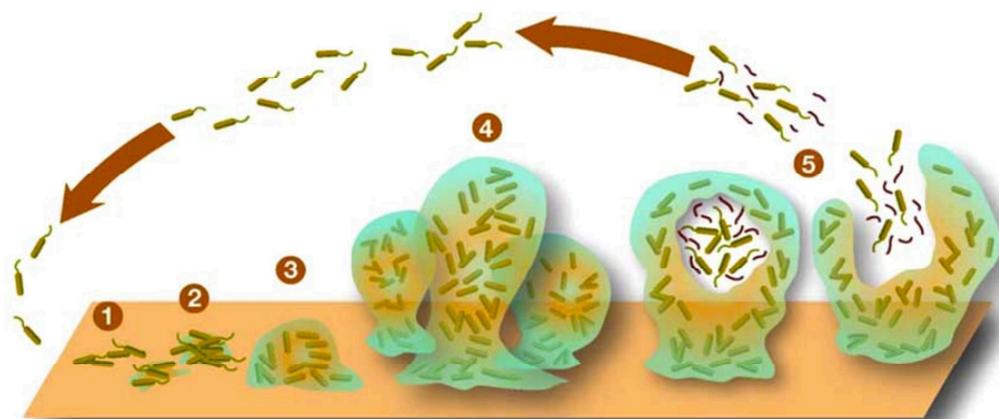


Fig. 2.3 – Modello di sviluppo del biofilm su un substrato. Leggendo i numeri in ordine crescente, si individuano le varie fasi: **1.** adesione al substrato, ovvero *sticking efficiency*, che dipende dalle proprietà della superficie del materiale colonizzato, dallo stato fisiologico dei microrganismi e dalle condizioni idrodinamiche; **2, 3.** colonizzazione, con aumento dell'aderenza cellulare; **4.** crescita, che avviene tramite divisioni cellulari e integrazioni di batteri esterni; a questo stadio inizia la colonizzazione da parte di organismi pluricellulari, sia produttori che degradatori (Davis & Williamson, 1995); **5.** climax, cioè l'ultimo stadio di sviluppo, che denota attecchimento e crescita di organismi più complessi, come macroalghe ed invertebrati marini.

Nello specifico, si definisce *biofilm*, un'associazione complessa di microrganismi immersi in una matrice adesiva e protettiva polisaccaridica (EPS) costituita da

carboidrati, proteine, acidi nucleici, lipidi/fosfolipidi ed acidi umici, che determina l'instaurarsi di processi di varia natura, tra i quali quelli di corrosione (nel caso dei materiali metallici), e favorisce lo sviluppo di organismi di dimensioni maggiori come macroalghe ed animali bentonici (Spugne, Serpulidi) (Fig. 2.3).

Il *biofilm* diventa, inoltre, un terreno preferenziale per l'insediamento di organismi bentonici che, aderendovi per parte o per tutto il loro ciclo vitale, tendono ad instaurare con il substrato delle relazioni a volte di tipo trofico. Gli organismi bentonici sono rappresentati da vegetali (Cianobatteri, Alghe) e da animali (Spugne, Briozoi, Coralli, Molluschi, ecc.). La crescita degli organismi bentonici determina la formazione dello strato incrostante di cui si è discusso in precedenza, denominato *biofouling* (Ricci *et al.*, 2007).



Fig. 2.4 – Foto subacquee di reperti archeologici sommersi, caratterizzati da fenomeni di biodeterioramento quali incrostazioni, fitobenthos e zoobenthos (archeologiasubacquee.blogspot.com).

2.4.1 Fattori e parametri che condizionano i processi di biodeterioramento

I “fattori ecologici/ambientali” che entrano in gioco nel favorire e condizionare i vari processi di biodeterioramento sono rappresentati da: luce, temperatura, acqua, profondità, ecc. Le specie che si insediano su un substrato, possono manifestare diversa tolleranza ai suddetti fattori ecologici; per tale motivo, lo studio sistematico degli organismi può fornire indicazioni importanti sulle cause che possono aver favorito l’insorgere di una determinata tipologia di colonizzazione. Nello specifico, le relazioni che gli organismi biodeteriogeni instaurano con un substrato di natura lapidea, dipendenti fortemente dai diversi fattori ambientali, sono considerevoli nel caso degli organismi vegetali, come ad esempio le micro e macro alghe.

Tra i fattori sopra specificati, la luce è tra i più importanti e vitali per lo sviluppo di microrganismi ed organismi fotoautotrofi. In particolare, l’illuminazione ha un’importanza fondamentale per quasi tutte le forme di vita, vegetali ed animali che siano. La luce solare, penetrando nel mare, viene notevolmente attenuata dall’acqua; ciò vuol dire che cala di intensità con la profondità (Fig. 2.5).

Questo significa che, a seconda della profondità e della diversa intensità della luce, cambia la distribuzione delle alghe bentoniche. La colonizzazione vegetale bentonica, costituita dal *fitobenthos*, dunque, muta la sua composizione e tipologia in base alla profondità. Tuttavia, nell’ambito degli studi dei processi di *biofouling*, la crescita algale assume più importanza nelle zone superficiali, raggiunte, cioè, maggiormente dalla luce solare.

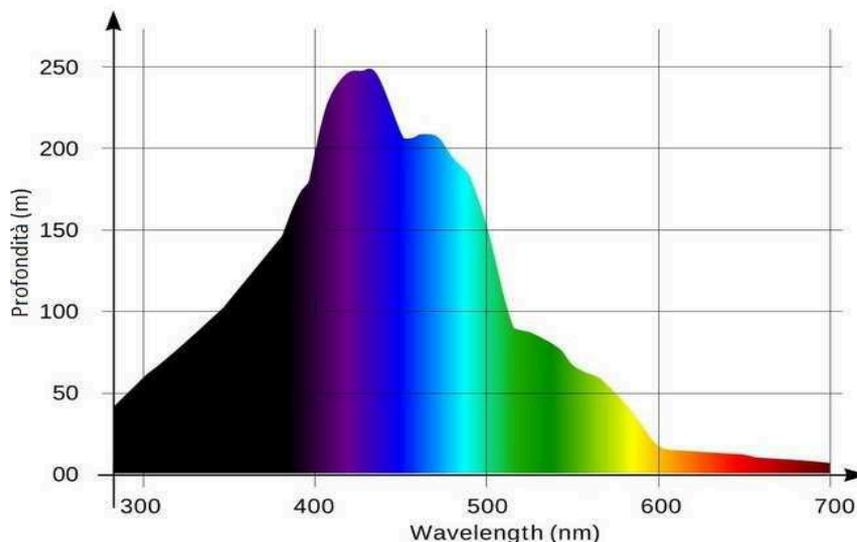


Fig. 2.5 – Diagramma che rappresenta la differente penetrazione della luce nell'acqua di mare in relazione alla profondità. L'asse x riporta la lunghezza d'onda in nm, l'asse y la profondità espressa in metri. È chiaro come le lunghezze d'onda comprese tra 370 e 500 nm circa penetrino meglio in profondità. Le lunghezze d'onda superiori a 600 nm sono in grado di penetrare solo in acque basse.

Per quanto concerne, invece, gli organismi animali (*zoobenthos*), la luce non esercita un ruolo basilare, anche se influenza il loro sviluppo in rapporto alla loro interazione con i vegetali, in special modo nelle zone soggette all'infiltramento della luce. Tra i biodeteriogeni bentonici animali, i più rappresentativi sono costituiti da Spugne, Serpulidi, Briozoi, Antozoi e Molluschi, particolarmente Bivalvi.

Altro fattore molto importante è l'ossigeno. Questo, in acqua, ha una diffusione estremamente lenta ed il suo trasporto nel mare è strettamente legato alle correnti. Nelle acque superficiali si trovano disciolti in media 8 mg/l di ossigeno. Tale valore rappresenta in genere il livello di saturazione (100%), che può variare con la temperatura e la salinità. La salinità è indubbiamente la caratteristica più nota dell'acqua marina ed anche una tra quelle che maggiormente condizionano la vita degli organismi. La salinità è dovuta alla presenza di numerosi composti tra i quali il Cloruro di Sodio (NaCl), il Cloruro di Magnesio (MgCl₂) ed il Solfato di Magnesio (MgSO₄).

Un altro parametro che influisce sulla distribuzione delle specie in ambiente marino, è la temperatura, che condiziona la crescita degli organismi, influenzando la cinetica delle reazioni biochimiche e la struttura delle molecole che costituiscono le cellule.

Infine, ma non per importanza, tra i fattori incidenti nell'ambito dello sviluppo dei processi di biodeterioramento, vi sono il pH e le correnti marine; il primo influisce sullo sviluppo di varie tipologie di organismi, soprattutto modo quelli che vivono a diretto contatto con i substrati, le seconde, hanno importanza biologica perché strettamente connesse con i parametri chimico-fisici, ed assicurano il continuo ricambio dell'acqua.

2.5 Organismi fautori del biodeterioramento sulle strutture sommerse

Come già ampiamente discusso in precedenza, i fautori dei fenomeni di deterioramento in ambiente marino su manufatti sommersi sono i macro ed i microorganismi. Tra le svariate tipologie di organismi, si individuano sia organismi vegetali (Cianobatteri ed Alghe), che organismi animali (Spugne, Briozoi, Coralli, Molluschi ecc.).

Riguardo alle esigenze nutrizionali degli organismi, è bene delineare anche il ruolo tra organismi "autotrofi" ed "eterotrofi" che intaccano i substrati in zone sommerse. Gli organismi ed i microorganismi denominati autotrofi (alghe, batteri fotosintetici e chemiosintetici, ecc.) utilizzano sostanze inorganiche per sintetizzare le molecole organiche necessarie al loro fabbisogno nutrizionale. In molti casi, tuttavia, la presenza su un manufatto di sostanze sia inorganiche che organiche, può determinare lo sviluppo anche di microorganismi eterotrofi (funghi e batteri). Tale situazione comporta una maggiore diversità nei fenomeni di degrado.

L'interazione biodeteriogeno-substrato varia in funzione del tipo di organismo e dei suoi meccanismi di adesione, dalla capacità di interazione con il substrato e, di conseguenza dal tipo di substrato.

Di seguito si riportano i principali organismi responsabili dei fenomeni di biodeterioramento riscontrabili in ambiente marino sommerso, indicandone le caratteristiche generali ed i fenomeni di degrado derivanti dalla loro azione.

2.5.1 Spugne

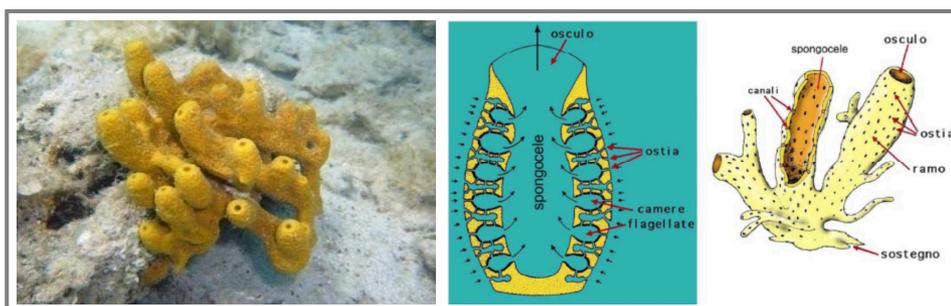


Fig. 2.6 – Esempio di spugna e schematizzazione della sua struttura

Le spugne perforanti sono organismi appartenenti al *phylum Porifera* e costituiscono un gruppo zoologico dalle caratteristiche peculiari; hanno la capacità di “bucare” i substrati carbonatici, minerali e biogenici presenti nell’ambiente marino. Un aspetto che colpisce subito l’osservatore è la loro forma, generalmente incrostante, a volte globosa, tubulare o ramificata che si erge dal basso verso l’alto e, soprattutto, la loro immobilità. Per questo motivo gli studiosi del passato hanno considerato a lungo le Spugne come dei vegetali. È stato soltanto nel 1765 che il naturalista inglese John Ellis scoprì l’identità animale di questi organismi. Secondo alcuni autori si conoscono circa 5.000 specie di spugne, secondo altri autori invece le specie esistenti sono 10.000. Quello che è certo è che sono organismi acquatici soprattutto marini; solo una famiglia, quella degli Spongilidi, annovera dei componenti che vivono in acque dolci. Generalmente le

spugne hanno dimensioni comprese fra pochi millimetri e un metro. Sono organismi bentonici sessili, filtratori, che utilizzano cellule flagellate per pompare acqua nei loro sistemi di canali e possono essere incrostanti o eretti, assumendo morfologie diverse secondo le caratteristiche ambientali (substrato, correnti, moto ondoso). Lo scheletro delle spugne può essere organico o mineralizzato (costituito da elementi a forma d'ago, le spicole, sia silicei che calcarei, dispersi nel tessuto oppure saldati l'uno all'altro a formare un'impalcatura rigida). Le spicole, nello specifico, sono piccoli elementi scheletrici di varia forma che sono secreti all'interno di speciali cellule (sclerociti).

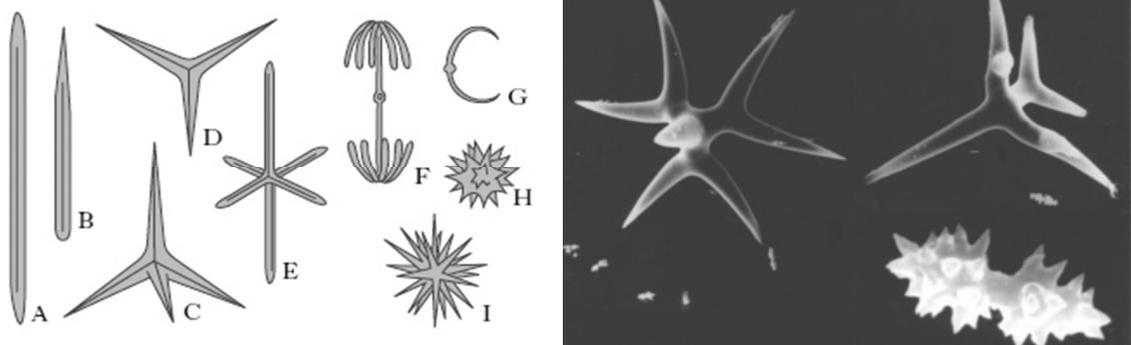


Fig. 2.7 – Varii tipi di spicole. A, B) monoassoni; C) tetrassoni; D, E) triassoni; F) anfidisco; G) sigma; H, I) a sfera

Le spicole vengono in genere classificate in base al numero d'assi (Fig. 2.7):

- ▶ monoassone: spicola a un solo asse con o senza ornamentazione alle estremità o lungo l'asse stesso;
- ▶ triassone: spicola con tre assi disposti su un unico piano o su tre piani (la spicola può avere da tre a sei raggi);
- ▶ tetrassone: spicola con 4 assi a 120° che non giacciono sullo stesso piano. In molti casi uno degli assi che non giace sullo stesso piano assume dimensioni diverse.

- ▶ poliassone: spicola costituita da molti raggi che si irradiano da un punto centrale.

Tuttavia, possono anche essere classificate in base alle dimensioni:

- ▶ megasclere: spicole di grandi dimensioni (>100 micron), costituiscono un elemento molto utile per il riconoscimento delle varie specie, formano inoltre l'apparato di sostegno vero e proprio;
- ▶ microsclere: spicole di piccole dimensioni (<50 micron); poco comuni nella documentazione fossile in quanto si trovano di solito isolate nei sedimenti. Assolvono funzioni secondarie come la protezione della superficie e la coesione delle macrosclere.

Questi organismi, vivono generalmente in acque molto limpide in quanto le particelle in sospensione potrebbero ostruire i canali della loro rete interna danneggiandole in modo irreparabile. Per questo motivo possono crescere su fondali fangosi solo in acque molto calme, dove difficilmente si possa trovare melma in sospensione.

I Poriferi si rinvengono facilmente all'interno di grotte e cavità rocciose. Sono organismi molto competitivi e, in condizioni favorevoli, a causa della loro velocità di crescita, più rapida di quella degli altri organismi marini, riescono a prevalere su tutti i loro vicini avvolgendoli e soffocandoli con la loro massa corporea.

La loro azione perforante, si esplica per mezzo di secrezioni acide che permettono alla spugna di creare una complessa rete di camere e gallerie all'interno delle quali avviene lo sviluppo (Fig. 2.8). Dopo essersi fissata al substrato calcareo, la larva di spugna inizia a scavare una serie di gallerie, di forme e dimensioni variabili nelle diverse specie, aderendo molto fortemente con i suoi tessuti alle pareti



Fig. 2.8 – Esempio di frammento roccioso completamente ricoperto da fori di varia dimensione prodotti dall'azione di spugne perforanti (pitting e micropitting)

calcareae. Gli esemplari di alcune specie, in condizioni favorevoli, non trovando più lo spazio per scavare nuove gallerie, proseguono il loro sviluppo all'esterno. Se la spugna si accresce ulteriormente in forma libera, arriva a disgregare completamente il substrato originario.

L'azione delle spugne perforanti, la cui famiglia più importante è quella Clionidae, diffusa ampiamente nel Mediterraneo, rappresenta quindi un importante elemento nei processi di erosione e di produzione di sedimenti. Le specie appartenenti al genere *Cliona* vivono all'interno di formazioni calcaree che perforano con secrezioni acide. L'attività erosiva dei Clionidi consiste nello scavo e nella produzione di una rete di gallerie e camere all'interno delle quali l'animale sviluppa i propri tessuti (Calcinai *et al.*, 2001).

In profondità vivono soprattutto individui appartenenti alla classe delle *Hyalosponge*, viceversa vicino alla superficie, si individuano spugne cornee le quali, grazie alla particolare elasticità della spongina di cui sono composte, resistono molto bene all'azione del moto ondoso.

2.5.2 Anellidi (Serpulidi)



Fig. 2.9 – Esempio di serpulide fossile; nello specifico “*Serpula Vermicularis*”

Gli Anellidi costituiscono un grande *Phylum* di animali comprendente i vermi segmentati, con circa 75000 specie attualmente conosciute. Le loro dimensioni possono variare dal millimetro fino ai tre metri. La maggior parte degli Anellidi vive nel mare, soprattutto a contatto con il fondo, con forme bentoniche mobili o sedentarie ed in alcuni

casi, specie pelagiche. Gli Anellidi si dividono in tre grandi classi: *Polychaeta*, *Aeolosomata*, *Clitellata*. I “Policheti”, in ambiente acquatico, soprattutto marino, manifestano un particolare ruolo in veste di colonizzatori di substrati. Nella classe dei Policheti gioca un ruolo molto importante la famiglia dei “Serpulidi”, le cui diverse specie, svolgono un ruolo di incrostanti sui substrati colonizzati. I Serpulidi sono un gruppo di Anellidi essenzialmente marini. Questi animali, lunghi da pochi millimetri ad una decina di centimetri, vivono in un tubo calcareo da loro stessi prodotto, generalmente cementato a rocce od altri corpi sommersi.

Per quel che riguarda l’azione biodeteriogenica che l’organismo svolge, tendenzialmente i serpulidi non arrecano grossi danni fisico-meccanici ai substrati colonizzati tranne nei casi in cui si insediano all’interno di lacune o di fessure del substrato ove possono produrre, con la crescita del tubo calcareo, una pressione che può causare fenomeni di disgregazione o rottura. Tendenzialmente il danno prevalente è di tipo estetico. Svolgono un possibile ruolo “bioprotettivo”.

2.5.3 Protisti (Diatomee)

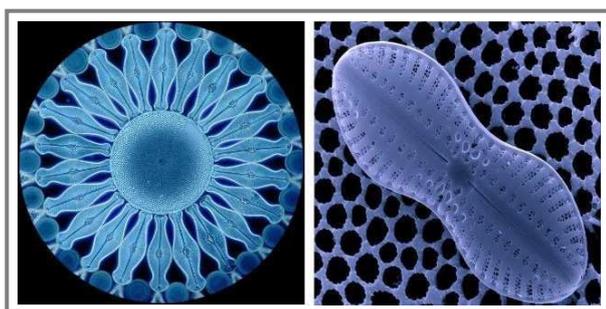


Fig. 2.10 – Esempio di diatomee, centrales con simmetria raggiata e pennales con simmetria bilaterale

Il Regno dei Protisti, comprende taluni organismi che non possono essere considerati né piante, né animali; le uniche caratteristiche utili per classificarli sono l’unicellularità o la pluricellularità. I Protisti presentano due piani organizzativi fondamentali: quello della “cellula flagellata” e quello della “cellula ameboide”. Il primo è tipico dei protisti che

vivono in piena acqua (planctonici), il secondo è consueto dei protisti che strisciano o si ancorano sul fondo (bentonici). I Protisti, oltre a colonizzare ambienti acquatici, fungono talvolta da parassiti interni di organismi superiori, ma solo poche specie possono tollerare l'ambiente terrestre a condizione che il tasso di umidità ambientale sia elevato. Abbondano in mare, in laghi, nelle acque stagnanti.

Nello specifico, le Diatomee sono Protisti, ad affinità vegetale, unicellulari microscopici, di dimensioni comprese tra 10 e 200 μm e uno scheletro di silice. La parete cellulare silicizzata forma un guscio, chiamato frustulo, costituito da due valve che si sovrappongono chiudendosi l'una nell'altra. Le valve sono finemente perforate; la più grande è detta epivalva (o epiteca), la più piccola ipoalva (o ipoteca).

Le diatomee sono sia planctoniche (*phytoplankton*) che bentoniche e popolano tutti gli ambienti acquatici (acque dolci, salmastre e marine), nello specifico si distribuiscono nelle acque superficiali (meno di 100 m) per poter ricevere i raggi luminosi ed attuare la fotosintesi.

Sulla base della simmetria del frustulo, le diatomee sono state suddivise in due gruppi:

- ▶ *Centrales*, a simmetria raggiata; in veduta superiore presentano un profilo circolare, triangolare o quadrato. Sono tutte planctoniche ed in prevalenza marine;
- ▶ *Pennales*, a simmetria bilaterale, allungate. Perforazioni e strutture scheletriche sono disposte ad angolo retto rispetto ad una linea mediana delle valve spesso rappresentata da una linea fessurata alla sommità detta rafe. Sono prevalentemente bentoniche e sono presenti in acque dolci, salmastre e marine di bassa profondità.

2.5.4 Briozoi



Fig. 2.11 – Esempio Briozoi. Nello specifico, in foto è rappresentata la “sertella”. Che appartiene al phylum dei briozoi, alla classe dei gimnolemi ed all’ordine dei cheilostomi.

Il Phylum Bryozoa (Briozoi) o Ectoprocta è composto da agglomerati di individui invertebrati (zoidi), riuniti in colonie erette od incrostanti e con dimensioni di circa 1 mm di diametro fino a 5 mm di lunghezza. Non mancano colonie formate da milioni di individui che si estendono per circa 1m. Ogni singolo animale è costituito da uno zooide, involucro allungato a doppia parete (zooecio) di tipo calcareo o chitinoso che conferisce forma allo scheletro.

Sono animali quasi esclusivamente marini: sono esseri bentonici sessili, cioè vivono ancorati alle rocce, senza possibilità di movimento. Si ritrovano soprattutto diffusi in zone litoranee su substrati rocciosi, acque in movimento o calme e ben ossigenate. Le colonie formano delicate incrostazioni su conchiglie e rocce di sostegno.

I briozoi, così come i serpulidi, hanno la caratteristica di generare incrostazioni sui materiali, mutando la leggibilità del substrato. A volte possono svolgere un “ruolo bioprotettivo” sui substrati colonizzati.

2.5.5 Balani (Artropodi)



Fig. 2.12 – Esempio di incrostazione dovuta a balani.

L'evoluzione degli artropodi è iniziata in ambiente acquatico ed a tale ambiente appartengono ancora molte forme, riferibili soprattutto al *subphylum* dei “Crostacei”. Più di una linea evolutiva, all'interno del *phylum*, è passata dall'habitat acquatico, anche all'ambiente terrestre, ottenendovi uno straordinario successo adattativo, testimoniato dall'enorme numero di specie di insetti e di aracnidi terrestri oggi presenti.

Il *Phylum* degli Artropodi è suddiviso in quattro *subphylum*. Di questi, tre comprendono rappresentanti attualmente viventi ed uno artropodi estinti. Tra quelli viventi vi sono: *Subphylum Chelicerata* (comprende Aracnidi), *Subphylum Crustacea*, *Subphylum Uniramia* (comprende Insetti); quello comprendente gli organismi estinti è il *Subphylum Trilobita*.

Per quanto riguarda i processi di biodeterioramento dei manufatti sommersi, oggetto di interesse è il *subphylum* dei “Crostacei”. I “Balani”, conosciuti anche come “denti di cane”, sono forme evolute di crostacei adattati alla vita sedentaria, appartenenti alla sottoclasse Cirripedi. Sono tra i più comuni animali che abitano sulle coste rocciose e sulle costruzioni in legno presenti in aree portuali. Si raggruppano in colonie che possono raggiungere il numero di 30000 individui per m², con dimensioni tra 1 e 2,5 cm (Isac & Moyse, 1990). Tendenzialmente, tale tipologia di organismo, non arreca degrado di tipo meccanico-fisico, ma prevalentemente di tipo o estetico con evidenti incrostazioni, la cui presenza implica l'illeggibilità del substrato colonizzato. Tuttavia, le incrostazioni generate da tali organismi risultano difficilmente rimovibili.

2.5.6 Alghe



Fig. 2.13 – Esempio di alga rossa incrostante, associata a presenza di serpulidi

Il gruppo delle alghe comprende organismi planctonici e bentonici molto diversi tra loro, a struttura relativamente semplice, che popolano gli ambienti d’acqua, sia dolce che marina. Le alghe rivestono un ruolo di primaria importanza, infatti, sono responsabili della produzione di ossigeno e quindi dell’ossidazione delle acque. Appartengono al Regno dei vegetali e, come tali, sono in grado di effettuare la fotosintesi, grazie alla presenza di clorofilla e altri pigmenti accessori. Vengono definite “tallofite”, proprio perché il loro corpo vegetale non è altro che un “tallo”, una struttura cioè priva di veri tessuti o organi specializzati.

Esistono tre grandi divisioni: *Chlorophyta* o Alghe Verdi, *Phaeophyta* o Alghe Brune, *Rhodophyta* o Alghe Rosse.

Le “Alghe Verdi” comprendono circa 9000 specie riunite in circa 600 ordini. Sono tra tutte le alghe, quelle più vicine alle piante superiori e sono per il 90% d’acqua dolce.

Le “Alghe Brune” comprendono forme generalmente marine e sono, probabilmente, le alghe più evolute data la notevole complessità cui può raggiungere il tallo. Il colore bruno-verdastro è causato dalla presenza di un pigmento caratteristico, la “fucoxantina”.

Le “Alghe Rosse” comprendono oltre 5000 specie, la maggior parte di mare. Il colore rosso è da attribuire alla presenza di un particolare pigmento, la “ficoeritrina”. L’unica classe di questa divisione (*Rhodophyceae*), si divide in due sottoclassi: *Bangioideae* e *Florideae*. La prima è primitiva caratterizzata da un tallo poco evoluto mentre i membri della seconda presentano un tallo a cladomi molto sviluppato.

Nell'ambito dei processi di biodeterioramento, quelle, tra le alghe, che rivestono il ruolo principale, essendo organismi incrostanti, sono le *Rhodophyceae*, alghe pluricellulari con tipica colorazione rossastra o violetta, prevalentemente marine e bentoniche, alcune epifite o addirittura parassite di altre alghe, che mostrano una maggior predilezione per i mari caldi. Tra queste alghe ve ne sono alcune calcaree, la cui caratteristica è quella di essere impregnate di “carbonato di calcio” (CaCO_3). Vivono in genere fino a 20 m di profondità lungo le scogliere, anche in zone ad elevato idrodinamismo dove possono creare vere e proprie formazioni rocciose.

Questi organismi entrano a far parte del gruppo di biodeteriogeni che giocano un ruolo importante nella degradazione di substrati in ambiente sommerso; la loro azione può generare micro-gallerie di pochi micron di diametro (di solito 10-20 micron) e produrre una fitta rete di perforazioni, definita “microboring” (Ricci *et al.*, 2009). Probabilmente la degradazione avviene attraverso processi di dissoluzione biochimica, dovuti alla produzione di sostanze acide o chelanti rilasciate dai filamenti delle cellule apicali.

CAPITOLO 3

Materiali lapidei, prodotti nanostrutturati e metodi analitici per la caratterizzazione.

3.1 Dai materiali archeologici alla sperimentazione su litotipi di cava: campionamento, prodotti per la conservazione e protocolli analitici.

Essendo il fine ultimo del progetto di ricerca quello di sperimentare prodotti per la conservazione dei materiali archeologici situati o provenienti nei/dai siti sommersi, è stato progettato un piano diagnostico sperimentale che ha previsto inizialmente lo studio dei reperti archeologici ed, in seguito, la sperimentazione di formulati per la conservazione.

La scelta dei prodotti e delle metodologie conservative è stata basata sugli studi inerenti le condizioni e le patologie di deterioramento dei campioni archeologici, tramite indagini diagnostiche utili sia per la caratterizzazione dei materiali, che per lo studio dei fenomeni di degrado. Inoltre, sulla base delle caratteristiche dei materiali archeologici, è stato possibile testare i formulati per il restauro utilizzando materiali lapidei aventi caratteristiche simili ai campioni archeologici.

Adoperando come punto di partenza i risultati ottenuti dalle analisi del degrado sui campioni archeologici di tufo e di laterizio riguardanti gli effetti che il biodeterioramento ha avuto sui diversi campioni, è stato possibile effettuare delle scelte sulle tipologie di materiali da utilizzare per la sperimentazione.

La sperimentazione, dunque, è stata condotta esclusivamente su lastre di Tufo. Tale scelta, come già ribadito, è stata improntata sui risultati ottenuti dalle analisi riguardanti le patologie di degrado riscontrate sulle due differenti tipologie di materiale archeologico. Le analisi sul degrado, infatti, hanno messo in luce un comportamento migliore in termini di resistenza chimico-fisica dei laterizi rispetto ai materiali piroclastici; tale differenziazione, sarà descritta dettagliatamente in seguito (*vedi Cap. 4*).

Sono state realizzate, quindi, due serie di provini di Tufo Giallo Napoletano, una con provini di dimensioni 5x5x2 cm da utilizzare per i test di laboratorio e, contemporaneamente, l'altra con lastre di Tufo Giallo Napoletano di dimensioni pari a 20x30x2 cm. La scelta di utilizzare il Tufo Giallo Napoletano scaturisce dal fatto che sia dal punto di vista chimico-mineralogico che da quello fisico-meccanico, risulta essere molto affine ai campioni di tufo archeologico provenienti dal sito sommerso, nonché facilmente reperibile in cava.

3.2 Litotipi studiati: ignimbriti e laterizi

Dalla letteratura esistente sulla città sommersa di Baia, ed altresì grazie anche ai continui studi sul sito archeologico, è stato possibile ricavare informazioni sulle tipologie di materiale lapideo presenti nell'area. Le varie strutture costituenti la città, dai pavimenti alle mura perimetrali, sino agli elementi architettonici, risultano costituiti prevalentemente da marmi ed ignimbriti (comunemente chiamato tufo); i primi, provengono dalle principali cave del mediterraneo (Ricca *et al.*, 2014), i secondi hanno provenienza locale. In quantità relativamente minore vi sono malte e laterizi. Dai *report* fotografici realizzati nel sito negli anni, è stato possibile individuare che la maggior parte delle strutture architettoniche portanti quali mura perimetrali e colonne, sono costituite da ignimbrite, a differenza delle pavimentazioni e di alcune lastre

decorative, costituite da marmo. L'utilizzo, invece dei laterizi, si ritrova in alcune murature e pilastri. Lo studio dei materiali archeologici condotto nel presente lavoro di ricerca, ha focalizzato l'attenzione su due tipologie di litotipi presenti nel sito, nello specifico quelli utilizzati nella realizzazione delle strutture architettoniche, cioè Ignimbriti e Laterizi.

La presenza del tufo caratterizza l'area Napoletana sin dai primi insediamenti umani, incidendo sull'architettura e sull'edilizia. L'impiego dei materiali vulcanici, in passato, ha rivestito una notevole importanza per l'economia della Campania che, tra le regioni d'Italia, è tra quelle che dispone in maggiori quantità di questi litotipi (Maggiore, 1934). L'ampia disponibilità, unitamente alle buone caratteristiche fisiche e meccaniche del litotipo, hanno fatto sì che la gran parte delle costruzioni realizzate nel centro antico di Napoli, siano costituite da tufo giallo. Nello specifico, per ciò che riguarda il Tufo Giallo Napoletano, il suo utilizzo come pietra da costruzione è una consuetudine plurimillenaria. La facilità di scavo ha, infatti, permesso sia l'approvvigionamento di un ottimo materiale da costruzione, che la realizzazione di immense opere sotterranee: dai sepolcri ai luoghi di culto; dalle vie di comunicazione alle reti di sottoservizi (Cardone, 1990).

Già durante il periodo greco il TGN era utilizzato per la realizzazione di colonne e bassorilievi. L'estrazione del materiale avveniva in sotterraneo e spesso direttamente dal sottosuolo dell'area di edificazione, sia per evitare gli oneri connessi al trasporto del materiale, sia per disporre al di sotto dell'edificio, di volumi da adibire a deposito o cisterna in cui raccogliere le acque piovane.

In età romana il TGN (utilizzato facciavista) continuò ad essere il materiale da costruzione per eccellenza, utilizzato come elemento strutturale ma anche, in taluni casi, decorativo. Per quanto attiene ai dettagli strettamente geologici, inerenti le ipotesi di formazione del materiale, si rimanda al *Cap. 1*.

Per quel che concerne i laterizi, con tale nome si intende un materiale a pasta porosa, utilizzato sin da tempi remoti come materiale da costruzione. La realizzazione di tale tipologia di manufatto, si esplica utilizzando argille pressate in forme prestabilite, asciugate e cotte in forni a temperature variabili dagli 800 ai 1100°C. La semplicità della composizione e della lavorazione, unite alle ottime qualità fisico-

chimiche, hanno contribuito fin dall'inizio a farne il materiale edilizio per eccellenza. Nel corso dei secoli, la lavorazione del laterizio è profondamente mutata, coinvolgendo metodologie produttive, tipologie e caratteristiche dei prodotti, forzata in parte dall'evoluzione dell'industrializzazione, ed in parte dalla trasformazione dei processi edilizi.

I resti più antichi di edifici costruiti con mattoni crudi di argilla semplicemente essiccati al sole sono stati rinvenuti in Palestina, a Gerico (circa 7.800 a.C.); in Mesopotamia, intorno al 4000 a.C., si assiste alla produzione “standardizzata” di mattoni crudi di forma rettangolare, in seguito utilizzati insieme al bitume per realizzare le *ziggurat*, grandiosi templi gradonati a base quadrilatera. Anche in Egitto si ritrova l'uso del mattone crudo, utilizzato per ambienti di servizio e per gli antichi edifici funebri derivanti dai tumuli dell'Alto Egitto.

Tuttavia, i veri maestri nell'applicazione della tecnica costruttiva dei laterizi furono gli antichi romani. I mattoni crudi romani (*lateres*) venivano prodotti con argilla cretosa chiara o rossa. La qualità dei mattoni cotti dipendeva da due fattori: dall'impasto, che doveva essere a grana fine, poroso ed omogeneo, e dalla buona riuscita della cottura. Ogni cottura dava differenti qualità di mattoni, che venivano selezionati e destinati ai diversi usi.

Il materiale base per la produzione dei laterizi è l'argilla. Quest'ultima ha composizione variabile e può essere distinta in base al procedimento di formazione in: argilla primaria od autoctona, oppure argilla secondaria od alloctona. La classificazione delle argille è resa difficile dalla granulometria fine e dal fatto che esse non formano un insieme unico né per composizione mineralogica né per modalità di trasporto e di sedimentazione. La scala di *Wentworth* è quella maggiormente utilizzata per la loro classificazione, e distingue le argille in:

- ▶ argille limose (da 64 a 4 μm)
- ▶ argille fini (< 4 μm).

Esse sono costituite prevalentemente da alluminosilicati idrati e da piccole quantità di ossidi (ossido di titanio, di ferro, di magnesio, di calcio, di sodio e di potassio), e sono capaci di assorbire acqua e costituire un impasto con caratteristiche plastiche,

impartendo così la forma desiderata, che viene mantenuta anche dopo essiccazione e cottura (Bianchi et al., 2003). Per ciò che concerne la plasticità delle argille, essa è da attribuire al fatto che, all'atto dell'impasto, tra le lamelle cristalline caratterizzanti i fillosilicati, si inserisce un velo di molecole d'acqua che ne permette lo scorrimento reciproco, con conseguente possibilità di modellazione. Le molecole d'acqua aderiscono fortemente alla superficie delle lamelle cristalline, per cui la massa rimane ancora fortemente viscosa e conserva la forma impartita.

La silice ha la funzione di costituire una sorta di scheletro portante del prodotto, controllando adeguatamente le variazioni dimensionali, in particolare il ritiro, associato alle fasi di essiccazione e cottura, che, se eccessivo, potrebbe incidere negativamente sull'integrità dei prodotti. Gli impasti devono contenere un'adeguata quantità di "scheletro" capace di far mantenere all'oggetto in cottura la forma datagli con l'operazione di foggatura; lo scheletro è spesso rappresentato da sabbie o frammenti di rocce. La presenza di abbondante scheletro rende così la struttura dell'impasto meno rigida, in grado quindi di sopportare le differenti dilatazioni delle parti dell'oggetto quando è sottoposto a riscaldamento (Bianchi et al., 2003). Al fine di raggiungere determinate caratteristiche fisiche e/o meccaniche del prodotto finale, è fondamentale che, durante la cottura della miscela ceramica, si formi una fase liquida. Il fenomeno di fusione ha inizio sulla superficie delle particelle e, secondo la composizione dell'impasto e del tipo di prodotto che si vuole ottenere, può coinvolgere porzioni più o meno estese del materiale. Il liquido che si forma tende poi a riempire le porosità residue (prodotte dall'essiccazione o dalla liberazione di composti gassosi durante la cottura), inducendo così un riassetto delle particelle ed una progressiva compattazione, tanto maggiore quanto più intensa è la quantità di liquido che si forma. Durante il raffreddamento, il liquido si trasforma in una fase vetrosa relativamente compatta, che viene così a costituire la matrice del prodotto.

3.3 Campionamento dei materiali archeologici

L'attività di campionamento in mare dei materiali lapidei è stata svolta dal Nucleo per gli Interventi di Archeologia Subacquea dell'ISCR. Le modalità di campionamento (dimensioni e numero dei campioni, zone di prelevamento) sono state decise dopo un'attenta osservazione visiva delle strutture sommerse. Per ciascun litotipo campionato nell'area oggetto della sperimentazione è stato stabilito un protocollo *ad hoc*, in base alle analisi da realizzare. Il prelievo dei campioni (Fig. 3.1) è stato portato a termine facendo riferimento alle indicazioni contenute nella NorMal 3/80 che fornisce i criteri e le modalità per il campionamento e l'analisi dei materiali lapidei. Già dopo l'osservazione autoptica è stata evidenziata la varietà di materiali impiegati in opera (nel caso specifico tufi e laterizi) per i quali è stato possibile individuare e distinguere le macrostrutture, il colore ed altre eventuali caratteristiche dei materiali, nonché le forme e lo stato di conservazione anche in funzione della quota e dell'esposizione.

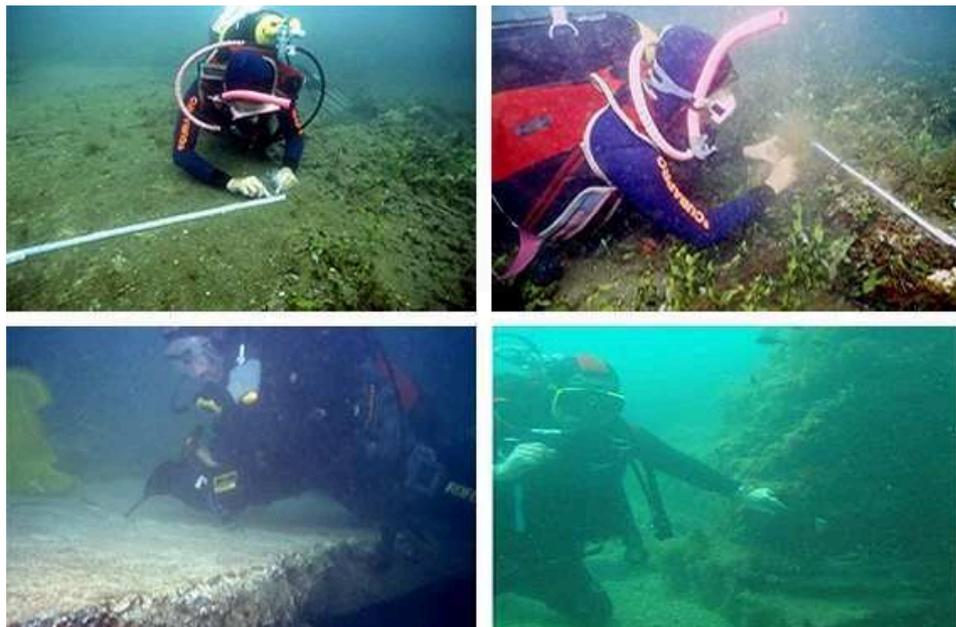


Fig. 3.1 –Fotografie subacquee relative alla fase di campionamento effettuata dal nucleo per gli Interventi di Archeologia Subacquea dell'ISCR

I campionamenti all'interno del sito sommerso, sono stati ridotti al minimo e praticati in zone nascoste o in porzioni crollate; in altri casi si è preferito utilizzare reperti o frammenti di reperti che potevano essere messi sicuramente in relazione con le strutture od i manufatti d'interesse (per es. tessere di rivestimento parietale o pavimentale rinvenuti in prossimità degli ambienti, tufi caduti dalle murature ecc.). Ogni campionamento ha rispettato i principi di significatività del campione nei confronti del materiale costitutivo, spesso eterogeneo, rispettando, contemporaneamente, il criterio della minima invasività. Per quanto concerne i campionamenti effettuati direttamente sulle superfici architettoniche si è cercato di contenere il numero e di limitare le dimensioni dei prelievi, pur garantendo le finalità analitiche e l'interpretazione dei risultati. Per effettuare i prelievi si è fatto uso degli utensili e delle tecniche di prelievo più idonei, scelti di volta in volta anche in base alla consistenza del materiale. In particolare sono stati utilizzati bisturi per il materiale incoerente e scalpelli per materiale più o meno coerente.

Ogni singolo campione, dopo il prelievo è stato conservato in contenitori di materiale inerte, tappati ermeticamente e contrassegnati con le sigle corrispondenti al prelievo. Sono state eseguite fotografie del sito nel suo complesso e delle zone da cui sono stati prelevati i campioni.

In totale, sono stati prelevati 13 campioni archeologici di tufo e 16 campioni di laterizio così come indicato nella mappa in Fig. 3.2. Le zone di prelievo scelte, sono le prime aree all'interno delle quali l'ISCR aveva già precedentemente deciso di avviare i lavori di recupero dell'intera città sommersa; nello specifico, la zona campionata è quella della "Villa a Protiro". Trattandosi di un sito archeologico estremamente importante, le fasi di prelievo sono state eseguite sotto stretto controllo delle autorità competenti, cercando di prelevare quantità indispensabili di materiale archeologico. Nella Tab. 3.1, si riportano le sigle dei campioni archeologici prelevati, indicandone il litotipo, le dimensioni e la zona di prelievo già indicata nella mappa.

Sigla	Litotipo	Dimensione (cm)	Zona di prelievo
VT_1	Tufo	5x5x2	Murature settore Est
VT_3	Tufo	5x3x2	Murature settore Est
VT_5	Tufo	5x5x3	Murature settore Est
VT_6	Tufo	3x2x2	Murature settore Est
VT_7	Tufo	5x5x2	Murature settore Est
VT_9	Tufo	4x3x3	Murature settore Est
VT_11	Tufo	5x5x3	Murature settore Est
VT_12	Tufo	5x5x2	Murature settore Est
VT_13	Tufo	5x5x3	Murature settore Est
VT_14	Tufo	5x3x3	Murature settore Nord
VT_15	Tufo	5x3x2	Murature settore Nord
VT_16	Tufo	5x5x2	Murature settore Nord
VT_17	Tufo	5x3x2	Murature settore Nord
VL_1	Laterizio	5x5x2	Murature settore Est
VL_2	Laterizio	5x5x2	Murature settore Est
VL_3	Laterizio	5x5x2	Murature settore Est
VL_4	Laterizio	5x5x2	Murature settore Est
VL_5	Laterizio	5x3x2	Murature settore Est
VL_6	Laterizio	4x4x2	Murature settore Sud
VL_7	Laterizio	5x5x2	Murature settore Sud
VL_8	Laterizio	5x8x2	Murature settore Sud
VL_9	Laterizio	5x3x2	Murature settore Sud
VL_10	Laterizio	5x5x2	Murature settore Sud
VL_11	Laterizio	5x5x2	Murature settore Nord
VL_L1	Laterizio	5x3x2	Murature settore Nord
VM_L1	Laterizio	5x5x2	Murature settore Nord
VM_L2	Laterizio	5x5x2	Murature settore Nord
VM_L3	Laterizio	5x3x2	Murature settore Nord
VM_4L	Laterizio	5x5x2	Murature settore Nord

Tab. 3.1 – Elenco dei campioni archeologici prelevati dal sito sommerso, con relativa sigla, dimensione ed indicazione della zona di prelievo

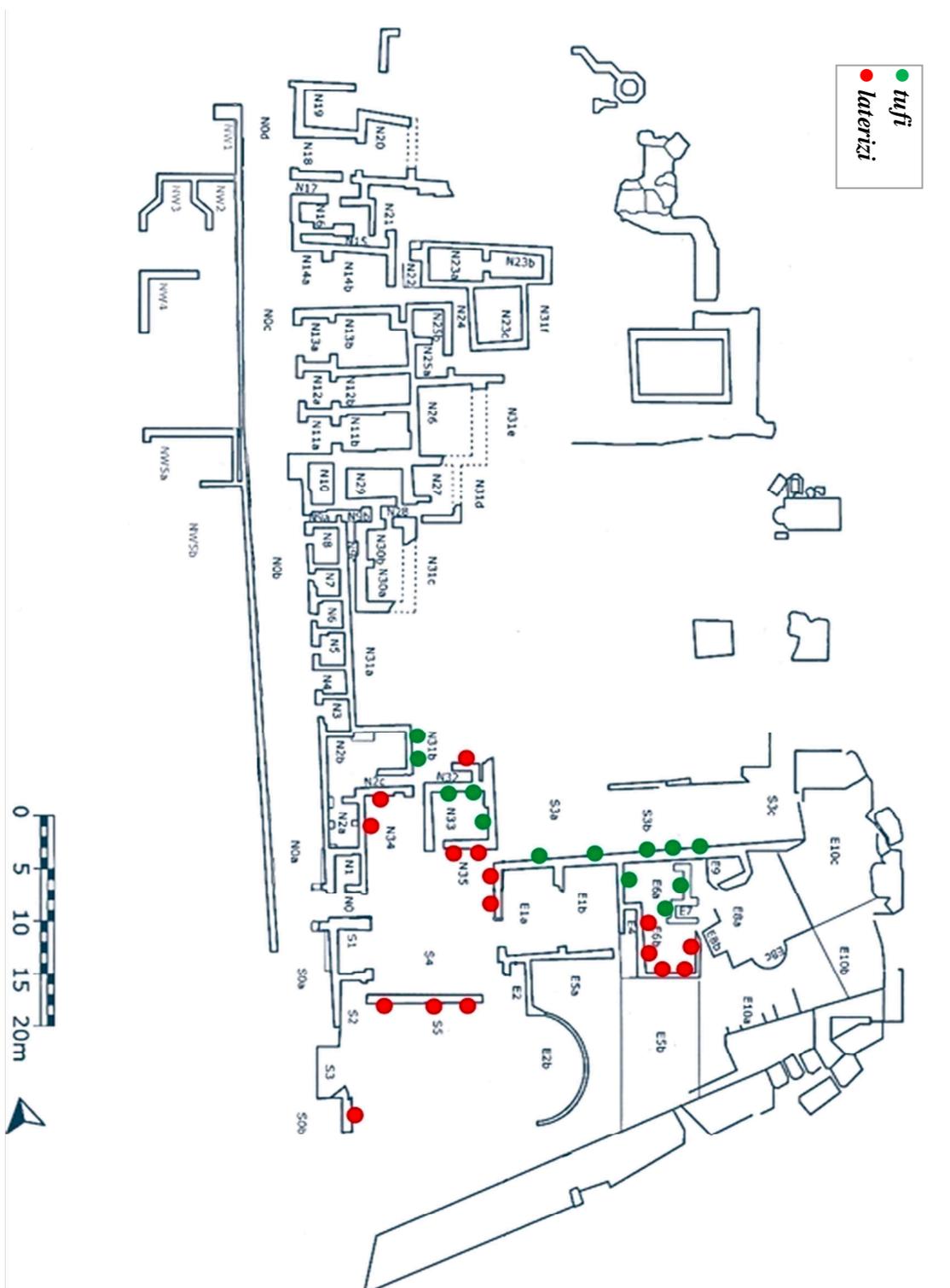


Fig. 3.2 – Mappa della Villa a Protiro, con relativi punti di campionamento.

3.4 I materiali per la sperimentazione: campionamento e realizzazione provini

3.4.1 Campionamento in cava del TGN

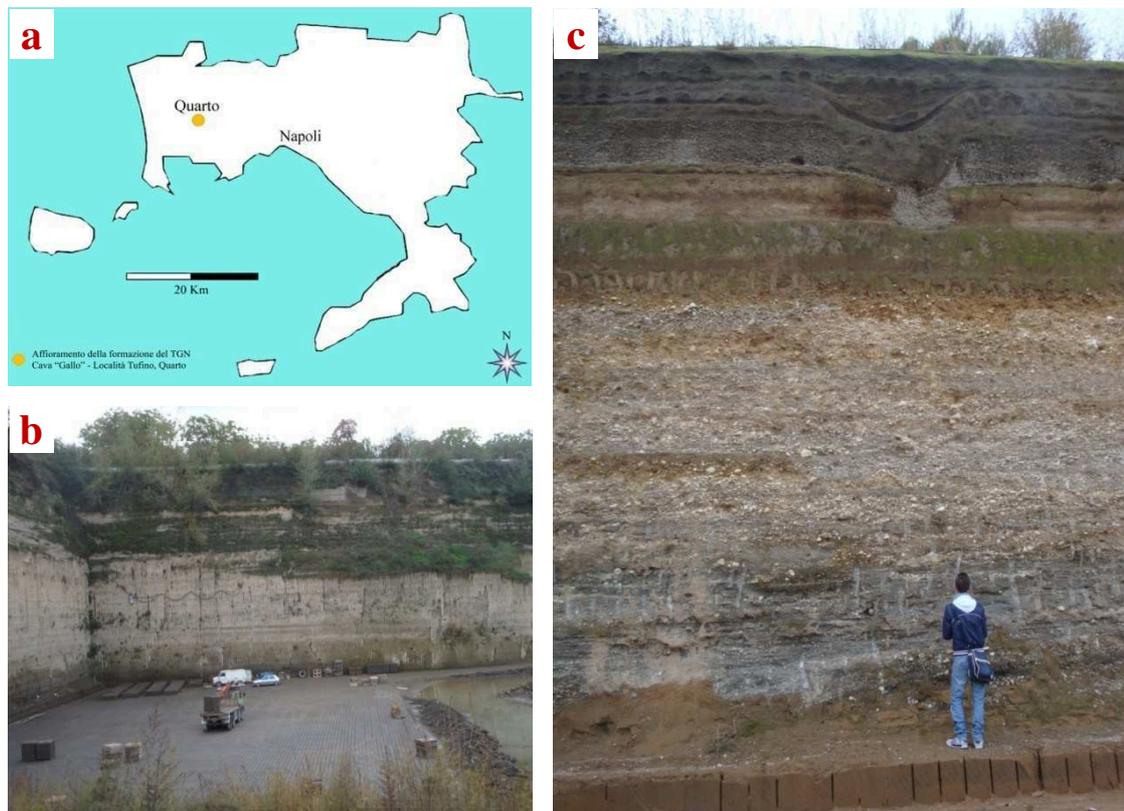


Fig. 3.3 – a) Particolare della cava di campionamento con posizionamento della cava “Gallo”; b) Cava Gallo, Tufino-Na: contatto a giorno del tufo grigiastro con il tufo giallastro; c) Cava Gallo, Tufino-Na: successione al tetto del tufo giallo, costituita da depositi fluviali e suoli.

Regione CAMPANIA	Cava “Gallo”, comune di Tufino, Quarto (Na)
Comune QUARTO	Cava ATTIVA
Materiale estratto TUFO GIALLO NAP.	Tipologia A CIELO APERTO IN FOSSA
h. scavo 15	largh. Scavo 200
prof. Scavo 250	superf. 50000

Tab. 3.2– Tabella indicativa riportante le principali informazioni e dati tecnici relativi al sito di estrazione dei materiali lapidei utilizzati

La scelta dei materiali da utilizzare per la sperimentazione è ricaduta, come già specificato, sul Tufo Giallo Napoletano. Per il campionamento in cava, è stato individuato un importante sito estrattivo di TGN nella provincia di Napoli, per l'esattezza la cava "Gallo" nel comune di Tufino a Quarto (Na). Qui sono state eseguite sia operazioni di campionamento sia di rilevamento, queste ultime finalizzate a ricostruire la generica stratigrafia della zona, individuandone le litologie presenti. La campionatura in oggetto è stata operata dai fronti di cava aperti, per concessione delle rispettive ditte interessate esercenti le attività di cava.

Per quanto riguarda la stratigrafia, nell'area di cava affiora alla base un corpo di tufo grigiastro a contatto, al tetto, con un corpo di tufo giallastro spesso una decina di metri (Fig. 3.3 b); ad esso seguono depositi fluviali costituiti da alternanze di detrito calcareo grossolano e fine in matrice piroclastica, per uno spessore di circa 5 metri, al cui tetto si trovano terreni eluviali di origine piroclastica spessi in totale circa 2 metri (Fig. 3.3 c).

3.4.2 Realizzazione dei provini di TGN e delle strutture porta campioni

Il materiale tufaceo campionato è stato ridotto in lastre di dimensioni 30x20x2 cm (Fig. 3.4). Le misure sono state scelte per far sì che la superficie d'indagine non fosse troppo limitata e che, durante la fase di trattamento con i formulati, ci fosse la possibilità di applicarli "in doppio" sullo stesso lato della lastra (diviso in due porzioni) e non su lati opposti. Nel caso dei tufi, tale aspetto è fondamentale, perché, essendo dei materiali estremamente porosi, l'applicazione di prodotti diversi o dello stesso prodotto a diverse concentrazioni sui lati opposti delle lastre avrebbe creato problemi di contaminazione e rilasciato risultati poco attendibili. Il numero di lastre realizzate è stato stabilito in seguito alla scelta dei formulati da applicare, alle modalità di trattamento delle stesse lastre con i formulati, ed in base alle

svariate operazioni di prelievo previste durante la fase di monitoraggio dei campioni (*vedi Cap. 5*). In aggiunta alle lastre sottoposte a trattamento, ne sono state previste altre da immergere in condizioni tal quali e da utilizzare come “bianco” di riferimento. In totale, sono state realizzate 66 lastre di Tufo Giallo Napoletano.

Le dimensioni delle lastre sono state, inoltre, la base per la realizzazione dei portacampioni. Nello specifico, questi ultimi sono stati immaginati come degli “espositori”, atti a posizionare i provini nei fondali marini, in grado di accogliere e sostenere le lastre di materiale lapideo, tenendo conto delle condizioni dell’ambiente subacqueo (es.



Fig. 3.4 – Esempio di lastra di TGN di dimensioni 30x20x2 cm. – Provenienza: cava “Gallo”, Tufino – Quarto (Na)

direzioni delle mareggiate, correnti). Gli espositori sono stati realizzati in alluminio e consentono di ospitare 20 lastre su due file orizzontali sovrapposte (Fig. 3.5). Il telaio che sta alla base dell’espositore, anch’esso in alluminio, ha delle dimensioni di 1x1x1m. In definitiva, in base al numero delle lastre, sono stati assemblati 4 espositori. Oltre alle lastre di cui sopra, utilizzate per testare i trattamenti conservativi direttamente in mare, è stata prevista la realizzazione di diverse serie di altri provini di Tufo Giallo Napoletano, di misura pari a 5x5x2 cm. Tali provini, sono stati utilizzati esclusivamente per testare i formulati in laboratorio prima di effettuare l’applicazione sulle lastre. Nello specifico, considerando i formulati scelti, le diverse concentrazioni da utilizzare e le svariate prove cui sottoporli per valutarne le proprietà, è stata prevista la realizzazione di 66 provini di TGN (*Vedi Cap. 5*).

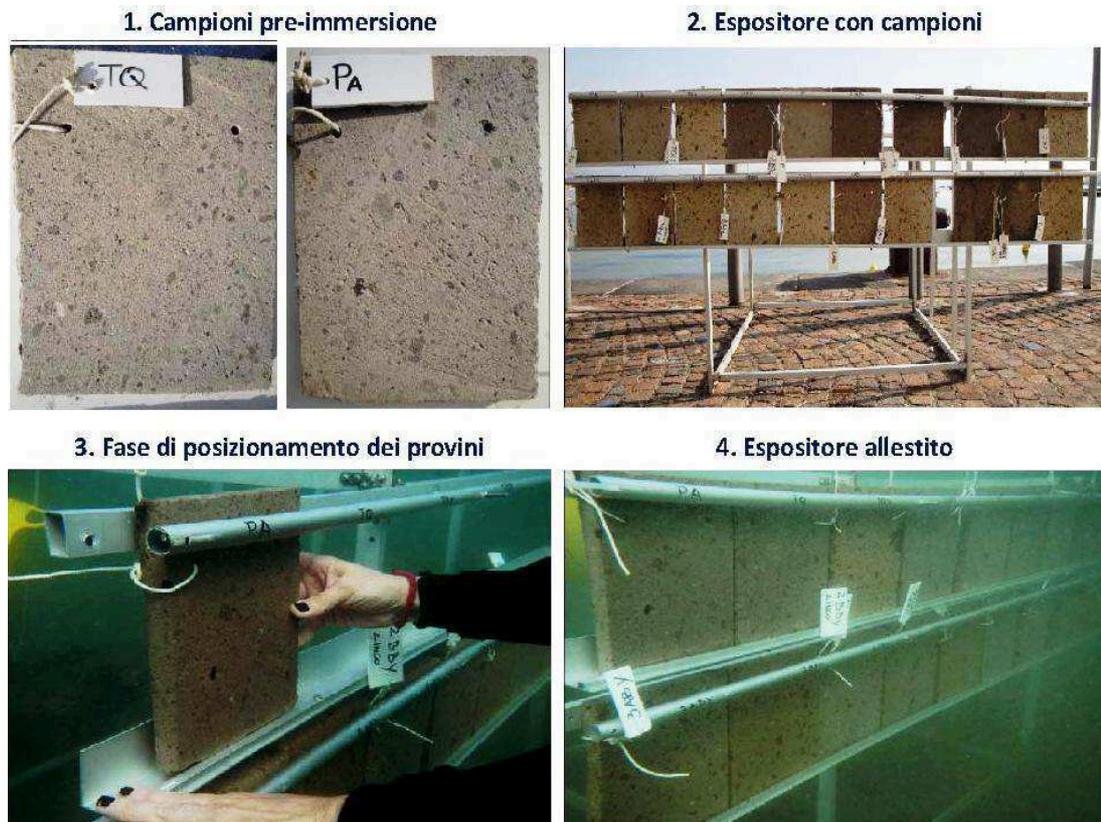


Fig. 3.5 – Esempio di espositore in alluminio utilizzato per il posizionamento dei campioni in mare.

3.5 I trattamenti conservativi e la loro evoluzione

Lo sviluppo scientifico e tecnologico nel campo dei trattamenti conservativi dei materiali lapidei si basa prevalentemente sulla continua ricerca di metodologie e prodotti innovativi. Nel corso del tempo, infatti, l'inadeguatezza di molti dei trattamenti utilizzati per la conservazione, ha incoraggiato gli sforzi della ricerca per sviluppare nuovi materiali e procedure per il mantenimento dei beni culturali. Tuttavia, i continui studi sui processi di alterazione, sia dei materiali lapidei, sia degli stessi prodotti e metodi utilizzati per la protezione ed il consolidamento, permettono di dimostrare che un trattamento "perfetto" che protegga indefinitamente i materiali

esposti all'ambiente non esista (Lazzarini & Tabassi, 1986). Ciò nonostante, è chiaro che, quando dissesti di tipo meccanico-fisico, chimico e biologico, causano la perdita delle caratteristiche di un manufatto è d'obbligo la messa in pratica di interventi che possano bloccare o, quantomeno, rallentare i processi di degrado in atto. Il problema più delicato è comunque quello delle caratterizzazioni necessarie a verificare i comportamenti prestazionali delle svariate metodologie di intervento (prodotti e metodi di applicazione).

3.5.1 Pulitura, protezione e consolidamento

La pulitura è un'operazione complessa che richiede un'attenta analisi del quadro patologico generale e delle specifiche tipologie di degrado. Lo scopo è di rimuovere quanto dannoso per il materiale lapideo, rispettando le caratteristiche del manufatto (NorMal 20/85). L'esecuzione di tale fase si avvale di metodi che vanno impiegati con diversa gradualità ed intensità a seconda sia del tipo di degrado da asportare che del tipo di materiale da salvaguardare.

Per quanto concerne, invece, le fasi di applicazione di sostanze protettive e/o consolidanti, l'utilizzo per gli interventi di conservazione, di materiali e prodotti diversi e nuovi rispetto a quelli originari è una necessità che sta alla base di un qualsivoglia atto conservativo; l'uso di materiali diversi, non deve, tuttavia, alterare l'estetica o la struttura del manufatto. Un importante concetto, infatti, alla base della scienza della conservazione, prevede che nel restauro di un'opera debbano essere impiegati materiali la cui natura chimico-fisica sia il più possibile compatibile con quella dei materiali originali. Nello specifico, il potere protettivo o consolidante di una sostanza dipende, infatti, non solo dalla struttura chimica del prodotto impiegato e dalla quantità applicata per unità di superficie, ma anche da un insieme di fattori (modalità applicative, natura e quantità del solvente impiegato, porosità e diametro dei pori del materiale da proteggere, etc.), che concorrono a determinare la prestazione

finale (Pasetti, 1995). Secondo la Uni Normale 20/85, le proprietà che dovrebbe possedere una sostanza utilizzata per la conservazione, sono le seguenti:

- ▶ impermeabilità all'acqua liquida;
- ▶ permeabilità all'acqua in fase di vapore;
- ▶ assenza di influenza sulle proprietà ottiche del materiale;
- ▶ facile applicabilità e facilità di penetrazione nel sistema capillare del materiale;
- ▶ reversibilità o facile removibilità;
- ▶ inerzia chimica nei confronti del materiale lapideo ed assenza di prodotti di decomposizione dannosi;
- ▶ stabilità agli agenti chimici;
- ▶ stabilità chimica all'invecchiamento, in particolare alle radiazioni luminose;
- ▶ durata del potere protettivo.

Quanto detto fino ad ora va visto sotto un'ottica che tenga in considerazione i progressi che negli ultimi anni hanno interessato le scienze applicate alla conservazione dei beni culturali. Le nuove tecnologie, infatti, mirano a fornire metodologie e prodotti innovativi nel campo della conservazione.

Nello specifico, l'“apertura” del mondo dei beni culturali al campo delle nanoscienze, è molto vantaggiosa, perché porta alla definizione di nuovi materiali per la protezione ed il consolidamento dei manufatti. L'applicazione di nanomateriali, inoltre, produce innumerevoli vantaggi connessi sia al loro utilizzo che al loro basso impatto ambientale.

3.6 La scienza della conservazione per i materiali sommersi: pulitura e trattamenti *antifouling*, dalle navi ai beni archeologici

Essendo nella condizione di dover studiare materiali provenienti dall'ambiente subacqueo marino, considerando altresì lo scopo primario della ricerca consistente nella caratterizzazione delle patologie di degrado finalizzato alla sperimentazione di prodotti per il restauro, è necessario avere un'idea di quali siano, se esistono, i prodotti ed i metodi utilizzati a tal fine.

Con il termine *antifouling*, si intende letteralmente “anti sporcizia”, facendo riferimento all'azione antivegetativa di alcune sostanze che arrestano il meccanismo di proliferazione degli organismi e mantengono intatte più a lungo le superfici sommerse. Tale metodologia è molto applicata nell'ambito della protezione delle carene delle imbarcazioni, strutture portuali, pontili, condotte e cavi sottomarini ecc., che costantemente, diventano superfici utili per la colonizzazione e la proliferazione di organismi biodeteriogeni (Fig. 3.6).



Fig. 3.6 – Esempio di colonizzazione di tipo macrofouling sullo scafo di due imbarcazioni

In questo campo, i metodi tradizionali più economici e funzionali per la prevenzione della crescita dei micro organismi acquatici su tali strutture, hanno tradizionalmente coinvolto l'utilizzo di rivestimenti protettivi a base di sostanze tossiche “biocide”

quali, ad esempio, Mercurio, Piombo, Cromo, Stagno, Rame. Sebbene tali rivestimenti abbiano rappresentato una buona difesa contro l'aggressione dei biodeteriogeni, bisogna pur ricordare l'elevata tossicità di alcuni di essi, non solo per gli organismi acquatici, ma anche per gli esseri umani. Per tale motivo, da diversi anni sono stati messi sotto osservazione e, alcuni di essi, banditi dalla Comunità Internazionale (IMO – *International Maritime Organisation*); tra questi un esempio eclatante è costituito dallo Stagno, largamente utilizzato in passato ed ora eliminato per il suo elevato potere inquinante.

A livello mondiale vengono impiegati diversi tipi di biocidi, che solitamente vengono miscelati ad ossido di rame o di zinco. Il rame, infatti, sia come ossido che come tiocianato ha una buona attività antivegetativa nei confronti della maggior parte degli organismi marini.

Nuove formulazioni, inoltre, frutto della costante ricerca dei produttori, si stanno affacciando sul mercato introducendo innovazioni interessanti. Un esempio sono le vernici antivegetative a base di silicone. Tali vernici rappresentano un'alternativa alle vernici a base di biocidi, perché agiscono impedendo o riducendo di molto l'adesione del *fouling* marino allo scafo. Esistono, altresì, tecnologie alternative a quelle basate sul rilascio di sostanze chimiche; queste consistono in metodi *antifouling* di tipo "fisico" piuttosto che "chimico". Un'ampia varietà di soluzioni di questo genere è già stata esaminata, come l'impiego di correnti elettriche, barriere d'aria, radiazioni ultraviolette, campi magnetici, trattamenti termo e criogenici (Swain, 1998), vibrazioni acustiche (Branscomb & Rittshoff, 1994), *coating* piezoelettrici (Rahmoune *et al.*, 1995) e *coating* radioattivi (Gitlitz, 1981). Tuttavia, queste soluzioni, non pratiche e difficili da applicare, si sono rivelate solamente temporanee o specifiche solo per alcuni organismi acquatici e dunque non hanno trovato interesse se non per alcune applicazioni limitate e specialistiche.

Lo studio dei prodotti e delle metodologie utilizzate per la protezione delle suddette strutture sommerse (carene di imbarcazioni, condotte, cavi sottomarini ecc.), ha consentito di spostare l'attenzione anche su altri materiali potenzialmente presenti in ambiente sommerso, quelli di interesse culturale. Partendo, dunque, dalla conoscenza dei metodi di protezione di strutture e materiali "moderni", è stato

possibile traslare tali conoscenze su materiali più “antichi”, adattandovi le metodologie ed i prodotti utilizzati. Nello specifico, l’applicazione di prodotti *antifouling* per i beni culturali sommersi, associa l’utilizzo di prodotti antimicrobici ed antivegetativi presenti sul mercato, aventi anche le migliori caratteristiche eco tossicologiche, con prodotti di nuova generazione, in special modo nanostrutturati. Altresì, anche le operazioni “meccaniche” di pulitura, seppur prendano spunto dalle metodologie utilizzate per gli scafi delle navi ecc., sono state adattate alle caratteristiche dei materiali archeologici; per tale motivo, la pulitura meccanica dei materiali viene condotta tramite frese, spazzole e mini-scalpelli, destinati alle diverse tipologie di incrostazioni e superfici da trattare.

In tale ambito, bisogna tenere in considerazione tutta una serie di problematiche, che spaziano dalla tipologia di materiale da trattare, notevolmente diverso da quello costituente le imbarcazioni o le condotte sottomarine, al tipo di degrado presente sul materiale (diversificato a seconda della natura del substrato), ed alle caratteristiche topografiche ed ecologiche dell’ambiente sottomarino in cui sono inserite le strutture archeologiche, che, nella maggioranza dei casi, risultano essere proibitive, considerando che le operazioni di conservazione avvengono *in situ*.

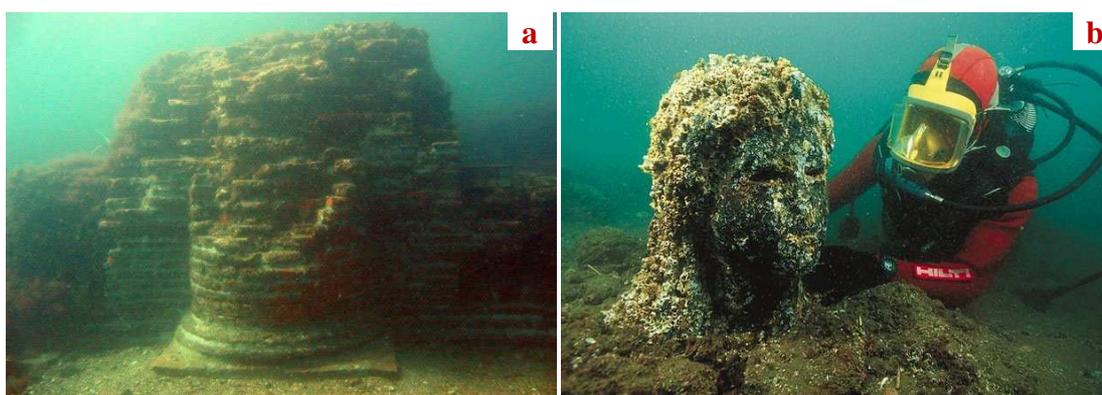


Fig. 3.7 – Esempio di due reperti appartenenti al sito sommerso di Baia. (a) colonna e porzione di muratura in laterizio, (b) porzione di statua. È evidente in entrambe i casi l’elevata presenza di *biofouling*.

3.7 Nanomateriali e nanotecnologie: peculiarità ed utilizzi

Le nanotecnologie (Feynmann, 1960) costituiscono un nuovo approccio che si basa sulla comprensione e la conoscenza approfondita delle proprietà della materia su scala nanometrica: un nanometro ($= 10^{-9} = 1$ miliardesimo di metro), corrisponde alla lunghezza di una piccola molecola. Su questa scala la materia presenta svariate proprietà, a volte molto sorprendenti. Le nanotecnologie sono spesso descritte come potenzialmente “perturbatrici” o “rivoluzionarie” a livello di impatto sui metodi di produzione industriale. Esse apportano possibili soluzioni ad una serie di problemi attuali grazie a materiali, componenti e sistemi più piccoli, più leggeri, più rapidi ed efficaci. Tali possibilità aprono nuove prospettive per la creazione di ricchezza e occupazione.

Non esiste ancora una definizione universalmente accettata per nanoscienze e nanotecnologie, ma ve ne sono diverse simili tra loro. Secondo quella data nel 2004 dal *Royal Society & The Royal Academy of Engineering (UK)*, “[...] nanoscienza è lo studio dei fenomeni e la manipolazione di materiali su scala atomica, molecolare e macromolecolare, dove le proprietà differiscono notevolmente da quelle a scala più ampia” e “La nanotecnologia è la progettazione, la caratterizzazione, la produzione e l'applicazione di strutture, dispositivi e sistemi attraverso il controllo forma e dimensione su scala nanometrica [...]”.

Le nano scienze costituiscono il punto di incontro di discipline diverse che vanno dalla fisica quantistica, alla chimica supramolecolare, dalla scienza dei materiali, alla biologia molecolare e rappresentano una realtà ormai affermata nel mondo della ricerca. Le nanotecnologie, puntano a sfruttare ed applicare i metodi e le conoscenze derivanti dalle nanoscienze. Esse fanno riferimento ad un insieme di tecnologie, tecniche e processi che richiedono un approccio multidisciplinare e consentono la creazione e utilizzazione di materiali, dispositivi e sistemi con dimensioni a livello nanometrico. Il mondo delle nanotecnologie è quello compreso tra 1 e 100 nanometri e sono “nanoprodotti” quei materiali o dispositivi nei quali vi è almeno un componente funzionale con dimensioni inferiori a 100 nm.

Le prospettive rivoluzionarie associate alla nanotecnologie derivano dal fatto che, come detto, a questi livelli dimensionali, i comportamenti e le caratteristiche della materia cambiano drasticamente e le nanotecnologie rappresentano un modo radicalmente nuovo di produrre per ottenere materiali, strutture e dispositivi con proprietà e funzionalità grandemente migliorate o del tutto nuove.

Le proprietà peculiari di tali materiali, risiedono proprio nelle loro caratteristiche a livello nanodimensionale. Al di sotto dei 100 nanometri infatti, la percentuale di atomi di superficie di un corpo diventa sempre più significativa fino a predominare su quella degli atomi interni quando la dimensione è assai prossima al nanometro. Nei materiali nanostrutturati diventano fondamentali, quindi, forze come quelle di tensione superficiale e di *Van Der Waals*. Tale condizione fisica permette di ottenere proprietà e caratteristiche nuove, come l'alta reattività ed il controllo e la modulazione della reattività e delle loro proprietà mediante il controllo della forma delle particelle (Baglioni, 2006).

Per quanto concerne i processi di lavorazione dei nano materiali, questi sono di natura complessa e richiedono un accurato controllo al fine di ottenere le prestazioni richieste. Nel caso dei nanocomposti una delle principali difficoltà risiede nell'attitudine delle nanoparticelle ad aggregarsi in forme cristalline di dimensioni micrometriche per ridurre la propria energia libera di superficie. È necessario che le cariche siano disperse uniformemente nella matrice e che ciascuna presenti le medesime caratteristiche di forma, dimensione e composizione, contribuendo alla stessa maniera al raggiungimento delle proprietà finali del composito (la forma delle nanoparticelle, ad esempio, risulta fondamentale per aumentare la resistenza meccanica del materiale secondo direzioni preferenziali). Due sono le strade per operare a livello nanometrico (Fig. 3.8). Una fa riferimento all'approccio cosiddetto *top down*, che significa ridurre con metodi fisici le dimensioni delle strutture verso livelli nano. Le tecniche della microelettronica sono riconducibili a questo approccio e, proprio per questo, costituiscono la strada di più immediato utilizzo per entrare nel mondo "nano". La nanoelettronica e la ne sono un esempio, così come ad oggi la nanoelettronica costituisce l'applicazione più diffusa delle nanotecnologie. L'altra via è invece quella cosiddetta *bottom up*. Essa sta ad indicare l'approccio nel quale,

partendo da piccoli componenti, normalmente molecole o aggregati di molecole, si cerca di controllarne/indirizzarne l'assemblaggio utilizzandoli come *building blocks* per realizzare nanostrutture, sia di tipo inorganico che organico/biologico.

Le aspettative maggiori, quelle che più si identificano con le nanotecnologie e le loro potenzialità, sono associate all'approccio *bottom up*, la realizzazione cioè di strutture a livello nanometrico replicando in maniera controllata processi che già avvengono in natura ed ottenere quelle proprietà che sono specifiche della scala nanometrica (nanotech.it). Numerosi prodotti riconducibili all'utilizzo delle nanotecnologie sono già disponibili sul mercato o sono in procinto di esserlo. Tra essi si possono citare, ad esempio, nanoparticelle per cosmetici o per *coatings* e vernici, tessuti tecnici e abbigliamento, articoli sportivi, ma anche nanocompositi, *hard disks* con superfici nanostrutturate per registrazione dati ad altissima densità, *chips* di memoria con dimensioni inferiori a 100 nm, dispositivi fotonici, superfici autopulenti, sistemi per diagnostica medica, ecc. Le applicazioni potenziali sono letteralmente infinite.

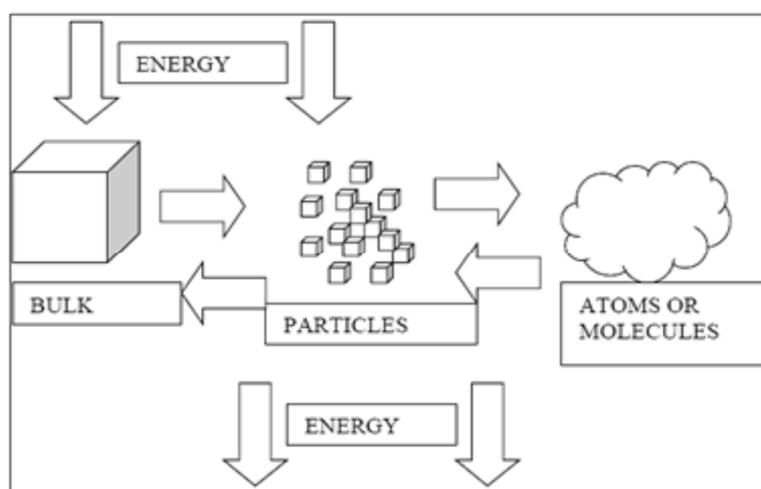


Fig. 3.8 – I due fondamentali approcci alla fabbricazione di nanomateriali: da sinistra a destra (*top down*) e da destra a sinistra (*bottom up*).

A partire dal 2000, la ricerca applicata ai materiali nanostrutturati, ha iniziato ad interessare in maniera crescente anche il campo dei prodotti per l'edilizia. In tale settore, infatti, cominciano a essere utilizzate diverse tipologie di nano compositi, con matrice organica (polimerica) o inorganica (cementizia o vetrosa) alla quale mediante processi chimici vengono legate nanopolveri o nanoparticelle anch'esse a base inorganica(ossidi metallici o ceramica) o organica (carbonio).

Anche nel campo del restauro dei beni culturali le applicazioni delle nanotecnologie sono numerose. I nanomateriali introducono nella scienza della conservazione del patrimonio culturale, nuovi prodotti che migliorano le proprietà di protezione e consolidamento dei materiali, con vantaggi molto superiori ai trattamenti tradizionali (Gomez-Villaba, 2010). L'utilizzo di particelle nanodimensionate consente, infatti, di modificare le proprietà di superficie, impartendo nuove funzioni al substrato trattato. La nanotecnologia apre, quindi, la possibilità di poter applicare trattamenti specifici per i materiali che costituiscono il patrimonio culturale, migliorando la penetrazione dei trattamenti, favorendo l'idrorepellenza dei materiali, aumentando la coesione dei suoi componenti, evitando la colonizzazione dei microrganismi e conferendo maggiore durabilità o capacità di resistenza rispetto agli agenti di deterioramento.

3.8 Nuovi prodotti per la conservazione dei manufatti sommersi

Tra i materiali di ultima generazione, in special modo quelli nanostrutturati, ma non esclusivamente, ve ne sono alcuni che posseggono proprietà specifiche che li rendono applicabili anche alla protezione dei manufatti sommersi. Per tale scopo, i prodotti che mostrano proprietà, fotocatalitiche, antibatteriche ed antiaderenti, vengono preferiti ad altri (nello specifico, tali prodotti sono stati quelli utilizzati nel presente lavoro di ricerca – *vedi Cap. 5*).

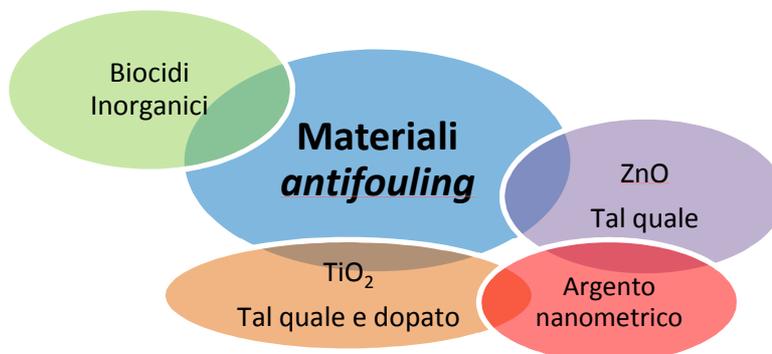


Fig. 3.9 – Diagramma che indica le principali tipologie di principi attivi con capacità *antifouling*

3.8.1 Biossido di Titanio e fotocatalisi

Il biossido di titanio (TiO₂) è un ossido semiconduttore dotato di elevata reattività per cui può essere chimicamente attivato dalla luce solare. Esso, infatti, attraverso l'assorbimento diretto di fotoni incidenti può partecipare a processi fotochimici di superficie. Il TiO₂ esiste in tre diverse strutture cristalline: *rutilo*, *anatasio* e *brookite* ed in fase amorfa. La *brookite* ha una struttura ortorombica, le altre due forme invece hanno una struttura tetragonale contenente tre ottoedri distorti. In particolare la struttura tetragonale del *rutilo* contiene due molecole di TiO₂ per cella primitiva. Il *rutilo* e l'*anatasio* sono le forme più diffuse in natura. Il *rutilo* è la forma cristallina più stabile termodinamicamente ed è la più usata industrialmente, mentre l'*anatasio* è metastabile e, delle tre forme è quella più attiva come fotocatalizzatore. È stato dimostrato che la trasformazione di fase *brookite* – *rutilo* abbia luogo nell'intervallo termico compreso tra 500 – 600 °C (Li & Ishigaki, 2004), mentre l'*anatasio* si trasforma in *rutilo* in un intervallo compreso tra 600 e 1100 °C (Ovenstone and Yanagisawa, 1999).

Le proprietà fotocatalitiche del TiO₂ derivano dalla formazione di portatori di carica foto generati (buche ed elettroni) che occorre dopo l'assorbimento della luce

ultravioletta (UV) (Nakata & Fujishima, 2012). Quello della fotocatalisi, è un fenomeno naturale che modifica la velocità di una reazione chimica attraverso l'azione della luce. Sfruttando l'energia luminosa, infatti, i fotocatalizzatori stimolano la formazione di reagenti fortemente ossidanti che decompongono, per ossidazione, alcune sostanze organiche ed inorganiche presenti nell'aria. Tale processo, nel caso del biossido di titanio, è dovuto al fatto che esso sia un semiconduttore, in altre parole un materiale con caratteristiche intermedie tra quelle di un conduttore (metallo) e di un non conduttore (isolante). La differenza tra tali tipologie di materiale è meglio esplicitata ricorrendo alla teoria delle bande elettroniche. Nello specifico, le bande sono due: la banda di valenza e quella di conduzione. Le due bande sono separate da un'energia ben definita (*gap* energetico). Tale separazione determina le proprietà elettriche del materiale. Nel caso dei conduttori, ad esempio, non esiste *gap* energetico tra le due bande, viceversa per i semiconduttori e gli isolanti diventa via via maggiore. Nel caso dei semiconduttori, essendo il *gap* energetico piuttosto piccolo, riuscendo a fornire al sistema un'energia superiore a quella del *gap*, gli elettroni possono essere promossi dalla banda di valenza alla banda di conduzione. In tal caso, quando un elettrone riesce a passare dalla banda di valenza a quella di conduzione, lascia una "buca" nella prima e va ad occupare un livello energetico nella seconda. La promozione, naturalmente, è possibile solo se si verifica assorbimento di energia da parte degli elettroni, ad esempio sotto forma di energia termica oppure luminosa.

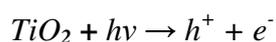
Nel caso del TiO_2 , come detto, si parla di fotocatalisi, perché il processo è attivato dall'assorbimento della luce ultravioletta (UV), corrispondente all'energia del *gap* che separa le due bande (Nakata and Fujishima, 2012).

La fotocatalisi è definita come l'accelerazione della velocità di una fotoreazione per la presenza di un catalizzatore. Un fotocatalizzatore ha la caratteristica di diminuire l'energia di attivazione di una data reazione. Un sistema fotocatalitico consiste di particelle di semiconduttore (fotocatalizzatore) in stretto contatto con un mezzo della reazione liquida o gassosa. Dall'esposizione del catalizzatore alla luce, sono generati degli stati eccitati capaci di iniziare processi a catena come reazioni *redox* e trasformazioni molecolari. Nel caso del biossido di titanio, i fotoni generati nella banda di valenza, diffusi sulla superficie del TiO_2 , reagiscono con molecole di acqua

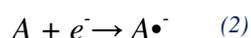
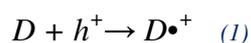
adsorbita, formando radicali idrossilici (OH•). I fori foto generati ed i radicali idrossilici ossidano le vicine molecole organiche sulla superficie del TiO₂. Nel frattempo, gli elettroni nella banda di conduzione partecipano a processi di riduzione, reagendo con l'ossigeno molecolare, per produrre radicali anioni(O₂•-) (Nakata & Fujishima, 2012).

La fotocatalisi è un processo efficace anche per la rimozione e la distruzione di inquinanti. Questo accade perché i radicali idrossilici generati dai fotocatalizzatori sono ossidanti molto forti e selettivi. Quando vengono irradiati, se le particelle fotocatalitiche sono vicino oppure in contatto diretto con cellule microbiche, la superficie microbica diventa bersaglio primario dell'attacco ossidativo iniziale, e ciò provoca una diminuzione dell'attività respiratoria e la conseguente morte cellulare (Ruffolo *et al.*, 2010). Per tale motivo, le reazioni fotocatalitiche del biossido di titanio ne permettono l'uso come efficace autopulente.

Uno dei limiti nell'utilizzo del biossido di titanio, è quello di avere un elevato valore di energia del *gap* che separa le due bande, pari circa a 3,0 – 3,2 eV, che determina un assorbimento nella zona della radiazione solare inferiore a 380 nm, corrispondente alla regione dell'UV. Il processo primario che si sviluppa è la generazione di un portatore di carica, secondo la reazione:



Le reazioni seguenti mostrano come le vacanze possano ossidare le molecole del donatore (1), mentre gli elettroni della banda di conduzione possano ridurre le molecole dell'accettore di elettrone (2).

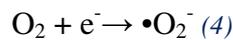


Una caratteristica degli ossidi dei metalli semiconduttori è il forte potere ossidante delle loro vacanze h⁺ che possono reagire con l'acqua assorbita sulla loro superficie, come mostrato nella reazione seguente (3). Si ha così la formazione di un radicale ossidrile altamente reattivo (•OH). Le vacanze ed i radicali ossidrili sono entrambi

fortemente ossidanti e come tali possono essere usati per ossidare la maggior parte dei contaminanti organici.



Nella reazione che segue(4) è mostrato come l’ossigeno dell’aria agisca da accettore di elettroni per la formazione dello ione super-ossido.



Gli ioni super-ossido sono delle particelle fortemente reattive in grado di poter ossidare materiali organici.

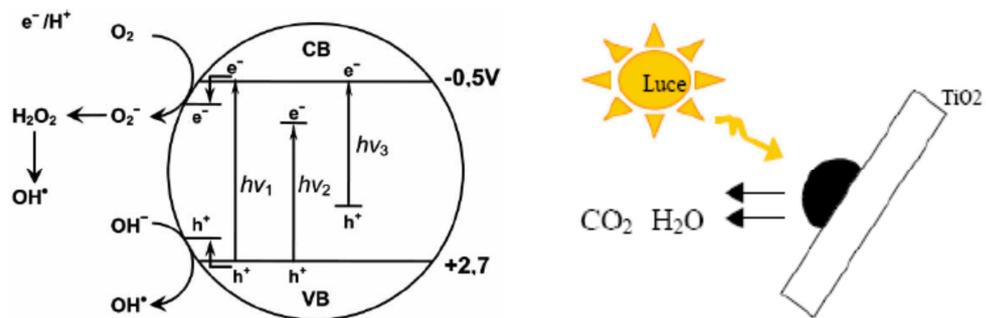


Fig. 3.10 – Processi che si verificano sulle particelle diTiO₂, dopo l’eccitazione UV (Zaleska, 2008) e meccanismo di auto pulitura

3.8.2 Ossido di Zinco: proprietà e caratteristiche

L’ossido di zinco cristallino è presente in tre forme, “zinco-blenda”, “wurtzite” e “salgemma”. Le prime due forme sono caratterizzate da una geometria di coordinazione tetraedrica in cui ciascun ossigeno è circondato da 4 atomi di Zinco disposti ai vertici di un tetraedro e viceversa. L’ossido di Zinco wurtzite cristallizza

nel sistema esagonale, mentre per le forme zinco-blenda e salgemma il sistema è cubico. La forma più stabile in condizioni standard di pressione e temperatura è la wurtzite.

L'ossido di zinco è un semiconduttore con energia di *band gap* pari a 3.38 eV (Özgür *et al.*, 2005). Così come il TiO₂, anche l'ossido di Zinco (ZnO) sembra presentare caratteristiche fotocatalitiche (*vedi par. 4.4.1*). Alcuni studi di letteratura confermano che i risultati ottenuti a seguito del suo utilizzo nella degradazione e mineralizzazione di inquinanti ambientali sono molto positivi. Tali caratteristiche derivano dal fatto che lo ZnO ha quasi la stessa energia di *band gap* del TiO₂ (c.a 3,2 eV), conferendogli buone capacità fotocatalitiche. Addirittura, solo per alcune tipologie di coloranti, gli studi hanno dimostrato che può avere efficienza migliore del TiO₂.

Lo ZnO è elencato anche tra quei materiali aventi caratteristiche antibatteriche. L'ossido di zinco nano, è considerato un eccellente inibitore per la formazione di funghi e muffe. Nel settore dei rivestimenti di superfici, esso è presente nella composizione chimica delle vernici poiché permette di prevenire la corrosione mantenendo le proprietà di flessibilità e quelle adesive dei rivestimenti per anni. Inoltre, grazie alla sua capacità di assorbire la luce ultravioletta, permette di migliorare anche la resistenza della vernice, poiché la rende impermeabile e antibatterica nei confronti di molti composti presenti nell'atmosfera, come ad esempio i composti solforati. Inoltre, le nanoparticelle di ZnO, vengono riconosciute sicure per l'uomo e, per tale motivo, sono ampiamente utilizzate anche all'interno di creme dermatologiche (Applerot *et al.*, 2013; Shinde *et al.*, 2014). Il meccanismo antimicrobico dello ZnO si basa principalmente sulla formazione di specie reattive dell'ossigeno, quali radicali idrossilici, perossido di idrogeno, ecc, che hanno effetti letali sulle cellule, danneggiandone la membrana cellulare, e causando cambiamenti strutturali (Shinde *et al.*, 2014).

3.8.3 Argento nanometrico e sue applicazioni per il “dopaggio” del TiO₂

L'argento metallico in dimensioni nanoparticellari (circa 100 nm) rappresenta un antibatterico molto diffuso soprattutto nelle tecnologie recenti. È risaputo, infatti, che ioni o radicali liberi dell'argento sono un agente antimicrobico attivo. L'argento colloidale, privo di effetti collaterali, già a minime concentrazioni (es. 5 milligrammi per litro), elimina, nell'arco di 4-6 minuti, ogni tipo di fungo, virus, batterio, streptococchi, stafilococchi ed altri germi patogeni, distruggendone il sistema respiratorio enzimatico ed alterandone il DNA microbico e la parete cellulare. Allo stato attuale delle conoscenze non è noto alcun tipo di batterio che non possa essere eliminato dall'argento colloidale. Negli ultimi anni si sono sviluppate nuove tecniche per l'applicazione dell'argento, che permettono di diminuire la quantità di argento metallico usato con effetti funzionali invariati; una di queste è la deposizione di film sottili d'argento su un substrato polimerico.

Nell'ambito delle applicazioni del Biossido di Titanio per i materiali sommersi, la bassa radiazione UV presente sotto la superficie del mare ha indotto alla necessità di “dopare” il TiO₂ rendendolo sensibile alla luce visibile, migliorandone, di conseguenza le caratteristiche fotochimiche e fotofisiche. Sono stati proposti diversi approcci per la sua “modifica”, come l'utilizzo di ioni metallici impiantati nel TiO₂ utilizzando, ad esempio, metalli di transizione: (Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Fe, Ru, Au, Ag, Pt), oppure il drogaggio del TiO₂ con non-metalli (N, S, C, B, P, I, F) (Zaleska, 2008). L'utilizzo dei metalli come dopanti per il TiO₂, in particolare, si ritiene possa far diminuire il suo *gap* energetico, ampliando la sua foto-reattività nella regione del visibile provocando risvolti sia sul comportamento fotofisico che sulla reattività fotochimica (Zhou *et al.*, 2006).

Diversi metalli di transizione, come Pt, Ag, Au, hanno dimostrato essere in grado di promuovere la separazione dei portatori di carica fotogenerati, e quindi di migliorare la fotoattività. Tale miglioramento nella reattività foto catalitica è stato spiegato in termini di un meccanismo foto-elettrochimico, in cui gli elettroni generati dall'irradiazione UV del semiconduttore TiO₂, trasferiscono rapidamente le particelle

metalliche caricate, sulla superficie di TiO_2 . Queste particelle di metallo migliorano efficacemente la separazione di carica degli elettroni e delle lacune, con conseguente miglioramento delle prestazioni fotocatalitiche (Zhou *et al.*, 2006).

Tra i metalli più utilizzati per drogare il TiO_2 , sicuramente l'Argento è uno elemento che si presta molto facilmente. Numerosi, sono gli esempi in letteratura, che riportano metodologie di preparazione di nanoparticelle di TiO_2 drogato con Ag (Sen *et al.*, 2005; Cao *et al.*, 2008; Zaleska, 2008; Castro *et al.*, 2011; Tryba *et al.*, 2010). Il drogaggio del TiO_2 con Ag, è stato dimostrato essere uno dei modi più efficaci per migliorarne l'attività fotocatalitica (Ubonchonlakate *et al.*, 2012). L'argento funge da accettore di elettroni per diminuire la ricombinazione "buca (h^+) - elettrone (e^-)", tramite trasferimento degli elettroni eccitati dalla banda di conduzione di TiO_2 a quella del metallo. Tali elettroni vanno poi a ridurre le specie adsorbite, incrementando l'effetto autopulente, in quanto la riduzione sulla superficie avviene in modo più rapido. In particolare, l'argento è noto essere uno dei migliori materiali antibatterici (Ubonchonlakate *et al.*, 2011), e ciò risulta fondamentale per gli studi inerenti i beni culturali. Dalle ricerche condotte, è chiaro che il TiO_2 drogato con Ag può sufficientemente decomporre alcuni coloranti e acidi organici come acido ossalico o salicilico, nonché altri composti organici, come saccarosio, fenolo, ecc. (Tryba *et al.*, 2010; Sobana *et al.*, 2006; Dobosz *et al.*, 2003).

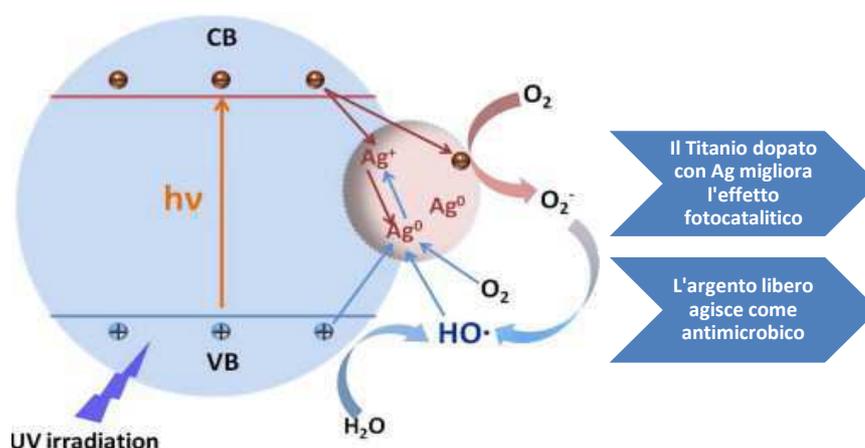


Fig. 3.11 –Rappresentazione grafica dell'azione antibatterica esercitata dall'argento associato al biossido di titanio

3.8.4 Cenni sui metodi di preparazione dei formulati a base di TiO₂ ed Argento

Esistono diversi metodi di preparazione per la realizzazione di formulati a base di TiO₂ dopati con Ag:

- ▶ metodo per miscelazione diretta;
- ▶ metodo *sol-gel* (coprecipitazione);
- ▶ metodo per impregnazione;
- ▶ metodo per fotodeposizione.

Il metodo per miscelazione diretta, risulta il più semplice ed immediato. I composti, di dimensioni nanoparticellari, sono mescolati per sonicazione. Il limite del metodo consiste nel possibile insufficiente contatto tra le superfici dei cristalli di argento ed anatasio, rendendo non ottimale lo scambio elettronico tra i due cristalli.

Il metodo *sol-gel* (coprecipitazione), è uno di quelli maggiormente utilizzati. Tale metodologia di preparazione può essere genericamente suddivisa in tre diversi stadi:

1. preparazione della soluzione di un precursore, con inizio dell'idrolisi e della condensazione, in presenza di un surfattante;
2. essiccamento del *sol*: trasformazione della fase *sol* (soluzione colloidale) in *gel*, dipendente dall'evaporazione del solvente, e proseguimento della reazione di condensazione;
3. calcinazione del *gel*: eliminazione definitiva del solvente, del surfattante e dell'eventuale precursore non reagito, per ottenere la cristallizzazione del sistema, con l'irrigidimento della struttura reticolare;
4. macinazione del prodotto ottenuto tramite mulino al fine di ottenere una polvere fine.

La problematica principale di questo metodo risiede nei punti 3° e 4°, poiché la calcinazione e successiva macinazione difficilmente possono condurre alla formazione di particelle nanometriche (Zhou *et al.*, 2006); aspetto che limita in parte l'utilizzo della metodologia. Ulteriori importanti aspetti da considerare sono la dimensione non

uniforme delle particelle ottenute e la forma sintetizzata dei precipitati, generalmente amorfa.

Nel metodo per fotodeposizione (PD), il TiO_2 dopato con Ag, viene preparato attraverso la fotoriduzione degli ioni Ag^+ in sospensione ad Ag metallico, sulla superficie del TiO_2 . Tale metodo può accelerare il trasporto degli elettroni foto generati ai sistemi esterni. Il trasferimento di elettroni a depositi metallici, implica che tali depositi si carichino negativamente (Vamathevan *et al.*, 2002). In un sistema equilibrato esposto all'aria, i depositi di Ag sulla superficie del TiO_2 , migliorano la fotoattività, accelerando il trasferimento di elettroni da molecole di ossigeno sciolto. È stato dimostrato che il TiO_2 -Ag preparato con il metodo per fotodeposizione, risulta essere molto più efficace rispetto ad altri nella decomposizione delle sostanze organiche presenti sulla superficie (Behnajady *et al.*, 2008).

Infine, il metodo per impregnazione consiste nell'impregnare particelle di TiO_2 nano particellare attraverso una soluzione di un sale del metallo dopante sotto sonicazione. La difficoltà del metodo è il processo di adsorbimento dell'argento da parte della superficie del TiO_2 e l'impossibilità di controllare il processo di deposizione.

3.9 Metodi per la caratterizzazione dei materiali

Ognuno degli studi effettuati, dai materiali archeologici ai campioni di cava, sino allo studio dei prodotti utilizzati per la conservazione, ha previsto un preciso protocollo analitico finalizzato alla loro caratterizzazione. Ciò ha previsto una serie di *test* effettuati adoperando strumentazioni di laboratorio e metodologie sperimentali.

3.9.1 Analisi morfologica in stereomicroscopia

La stereomicroscopia, è un tipo di analisi diagnostica richiesta durante le fasi iniziali di un'indagine, volendo avere un quadro più chiaro sui materiali da studiare. Essa prevede l'osservazione morfologica preliminare del campione senza intaccarne l'integrità, definendone gli aspetti più evidenti. Osservazioni di questo tipo, favoriscono identificazioni piuttosto rapide: morfologia e tessitura del substrato, stato di conservazione superficiale e forme di alterazione e/o degrado, presenza di patine e/o incrostazioni in superficie, ecc (Aloise *et al.*, 2013).

Lo stereomicroscopio è uno strumento ottico a bassi ingrandimenti che offre una visione 3D di ciò che si sta osservando. Solitamente gli ingrandimenti variano da 9x a 10x e, solo nel caso di strumenti più sofisticati, possono raggiungere i 180x. Otticamente, lo strumento è costituito da due percorsi ottici che catturano l'immagine da un'unica lente posta frontalmente e, disponendo di collegamento ad un computer con relativo software, può essere riprodotta sul monitor restituendoci una visione 3D. Meccanicamente, uno stereomicroscopio è costituito dal corpo dello stereomicroscopio, nel quale trovano posto i due percorsi ottici e la lente frontale, dal binoculare con i due oculari di visione posti al disopra del corpo dello stereo microscopio, da una manopola esterna su cui sono incisi i rapporti di ingrandimento, da una fotocamera per la ripresa dei campioni e dal sistema di illuminazione dotato di regolatore d'intensità e temperatura di colore.

Nel condurre le indagini relative a tale sperimentazione, le osservazioni sono state condotte adoperando come lo strumento EMZ-5D e EMZ-5TRD in dotazione al dipartimento di biologia, ecologia e scienze della terra.

3.9.2 Analisi petrografica in microscopia ottica polarizzata (POM)

Lo studio di un materiale lapideo dal punto di vista tessiturale e mineralogico, richiede la definizione del *fabric* e delle sue componenti petrografiche (Pires *et al.*, 2010). L'analisi petrografica in sezione sottile, è tradizionalmente effettuata utilizzando il microscopio da petrografia. Tale strumento, lavorando in luce trasmessa e polarizzata, consente di osservare un'immagine ingrandita degli oggetti in esame, eseguendo la determinazione delle caratteristiche ottiche ed il riconoscimento dei minerali, al fine di classificare la roccia e la sua genesi. Tale fase metodologica richiede una preparazione adeguata del campione roccioso che non può essere studiato integro, perché l'analisi al microscopio polarizzatore va eseguita su sezioni sottili di roccia dello spessore di circa 30 μm . Per tali valori di spessore, molti minerali sono trasparenti e, di conseguenza, sono attraversati dalla luce, consentendone la determinazione e lo studio delle caratteristiche ottiche. Il principio di funzionamento del microscopio da petrografia si basa essenzialmente sul comportamento della luce quando attraversa i cristalli dei minerali. Nel caso del microscopio petrografico, un ruolo importantissimo è rivestito dalla luce polarizzata, che si ha quando le vibrazioni si compiono su un unico piano lungo la direzione di propagazione, rispetto alla luce non polarizzata, in cui le radiazioni vibrano in tutte le direzioni ortogonali alla direzione di propagazione (Peccerillo & Perugini, 2003).

3.9.3 Analisi mineralogica in diffrazione a raggi X (XRD)

L'analisi diffrattometrica a raggi X permette di individuare, attraverso il fenomeno della diffrazione, le distanze interplanari del reticolo cristallino caratteristiche delle diverse fasi mineralogiche e quindi, di riconoscere le fasi mineralogiche presenti in un campione opportunamente preparato. La prova si basa, appunto, sul fenomeno della diffrazione che avviene quando un'onda elettromagnetica, nello specifico una radiazione X, colpisce il reticolo cristallino dei minerali componenti il campione. Essendo i raggi X delle onde elettromagnetiche con lunghezza d'onda dello stesso ordine di grandezza delle dimensioni dei reticoli cristallini, il loro utilizzo è necessario per far sì che occorra il fenomeno della diffrazione. Tale fenomeno, può essere interpretato attraverso la riflessione dei raggi X su fasci di piani reticolari paralleli. Secondo Bragg, la riflessione dei raggi X non avviene per qualsiasi incidenza del raggio diretto su un fascio di piani reticolari paralleli, ma solo per determinati angoli definiti in base alla cosiddetta equazione di Bragg. I raggi riflessi da questi piani nella stessa direzione interferiscono tra loro e danno luogo ad interferenza positiva solo se la differenza di cammino percorso è uguale a un numero intero di lunghezze d'onda.

Il risultato dell'analisi è un diffrattogramma, cioè un grafico con, in ascisse 2α , in ordinata l'intensità relativa registrata dal contatore geiger, che rappresenta gli angoli (2α) lungo i quali si ha avuto la riflessione del fascio di raggi X; se il minerale è cristallino, sono sempre visibili una serie di picchi caratterizzati ognuno dalla posizione angolare (che per ragioni strumentali è 2α , cioè due volte l'angolo di riflessione dell'equazione di Bragg) leggibile sull'ascissa, e da un'intensità (pari all'altezza del picco) che si legge in ordinata: per ogni valore di α , risolvendo l'equazione di Bragg, si ottiene un valore di d . I picchi sono in genere molti, uno per ogni *set* di piani per cui si è avuta riflessione; per il riconoscimento univoco del minerale incognito si utilizzano apposite tabelle dove sono riportati i valori d dei picchi di tutti i minerali: con tre valori di d relativi ai tre picchi di maggior intensità è possibile riconoscere un minerale.

3.9.4 Analisi chimica elementare in fluorescenza a raggi X (XRF)

L'analisi chimica XRF, relativamente agli elementi maggiori e minori (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , V , Ni , Zn , Rb , Ba , Nb , Sr), è stata condotta mediante spettrometro *Bruker S8 tiger*, su pasticche preparate dalle polveri di ciascun campione con supporto di acido borico.

Il valore di *L.O.I. = Loss of Ignition* è stato misurato tramite determinazione della perdita in peso dopo riscaldamento in muffola a 1000 °C.

3.9.5 Microscopia a scansione elettronica SEM – EDS

Il SEM è uno strumento attraverso il quale è possibile condurre un'indagine scientifica grazie all'interazione tra un fascio di elettroni e il campione, oggetto d'esame. Mediante tale strumentazione è possibile ottenere informazioni di tipo morfologico e strutturale del campione, ma anche relative alla natura chimica dello stesso. L'utilizzo del microscopio elettronico a scansione nello studio dei Beni Culturali è un valido strumento di analisi, in quella fase di "conoscenza" imprescindibile ad un qualsiasi intervento conservativo o di restauro. Il SEM viene utilizzato per molteplici applicazioni, ad esempio per ottenere informazioni relative alle eterogeneità morfologiche e composizionali di un campione, o per lo studio di fattori di degrado, come la presenza di ossidi, sali, oppure, ancora, di lesioni superficiali. Il SEM funziona attraverso un meccanismo che prevede l'interazione di un fascio di elettroni con il materiale; gli elettroni del fascio incidente (elettroni primari) danno luogo a vari effetti, quali l'emissione di elettroni secondari e retrodiffusi, insieme ai raggi X caratteristici. L'apparato sperimentale è costituito da una colonna elettronica in cima alla quale è collocato l'emettitore di elettroni (generalmente un filamento di tungsteno) che genera il fascio, un sistema di lenti elettroniche per la focalizzazione e scansione del fascio, fenditure per la collimazione

dello stesso, una camera portacampioni e un sistema di rilevazione collegato ad un *software* per l'elaborazione dei dati. Il fascio di elettroni incidente sul campione compie un movimento (lungo le coordinate cartesiane X, Y e tale che lo scorrimento del pennello elettronico lungo l'asse X sia progressivamente traslato lungo Y di un incremento fisso) sincronizzato con il fascio di elettroni che eccita gli elementi fluorescenti dello schermo, permettendo in questo modo la visualizzazione dell'immagine. A differenza del microscopio ottico, il quale fornisce un'immagine reale del campione, il SEM, grazie alla scansione del fascio elettronico, restituisce un'immagine di tipo virtuale, a partire dai segnali emessi dal volume di interazione. Tali segnali sono principalmente due: gli elettroni secondari e quelli retrodiffusi. Gli elettroni secondari sono convenzionalmente definiti come aventi energia pari o inferiore a 50 eV e provengono dall'interazione del fascio primario e degli elettroni retrodiffusi con gli elettroni di valenza. Gli elettroni secondari forniscono informazioni sulla morfologia del campione giacché l'immagine appare in rilievo poiché il segnale è rafforzato nelle zone in cui si risente di un effetto "di spigolo". Per quanto riguarda invece gli elettroni retrodiffusi, essi sono caratterizzati da un'energia superiore ai 50 eV, derivano dal fascio primario in seguito all'interazione con i nuclei atomici, e forniscono informazioni circa il numero atomico medio del volume di interazione. Misurando, inoltre, l'energia e la distribuzione delle intensità dei raggi X generati dal fascio elettronico sul campione, utilizzando un rivelatore a dispersione di energia, è possibile effettuare un'analisi non distruttiva quali e quantitativa del campione, che possa pertanto riconoscere e quantificare gli elementi chimici presenti nella zona indagata (EDS, spettrometria per dispersione di energia). Nello studio di importanti fenomeni di degrado fisico, chimico e biologico dei materiali artistici, la microscopia elettronica a scansione può fornire informazioni insostituibili. Ad esempio, possono essere studiati nei dettagli i fenomeni di decoesione dei materiali, i fenomeni di cristallizzazione salina all'interno dei solidi porosi, muffe e batteri (www.cesarcentrostudi.eu).

3.9.6 Analisi FT-IR

La spettroscopia infrarossa è una tecnica analitica impiegata per ottenere informazioni sia sulla componente organica, che su quella inorganica dei materiali, ed è estremamente utile negli studi di diagnostica dei beni culturali (Miriello *et al.*, 2009).

Il vantaggio di questa tecnica è di eseguire l'analisi utilizzando quantità molto limitate di campione. In questo caso specifico, l'analisi è stata utile per gli studi inerenti le fasi mineralogiche che costituiscono le patine incrostanti presenti sui campioni di tipo archeologico.

Lo strumento utilizzato è uno spettrofotometro *Perkin Elmer Spectrum*, dotato di ATR (Riflettanza Totale Attenuata). Gli spettri acquisiti per questo lavoro sono stati registrati in ATR, nell'intervallo compreso tra 500-4000 cm^{-1} ad una risoluzione di 4 cm^{-1} .

3.9.7 Analisi geotecnica con porosimetria a mercurio (NorMal 4/80)

La porosimetria a mercurio, tecnica che rientra nella categoria dei metodi di analisi geotecnica, pur essendo una tecnica distruttiva, riveste un ruolo molto importante nell'ambito della diagnostica applicata alla conservazione ed al restauro dei beni culturali. L'analisi dà come risultato la porosità in termini di volume dei pori; i parametri che si ottengono in una singola analisi sono molteplici, ed in particolare: volume poroso totale, area dei pori, curva di intrusione/estrusione, diametro medio dei pori, densità apparente o di *bulk*, densità di scheletro (assimilabile alla densità reale), porosità espressa in percentuale, grafici di distribuzione del volume dei pori, grafici di distribuzione delle dimensioni delle particelle nel caso di campioni allo stato di polvere (www.micromeritics.com). A questi si aggiungono molte informazioni, ad esempio relative alla permeabilità, la tortuosità, il fattore di tortuosità, l'indice frattale dei pori, il grado di interconnettività dei pori all'interno della matrice solida ecc.

La tecnica della porosimetria a mercurio, si basa sul comportamento di un liquido, quale il mercurio, che non bagna il solido col cui è a contatto. Affinché possa “vedere” la struttura interna di un solido o di una polvere, il mercurio deve essere spinto all'interno di questa mediante l'applicazione di un'azione esterna.

Per quanto riguarda l'interpretazione dei dati sperimentali, occorre far notare che la porosimetria a mercurio ha la caratteristica di determinare il volume di mercurio che si trova “dietro” l'apertura superficiale dei pori di una certa dimensione. Ciò significa che i grafici di distribuzione della dimensione dei pori riguardano le ampiezze delle aperture superficiali dei pori indipendentemente da quello che è lo sviluppo geometrico di un poro o di un canalicolo all'interno della microstruttura di un campione (www.micromeritics.com).

3.9.8 Point load test (ASTM D 5731 – 02)

Il *Point Load Test* è una metodologia utilizzata per determinare l'indice di resistenza di una roccia. Il PLT consente di individuare la pressione a cui si verifica la rottura del materiale lapideo. Tale metodo di prova si applica a rocce con una resistenza a compressione superiore ai 15 Mpa (2200 psi). Lo scopo può anche essere quello di determinare indice di carico e indice di forza dell'anisotropia, cioè il rapporto della forza di carico su punti diversi di assi che determinano i valori massimi e minimi dei campioni di roccia.

La strumentazione consiste in una struttura rigida, composta da due punti di carico, un pistone attivato idraulicamente con manometro per misurare la pressione e un dispositivo per misurare la distanza tra i punti carico.

3.9.9 Peeling test (Drdacky *et al.*, 2012)

Il peeling test, conosciuto anche come “Scotch tape test”, è utilizzato per valutare le qualità di coesione e l’efficienza dei materiali e dei prodotti consolidanti. La coesione di uno strato superficiale è valutata misurando la quantità di materiale presente su un nastro adesivo flessibile, fatto aderire sulla superficie del materiale e poi rimosso, tramite uno strappo rapido e costante (Drdacky *et al.*, 2012). L’accuratezza e la precisione del metodo, dipendono fortemente dalla capacità dell’operatore di eseguire il test in modo coerente. I passaggi chiave riflettono le capacità dell’operatore, l’angolo ed il tasso di rimozione del nastro. La planarità della superficie testata ha, inoltre, una sostanziale influenza sulla forza del *peeling*, a causa di variazioni nella zona su cui il nastro può aderire.

3.9.10 Analisi colorimetrica (NorMal 43/93)

La percezione del colore è un fenomeno particolarmente complesso da definire, perché soggettivo e dipendente da innumerevoli fattori. Tuttavia, col termine colore, si definisce una sensazione fisiologica dell’occhio, che dipende dalla composizione spettrale delle onde elettromagnetiche. Un oggetto illuminato da una luce bianca (contenente tutte le frequenze dello spettro visibile), apparirà colorato se riflette in maniera rilevante solo una parte delle frequenze dello spettro (Russ, 2002). Prove sperimentali condotte su un gran numero di persone, hanno confermato che la risposta agli stimoli luminosi uguali è abbastanza simile. Questo dato sperimentale, ha costituito, nel tempo, la base per una valutazione dei parametri che potessero definire il colore. Sulla base di queste considerazioni, sono state definite tre caratteristiche del colore:

- ▶ *Tinta*: attributo legato alla lunghezza d'onda dominante. Caratterizza il colore come appartenente alla famiglia dei blu, rossi, verdi, ecc.
- ▶ *Luminosità*: determina il grado di chiarezza di un colore, cioè la sua posizione tra i due estremi, bianco e nero.
- ▶ *Saturazione*: definisce la purezza di un colore, cioè la sua distanza dal colore grigio di uguale chiarezza.

Sulla base delle caratteristiche della visione umana, nel 1931 la CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) ha provveduto ad una standardizzazione, assumendo tre lunghezze d'onda associate ai colori primari: blu = 435.8 nm; verde = 546.1 nm; rosso = 700 nm., indicate con le lettere R, G, B (*red, green, blue*). Successivamente, la *Commission Internationale d'Eclairage*, scelse come spazio colorimetrico il C.I.E., definendo i tre valori primari X, Y e Z rispetto ai quali si definiscono i valori che individuano il colore. Il diagramma è basato sui valori tristimolo, che vede tutti i colori possibili come la combinazione dei tre colori primari (rosso, verde, blu) (Russ, 2002). Lo spazio colorimetrico standard, scelto definitivamente nel 1976 dalla C.I.E. è il "CIELAB", che ordina i colori in una sfera cromatica le cui sfumature sono identificate dalle coordinate cromatiche tinta, saturazione e luminosità. Lo spazio colorimetrico CIELAB, tiene conto delle tre componenti $L^*a^*b^*$ (L^* definisce la luminosità, a^* definisce i valori rosso/verde, e b^* definisce i valori giallo/blu) (Ruffolo *et al.*, 2009). Questi tre valori sono quelli che si possono ricavare dall'indagine colorimetrica (Russ, 2002).

L'esecuzione delle misure colorimetriche è realizzata tramite colorimetro spettrofotometrico che, oltre a dare le coordinate colorimetriche della superficie misurata, misura anche la quantità di luce riflessa dall'oggetto (riflettanza) ad ogni lunghezza d'onda, restituendo un grafico della riflettanza spettrale.

Tramite questo strumento è possibile misurare le differenze di colore, e calcolare il parametro ΔE , che indica la differenza di colore tra due oggetti nello spazio colorimetrico $L^*a^*b^*$ (www.konicaminolta.eu).

3.9.11 Valutazione dell'angolo di contatto (NorMal 33/89)

La misura dell'angolo di contatto, consente di ricavare informazioni circa la bagnabilità di una data superficie e, nel caso specifico, la sua variazione in seguito all'applicazione di prodotti con caratteristiche idrofobizzanti.

Durante la prova una goccia d'acqua di volume pari a 10 μ l viene fatta cadere sulla superficie del campione in cinque diversi punti e la sua forma viene acquisita da una fotocamera. L'angolo di contatto, determinato tramite l'equazione: $\alpha = 2 \arctg (2h/d)$, dove h = altezza della goccia, d = larghezza della goccia alla base, è formato dalla superficie del campione e dalla tangente tracciata rispetto alla superficie liquida, in corrispondenza del punto di contatto con la superficie del campione (Fig.3.12).

L'angolo di contatto varia tra 0° e 180°, indicando, rispettivamente, completa bagnabilità e non bagnabilità della superficie; nelle condizioni intermedie, le superfici con $\alpha > 90^\circ$, quindi con scarsa bagnabilità, vengono definite idrofobiche, quelle con $\alpha < 90^\circ$ con bagnabilità parziale idrofiliche (Fig. 3.12).

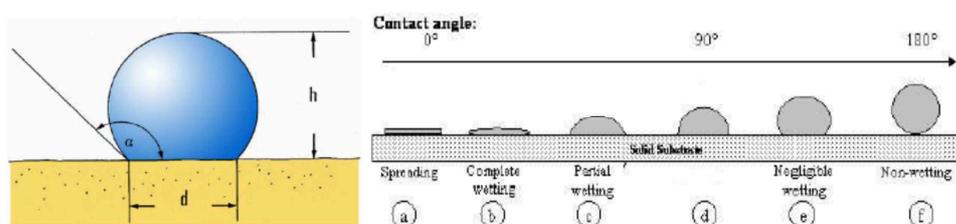


Fig. 3.12 – Calcolo dell'angolo di contatto e range di bagnabilità (Njobuenwu *et al.*, 2007)

3.9.12 Determinazione di acqua assorbita per capillarità (UNI 10859)

La prova di assorbimento per capillarità è stata eseguita seguendo la procedura dettata dalla normativa UNI 10859. Per la prova si utilizzano provini di

dimensioni 5x5x2 cm, inizialmente essiccati con stufa a ventilazione costante per portarli ad uno stato anidro e determinarne la massa con una bilancia di precisione. Per la prova di assorbimento capillare si utilizzano un recipiente con fondo piatto e un multistrato di carta da filtro di circa 1 cm imbevuto d'acqua deionizzata senza superare il bordo superiore del multistrato. In seguito i provini vengono posti sul multistrato per tempi prestabiliti; a ogni tempo viene effettuata una pesata per ogni singolo campione. I tempi delle pesate stabiliti dalla normativa sono stati: 10 min, 20 min, 30 min, 60 min, 4 h, 6h, 24h, 48 h, 72 h.

Grazie all'elaborazione dei dati ottenuti, è possibile determinare la quantità di acqua assorbita per unità di superficie Q_i (mg/cm^2) al tempo t_i , riferita ad ogni pesata, mediante l'equazione: $Q_i = (m_i - m_0) \cdot 1000 / A$, dove, m_i è la massa del provino al tempo t_i , m_0 è la massa in grammi del provino essiccato ed A è la superficie del provino a contatto col multistrato.

3.9.13 Analisi d'immagine

L'analisi d'immagine è una metodologia che nasce dal tentativo di compensare i limiti del sistema visivo umano. Tale tecnica consente di determinare le caratteristiche morfometriche di oggetti appartenenti ad immagini digitali. È una metodologia che si è sviluppata notevolmente nel tempo, fino ad arrivare, oggi, ad utilizzi in svariati campi, dalla scienza dei materiali alle scienze biologiche, all'astronomia alle scienze geologiche (Miriello & Crisci, 2006).

Utilizzando tale sistema di analisi, partendo da una qualsiasi immagine è possibile calcolare svariati parametri, procedendo ad una manipolazione ed arrivando ad analizzarne le informazioni ricavate. La metodologia di analisi d'immagine, può essere utile anche nel campo degli studi inerenti alla conservazione dei beni culturali, sia per quanto riguarda il suo utilizzo per indagini petrografiche in sezione sottile, per gli studi inerenti le forme di deterioramento superficiali dei materiali o per condurre analisi sulla porosità.

3.9.14 Prove biologiche (DIN EN ISO 846)

Le prove biologiche sono state condotte al fine di valutare l'efficacia biocida dei prodotti utilizzati. I provini vengono sottoposti ad attacco fungino e batterico. Nel primo caso è stato utilizzato il fungo *Aspergillus niger*, nel secondo ceppi batterici marini, nello specifico *Stenotrophomonas maltophilia BC 652* e *Micrococcus sp. BC 654*.

Le prove sono state condotte seguendo quanto riportato nella normativa di riferimento DIN EN ISO 846.

Le piastre contenenti il fungo, sono state inoculate con una coltura pura di *Aspergillus niger*, in terreno di coltura SAB (*Sabouraud Dextrose Agar*), nell'altro caso, i provini sono stati inseriti all'interno di vasche con simulazione dell'ambiente marino.

3.9.15 Determinazione dell'indice copertura (Braun-Blanquet, 1932; Pignatti, 1976)

Per la stima semiquantitativa della percentuale di copertura delle superfici da parte degli organismi, vengono utilizzate scale di valori convenzionali, basati sui concetti di "abbondanza/dominanza" delle specie. Nello specifico, ciascuna specie vegetale ha un suo *range* di tollerabilità ed è chiaro che più specie possono coesistere nello stesso ambiente avendo simili gradi di tollerabilità ai fattori ambientali e raggiungendo tra di esse un buon grado di equilibrio, favorendone la coesistenza.

Secondo Braun-Blanquet (1932) abbondanza e dominanza possono essere evidenziate da indici separati, ma egli stesso propone di utilizzare un unico indice al fine di semplificare il tutto anche in considerazione del fatto che nella maggior parte dei casi questi due caratteri vengono valutati insieme. Braun-Blanquet propone dunque la seguente scala di 6 valori:

5: per tutte le specie che ricoprono almeno il 75 % della superficie;

4: per percentuali di ricoprimento comprese tra 50 e 75 %;

3: per percentuali di ricoprimento comprese tra 25 e 50 %;

2: per percentuali di ricoprimento comprese tra 5 e 25 %;

1: per percentuali di ricoprimento comprese tra 1 e 5 %;

+: per specie che hanno una percentuale di ricoprimento inferiore all'1 %.

Pignatti (1976), sulla base degli indici stimati da Braun-Blanquet propone, invece, una scala che stimi la copertura, cioè che comprenda abbondanza e dominanza, espressa in 7 valori percentuali:

5: per coperture tra 80 e 100 %;

4: per coperture tra 60 e 80 %;

3: per coperture tra 40 e 60 %;

2: per coperture tra 20 e 40 %;

1: per coperture tra 1 e 20 %;

+: per coperture trascurabili;

r: per specie rare con pochissimi individui e di copertura trascurabile.

CAPITOLO 4

Caratterizzazione dei materiali archeologici e del loro degrado: risultati e discussioni

4.1 Tufi archeologici: caratterizzazione dei materiali e del degrado

Sono stati prelevati, in totale, 13 campioni di tufo (o ignimbrite) archeologico dal sito sommerso. Come già descritto nella fase di campionamento, tali materiali provengono da resti di strutture architettoniche dell'antica città romana, quali mura perimetrali o pilastri. Predisponendo un esatto piano analitico è stata messa in atto la fase di caratterizzazione sia dei materiali che del loro degrado, attraverso specifiche metodologie diagnostiche. I materiali prelevati sono stati preliminarmente sottoposti ad osservazione macroscopica, con lo scopo di individuarne le caratteristiche principali ed, eventualmente, le forme di degrado presenti. L'osservazione dei campioni consente di differenziarli soprattutto dal punto di vista cromatico, permettendo di compiere una prima caratterizzazione grossolana; inoltre, da anche la possibilità di stimare visivamente le condizioni di degrado dei materiali. Tra i campioni prelevati ve ne sono taluni privi di evidenti forme di biodeterioramento: ciò è dovuto al fatto che alcuni di essi sono stati sottoposti ad operazioni di pulitura subito dopo il prelievo in mare. Altri invece mostrano fenomeni di degrado avanzato, prevalentemente di tipo biologico ed incrostante.

4.2 Caratterizzazione del materiale lapideo

4.2.1 Studio in sezione sottile: analisi petrografica

L'analisi petrografica in microscopia ottica polarizzata è stata preceduta dalla realizzazione di alcune scansioni di ognuna delle sezioni sottili dei campioni, eseguite tramite *scanner* piano (Fig. 4.1). L'osservazione delle immagini ottenute, mettendo in luce alcune delle caratteristiche peculiari dei materiali studiati, è un valido aiuto nell'esecuzione della successiva analisi in microscopia ottica.



Fig. 4.1 – Immagini relative di tre campioni rappresentativi. La diversa colorazione può essere indice di differenti caratteristiche chimiche e mineralogiche. Nello specifico, si possono individuare frammenti litici ed una tessitura piuttosto eterogenea in tutti e tre i campioni, seppur con lievi differenze.

L'analisi petrografica eseguita con l'ausilio del microscopio ottico polarizzatore, ha messo in luce le principali peculiarità dal punto di vista minero-petrografico-tessiturale di ogni singolo campione (Fig. 4.2). Ciò ha permesso di definire le caratteristiche intrinseche dei materiali studiati, permettendo di effettuare alcune distinzioni.

Tutti i campioni analizzati, mostrano struttura da porfirica a sub-afirica, con fenocristalli immersi in una pasta di fondo vetrosa. I campioni esaminati presentano una matrice caratterizzata da una porosità aperta in cui i frammenti di vetro originali, con dimensioni

comprese tra 63 micron e 2 mm e di forma tondeggiante, possono essere riconosciuti facilmente. Dall'osservazione in sezione sottile è stato possibile osservare la presenza di frammenti *juvenili* quali ad esempio numerose pomici, con diametri che oscillano da un minimo di 63µm ad un massimo di 2 mm. Le pomici individuate nei campioni, si presentano sotto due diverse forme: alcune sub arrotondate con vescicole sub-sferiche, altre con forma a “fiamma” o struttura “fluidale”, cioè con vescicole schiacciate ed allungate; tale struttura è definita *slaty fabric* (Le Pennec et al., 1994). In generale, la maggior parte delle pomici osservate mostra un grado di vescicolazione piuttosto elevato. Per quanto concerne la frazione cristallina, tra i minerali più abbondanti che la compongono, vi sono prevalentemente plagioclasio, quarzo, sanidino, biotite, clinopirosseni ed ossidi. Il primo si presenta spesso con *habitus* tabulare e dimensioni variabili tra 0,01 mm e 1mm. I fenocristalli di plagioclasio osservati mostrano, in quasi tutti i campioni, frequenti fenomeni di zonatura e riassorbimenti; altri mostrano la tipica geminazione albite. Per quanto riguarda i cristalli di quarzo, essi sono per la maggior parte di tipo anedrale, con dimensioni variabili tra 0,01 mm e 1 mm. I frammenti di biotite si presentano prevalentemente sotto forma euedrale, con dimensioni massime all'incirca pari a 0,8 mm. Una osservazione più attenta consente anche di rilevare ai bordi delle pomici dei fenomeni di devetrificazione, con conseguente crescita di cristalli di zeolite. I clinopirosseni, mostrano *habitus* prismatico/allungato ed estinzione inclinata; dimensionalmente raggiungono circa 0,3 mm. Alcuni dei campioni analizzati, inoltre, hanno mostrato in sezione sottile la presenza di fenomeni di deterioramento avanzato. I processi di deterioramento osservabili in sezione sottile si esplicano prevalentemente attraverso la presenza di patine incrostanti superficiali o per la presenza di calcite ricristallizzata nelle porosità. Nello specifico, la descrizione delle patologie di degrado verrà effettuata successivamente (*vedi paragrafo 4.3*).

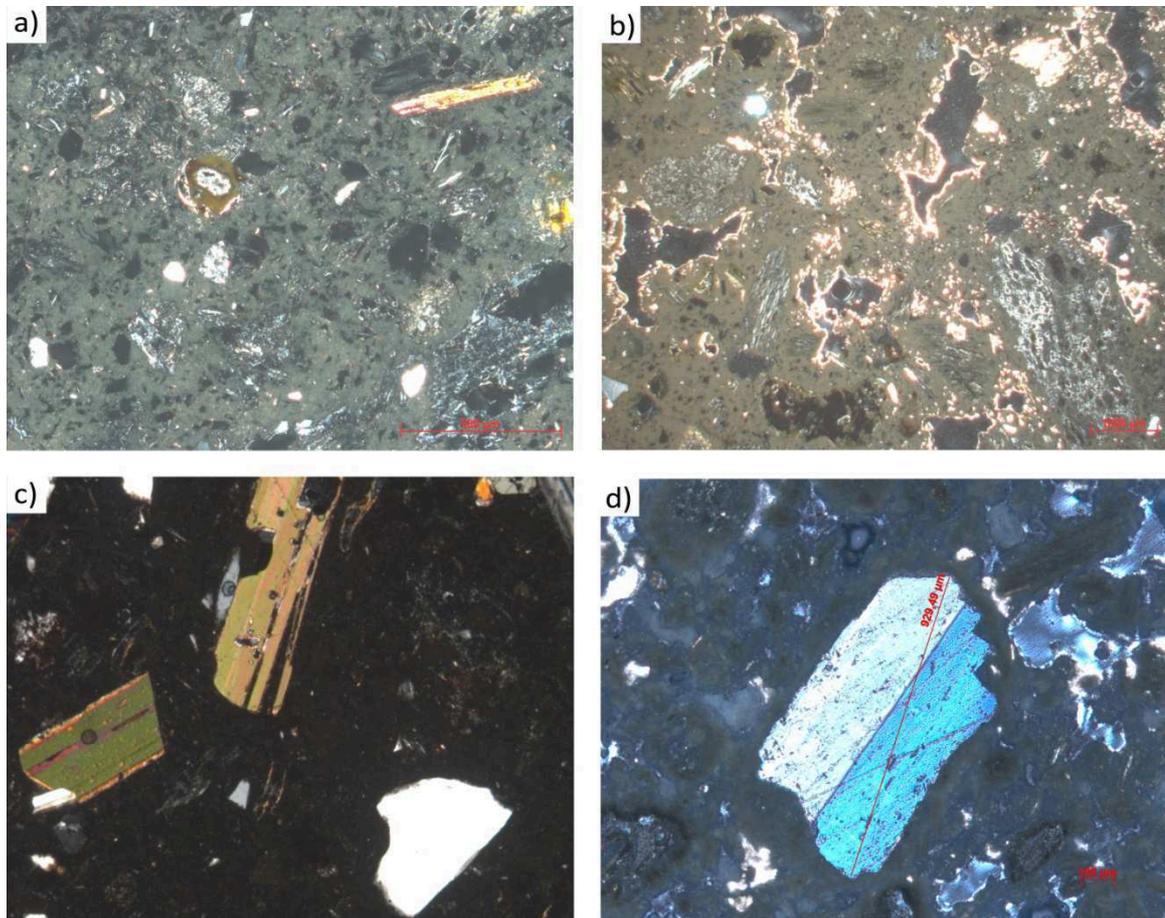


Fig. 4.2 – Microfotografie in sezione sottile di campioni di tufo archeologico. (a) visione complessiva della tessitura del campione; (b) esempio di porosità caratterizzata dalla presenza di calcite secondaria sia lungo i bordi interni che all'interno dei vuoti; (c, d) esempio di fenocristalli immersi nella pasta di fondo vetrosa

4.2.2 Analisi diffrattometrica

Le analisi diffrattometriche sono state realizzate con lo scopo di individuare le principali specie mineralogiche presenti nei campioni studiati.

I risultati ottenuti hanno mostrato che in tutti i campioni analizzati, le specie mineralogiche più abbondanti, che costituiscono la paragenesi primaria, sono feldspato, biotite, quarzo, clinopirosseno e, in tre campioni, anfibolo; quest'ultimo probabilmente è

in parte proveniente dai frammenti litici presenti. Inoltre, in alcuni campioni vi è abbondante presenza di fasi zeolitiche, quali chabasite (Ch) e phillipsite (Ph), derivate da processi di mineralizzazione autigena. (Colella *et al.*, 2013). La presenza di queste ultime, così come previsto da dati di letteratura, è una caratteristica tipica del Tufo Giallo Napoletano (De' Gennaro *et al.*, 1983, 1984). È stato possibile rilevare, inoltre, anche una componente argillosa, costituita da minerali quali smectite ed illite. Nello specifico, la presenza delle smectiti (fillosilicati con proprietà espandibili), può contribuire alla formazione di fratture all'interno del materiale lapideo a causa dell'interazione con l'acqua, che provoca fenomeni di rigonfiamento (Sebastian *et al.*, 2008; Veniale *et al.*, 2001; Delgado Rodrigues, 2001). In Tab. 4.1 sono riportate le stime semiquantitative mineralogiche delle fasi costituenti i campioni prelevati.

Samples	Qz	Fld	Bt	Amph	Hem	Ph	Ch	Cal
VT_1	x	xxx	x	/	x	xxx	/	/
VT_3	x	xx	xx	xx	/	/	/	/
VT_5	x	xxx	x	/	x	xx	/	/
VT_6	/	xx	x	/	x	xxx	xx	/
VT_7	/	xx	/	xx	/	xx	xxx	x
VT_9	/	xxx	x	/	x	/	xx	/
VT_11	xx	xxx	x	/	/	/	xxx	/
VT_12	xx	xxx	xx	/	x	xxx	xx	/
VT_13	x	xx	x	x	/	xx	xxx	/
VT_14	xx	xx	xx	/	x	xxx	/	
VT_15	x	xxx	x	/	/	xx	xx	
VT_16	x	xxx	x	/	x	xxx	xx	
VT_17	xx	xxx	xx	/	x	xxx	xxx	

Tab. 4.1 – Stima mineralogica semiquantitativa delle fasi costituenti i campioni vulcanici prelevati (abbondanza relativa espressa da: "x": scarsa, "xx": media, "xxx": abbondante). Legenda: Qz: quarzo; Fld: feldspato; Bt: biotite; Amph: anfibolo; Hem: ematite; Ph: phillipsite; Ch: chabasite; Cal: calcite.

A titolo esemplificativo si riporta un diffrattogramma rappresentativo di un campione archeologico, in cui sono bene visibili le principali fasi zeolitiche (Fig. 4.3).

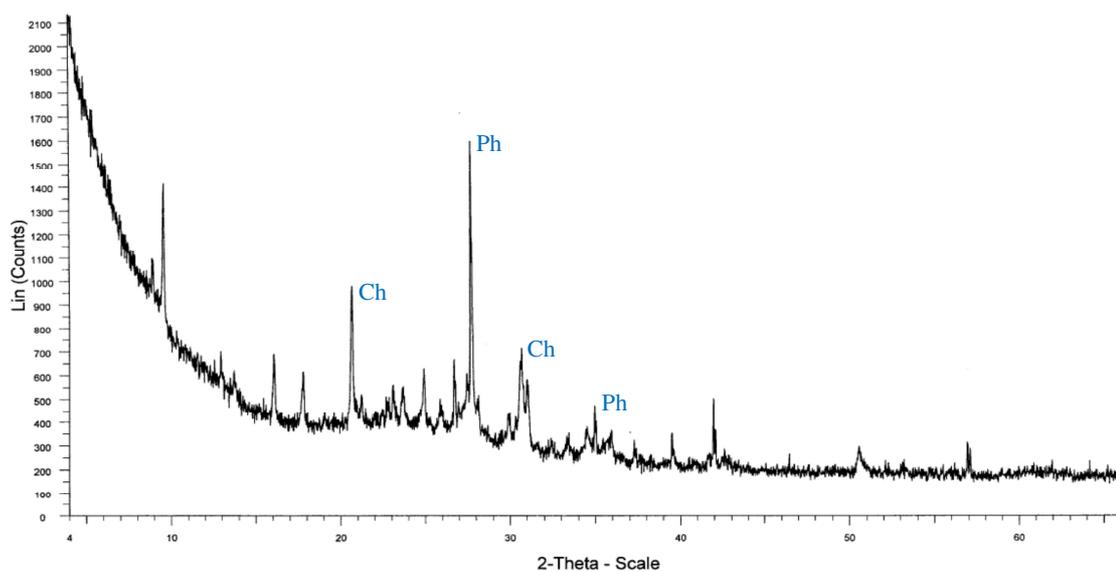


Fig. 4.3 – Esempio di spettro XRD di uno dei campioni di tufo archeologico. Evidenti le fasi zeolitiche costituite da phillipsite e chabasite

4.2.3 Analisi in fluorescenza

Per quanto attiene alla composizione chimica, i campioni vulcanici prelevati dal sito sono stati sottoposti ad analisi tramite XRF (*vedi appendici*). Plottando i risultati sul diagramma TAS (Fig. 4.4) (Le Maitre *et al.*, 2002), è evidente un contenuto di SiO₂ variabile tra il 58 ed il 65% in peso e valori piuttosto elevati di K₂O (9 ÷ 13 %). Gli elevati valori ottenuti a seguito della perdita alla calcinazione (LOI), sono la conseguenza di processi di mineralizzazione secondaria che portano alla cristallizzazione di fasi idrate (de Gennario *et al.*, 1982; Colella *et al.*, 2013). I risultati ottenuti, dunque, sono in pieno accordo con i dati di letteratura, che affermano che i prodotti più

differenziati, ed in particolar modo le trachiti, costituiscono il litotipo dominante dei Campi Flegrei (Armienti *et al.*, 1983; Barberi *et al.*, 1978; Civetta *et al.*, 1991; Crisci *et al.*, 1989; De Astis *et al.*, 2004; De Vita *et al.*, 1999; Orsi *et al.*, 1992, 1996; Pappalardo *et al.*, 1999, 2002; Rosi and Sbrana, 1987; Scarpati *et al.*, 1993).

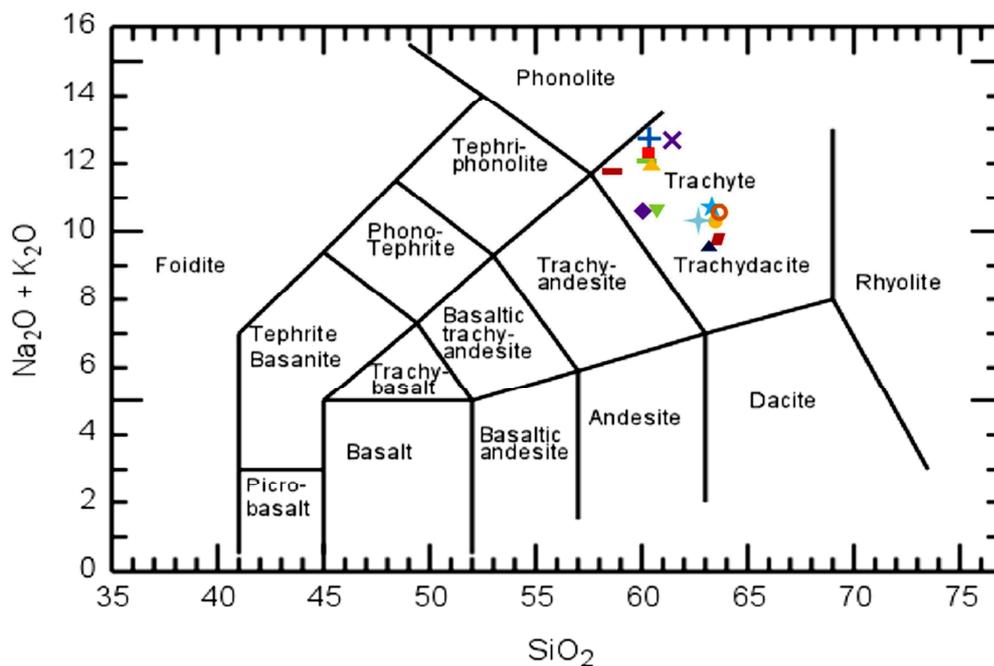


Fig. 4.4 – Nel diagramma TAS sono stati plottati i dati relativi ai campioni archeologici provenienti dal sito sommerso. Nel grafico sono riportati i valori anidri.

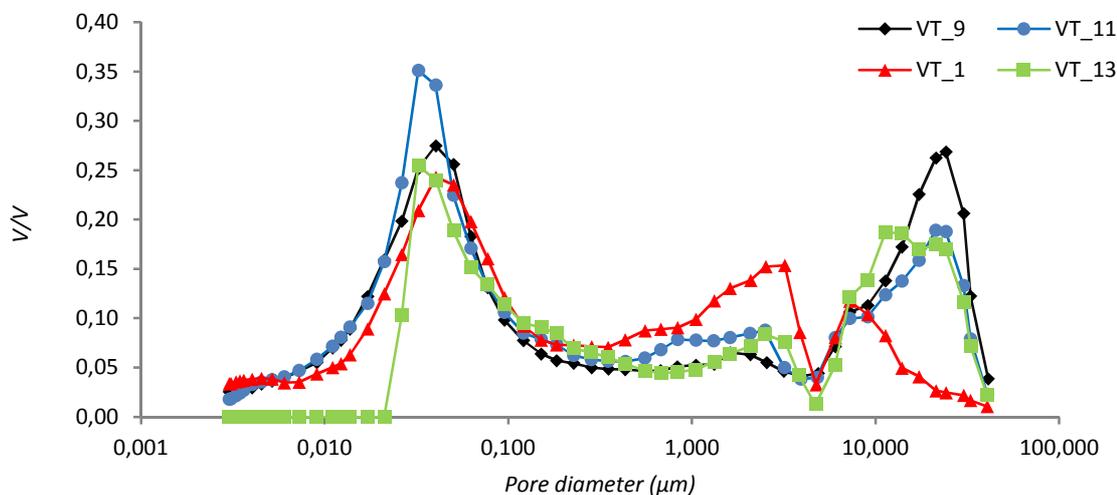
4.2.4 Analisi porosimetrica

Lo studio dei campioni eseguito tramite analisi porosimetrica, fornisce informazioni molto utili perché permette di definire le caratteristiche meccaniche e microstrutturali dei materiali. L'analisi porosimetrica diventa ancora più importante quando si tratta di materiali sottoposti a fenomeni di degrado, poiché i processi di

invecchiamento e di degrado sono insiti nel materiale lapideo a livello della microstruttura porosa e, pur non essendo pienamente visibili macroscopicamente, incidono notevolmente sulle caratteristiche e le proprietà fisiche e meccaniche dei materiali. L'analisi porosimetrica eseguita sui campioni oggetto di studio, ha permesso non solo di conoscerne le caratteristiche microstrutturali, ma anche di poter avanzare alcune ipotesi strettamente legate ai processi di deterioramento dei materiali.

La lettura delle curve porosimetriche rielaborate per ognuno dei materiali analizzati, mostra come si possano individuare tre gruppi principali, distinti prevalentemente in base al *range* di diametro dei pori sotteso alle curve. Tenendo presente che l'analisi porosimetrica a mercurio riesce a stimare la mesoporosità (il *range* della mesoporosità da letteratura (Manganelli del Fa, 1997), è compreso tra 0.0037 – 300 μm), le curve osservate ricadono tutte nel *range* mesoporoso. Tuttavia, quest'ultimo, per comodità di interpretazione dei dati, è stato a sua volta suddiviso in “porzioni” a seconda della dimensione dei vuoti.

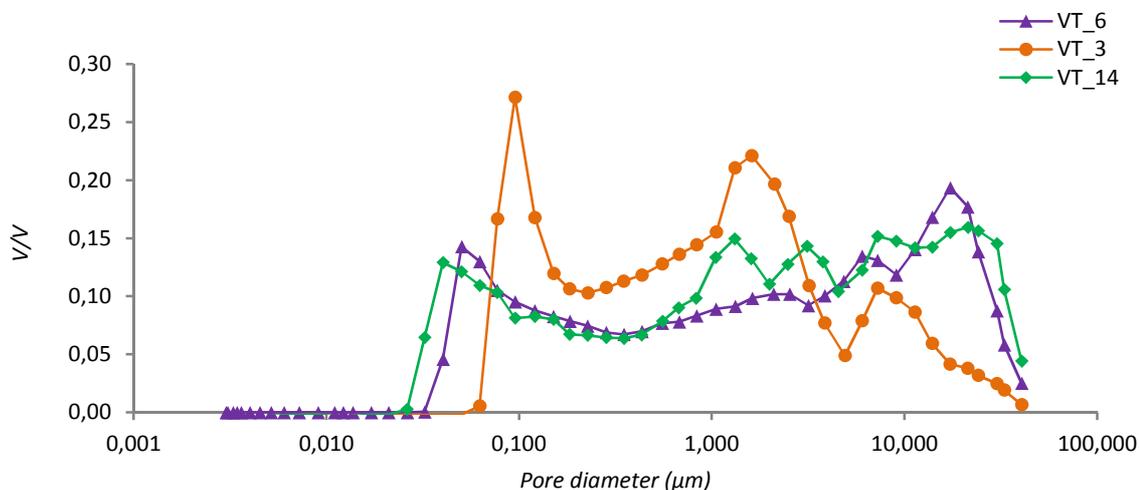
Il primo gruppo, che comprende i campioni con sigla *VT_1*, *VT_9*, *VT_11* e *VT_13*, mostra curve porosimetriche polimodali, caratterizzate da tre picchi principali, (Fig. 4.5). I tre campioni hanno caratteristiche microstrutturali molto simili così come i loro valori percentuali di porosità, seppur il campione *VT_13* abbia una porosità di poco inferiore rispetto agli altri. Le discordanze che si osservano nelle curve, molto probabilmente sono dovute a fenomeni di degrado. In questo caso, il campione *VT_13* è quello che mostra il degrado più avanzato, quindi presumibilmente le variazioni microstrutturali osservate rispetto agli altri, potrebbero essere imputabili a questo.



Porosità % VT_1	Porosità % VT_9	Porosità % VT_11	Porosità % VT_13
38,71%	42,23%	42,89%	33,24%

Fig. 4.5 – Curve porosimetriche campioni VT_1, VT_9, VT_11, VT_13. L'andamento è polimodale, caratterizzato da pori di dimensioni molto piccole, associati a vuoti di diametro superiore ai 25 micron (mesoporosità).

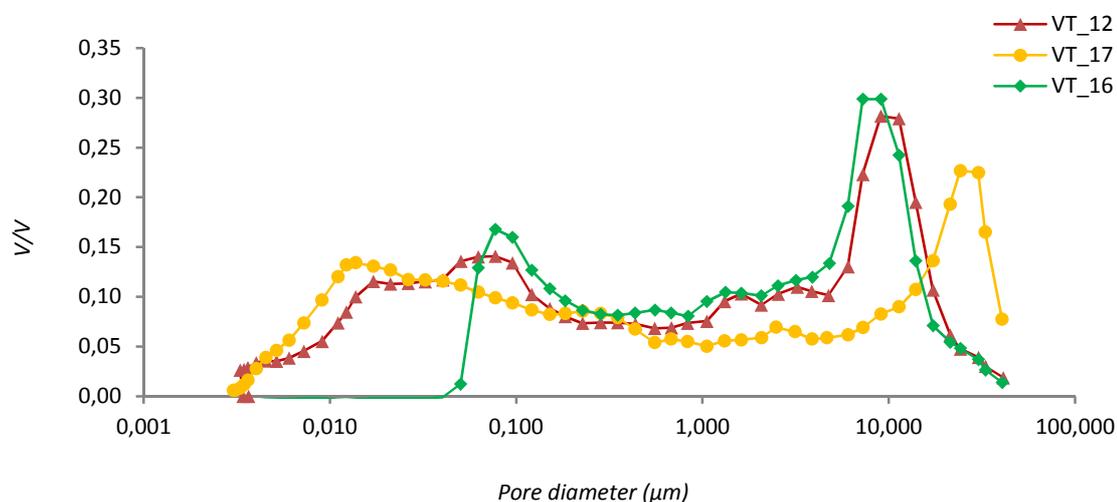
Altri tre campioni, nello specifico, VT_3, VT_6 e VT_14, costituiscono un ulteriore gruppo. In questo caso le curve sottendono un *range* di diametro dei pori compreso all'incirca tra 0,026 e 30 μm . Le differenze sostanziali riscontrabili si riferiscono alla quantità di pori di medie dimensioni che caratterizzano il campione VT_3 rispetto a quelli di dimensioni maggiori che invece caratterizzano gli altri due. I valori percentuali di porosità totale sono molto simili tra i campioni VT_3 e VT_6, mentre differiscono leggermente quelli del campione VT_14; ciò è imputabile alla numerosa quantità di vuoti presenti nella zona dei pori con dimensioni superiori a 10 micron (Fig. 4.6).



Porosità % VT_3	Porosità % VT_6	Porosità % VT_14
31,94%	31,09%	34,33%

Fig.4.6 – Curve porosimetriche campioni VT_3, VT_6, VT_11, VT_14. L'andamento è polimodale, con curve che sottendono pori con un diametro che oscilla da 0,04 a 30 micron (mesoposità).

Il terzo gruppo è costituito dai campioni con sigla *VT_12*, *VT_16* e *VT_17* (Fig. 4.7). Qui il *range* riguardante il diametro dei pori sotteso dalle curve varia da un minimo di 0,0030 ad un massimo di 40 micron. Inoltre, i picchi più intensi sono situati nella zona dei pori di dimensioni maggiori. Il campione con sigla *VT_17*, è leggermente *shiftato* rispetto ai campioni *VT_16* e *VT_12*. Tali risultati possono derivare sia da particolari caratteristiche microstrutturali dei campioni, sia da condizioni di degrado avanzato che compromettono la microstruttura dei materiali. Tuttavia, confrontando tali risultati con le osservazioni macroscopiche dei campioni (evidentemente molto degradati), è facile spiegare valori così alti di porosità percentuale.



Porosità % VT_12	Porosità % VT_16	Porosità % VT_17
41,48%	33,70%	36,95%

Fig. 4.7 – Curve porosimetriche campioni VT_12, VT_16, VT_17. L'andamento delle curve è polimodale. Il range dimensionale dei pori varia da un minimo di 0,0030 ad un massimo di 40 micron (mesoporosità, al limite con la microporosità).

Il quarto gruppo comprende i campioni VT_5 e VT_7 (Fig. 4.8). Anche in questo caso le due curve sono pressoché simili, seppur il campione VT_5 mostri una maggiore quantità di pori nelle zone dei vuoti di diametro più piccolo ed intermedio ed un valore percentuale di porosità totale più alto. La differenza rispetto agli altri in precedenza descritti è notevole; in questo caso, infatti, i materiali hanno una microstruttura costituita da vuoti con diametro notevolmente minore.

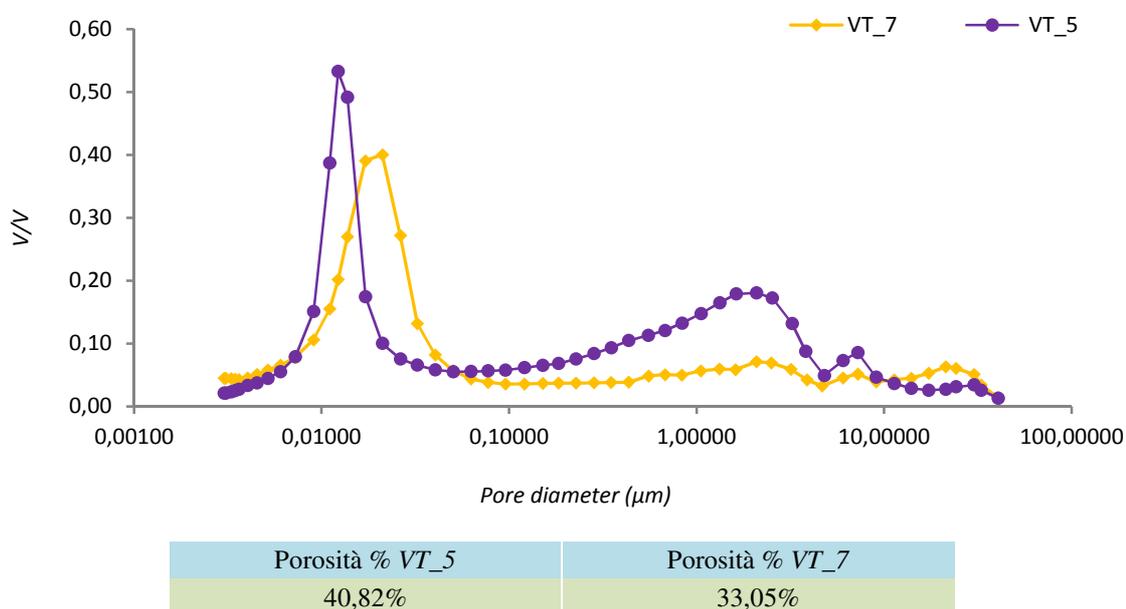


Fig. 4.8 – Curve porosimetriche campioni VT_7 VT_5. L'andamento delle curve è polimodale, seppur sia evidente un picco molto intenso nella zona dei pori di piccole dimensioni.

Generalmente, per quel che concerne i materiali lapidei, la porosità è un parametro molto importante, specialmente se correlata al degrado dei materiali. Nei casi più comuni, l'avanzamento e la gravità dei danni causati dal degrado sono “inversamente proporzionali” al diametro dei pori. Un *network* poroso costituito da vuoti di dimensioni minori, infatti, rende il materiale più compatto e meno soggetto al veloce avanzamento del degrado. Tale considerazione, tuttavia, non è sempre valida, poiché in particolari condizioni ambientali, ed in presenza, ad esempio, di risalita capillare di soluzioni saline con conseguenti fenomeni di cristallizzazione, produce danni molto più intensi nei materiali con pori di diametro minore, per via della crescita degli individui cristallini negli spazi porosi e del conseguente sviluppo di pressioni di cristallizzazione. Per ciò che concerne i tufi archeologici studiati, quindi, il particolare andamento delle curve porosimetriche, oltre che alle caratteristiche microstrutturali intrinseche dei materiali, è da imputare alle condizioni di degrado piuttosto avanzato dei campioni.

4.3 Caratterizzazione del degrado

4.3.1 Analisi in stereomicroscopia

L'analisi stereo-microscopica ha consentito l'osservazione del degrado superficiale dei materiali campionati (Fig. 4.9). Ciò ha permesso di rilevare una colonizzazione biologica significativa sulla superficie della maggior parte dei campioni (nello specifico sui campioni con sigla *VT_12*, *VT_13*, *VT_14*, *VT_15*, *VT_16* e *VT_17*).

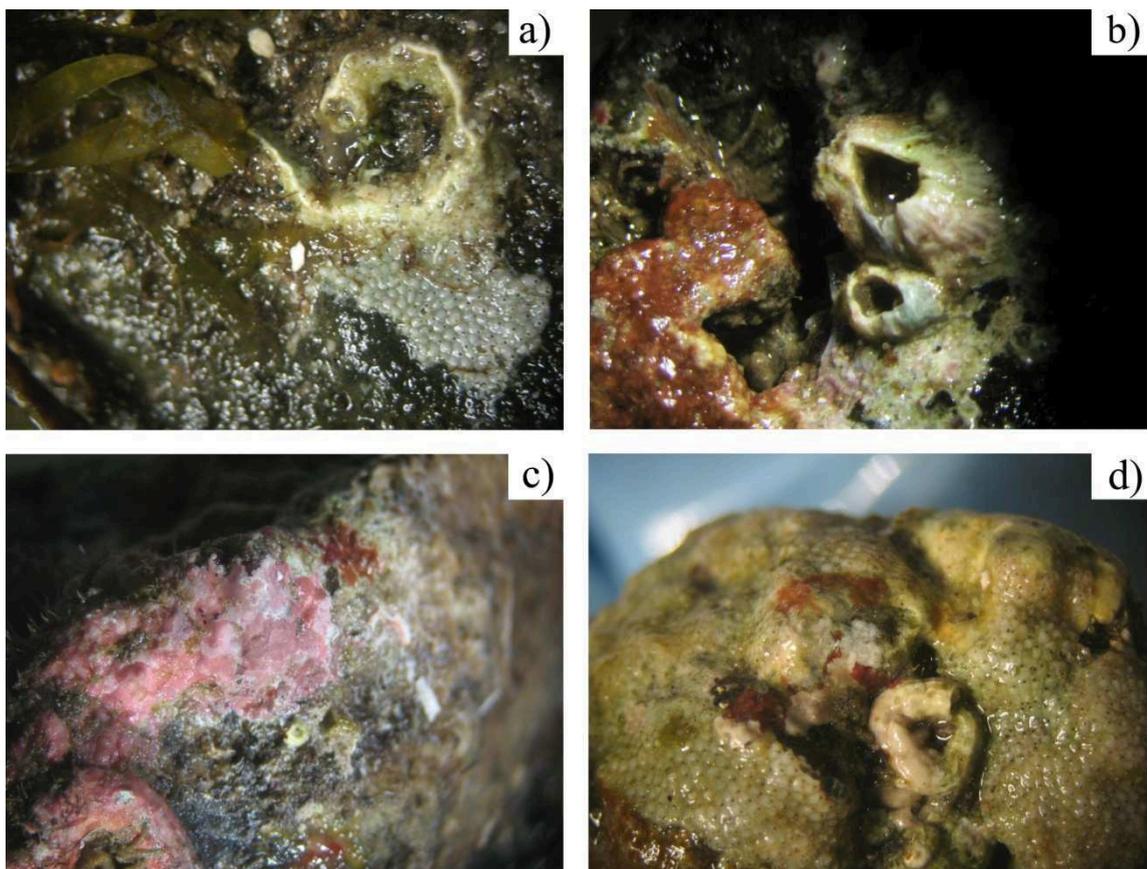


Fig. 4.9 – Fotografie di dettaglio di alcuni campioni di tufo ottenute tramite analisi in stereomicroscopia. È possibile osservare le principali specie colonizzanti presenti sui materiali tufacei. In dettaglio, si osservano le strutture scheletriche di serpulidi (a, d) e balani (b), nonché l'elevata presenza di briozoi (a, d). Oltre allo zoobenthos, si notano tracce di fithobentos e, nello specifico, alghe verdi (a) ed alghe rosse (b, c, d).

L'analisi ha consentito di individuare presenza di resti di organismi quali serpulidi, briozoi, e balani (*zoobenthos*). Tutti questi organismi producono depositi carbonatici associati al loro scheletro, presenti in media su più del 60% della superficie dei campioni analizzati. Altre incrostazioni visibili superficialmente sono causate da alghe (*fitobenthos*), con dimensioni variabili ed appartenenti a forme differenti.

Sui campioni è stato possibile constatare uno spessore delle patine incrostanti di alcuni millimetri. L'osservazione ad alti ingrandimenti effettuata con l'ausilio dello stereomicroscopio, ha confermato che le patine sono costituite da svariate tipologie di organismi sovrapposti gli uni sugli altri. Seppur la superficie dei materiali sia particolarmente discontinua e scabrosa, le incrostazioni causate da serpulidi e balani, sono particolarmente resistenti e sviluppate.

4.3.2 Analisi petrografica in sezione sottile “patina/substrato”

L'osservazione al microscopio ottico polarizzatore ha consentito sia lo studio delle forme di degrado che lo stato di conservazione dei materiali. Nello specifico, l'analisi in sezione sottile ha permesso di osservare gli strati di patina incrostante presenti sui materiali, consentendo lo studio delle relazioni che intercorrono tra il substrato lapideo e le patine superficiali presenti sul materiale (Fig. 4.10).

Le osservazioni hanno evidenziato come molti dei campioni prelevati e, nello specifico quelli con sigla *VT_12*, *VT_13*, *VT_14*, *VT_15*, *VT_16* e *VT_17*, mostrino depositi superficiali di calcite, con uno spessore che può raggiungere e superare i 400 micron (Fig. 4.10 b, d). Le patine non sono regolarmente distribuite e, nella maggioranza dei casi, non aderiscono bene al substrato sottostante. Inoltre, si possono osservare microfratture e percolazioni della patina all'interno del substrato (Fig. 4.10 c). In alcuni casi, gli strati di patina sono costituiti da resti calcitici di scheletri di organismi biodeteriogeni; nello specifico si individuano le cellette che costituiscono la struttura dei briozoi (Fig. 4.10 d).

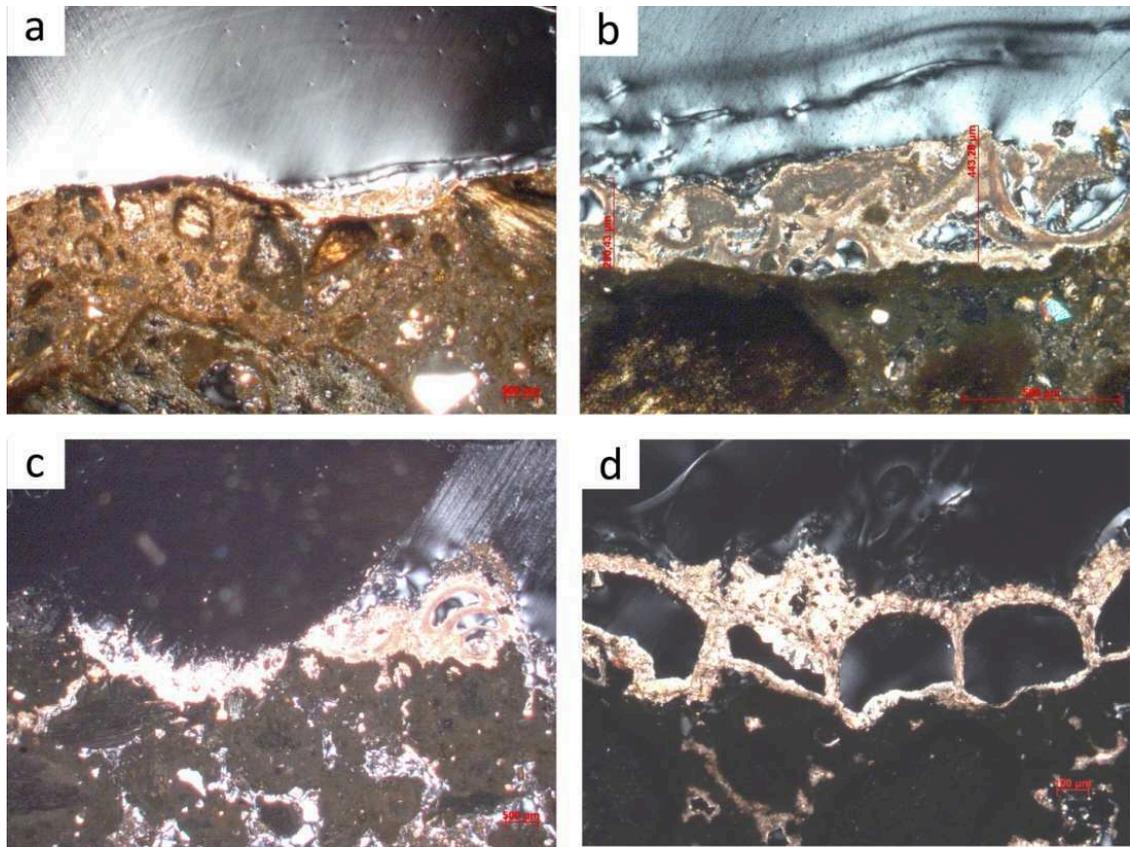


Fig. 4.10 – Microfotografie realizzate al microscopio ottico polarizzatore. Le immagini mostrano quattro diversi campioni di ignimbrite, e quattro diverse tipologie di patina superficiale: sottile e ben aderente alla superficie (a), stratificata (b), discontinua con spessori diversi (c), costituita da resti della struttura calcifica di organismi biodeteriogeni (d).

Le osservazioni in sezione patina/substrato, consentono, inoltre, di poter identificare eventuali stratificazioni della patina. La foto in Fig. 4.11, mostra il dettaglio di una patina costituita da due strati sovrapposti, uno inferiore, caratterizzato da resti di strutture calcifiche di organismi incrostanti e quello superiore caratterizzato da un ulteriore strato di calcite. La patina è molto irregolare ed in alcuni punti presenta percolazioni nel substrato, il quale sembra essere fortemente degradato e decoeso.



Fig. 4.11 – Micro-fotografia in dettaglio della patina calcitica stratificata. La linea tratteggiata in rosso definisce la separazione tra i due strati di patina. Inoltre, è specificato lo spessore nel punto maggiore, pari a 443,28 micron. Si osservano chiaramente percolazioni all'interno del substrato lapideo, che risulta alterato e decoeso.

È stato possibile anche quantificare i fenomeni di degrado maggiormente visibili sui materiali. I grafici in Fig. 4.12 mostrano la stima visiva in quantità percentuale di microfrazioni, percolazioni e patina superficiale nei campioni vulcanici.

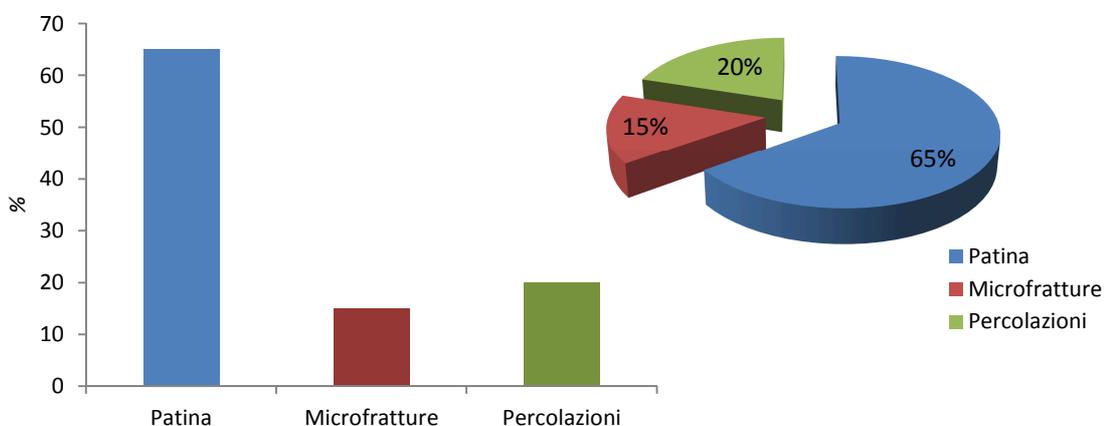


Fig. 4.12 – Grafici relativi alla stima dei fenomeni di degrado visibili in sezione sottile. Entrambe i grafici mostrano la percentuale relativa all'abbondanza delle patine, delle microfrazioni e delle percolazioni osservate.

4.3.3 Analisi in Microscopia a Scansione Elettronica

L'indagine effettuata al SEM, ha consentito di individuare e studiare le specie di organismi biodeteriogeni presenti sui materiali studiati, nonché di osservare la morfologia dei campioni degradati (Fig. 4.13).

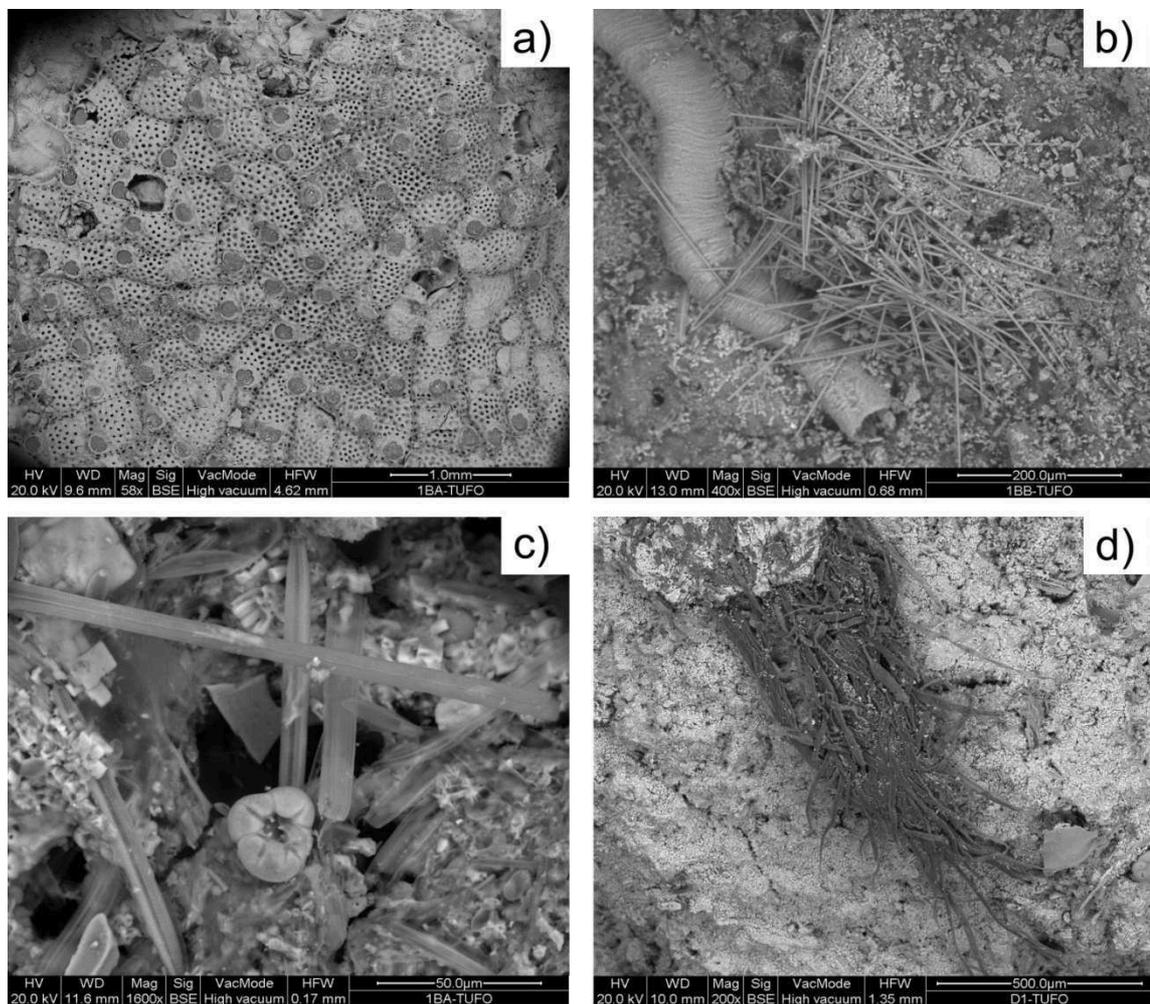


Fig. 4.13 – Immagini ottenute al SEM di quattro campioni rappresentativi di ignimbriti archeologiche. Si osserva presenza di Briozoi (a), Spicole e resti di Serpulidi (b), diatomee e foraminiferi (c), alghe (d).

Nello specifico, l'analisi morfologica, associata a quella chimica, ha mostrato in grandi quantità specie quali diatomee, sia di tipo *pennales* che *centrales*, alghe endolitiche (entrambi appartenenti al *fitobenthos*) e, sporadicamente alcune spicole con la tipica forma a “bastoncino” con entrambe le estremità a punta e composizione calcitica, appartenenti a spugne epilitiche (*zoobenthos*). Sono state individuate, inoltre, macroalghe (principalmente *Rhodophyceae*), le cui incrostazioni risultano compatte ed appiattite, nonché serpulidi e briozoi; questi ultimi sono organismi incrostanti che provocano un'alterazione prevalentemente “estetica”, seppur ancorandosi fortemente al substrato.

Anche grazie alle analisi al SEM è stato possibile realizzare un istogramma che riporta in percentuale le specie individuate nei campioni analizzati (Fig. 4.14).

È chiaro come gli organismi principali responsabili del biodeterioramento siano specie incrostanti, individuabili in serpulidi e briozoi, che colonizzano la superficie con patine incrostanti di colore biancastro, generando un'alterazione del substrato lapideo di tipo estetico. In quantità minore sono presenti alghe e diatomee (queste ultime non producono un danno al materiale lapideo). In pochissima percentuale, invece, si individuano spugne, (identificate grazie alla presenza delle spicole) le quali prediligono, generalmente, substrati calcarei e non silicei.

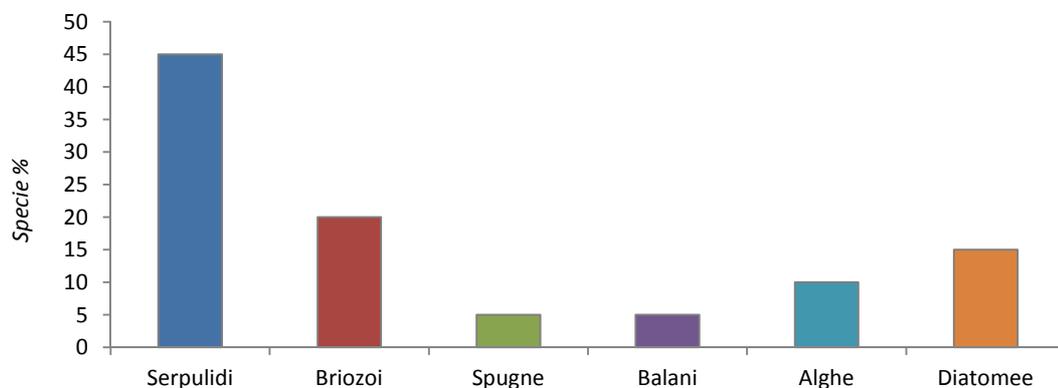


Fig. 4.14 – Istogramma che riporta l'abbondanza in percentuale delle specie osservate tramite analisi al SEM. È evidente come specie incrostanti quali serpulidi e briozoi siano presenti in quantità notevolmente elevate, rispetto, ad esempio, alle spugne, le quali, per loro natura, tendono a preferire substrati calcarei.

La possibilità di poter eseguire anche delle analisi chimiche utilizzando il microscopio elettronico a scansione, ha permesso di avere informazioni riguardo la natura delle specie colonizzanti; a tal proposito, in Fig. 4.15 è riportato uno spettro della composizione chimica di una spicola di chiara composizione calcitica.

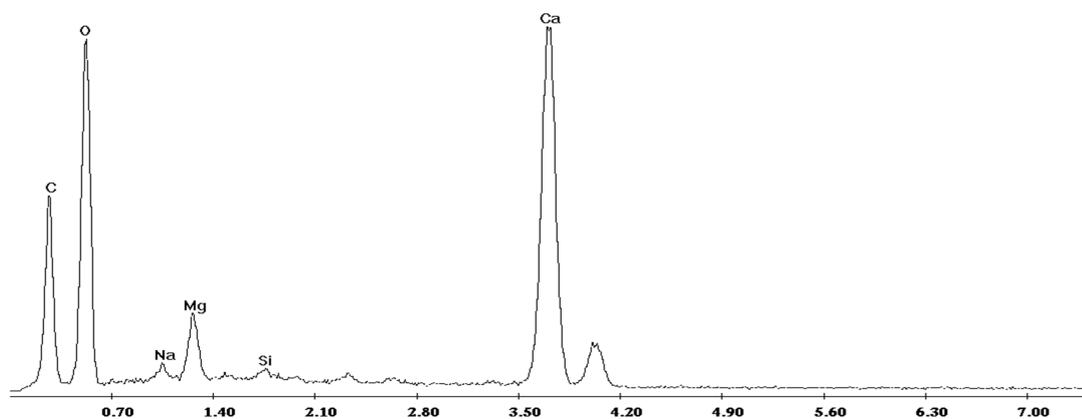


Fig. 4.15 – Spettro realizzato al SEM-EDS, riguardante la composizione chimica di una spicola

4.4 Laterizi archeologici: caratterizzazione dei materiali e del degrado

Sono stati campionati 16 frammenti di laterizi prelevati dai resti della città sommersa, provenienti prevalentemente da strutture portanti e decorative. Anche per tale tipologia di materiale è stato seguito il medesimo protocollo di indagini diagnostiche. Tra i campioni prelevati ve ne sono alcuni privi di patine od incrostazioni, dovuto al fatto che alcuni di essi sono stati sottoposti ad operazioni di pulitura subito dopo il prelievo in mare, altri, invece, mostrano forme di degrado biologico ed incrostante. I fenomeni di

degrado osservati sui laterizi, differiscono da quelli dei campioni di ignimbrite. Ciò è già visibile macroscopicamente ed è stato confermato dalle successive indagini di dettaglio.

4.5 Caratterizzazione del materiale lapideo

4.5.1 Studio in sezione sottile: analisi petrografica

Anche le sezioni sottili dei laterizi archeologici sono state scansionate a luce naturale tramite *scanner* piano. L'osservazione delle immagini ad alto ingrandimento ha permesso di osservare caratteristiche interessanti, in seguito confermate con analisi in microscopia ottica. Nell'immagine in Fig. 4.16, vengono riportati tre esempi rappresentativi di tutti i campioni prelevati.



Fig. 4.16 – Scansioni di sezioni sottili di tre campioni rappresentativi. La diversa colorazione è essere indice di particolari condizioni di cottura e, di conseguenza, da informazioni sulle tecniche produttive. Nei campioni VL_1 e VL_8 si osservano inclusi e vuoti di grande dimensione, rispetto alla sezione VL_5, più compatta. Tali differenze sono imputabili alle diverse metodologie di preparazione, legate alla composizione chimica, dipendente altresì dalla tipologia di materiali utilizzati per la loro realizzazione.

La successiva analisi petrografica sui laterizi è stata eseguita seguendo scrupolosamente lo schema descrittivo di Whitebread (1995). Tale metodologia facilita la caratterizzazione dettagliata dei campioni in termini di microstruttura, pasta di fondo ed inclusioni. Le osservazioni effettuate con microscopio ottico polarizzatore hanno permesso di individuare due tipologie di impasto (Fig. 4.17).

Il primo tipo, che comprende i campioni con sigla *VL_1*, *VL_3*, *VL_4*, *VL_9*, *VL_10* e *VM_L2*, possiede una grana medio-grossa ed è caratterizzato da una microstruttura caratterizzata da macrovuoti dominanti e vescicole e vuoti lineari subordinati. La pasta di fondo è prevalentemente omogenea, con un colore a *nicols* paralleli che varia dal marrone chiaro al marrone scuro, seppur tuttavia, in alcuni punti bruno-rossastro. L'intero impasto è caratterizzato da un'attività ottica media, da porzioni amorfe di concentrazione (Acf), che appaiono opache o amorfe in luce polarizzata. Queste ultime sono date prevalentemente da noduli di calcite pura con dimensioni comprese tra 0,3 e 2 mm. Si osservano frequentemente anche degli Acf impregnanti, cioè dei noduli di materiale amorfo miscelati con la pasta di fondo; questi ultimi si possono classificare maggiormente come “moderatamente impregnanti”, cioè porzioni in cui è possibile riconoscere, seppur in parte, la pasta di fondo. Per quanto concerne le inclusioni, queste hanno dimensioni che oscillano tra 0,5 e 3 mm. I grani mostrano forma che varia da sub-arrotondata ad angolare, con una distribuzione moderatamente omogenea. La frazione di inclusi è composta principalmente da quarzo, feldspato, muscovite, anfibolo, clinopirosseno ed ossidi di ferro. Tra gli inclusi sono stati osservati numerosi frammenti di rocce di origine vulcanica, con struttura da porfirica a sub-afirica.

Il secondo tipo di impasto, comprendente i campioni con sigla *VL_2*, *VL_5*, *VL_6*, *VL_7*, *VL_8*, *VL_11*, *VL_L1*, *VM_4L*, *VM_L1*, *VM_L3*, mostra una pasta di fondo a grana fine, caratterizzata da una microstruttura composta da macrovuoti e vescicole con superficie liscia. In alcuni campioni i vuoti mostrano orientamento preferenziale parallelo ai margini della sezione del campione. La pasta di fondo risulta essere prevalentemente omogenea, con una colorazione a *nicols* paralleli che varia dal marroncino chiaro al marrone scuro. L'intero impasto è caratterizzato da attività ottica media. Anche in questa seconda tipologia di impasto sono presenti delle porzioni amorfe di concentrazione (Acf), date

prevalentemente da noduli di calcite pura. Per quanto concerne gli inclusi, con dimensione variabile tra 0,2 e 3 mm, hanno forma variabile da arrotondata ad angolare e sono prevalentemente costituiti da quarzo e plagioclasio.

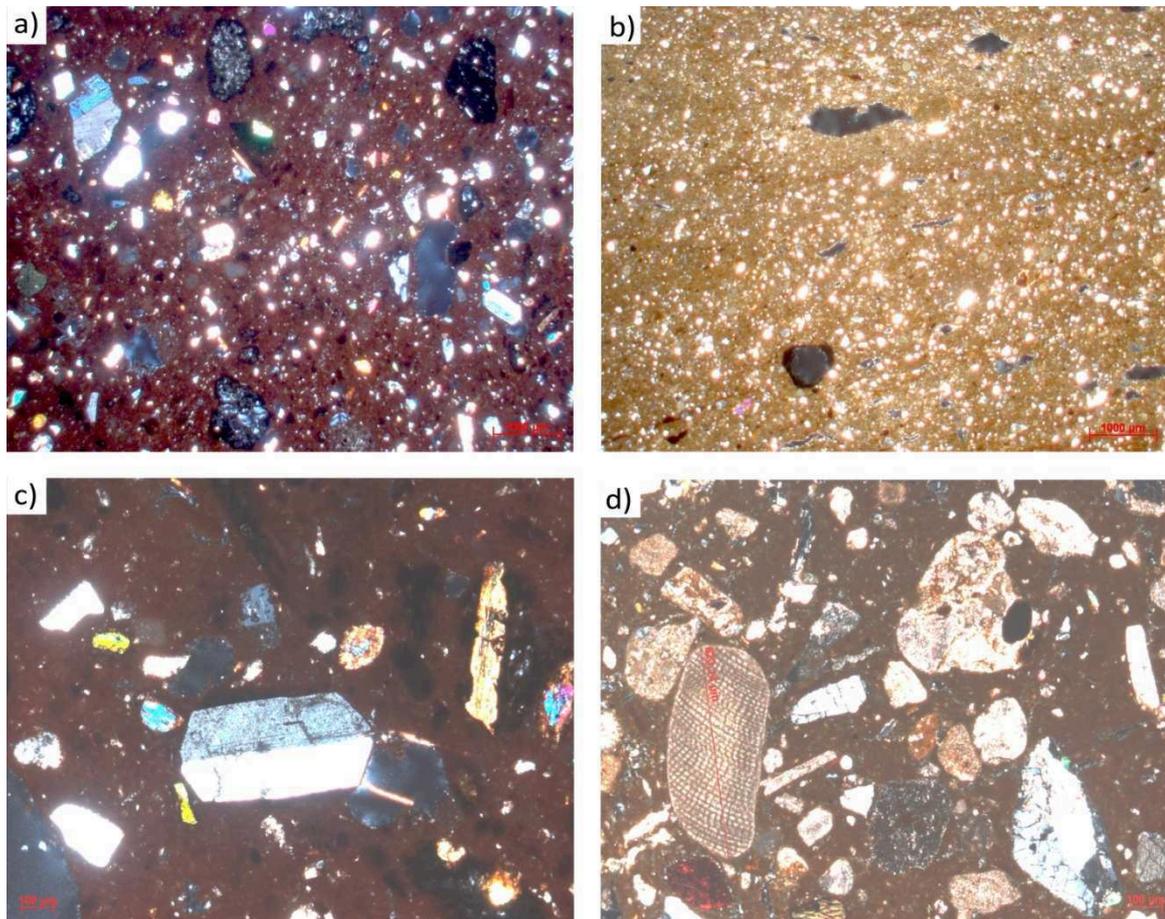


Fig. 4.17 – Microfotografie realizzate al microscopio ottico polarizzatore dei campioni di laterizio archeologico.(a) campione con impasto vulcanico, (b) campione con impasto sedimentario, (c,d) dettaglio dei due impasti.

4.5.2 Analisi diffrattometrica e stima approssimativa delle temperature di cottura

La diffrattometria a raggi X è stata eseguita su tutti i campioni di laterizi archeologici prelevati dal sito. L'analisi ha fornito informazioni importanti e dettagliate per quanto concerne la composizione mineralogica dei campioni, consentendo l'identificazione di altre fasi mineralogiche oltre a quelle riconosciute mediante microscopia ottica polarizzata. In Tab. 4.2 si riporta una sintesi delle fasi mineralogiche individuate per ciascun campione tramite la stima semi-quantitativa delle abbondanze relative ottenute, considerando l'intensità dei picchi.

Samples	Qz	Fld	Bt	Amph	Hem	Cal	Di	Gh
VL_1	xxx	xxx	xx	/	xx	/	xx	/
VL_2	xxx	xx	x	/	x	xx	/	/
VL_3	xxx	x	x	/	/	/	x	/
VL_4	x	xx	xx	/	xx	/	xx	x
VL_5	xxx	xx	/	/	/	x	x	x
VL_6	xxx	x	x	/	x	xx	xx	xx
VL_7	xxx	x	x	/	x	x	x	/
VL_8	xxx	x	x	/	/	x	/	/
VL_9	xxx	xx	xx	/	xx	/	xx	x
VL_10	xx	xxx	x	/	x	/	x	/
VL_11	xxx	xx	xx	/	x	xx	x	x
VL_L1	xx	xx	/	/	/	x	x	x
VM_4L	xx	x	x	/	/	xxx	/	/
VM_L1	xxx	x	x	/	x	x	x	/
VM_L2	xxx	xx	x	/	xx	xx	xx	x
VM_L3	xxx	xx	xx	/	x	x	xxx	x

Tab. 4.2 – Stima mineralogica semiquantitativa delle fasi costituenti i laterizi prelevati (abbondanza relativa espressa da: "x": scarsa, "xx": media, "xxx": abbondante, /: assente). Legenda: Qz: quarzo; Fld: feldspato; Bt: biotite; Amph: anfibolo; Hem: ematite; Cal: calcite; Di: diopside; Gh: gehlenite.

I risultati mostrano che il quarzo è la fase mineralogica più comune, seguita da una quantità variabile di feldspati, calcite, miche, diopside, gehlenite ed ematite. Dall’analisi dei dati, si evince che vi sono alcuni campioni che contengono notevoli quantità di calcite e totale assenza di fasi ad alta temperatura (diopside e gehlenite), viceversa, altri campioni mostrano presenza di fasi quali gehlenite e diopside in quantità variabili, a discapito della calcite che è assente. La presenza o assenza delle fasi mineralogiche quali calcite, gehlenite e diopside consente di poter eseguire studi concernenti le tecnologie produttive dei materiali, con riferimenti specifici alle temperature di cottura. Dall’interpretazione dei risultati ottenuti tramite XRD, infatti, è possibile stimare approssimativamente la temperatura di cottura dei laterizi (Belfiore *et al.*, 2010).

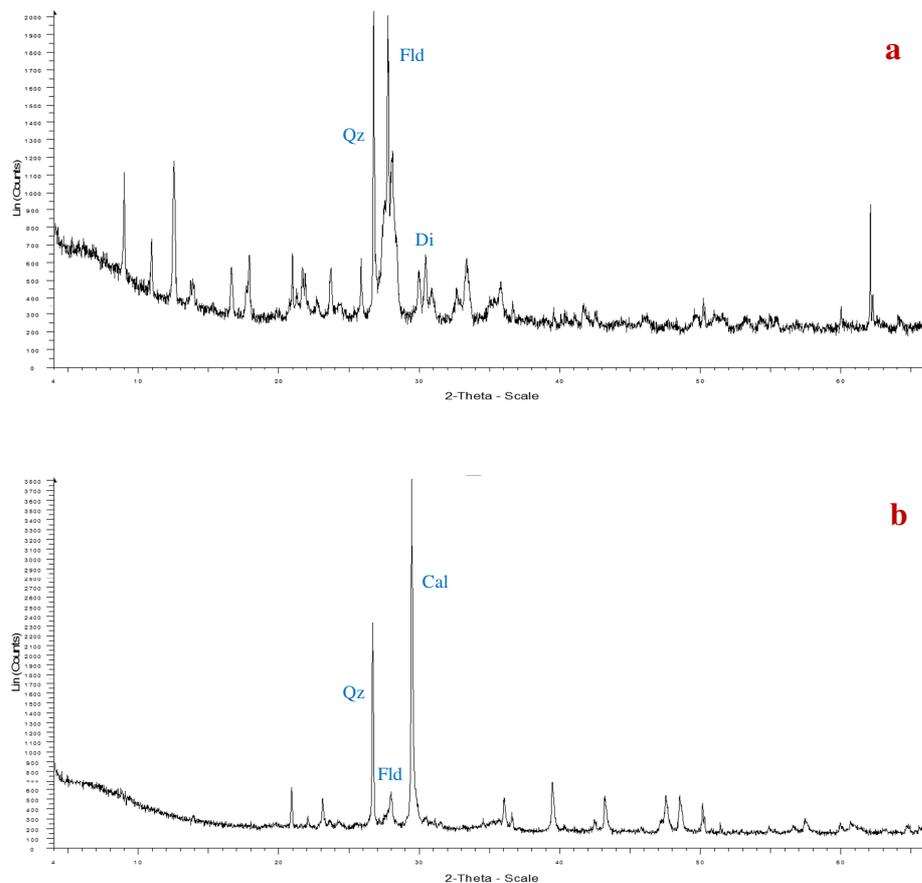


Fig. 4.18 – Diffattogrammi rappresentativi dei campioni analizzati. (a) spettro relativo ad un campione appartenente al “primo impasto”; (b) diffattogramma di un campione appartenente al “secondo impasto”.

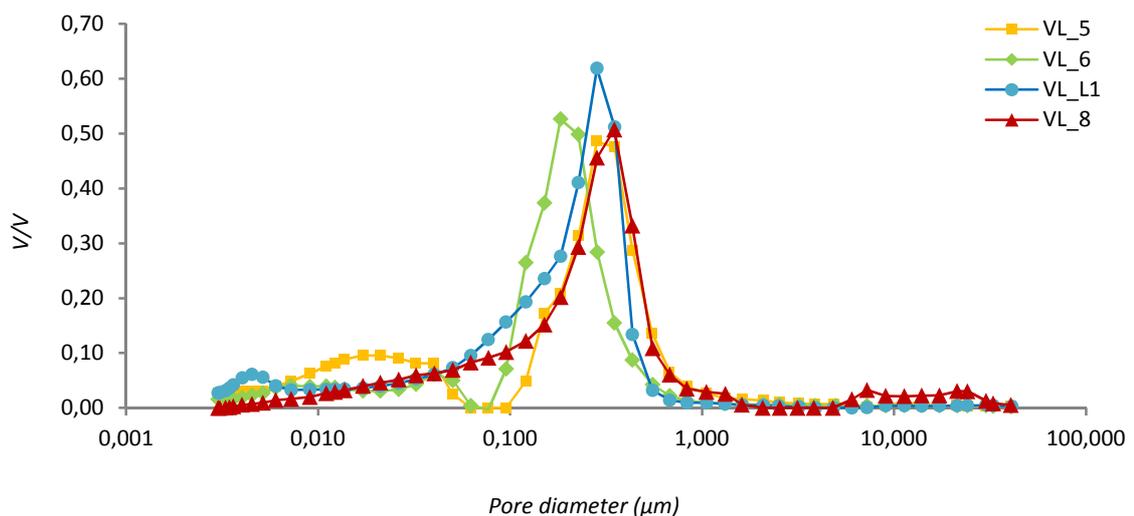
Nello specifico, i risultati suggeriscono che i campioni aventi esclusiva presenza di calcite e mancanza di fasi di neoformazione, siano stati probabilmente cotti a basse temperature (<800-850 °C). Al contrario, le quantità variabili di diopside e gehlenite degli altri campioni, suggeriscono temperature di cottura elevate (>850 °C). Tuttavia, la presenza di calcite in alcuni dei campioni analizzati (es. *VM_L2*), associata alle fasi ad alta temperatura, può probabilmente essere collegata alla deposizione di fluidi circolanti a causa di fenomeni di deterioramento, suggerendo una sua natura secondaria (Belfiore *et al.*, 2010; Cau Ontiveros *et al.*, 2002). Inoltre, alcuni campioni mostrano elevate quantità di ematite. I diffrattogrammi in Fig. 4.18, sono rappresentativi della diversa composizione mineralogica dei due impasti, vulcanico (a) e sedimentario (b). Nello specifico, lo spettro (a), relativo all'impasto vulcanico, mostra chiaramente il picco relativo al diopside, minerale indice di temperature di cottura superiori agli 850/900°C, e l'assenza di quello della calcite. Viceversa il diffrattogramma in (b), relativo all'impasto sedimentario, mostra il picco della calcite molto intenso e la completa assenza di fasi di neoformazione, il che suggerisce temperature di cottura inferiori agli 850°C.

4.5.3 Analisi porosimetriche

L'analisi della distribuzione della dimensione dei pori, ha permesso di investigare le caratteristiche microstrutturali dei laterizi campionati. La porosità, per questi materiali, è un parametro strettamente legato alla loro durabilità e resistenza meccanica (Ugurlu Sagin & Böke, 2013), ed altresì, fortemente dipendente dalle caratteristiche composizionali e dalle tecniche produttive. Le prestazioni tecnologiche dei laterizi, infatti, dipendono fortemente dalla presenza di vuoti nella matrice, che possono derivare sia da una inadeguata compattazione in fase di preparazione del manufatto, sia da crepe formatesi durante i processi di essiccazione e cottura (Azteni *et al.*, 1997). Nello specifico, l'interazione con l'acqua e gli eventuali Sali disciolti all'interno del sistema

poroso, può generare interazioni fisiche (cristallizzazione/solubilizzazione, reazione/dissoluzione di fasi mineralogiche), che possono sfaldare i materiali riducendoli in polvere (Azteni *et al.*, 1997).

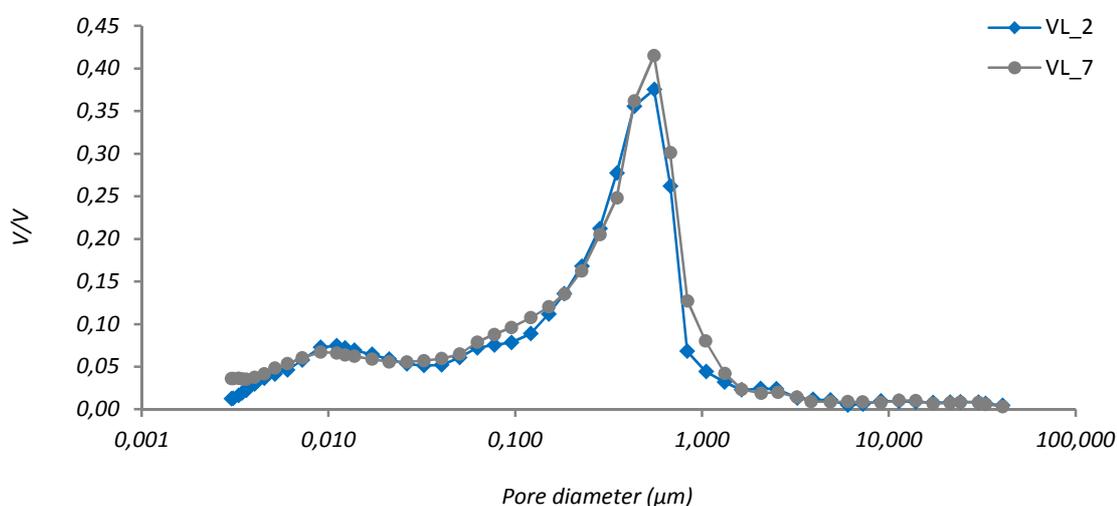
Le indagini porosimetriche effettuate su tutti i campioni, hanno evidenziato alcune differenze, come si evince dai dati riportati in Tab. 4.3. I valori percentuali di porosità totale ottenuti, oscillano tra il 17% ed il 37% e vi sono alcuni campioni con area totale dei pori che raggiunge valori addirittura superiori a 100 m²/g. I valori numerici (Tab. 4.3), possono essere meglio compresi esaminando le curve porosimetriche ricavate dall'interpolazione dei dati rilasciati dallo strumento, riguardo la quantità di mercurio intruso del materiale ed il diametro dei pori (Fig. 4.19; 4.20; 4.21; 4.22; 4.23). Le differenze osservabili possono essere imputate alla diversa composizione, all'aggregato, alle temperature di cottura (Lopez-Arce *et al.*, 2013) ed, in parte, ai processi di degrado. I campioni sono stati raggruppati secondo il diametro dei pori, generalmente compreso tra 0,0037 e 30 micron. Tutti i materiali, dunque, sono caratterizzati da mesoporosità.



Porosità % VL_5	Porosità % VL_6	Porosità % VL_L1	Porosità % VL_8
26,56%	27,17%	32,53%	30,46%

Fig. 4.19 – Curve porosimetriche unimodali relative ai campioni VL_5, VL_6, VL_8 e VL_L1.

I campioni con sigla *VL_5*, *VL_6*, *VL_8* e *VL_L1*, caratterizzati da impasto di tipo sedimentario, mostrano curve prevalentemente unimodali, con un picco centrale che sottende un'area compresa tra 0,07 e 0,6 micron (Fig. 4.19). I valori percentuali di porosità totale si aggirano intorno al 30%.



Porosità % VL_2	Porosità % VL_7
30,78%	33,01%

Fig. 4.20 – Curve porosimetriche unimodali relative ai campioni VL_2, VL_7.

Anche i campioni *VL_2* e *VL_7* sono caratterizzati da curve unimodali pressoché identiche, con un unico picco che ricade in un'area compresa tra 0,15 e 0,8 micron (Fig. 4.20). Il quasi identico andamento delle due curve presuppone delle caratteristiche microstrutturali molto simili. I valori di porosità totale oscillano tra il 30% ed il 33%. Anche in questo caso i campioni sono costituiti da impasto sedimentario.

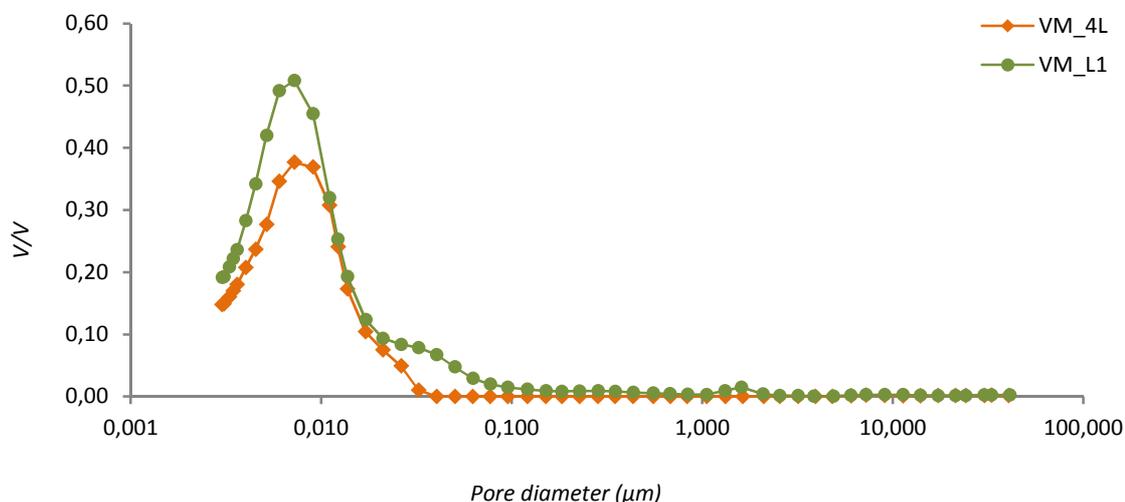


Fig. 4.21 – Curve porosimetriche unimodali relative ai campioni VM_4L e VM_L1.

A differenza degli altri campioni sopra riportati, quelli con sigla *VM_4L* e *VM_L1*, presentano un andamento del tutto diverso ma molto simile fra loro (Fig. 4.21). Le due curve sono anch'esse unimodali e sottendono un'area che abbraccia un diametro dei pori molto piccolo, compreso tra 0,003 e 0,032 micron. I valori di porosità totale variano tra 21% e 31%; tuttavia, differentemente dagli altri, nei quali si osservano pori di dimensioni medie, in questo caso tali valori fanno riferimento a vuoti di piccole dimensioni. Pur mostrando caratteristiche porosimetriche del tutto diverse dai precedenti, anche questi due campioni sono costituiti da impasto sedimentario.

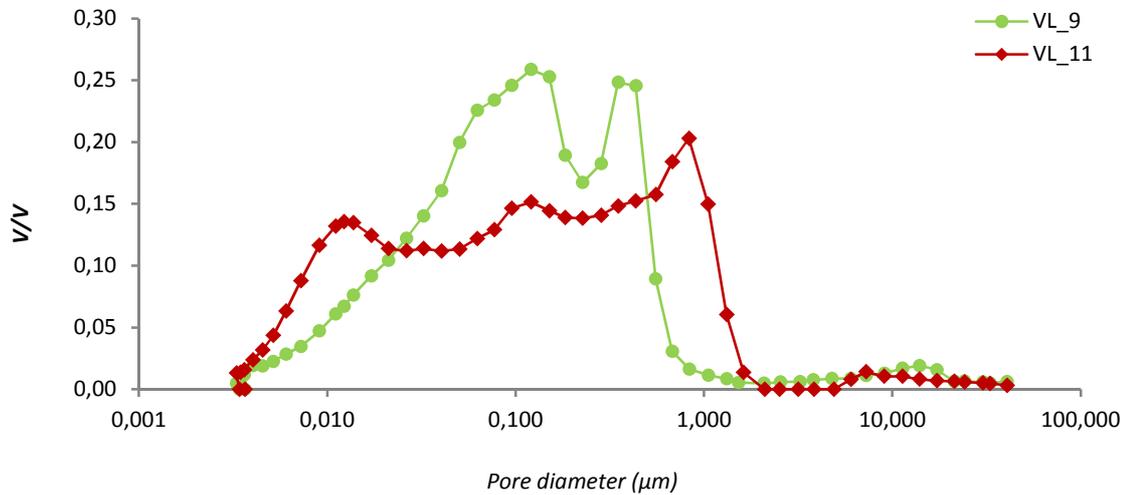


Fig. 4.22 – Curve porosimetriche unimodali relative ai campioni VL_9 e VL_11.

Dell'ultimo gruppo fanno parte i campioni VL_9 e VL_11. In questo caso l'andamento delle curve, seppur simile, è molto discontinuo (Fig. 4.22). Per entrambe i campioni si hanno curve polimodali, che sottendono un *range* dimensionale dei pori che varia tra 0,003 e 17,25 micron. La curva del campione VL_9 denota una maggiore quantità di mercurio in ingresso nei vuoti con dimensioni comprese tra 0,03 e 0,4 micron; per gli stessi pori, invece, il campione VL_11 mostra una minore quantità di mercurio in ingresso. Inoltre, questo stesso campione esibisce un picco intorno a 0,8 micron di diametro. In questo caso, i due campioni appartengono a due impasti diversi (VL_9, impasto vulcanico; VL_11, impasto sedimentario).

Oltre ai campioni di cui fino ad ora si è discusso, ve ne sono alcuni – precisamente quelli con sigla VL_1, VL_3, VL_4, VL_10, VM_L2 e VM_L3 – che non è stato possibile inserire in nessun gruppo perché aventi curve porosimetriche con andamenti estremamente variabili. Tali differenze sono imputabili sia alle caratteristiche intrinseche del materiale, fortemente dipendenti dalla fase di produzione, sia, probabilmente ai

fenomeni di degrado che hanno interessato i materiali. L'andamento delle curve porosimetriche dei campioni sopra indicati è osservabile in Fig. 4.24.

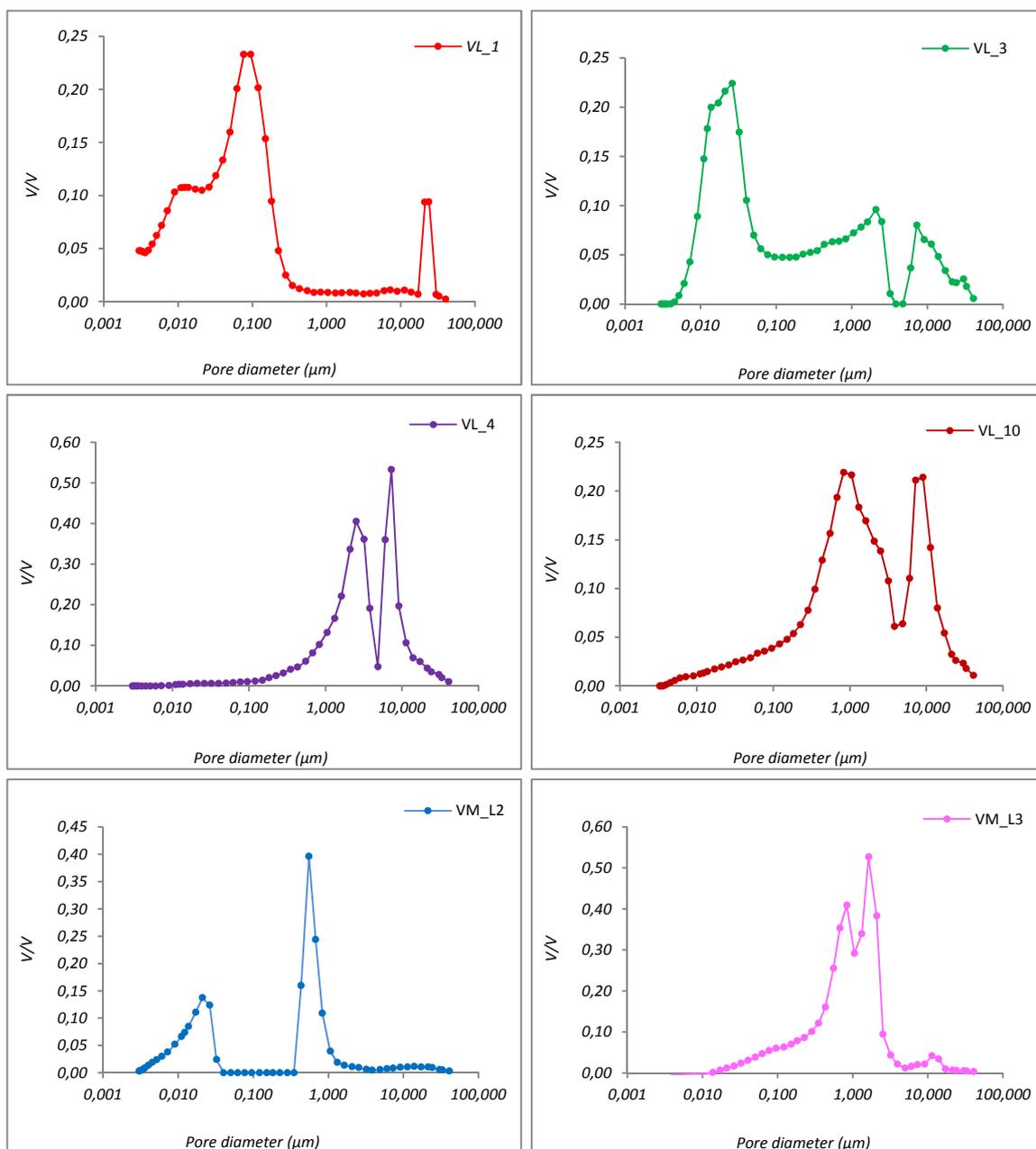


Fig. 4.24 – Curve porosimetriche relative ai rimanenti campioni VL_1, VL_3, VL_4, VL_10, VM_L2 e VM_L3.

Ognuna delle curve in Fig. 4.24 ha andamenti polimodali; nello specifico, il campione *VL_1* (impasto vulcanico) conferma la presenza di vuoti di piccole dimensioni, così come anche il campione con sigla *VL_3* (impasto vulcanico), pur avendo dei picchi nella zona dei pori con diametro intermedio (2,08 micron) e medio-grande (7,24 micron). I campioni *VL_4* e *VL_10* (entrambe con impasto vulcanico), possiedono curve con andamento bimodale: il primo con i picchi *shiftati* nella zona di diametro dei pori compresa tra 1 e 14 micron, il secondo sottende un'area maggiore (0,20 ÷ 21 micron). Infine, il campione *VM_L2* (impasto vulcanico) mostra un picco intenso intorno a 0,5 micron, viceversa la curva di *VM_L3* (impasto sedimentario) sottende un'area compresa tra 0,02 e 4 micron. I dati ricavati dalle analisi porosimetriche sono stati tabulati (Tab. 4.3).

Sigla campioni	Porosità totale [%]	Volume di mercurio intruso [mL/g]	Area totale dei pori [m²/g]	Diametro medio dei pori [µm]
VL_1	26,56	0,15	25,54	0,02
VL_2	30,78	0,18	16,24	0,01
VL_3	28,24	0,16	18,80	0,03
VL_4	34,42	0,23	1,12	0,82
VL_5	30,25	0,18	17,32	0,04
VL_6	27,17	0,15	11,43	0,05
VL_7	33,01	0,20	18,66	0,04
VL_8	30,46	0,18	8,48	0,09
VL_9	34,35	0,21	17,56	0,11
VL_10	31,76	0,18	3,64	1,27
VL_11	33,19	0,21	24,65	0,12
VL_L1	32,53	0,19	16,85	0,04
VM_4L	21,75	0,12	67,65	0,01
VM_L1	31,55	0,20	104,07	0,01
VM_L2	17,10	0,11	13,30	0,03
VM_L3	36,61	0,24	1,18	0,80

Tab. 4.3 – Tabella riportante i principali parametri ricavati dall'analisi porosimetrica

Confrontando l'andamento delle curve e la lettura dei dati rilasciati dallo strumento con le tipologie di impasto, è evidente che i laterizi con impasto sedimentario abbiano caratteristiche porosimetriche molto simili fra loro, seppur con qualche eccezione, diversamente da quelli ad impasto vulcanico, piuttosto dissimili.

Nell'ambito di tali studi riguardanti la microstruttura porosa, sono state individuate delle correlazioni tra la forma e la distribuzione dei vuoti e la tipologia di impasto utilizzato.

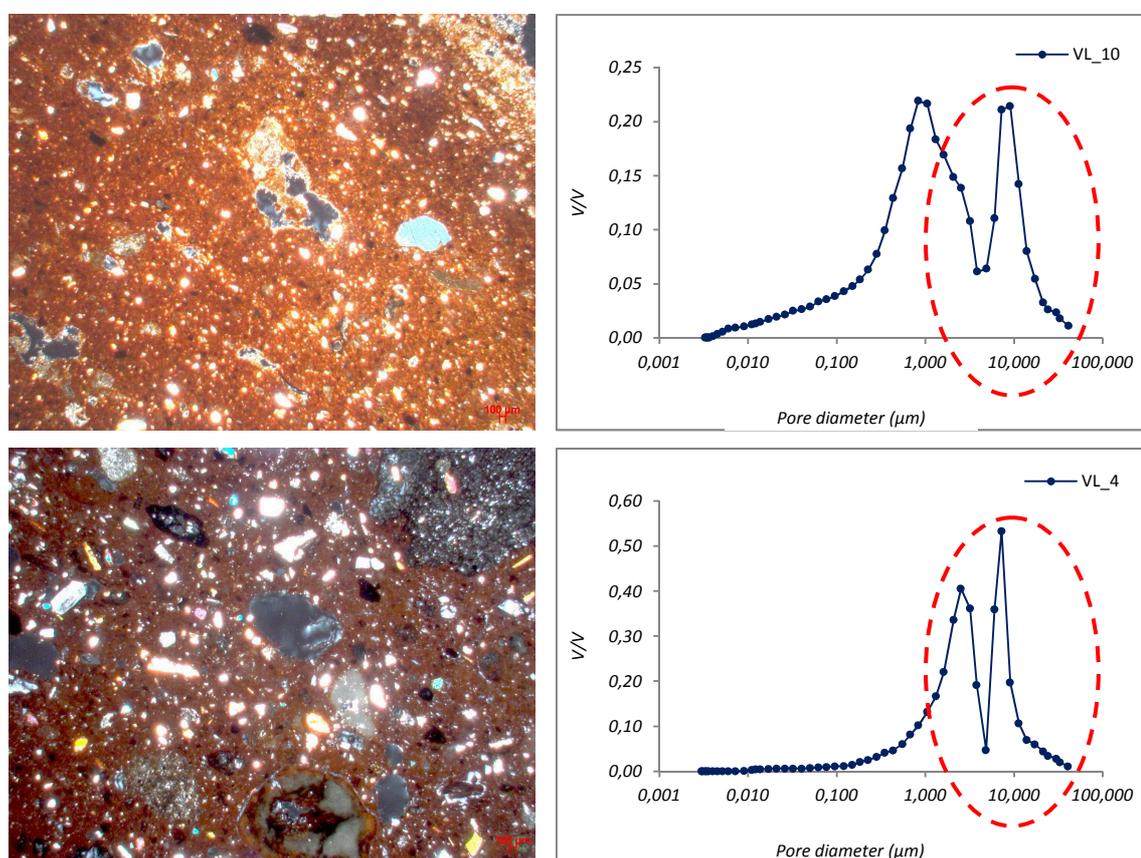


Fig. 4.25 – La presenza di pori di dimensioni maggiori nei campioni ad impasto vulcanico, è confermata associando le microfotografie realizzate in sezione sottile con le rispettive curve porosimetriche. È evidente come queste ultime sottendano l'area relativa ai pori di diametro maggiore. Le microfotografie realizzate al microscopio ottico polarizzatore, inoltre, mostrano la forma tondeggiante ed, a volte irregolare, dei vuoti, senza alcuna orientazione preferenziale.

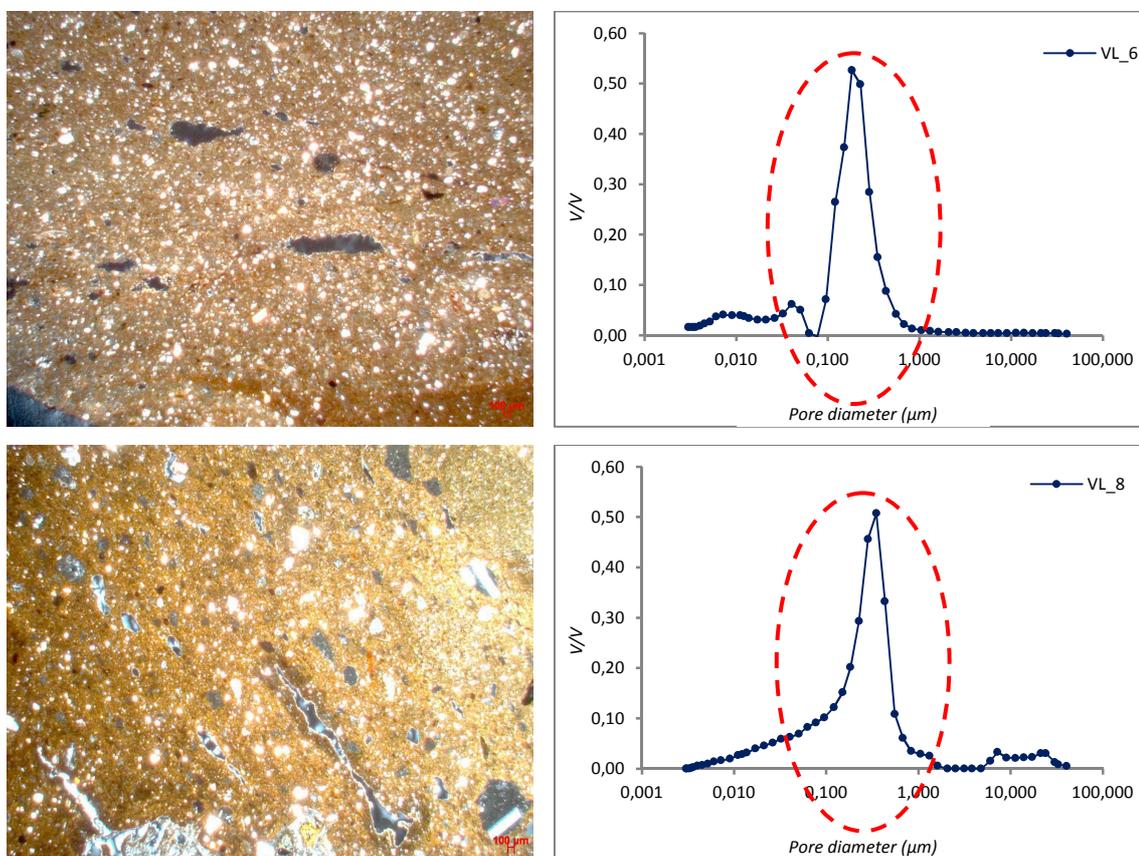


Fig. 4.26 – Nelle microfotografie dei campioni ad impasto sedimentario è evidente la presenza di vuoti di dimensione minore rispetto agli altri. Inoltre, è evidente come i pori siano caratterizzati da forme allungate ed evidente orientazione preferenziale. Le rispettive curve porosimetriche individuano vuoti di dimensioni medio-basse, confermando l'effettiva minore dimensione dei pori.

Per quanto riguarda gli impasti di tipo vulcanico, in quasi tutti si osservano pori di grandi dimensioni con forme variabili ed irregolari, e totale assenza di orientazione preferenziale (Fig. 4.25). Diversamente, la maggior parte degli impasti di tipo sedimentario, sono caratterizzati da vuoti di piccole dimensioni, con forme allungate e sottili, spesso caratterizzati da orientazione preferenziale (Fig. 4.26). A tal proposito, confrontando i risultati petrografici con i dati porosimetrici è evidente come la dimensione dei pori si possa correlare alla percentuale di porosità totale per i diversi impasti. È stato notato, infatti, che i campioni ad impasto vulcanico hanno una percentuale di porosità totale maggiore (26,56% ÷ 34,35%) rispetto a quelli sedimentari (21,75% ÷ 33,19%). Le

eccezioni sono rappresentate dai campioni *VM_2* e *VM_L3*, probabilmente a causa della presenza di calcite ricristallizzata nei pori ne che riduce il diametro (nel caso del campione *VM_L2*), oppure presenza di ampie fratture (per il campione *VM_L3*).

Effettuando, poi, una correlazione tra microstruttura porosa e temperature di cottura, lo studio petrografico rileva che nella maggioranza dei casi, i materiali cotti ad elevate temperature hanno pori di dimensione minore, indipendentemente dalla forma, rispetto a quelli cotti a temperature maggiori. Questa particolare differenziazione non viene, tuttavia, messa in evidenza dall'analisi porosimetrica ma si può osservare chiaramente dallo studio petrografico.

È evidente, tuttavia, che la correlazione di ogni singolo parametro porosimetrico con la tipologia di impasto o con le tecnologie produttive, seppur supportata dalle analisi petrografiche, è un'operazione piuttosto complessa, soprattutto in casi come questo, considerando che si tratta di materiali archeologici sottoposti a degrado. A tal proposito, c'è da specificare che i fenomeni di degrado che possono provocare danni o trasformazioni alla microstruttura dei laterizi non derivano dall'azione dei biodeteriogeni (come si vedrà in seguito), ma piuttosto sono causati da fenomeni di cristallizzazione salina, che occorre a livello micro strutturale. In questo caso specifico, tale problematica si verifica nel momento in cui i reperti archeologici vengono portati dal mare, in superficie, a causa di differenti condizioni di temperatura ed umidità.

4.6 Caratterizzazione del degrado

4.6.1 Analisi in stereomicroscopia

Tramite analisi stereo-microscopica è stato possibile valutare l'entità del degrado superficiale dei campioni, sia qualitativamente sia, in parte, quantitativamente.

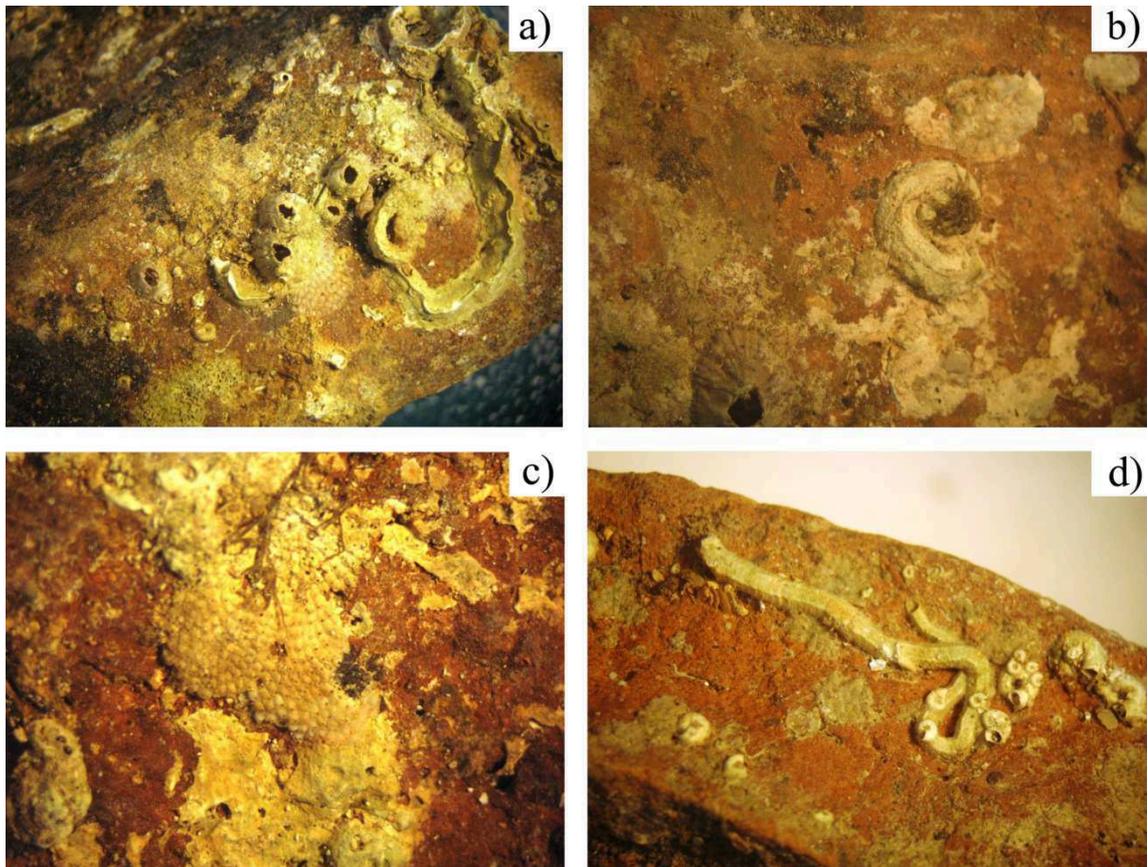


Fig. 4.27 – Fotografie dei campioni di laterizio, ottenute tramite analisi in stereomicroscopia. È possibile osservare le principali specie colonizzanti presenti in superficie. In dettaglio, si osservano strutture scheletriche di serpulidi (a, b, d) e balani (a), ed elevata presenza di briozoi (a, c). Si notano, in tutti i campioni tracce di patine algali.

L'analisi ha rilevato la presenza massiccia di resti appartenenti a serpulidi, briozoi e balani (*zoobenthos*). Tutti questi organismi producono depositi carbonatici associati al loro scheletro e sono presenti su più del 70% della superficie dei campioni. Altre incrostazioni sono imputabili ad alghe (*fitobenthos*) di dimensione variabile ed appartenenti a diverse forme. L'analisi in stereomicroscopia, ha permesso di osservare, oltre agli organismi biodeteriogeni, anche la presenza di depositi biancastri di sale, probabilmente formati a seguito dell'emersione dei materiali dal mare. Sui campioni di laterizio, non si osservano perforazioni di qualsivoglia dimensione (Fig. 4.27).

4.6.2 Analisi petrografica in sezione sottile “patina/substrato”

Lo studio dei campioni al microscopio ottico polarizzatore ha permesso di osservare la presenza di patine superficiali, di composizione calcitica, più o meno aderenti alla superficie dei materiali, con spessori e caratteristiche specifiche. Il dato interessante riguarda il diverso sviluppo della patina a seconda del tipo di impasto dei laterizi analizzati, già rilevato dall'analisi petrografica. Le osservazioni patina/substrato, hanno reso evidente che i campioni con impasto vulcanico possiedono degli strati di patina piuttosto sottili, viceversa, quelli appartenenti al secondo impasto, di tipo quarzoso, sono caratterizzati da patine con spessore maggiore (circa 0,5 mm). L'attenta osservazione della patina, inoltre, mostra fenomeni di percolazione a livello del substrato, e sempre per quanto concerne l'interfaccia patina/substrato, in alcuni punti è possibile individuare fenomeni di distacco; questi ultimi sono stati osservati in maggiore quantità nei campioni con impasto quarzoso. Molto importante è rilevare che, a differenza dei campioni di tufo, nei laterizi, nella maggior parte dei casi, il substrato su cui aderisce la patina non mostra fenomeni di distacco di materiale o decoesione. In taluni campioni è possibile, altresì, riconoscere esempi di patine costituite da più strati sovrapposti, individuabili facilmente grazie alla differente colorazione e struttura (Fig. 4.28).

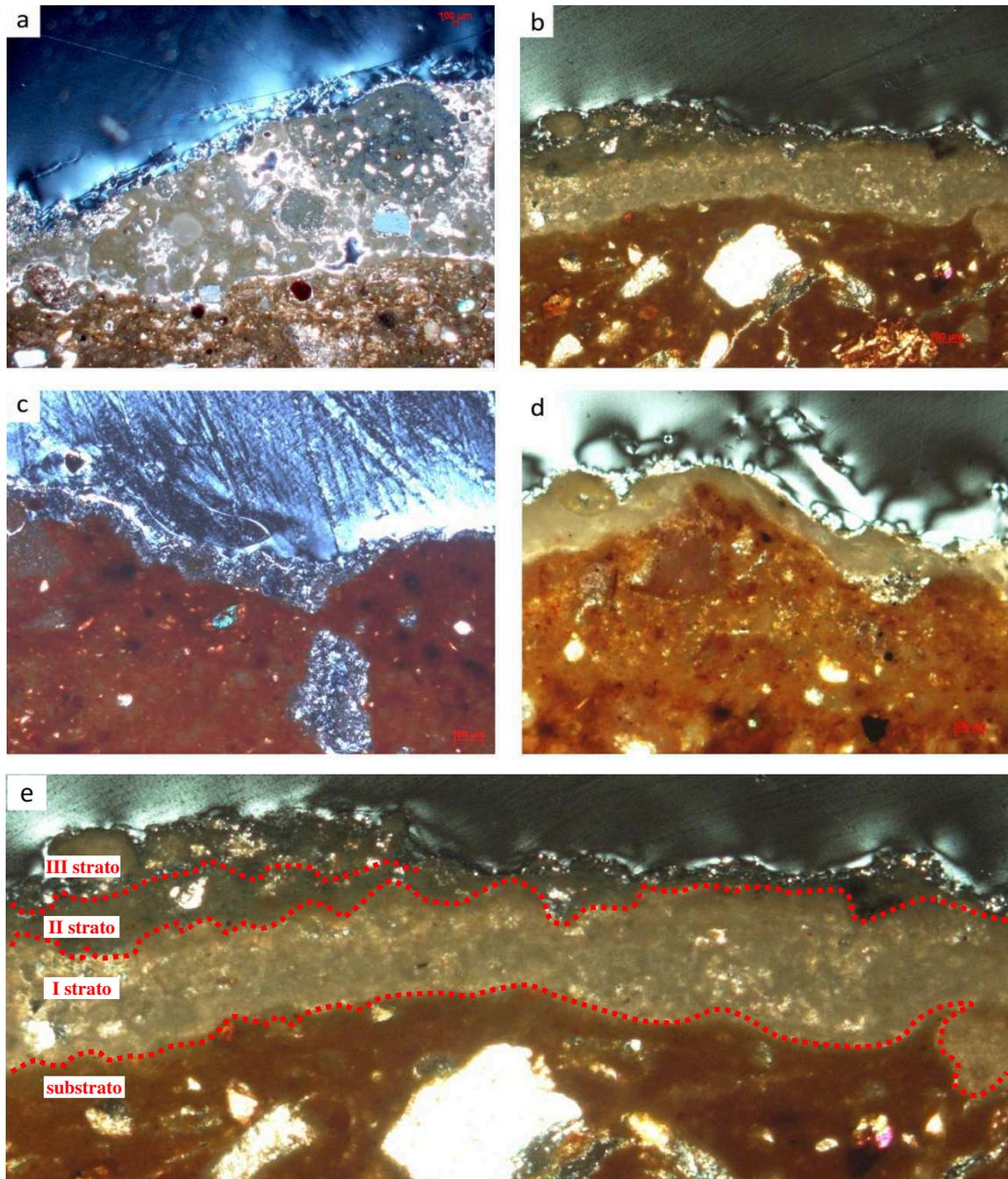


Fig. 4.28– Microfotografie realizzate al microscopio ottico polarizzatore. Le immagini mostrano quattro campioni di laterizi ricoperti da patina superficiale di diverse tipologie: molto spessa ed eterogenea (a), stratificata (b), molto sottile e ben aderente al substrato (c), mediamente sottile e discontinua (d). Nell’immagine contrassegnata dalla lettera “e” si osserva una micro-fotografia in dettaglio di patina stratificata. Le due linee tratteggiate in rosso definiscono la separazione tra tre diversi strati di patina. Per quanto riguarda l’interazione con il substrato, qui la patina risulta ben aderente e non sono visibili distacchi di materiale.

Anche in questo caso, quantificando le patologie di degrado maggiormente presenti sui materiali grazie all'analisi patina/substrato in sezione sottile, è stato possibile realizzare dei grafici esplicativi (Fig. 4.29).

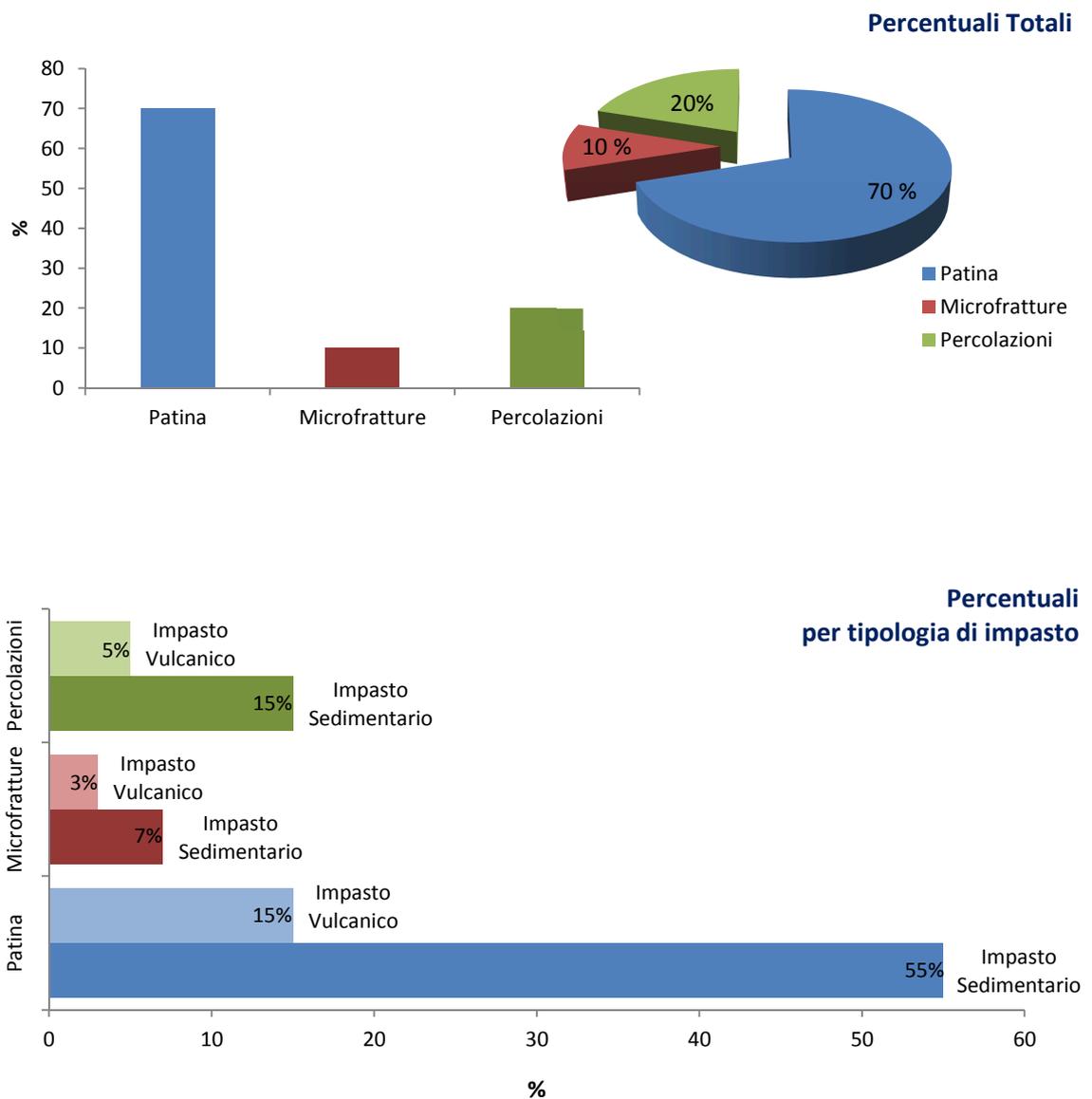


Fig. 4.29 – Grafici relativi alla stima dei fenomeni di degrado visibili in sezione sottile. I grafici mostrano la percentuale relativa all'abbondanza delle patine, delle microfratture e delle percolazioni osservate. Nello specifico, nel secondo istogramma è specificata la differente percentuale per i due diversi impasti.

Nello specifico, il secondo istogramma (“percentuali per tipologia di impasto”), rilascia informazioni importanti riguardo i processi di degrado che si instaurano sui laterizi a diverso impasto. Questa è un’importante dimostrazione del fatto che i campioni ad impasto vulcanico resistano meglio agli effetti del degrado, rispetto ai materiali costituiti da impasto sedimentario, molto più suscettibili.

4.6.3 Analisi in Microscopia a Scansione Elettronica

L’analisi morfologica effettuata sui campioni di laterizio archeologico, associata all’analisi chimica ha consentito di individuare diverse specie di biodeteriogeni marini (Fig. 4.30). Nello specifico, è stata notata la presenza di alghe, diatomee, serpulidi, briozoi e, sporadicamente, anche resti di spicole. Per quanto riguarda le alghe si tratta di forme epilitiche di natura carbonatica, che si manifestano con incrostazioni compatte che ricoprono la superficie del materiale lapideo. Le diatomee, invece, appaiono nelle forme più disparate, sia di tipo *pennales* che *centrales*. Per quanto riguarda i serpulidi, raggiungono dimensioni prossime ai 500 μm , molti dei quali conforma a spirale, probabilmente appartenenti al genere *Spirorbis*. I serpulidi, così come i briozoi, producono sui materiali un’azione prevalentemente di tipo incrostante. Infine, riguardo ai resti di spicole individuati, dall’analisi, risultano avere composizione prevalentemente calcitica. Anche le analisi effettuate al SEM, dimostrano come, diversamente dai campioni di tufo, i laterizi siano più resistenti riguardo all’azione di organismi perforanti od endolitici.

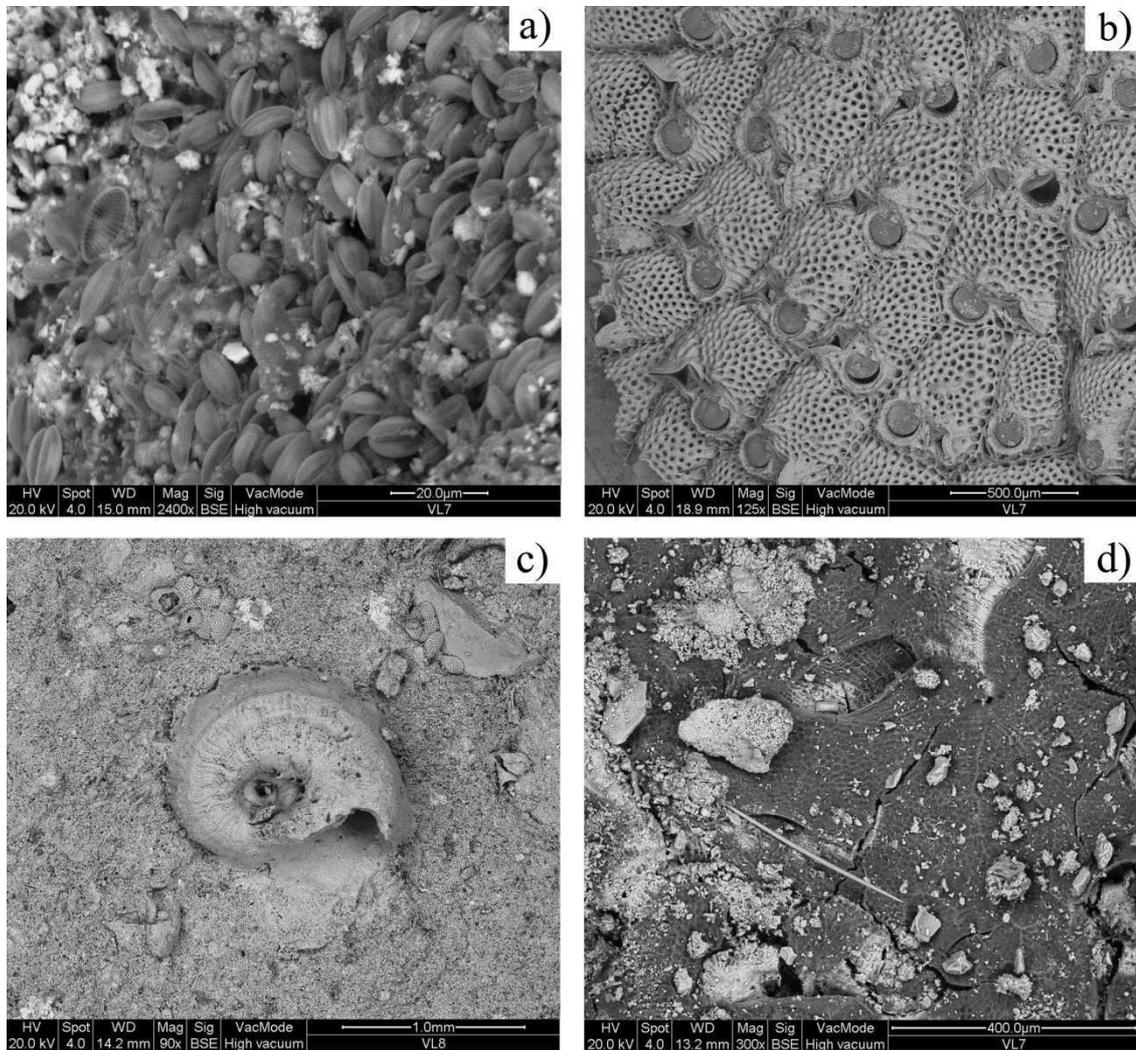


Fig. 4.30 – Microfotografie realizzate al SEM di campioni archeologici di laterizi. In dettaglio si osservano diatomee in grandi quantità (a), briozoi (b), un esempio di serpulide (c), spicola ed alghe incrostanti (d).

Anche per i laterizi è stato possibile quantificare i diversi organismi biodeteriogeni, sulla base delle osservazioni effettuate al microscopio a scansione. Così come per i tufi, anche in questo caso si è proceduto alla realizzazione di un istogramma esplicativo (Fig. 4.31).

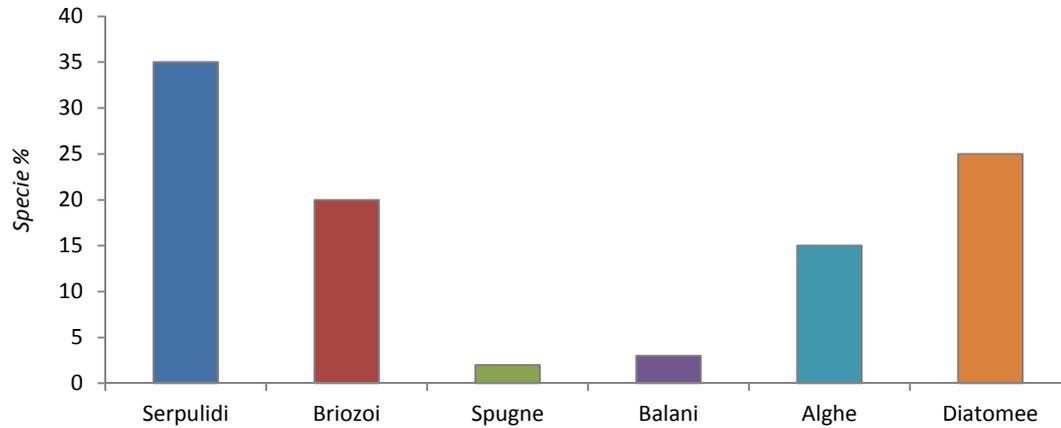


Fig. 4.31 – Istogramma esplicativo riguardo alla percentuale di organismi individuati sui campioni tramite analisi SEM

L'istogramma in Fig. 4.31, mostra chiaramente come per tale tipologia di materiale i principali agenti biodeteriogeni siano preminentemente costituiti da serpulidi, diatomee, briozoi ed alghe, a discapito di spugne e balani. Da ciò si chiarisce che i principali effetti prodotti da tali organismi si manifestino principalmente attraverso incrostazioni superficiali di tipo calcareo. Ciò produce un degrado di tipo “estetico”, che tuttavia non può essere considerato totalmente innocuo ” per il materiale, perché risulta molto difficile eliminare completamente le tracce lasciate da tali organismi incrostanti sulla superficie. Differentemente da altre tipologie di materiale, ad esempio marmo e/o calcari, sui laterizi non si osserva degrado di tipo endolitico prodotto da organismi perforanti. Infine, la presenza delle diatomee, diversamente dagli altri organismi, non produce gravi danni ai materiali.

4.7 Analisi FT-IR della patina e confronto quali-quantitativo del degrado tra tufi e laterizi

Sia sui campioni di tufo che sui laterizi, allo scopo di ottenere informazioni aggiuntive riguardo la natura della patina presente sui campioni analizzati, sono state eseguite anche analisi allo FT-IR. In entrambe i casi, le analisi hanno rilasciato uno spettro con bande caratteristiche (Fig. 4.32), tramite l'analisi delle quali è stato possibile ottenere informazioni che hanno confermato ciò che, sia la stereo microscopia sia le osservazioni al microscopio ottico su sezioni patina/substrato, avevano messo in evidenza; ossia la natura carbonatica delle incrostazioni.

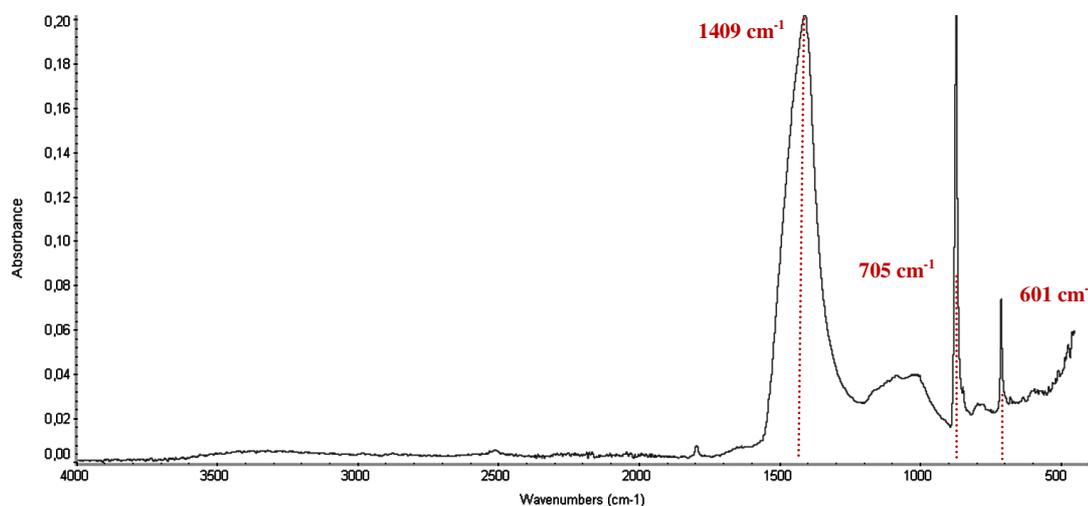


Fig. 4.32 – Lo spettro ottenuto a seguito dell'analisi FT-IR, evidenzia i tre picchi a 1409 cm^{-1} , 705 cm^{-1} e 601 cm^{-1} , attribuibili alla calcite.

I risultati ottenuti a seguito delle diverse analisi per la caratterizzazione delle patologie di degrado riscontrate sui due materiali studiati, consentono di poter effettuare confronti interessanti, per meglio comprendere come, a seconda del tipo di substrato

lapideo, i fenomeni di degrado possano diversificarsi notevolmente, non solo in ambiente subaereo ma anche in ambiente subacqueo.

Gli istogrammi di confronto, relativi alle osservazioni effettuate al SEM ed alle analisi in sezione sottile patina/substrato, mettono in luce alcune differenze tra i materiali analizzati. Tale differenziazione scaturisce da una serie di fattori, quali differente composizione chimica, struttura, tessitura e caratteristiche microstrutturali.

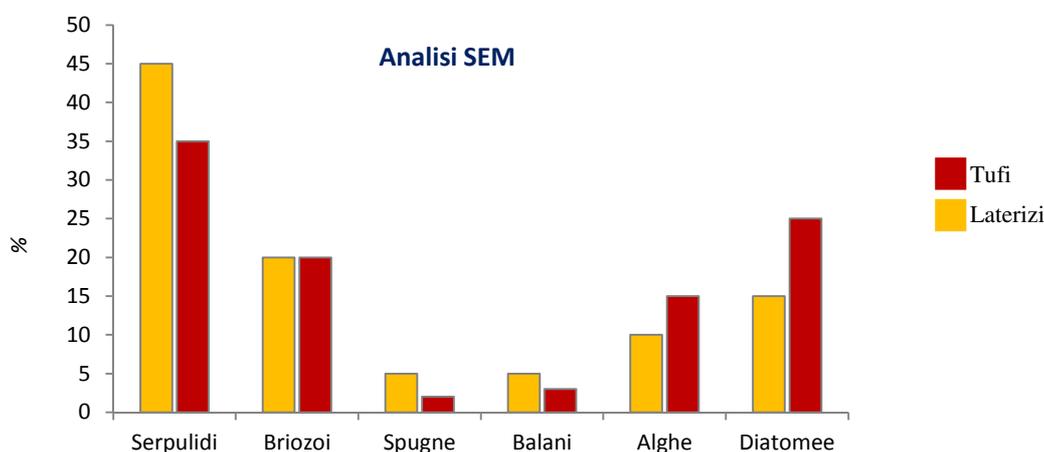


Fig. 4.33 – Istogramma di confronto riguardo le percentuali di organismi biodeteriogeni riscontrati sulle due diverse tipologie di materiali analizzati.

Dall’istogramma in Fig. 4.33, è evidente come le caratteristiche composizionali, siano decisive riguardo l’attecchimento di taluni organismi anziché altri. A titolo esemplificativo si può porre l’accento sulla bassa presenza o la completa mancanza di spicole sui materiali studiati, il che dimostra la minima colonizzazione da parte di spugne, organismi che prediligono substrati di tutt’altra natura (es. calcarea).

Inoltre, come già discusso, si denota una maggiore resistenza dei campioni di laterizio rispetto ai tuffi (Fig. 4.34), per quanto concerne fenomeni di degrado quali microfratture e percolazioni nel substrato. È stato dimostrato che, differentemente dai tuffi, i laterizi

riescono a resistere meglio ad azioni di fratturazione o disgregazione meccanica. Ciò è dovuto alle caratteristiche microstrutturali e tessiturali, così come ai valori ed alle proprietà porosimetriche.

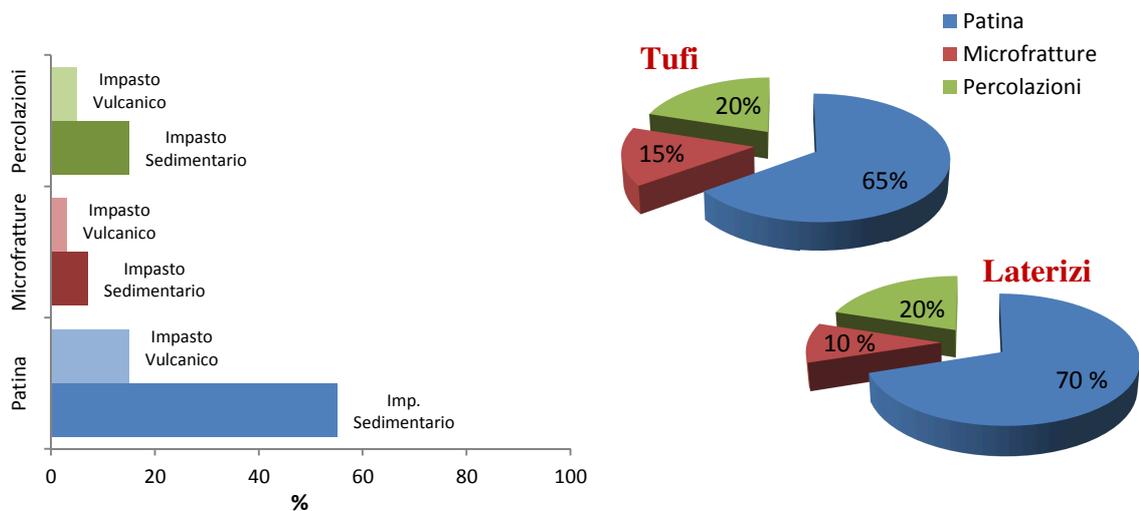


Fig. 4.34 – Grafici rappresentativi dei fenomeni di degrado osservati sui materiali archeologici tramite analisi petrografica “patina/substrato”. Evidente le differenziazioni tra i laterizi a diverso impasto, nonché le differenti percentuali di patologie di degrado osservabili tra tufo e laterizio.

Tutti questi elementi, concorrono a determinare ed influenzare la durabilità dei materiali in un ambiente fortemente aggressivo come quello sottomarino. Tali informazioni sono di grande aiuto oltre che nello studio del degrado dei materiali, anche nella progettazione e realizzazione di opportuni interventi di restauro.

Nel caso specifico riguardante il presente lavoro ricerca, la comprensione del diverso comportamento dei due materiali e la consapevolezza che i tufi siano più soggetti al degrado e tendano a subire danni meccanici di maggiore entità rispetto ai laterizi, ha permesso di stabilire un protocollo sperimentale specifico, tramite la sperimentazione di prodotti e procedure innovative per la conservazione, in special modo sui materiali tufacei.

CAPITOLO 5

Sperimentazione di prodotti e procedure innovative per la conservazione in ambiente subacqueo su provini di Tufo Giallo Napoletano: risultati e discussioni

5.1 Caratterizzazione dei materiali lapidei utilizzati per la sperimentazione

La fase preliminare alla sperimentazione, ha previsto lo studio dei litotipi utilizzati, sottoponendoli ad analisi di caratterizzazione in condizione tal quale, allo scopo di valutarne le caratteristiche dal punto di vista mineralogico-petrografico, composizionale e fisico-meccanico. Lo studio dei materiali in condizione tal quale, infatti, rilascia informazioni molto importanti sulle caratteristiche intrinseche dei litotipi.

A tal proposito, sono state condotte analisi petrografiche su sezione sottile in microscopia ottica, analisi diffrattometriche per studi mineralogici, analisi chimiche per studi composizionali ed analisi fisiche e geotecniche per la definizione dei caratteri fisici e meccanici dei materiali.

5.1.1 TGN: aspetti chimici, mineralogici e petrografici

Per quanto attiene alla composizione chimica, il TGN esibisce un contenuto di SiO_2 superiore al 50%, con elevata perdita alla calcinazione (LOI). Tali valori sono la conseguenza di processi di mineralizzazione secondaria che hanno favorito la cristallizzazione di fasi idrate. I processi di idrolisi del vetro vulcanico, portano alla formazione di zeoliti di tipo intermedio quali appunto phillipsite e chabasite (Gottardi, 1978; de Gennaro *et al.*, 2000; Colella *et al.*, 2013).

La composizione mineralogica del TGN prelevato nella cava da cui provengono i materiali utilizzati per la sperimentazione, mostra valori di zeolite superiori in totale al 50%; tale dato è in pieno accordo con quello ricavato da letteratura (Colella *et al.*, 2013). Tra le specie mineralogiche più abbondanti si individuano feldspato, biotite, quarzo, clinopirosseno (Fig. 5.1).

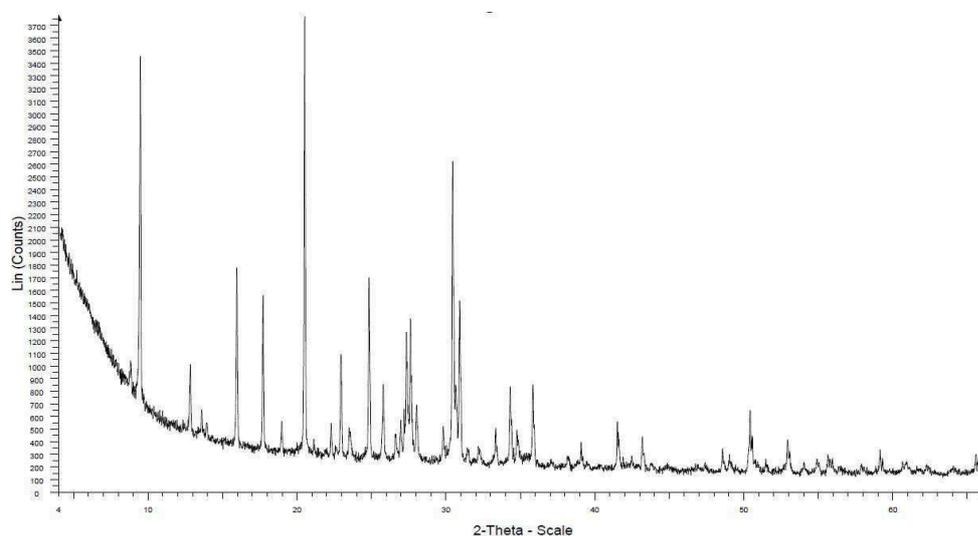


Fig. 5.1 –Esempio di diffrattogramma relativo ad un campione di TGN. Sono evidenti i picchi relativi ai minerali argillosi (es. illite), e quelli corrispondenti alle principali specie mineralogiche individuate, nello specifico, feldspati, quarzo, biotite, ossidi e minerali zeolitici, quali phillipsite, in abbondanza, e chabasite

L'osservazione in microscopia ottica a luce polarizzata mostra tessitura porfirica, con fenocristalli immersi in una pasta di fondo vetrosa (Fig. 5.2 a). Tra questi ultimi vi sono prevalentemente cristalli tabulari di plagioclasio, biotite con abito lamellare, cristalli di pirosseno con abito prismatico ed ossidi. In sezione sottile è possibile osservare la presenza di frammenti pomicei; alcuni sub arrotondati con vescicole sub-sferiche, altri con forma a “fiamma” o struttura “fluidale” (Fig. 5.2 b). Un'osservazione più in dettaglio, consente, inoltre, di individuare ai bordi dei vacuoli e delle pomici, la presenza di cristalli di zeolite (Fig. 5.2. c, d), conseguenza di processi di devetrificazione (Colella *et al.*, 2013).

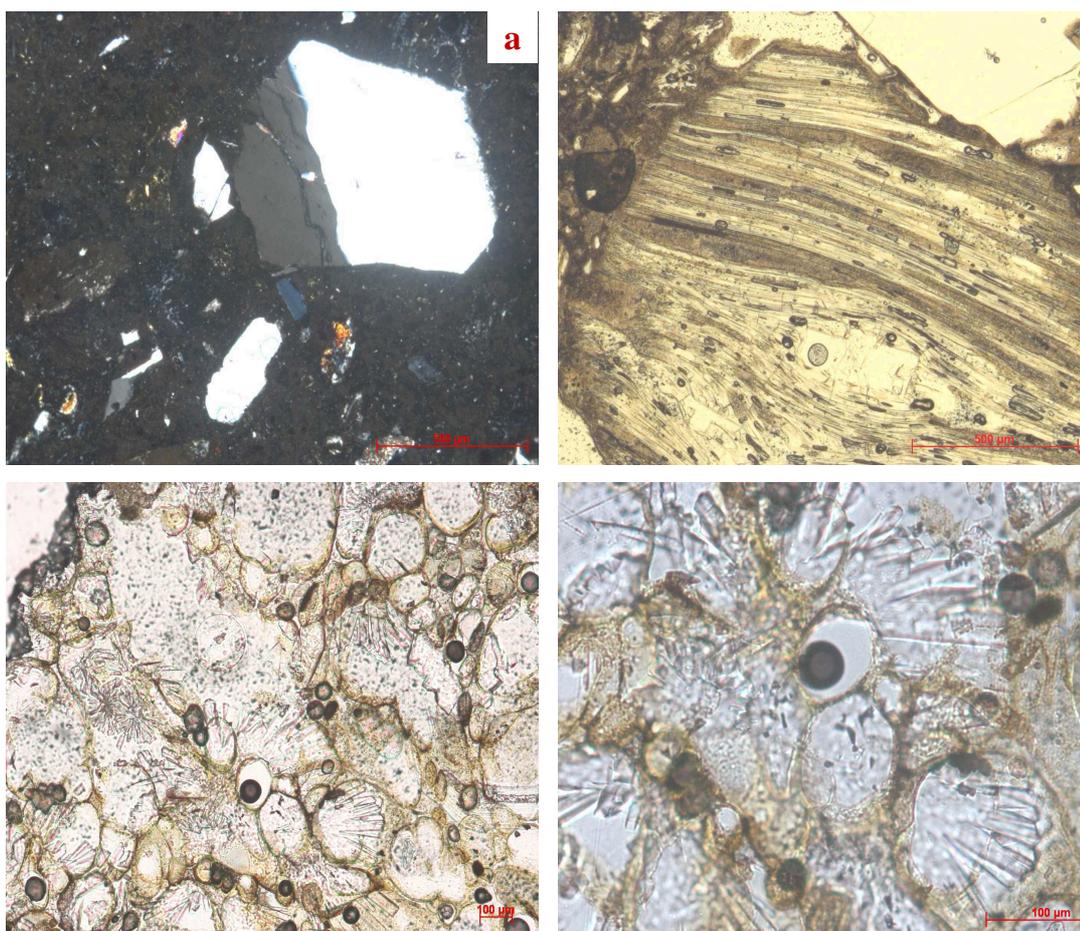


Fig. 5.2 – Microfotografie scattate al microscopio ottico polarizzatore. (a) Foto generica (nicols incrociati) di un campione di TGN; (b) ingrandimento di una pomice caratterizzata da struttura “fluidale” (nicols paralleli); (c, d) dettaglio di cristalli di phillipsite presenti nei vacuoli di una pomice (nicols paralleli)

Tali fasi autigene sono meglio riconoscibili in microscopia elettronica a scansione (SEM). L'ausilio di tale metodologia analitica, ha permesso di individuare cristalli di phillipsite (zeoliti isodiametriche) caratterizzati dal tipico *habitus* primatico allungato, insieme a cristalli di tipo aciculare, accompagnati da altri cristalli di chabasite romboedrici (Fig. 5.3).

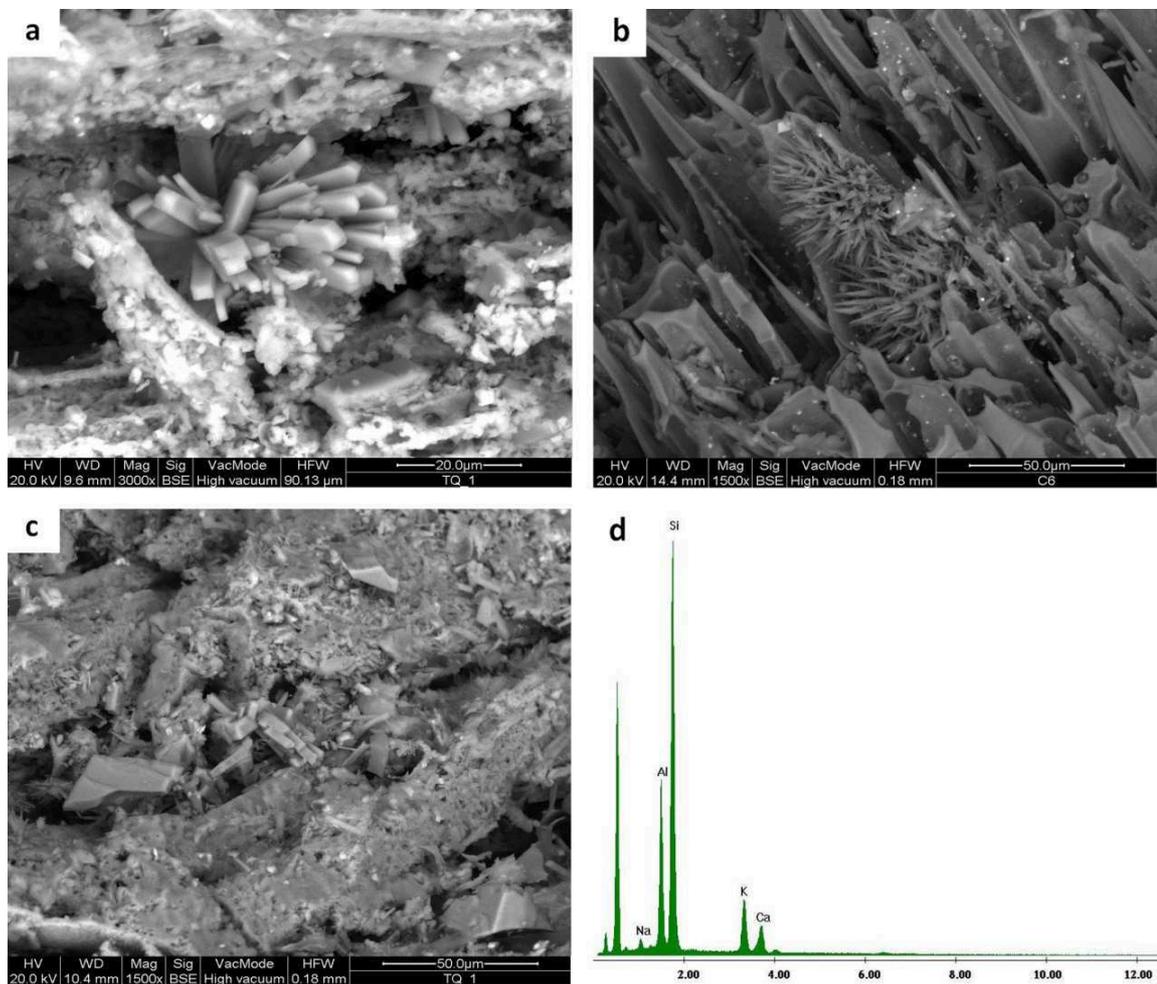


Fig. 5.3 – a) aggregati di cristalli di phillipsite con *habitus* prismatico ben definito; b) cristalli aciculari di phillipsite all'interno di una shard vetrosa con la tipica struttura a "canne d'organo"; c) presenza di cristalli di chabasite romboedrici e pseudocubici; d) spettro relativo alla composizione dei cristalli di phillipsite

5.1.2 TGN: caratteri fisici e meccanici

Il Tufo Giallo Napoletano è un materiale caratterizzato da una elevata eterogeneità tessiturale (presenza di pomici di dimensioni variabili, litici ecc.). Tale variabilità ha una ricaduta sostanziale sulle proprietà petrofisiche e fisico-meccaniche. A tal proposito. Su un totale di 6 provini di TGN di dimensioni standard pari a 5x5x2 cm, sono state effettuate una serie di analisi, quali colorimetria, calcolo della quantità di acqua assorbita per capillarità, misura dell'angolo di contatto, *peeling test*, mentre, su tre dei 6 provini, sono state effettuate analisi porosimetriche e di *point load test* (Fig. 5.4).

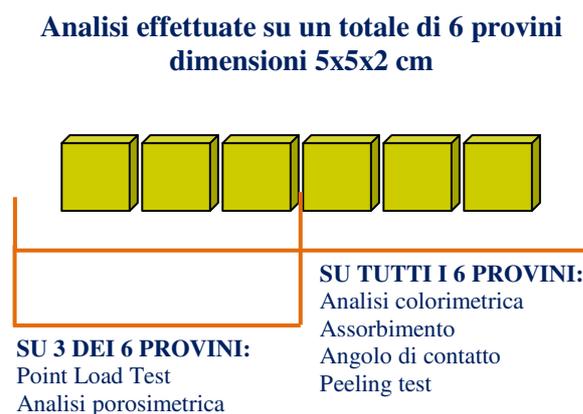


Fig. 5.4 – Schema esplicativo riguardo le analisi effettuate sui provini di TGN in condizioni tal quali.

5.1.2.1 Analisi colorimetrica

L'utilizzo della colorimetria spettrofotometrica consente di valutare le caratteristiche cromatiche delle lastre di TGN utilizzate. L'analisi della stima dei valori cromatici di tale materiale, tuttavia, rilascia dei risultati che, utilizzati da soli, non possono essere considerati propriamente attendibili, a causa dell'elevata eterogeneità

tessiturale del litotipo. Tuttavia, il loro utilizzo sarà fondamentale a seguito dei confronti con le lastre sottoposte all'applicazione dei formulati, per la valutazione dei cambiamenti cromatici eventualmente dovuti alla colorazione dei prodotti chimici.

Di seguito si riporta una tabella (Tab. 5.1) con i valori concernenti i tre parametri cromatici rilevati dallo strumento.

Coordinate cromatiche	1	2	3	4	5	Media
L*	60,00	71,96	71,62	73,04	66,07	68,54
a*	3,94	3,75	4,51	4,32	4,35	4,17
b*	17,53	18,69	20,35	20,29	19,18	19,21

Tab. 5.1 – Valori relativi alle coordinate cromatiche L*a*b* relativi ai provini di TGN in condizioni tal quali

5.1.2.2 Assorbimento d'acqua per risalita capillare

La prova di assorbimento di acqua per capillarità è stata eseguita seguendo la procedura descritta nella UNI 10859.

Così come mostra la curva in Fig. 5.5, già dopo pochi minuti i campioni assorbono una grande quantità di acqua; tale comportamento è riconducibile all'alta percentuale di porosità del materiale (*vedi sottoparag. 5.1.2.6*), ma soprattutto alla presenza in quantità elevata di pori di grosse dimensioni, che favorisce il repentino ingresso dell'acqua nel materiale.

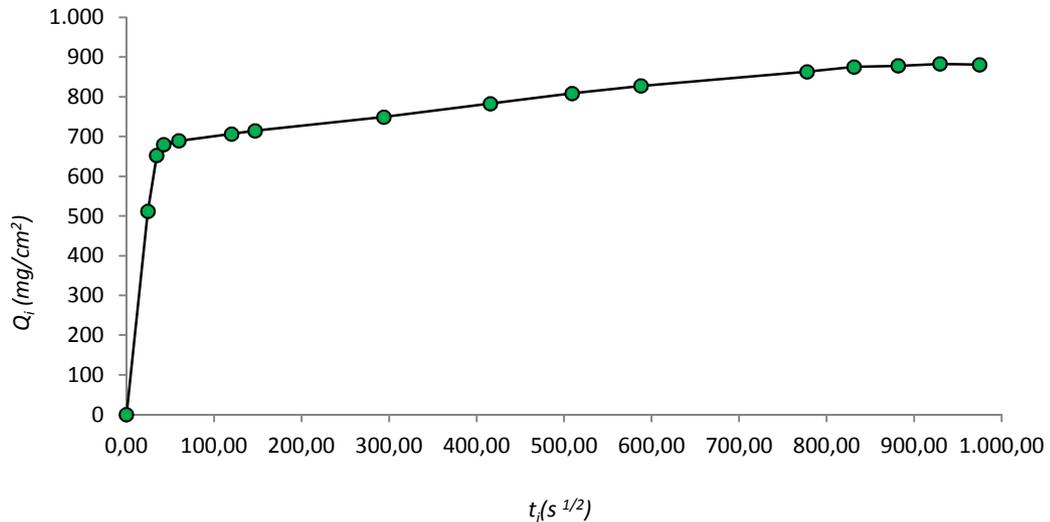


Fig. 5.5 – Curva media di assorbimento d’acqua per risalita capillare per il TGN, cava “Gallo” – Tufino (Na)

5.1.2.3 Misura dell’angolo di contatto

La misura dell’angolo di contatto (α) sui provini di TGN effettuata prima dell’applicazione dei prodotti, è utile per stabilire il livello di bagnabilità superficiale del materiale in condizioni tal quali. Nel caso del Tufo Giallo Napoletano, la bagnabilità è del 100%; ciò è dimostrato dalla mancata formazione della goccia d’acqua sulla superficie e dal completo assorbimento della goccia d’acqua (Fig. 5.6). Quello ottenuto è sicuramente un risultato aspettato, ed è semplice comprendere il perché di un così elevato valore, se si considerano sia le misure di Q_i ottenute a seguito del calcolo della quantità di acqua assorbita per assorbimento capillare (Fig. 5.5), sia le percentuali di porosità totale calcolate tramite analisi porosimetrica (Fig. 5.8).



Fig. 5.6 – Foto ravvicinata della superficie di un provino di TGN sottoposto a “test della goccia”. È visibile la zona in cui la goccia d’acqua è caduta e viene immediatamente assorbita dal materiale. Non è possibile, di conseguenza, misurare e/o quantificare l’angolo che essa stessa dovrebbe formare con la superficie del materiale.

5.1.2.4 Peeling test (*scotch tape test*)

La prova di *peeling test*, realizzata sui provini di tufo di dimensioni 5x5x2 cm, ha seguito le indicazioni date dalla metodologia indicata da Drdacky *et al.*, (2012), consentendo di ottenere informazioni molto importanti sulle caratteristiche fisico-meccaniche dei campioni di TGN. Effettuando un numero pari a 6 strappi consecutivi sulla medesima superficie dei provini, per ognuno dei 6 provini, e calcolandone la media per ogni strappo, è stato realizzato il grafico in Fig. 5.7.

La distribuzione dei punti sul grafico, mostra come l’andamento riguardo alla quantità di materiale asportato dal nastro adesivo sia tendenzialmente decrescente dai primi agli ultimi strappi. Facendo una media dei valori misurati per ogni strappo e per tutti e sei provini analizzati, si calcola un valore pari a 0,0093 grammi di materiale asportato.

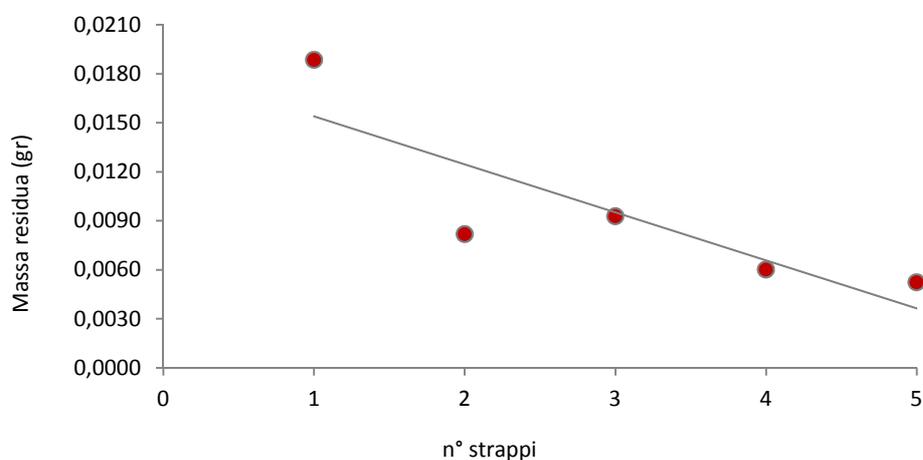


Fig. 5.7 – Andamento relativo alla quantità di materiale asportato sul provino di TGN tal quale

5.1.2.5 Point Load Test

La prova di *point load test* ha lo scopo di indagare le caratteristiche meccaniche del materiale, in termini di resistenza alla pressione di rottura. Eseguita anch'essa su provini di dimensione pari a 5x5x2 cm, conseguentemente alla prova di *peeling test*, permette di confermare e rafforzare i risultati ottenuti. Per quanto concerne i campioni di TGN analizzati, i risultati ottenuti mostrano una scarsa resistenza alla pressione di rottura. Nel caso specifico, la pressione misurata in bar, necessaria per portare a rottura un campione di TGN è all'incirca pari a 7 bar. Un valore così basso di pressione di rottura è naturale conseguenza delle caratteristiche fisico-meccaniche del materiale. La successiva analisi porosimetrica, contribuirà a confermare ulteriormente tale dato.

5.1.2.6 Analisi porosimetrica

L'analisi porosimetrica ad intrusione di mercurio effettuata sui campioni di TGN tal quale, evidenzia una distribuzione polimodale, limitatamente alla mesoporosità.

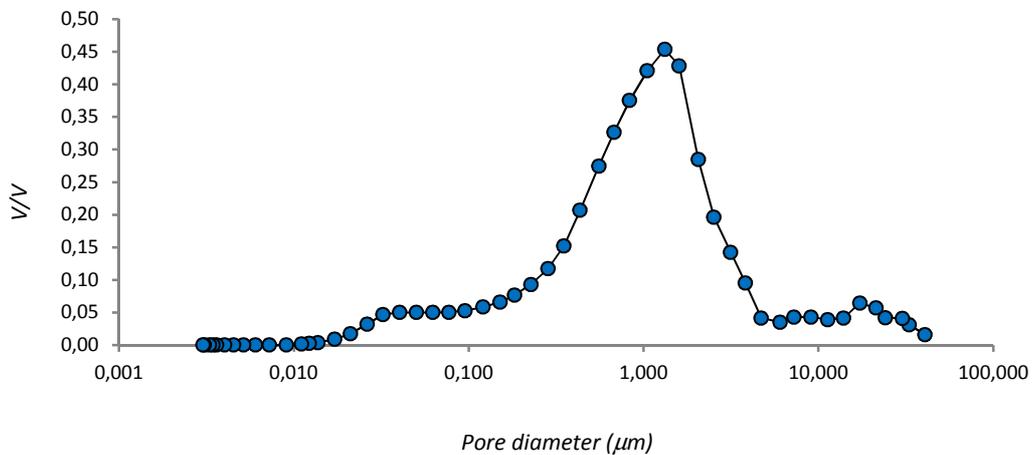


Fig.5.8 – Andamento della curva porosimetrica relativa ad un campione di TGN, cava “Gallo” – Tufino (Na)

La curva riportata (Fig. 5.8), evidenzia la presenza, seppur in modo limitato, di pori di grosse dimensioni comprese tra 4,07 e 30 micron. La maggioranza dei vuoti caratterizzanti il materiale, ricade però nel *range* compreso tra 0,03 e 3,8 micron. Il valore percentuale totale di porosità che caratterizza tale materiale è pari al 43,12%.

5.2 Prodotti e principi utilizzati per la sperimentazione: caratteristiche e peculiarità

I prodotti scelti per la sperimentazione (*binder* e nanopolveri), ancor prima di essere utilizzati per sintetizzare i formulati da applicare sui provini di materiale lapideo, sono stati caratterizzati in condizioni tal quali mediante diverse tecniche analitiche, al fine di studiarne la struttura e le proprietà fisico-chimiche. Nello specifico in questa fase sono state eseguite analisi XRD, FT-IR e prove biologiche.

5.2.1 Scelta e caratterizzazione dei *binders*

Per confrontare le capacità *antifouling* dei diversi composti, sono stati scelti dei *binders* (sostanza “disperdente”).

Nella prima fase della ricerca è stata utilizzata una soluzione di nanosilice, utilizzando un prodotto commerciale, il NanoEstel[®], un consolidante notevolmente utilizzato nel settore dei beni culturali per la sua compatibilità con il substrato lapideo¹. Il prodotto è una dispersione acquosa colloidale di dimensione nanometrica. A seguito dell’evaporazione dell’acqua, le particelle si legano tra sé formando un *gel* di silice (analogamente a quello che si ottiene dalla reazione del silicato d’etile), che può creare dei ponti tra i granuli decoesi di una pietra o di un intonaco (effetto consolidante), o legare particelle di pigmento sulle superfici lapidee (patinature), oppure può tenere insieme inerti di vario tipo (realizzazione di malte da stuccatura inorganiche). La formazione del *gel* di silice non avviene solo per evaporazione del veicolo acquoso, ma anche agendo su altri tre parametri:

¹ Vedi “Allegati – Schede tecniche”.

- ▶ cambiando il pH (mescolato con la calce si cementa improvvisamente);
- ▶ miscelandolo con solventi idrosolubili (alcool, acetone);
- ▶ aggiungendo un sale (metodo sconsigliato per il settore restauro).

Quest'ultimo parametro può essere sfruttato come meccanismo di gelificazione in ambiente subacqueo. Nella sperimentazione è stato scelto perché il prodotto della reazione di consolidamento è un film di silice che non interagisce con l'attività antifouling dei prodotti sintetizzati. Nella Fig. 5.9 è mostrato lo spettro XRD del prodotto, dal quale si evince chiaramente la sua natura non cristallina.

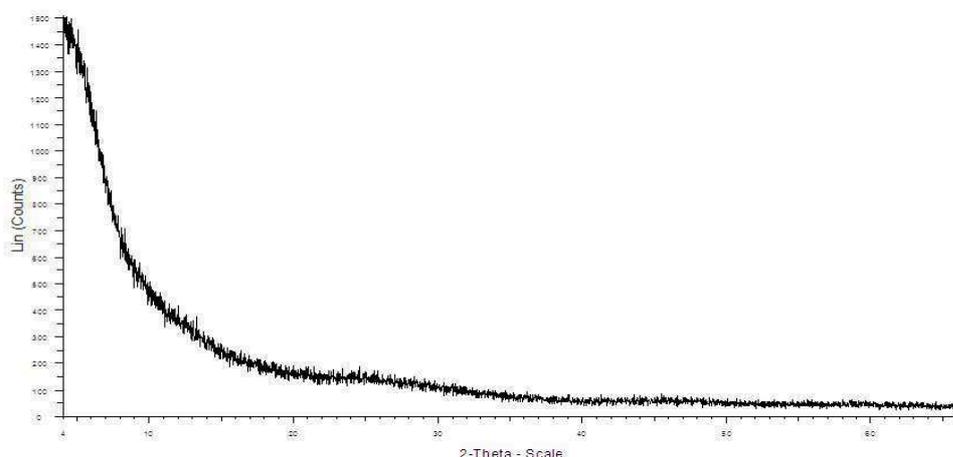


Fig. 5.9 – Spettro XRD relativo al NanoEstel; evidente la natura non cristallina del prodotto

Tuttavia, l'utilizzo della nanosilice permette l'applicazione dei prodotti esclusivamente in ambiente subaereo; ciò è utile per quanto concerne le operazioni di laboratorio, ma diventa limitante nel momento in cui è necessario applicare i prodotti direttamente in ambiente subacqueo.

Per tale motivo, nella seconda fase della ricerca, oltre alla nanosilice è stata studiata ed utilizzata un'altra tipologia di *binder*, nello specifico una Cera Silossanica “Wacker W23”. Tale cera siliconica è un polisilossano di colore bianco, ceroso e resistente

all'idrolisi, avente un'affinità molto elevata per tutti tipi di substrati². È insolubile in acqua e non ha potere consolidante. In Fig. 5.10 è mostrato il suo spettro FT-IR.

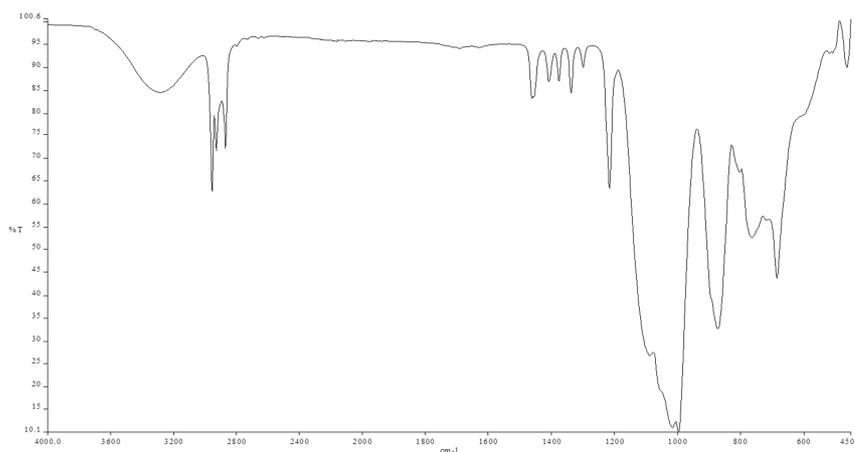


Fig. 5.10 – Spettro FT-IR relativo alla cera silossanica Wacker W23

Lo spettro FT-IR relativo alla cera silossanica, mostra evidente la banda di *stretching* del legame SiO a 1000 cm^{-1} ed, inoltre, le bande di *stretching* dei legami CH₂ e CH₃.

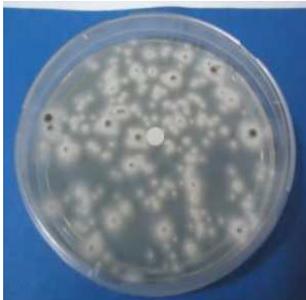
² Vedi "Allegati – Schede Tecniche".

5.2.2 Prove biologiche sui *binder*

È molto importante comprendere quanto i *binder* utilizzati per la preparazione dei formulati abbiano capacità *antifouling*. Per tale motivo sono state condotte delle prove biologiche in laboratorio.

La procedura ha previsto l'utilizzo di dischetti di carta sterile, della misura di pochi millimetri, imbevuti con 20 microlitri di sospensione di NanoEstel[®] e portati a secco. In seguito, questi ultimi sono stati posti in 3piastre contenenti il terreno di coltura SAB (*Sabouraud Dextrose Agar*). Le piastre contenenti il terreno di coltura, sono state, infine, inoculate con 100 microlitri di *Aspergillus niger*. La procedura per la realizzazione della prova è un metodo *standard* comunemente utilizzato per l'effettuazione di prove biologiche in laboratorio (*vedi Cap. 3*).

Le capsule sono state mantenute a temperatura ambiente ed esposte alla luce diretta del sole per un mese. Le piastre sono state monitorate per 7 giorni (Tab. 5.2). Osservando le foto scattate durante i 7 giorni di monitoraggio (Tab. 5.2), è chiaro come alla fine della prova i dischetti contenenti la cera Wacker W23[®] vengano, in parte, colonizzati dal microorganismo. Il risultato ottenuto non è, tuttavia, negativo, giacché la colonizzazione da parte del microorganismo, avviene solo parzialmente. Per quanto riguarda, invece, i dischetti imbevuti con la sospensione di NanoEstel[®], il risultato è completamente positivo; al termine della prova non risultano intaccati da alcuna traccia di colonizzazione. I buoni risultati rilasciati dalle prove biologiche effettuate sui *binder*, sono incoraggianti, perché dimostrano che già essi hanno riscontri abbastanza positivi dal punto di vista delle caratteristiche *antivegetative*, senza aggiunta di altri componenti.

	Cera Wacker W23®	NanoEstel®
1° giorno	 <p>Assenza di colonizzazione biologica</p>	 <p>Assenza di colonizzazione biologica</p>
3° giorno	 <p>Presenza di alone intorno al dischetto e leggera crescita biologica</p>	 <p>Presenza di alone intorno al dischetto e leggera crescita biologica</p>
5° giorno	 <p>Colonizzazione avanzata; presenza di 6 colonie, alcune con dimensioni >3 mm</p>	 <p>Colonizzazione di media entità; il dischetto è ancora completamente libero da organismi</p>
7° giorno	 <p>Colonizzazione allo stato avanzato; il dischetto in parte risulta interessato dalla colonizzazione</p>	 <p>Colonizzazione allo stato avanzato; il dischetto non è intaccato da organismi</p>

Tab. 5.2 – Tabella riportante le fotografie scattate durante i 7 giorni relativi alle prove in piastra dei binder

5.2.3 Scelta e caratterizzazione dei prodotti e principi attivi

Gli studi condotti sulle tipologie di degrado riscontrate sui manufatti archeologici, hanno suggerito uno studio approfondito dei più nuovi prodotti antimicrobici e antivegetativi presenti sul mercato e con le migliori caratteristiche ecotossicologiche, in modo da selezionare quelli più idonei per l'inibizione dello sviluppo delle varie componenti biologiche. Naturalmente, la scelta è stata effettuata tenendo conto di quei prodotti aventi già principi attivi conosciuti nell'ambito del restauro dei materiali lapidei, affiancando le conoscenze pregresse da prodotti di nuova generazione, nello specifico materiali nanostrutturati.

Tenendo presente sia la tipologia di materiale lapideo, sia il tipo di degrado presente, sono stati formulati dei prodotti protettivi e consolidanti ad azione antimicrobica.

La scelta è ricaduta principalmente sul Biossido di Titanio (TiO_2) ed Ossido di Zinco (ZnO), in forma nanoparticellare, come materiali fotocatalitici. Inoltre, è stato utilizzato l'Argento, sia miscelandolo direttamente al TiO_2 che allo ZnO , sia come materiale dopante. Per quanto riguarda il dopaggio, questo è stato eseguito sul titanio a partire dal suo precursore (butossido di titanio) e facendo precipitare ossido di titanio seguendo il metodo *sol-gel*. La preparazione di tali formulati, ha previsto anche l'utilizzo di diverse concentrazioni dei principi attivi utilizzati, in modo da poter osservare quanto, la differente concentrazione, possa influenzare o meno l'azione del prodotto. I prodotti con proprietà fotocatalitiche, sono indicati in Tab. 5.3.

Principio	Proprietà
TiO_2	Fotocatalisi
ZnO	Fotocatalisi
Ag	Antibattericità

Tab. 5.3 – Tabella riassuntiva dei principi attivi fotocatalitici ed antibatterici utilizzati

Così come per i *binder*, anche i prodotti sopra elencati sono stati caratterizzati tramite analisi XRD o FT-IR. Per quanto riguarda il TiO_2 , il materiale è in forma nanometrica, il diametro delle particelle varia da 20 a 100 nm. Dal punto di vista mineralogico è una miscela di anatasio e rutilo. Esso è insolubile in acqua. L'anatasio è la fase prevalente, ed è anche la fase che mostra migliori attività fotocatalitiche. Tuttavia la letteratura mostra che l'efficacia dell'anatasio è coadiuvata dalla presenza di modeste quantità di rutilo (*band gap rutilo* = 3 eV (413nm); *band gap anatase* = 3,2 eV (387 nm)). In Fig. 5.11 (a), è mostrato lo spettro XRD relativo al TiO_2 .

Nel caso dello ZnO , è stato utilizzato un materiale costituito da nanoparticelle aventi dimensioni mediamente da 20 e 100 nm. Esso è insolubile in acqua. Il *band gap* è pari a 3,3 eV (375 nm). In Fig. 5.11 (b) è rappresentato il relativo spettro XRD. Per ciò che concerne

l'Argento, anch'esso ha dimensioni nanoparticellari (20 ÷ 100 nm), ed è insolubile in acqua. La polvere nanometrica utilizzata appare di colore nero per via della forte reattività superficiale; gli strati superficiali, infatti, sono costituiti da ossido di argento. Lo spettro XRD in Fig. 5.11 (c) conferma la composizione della polvere.

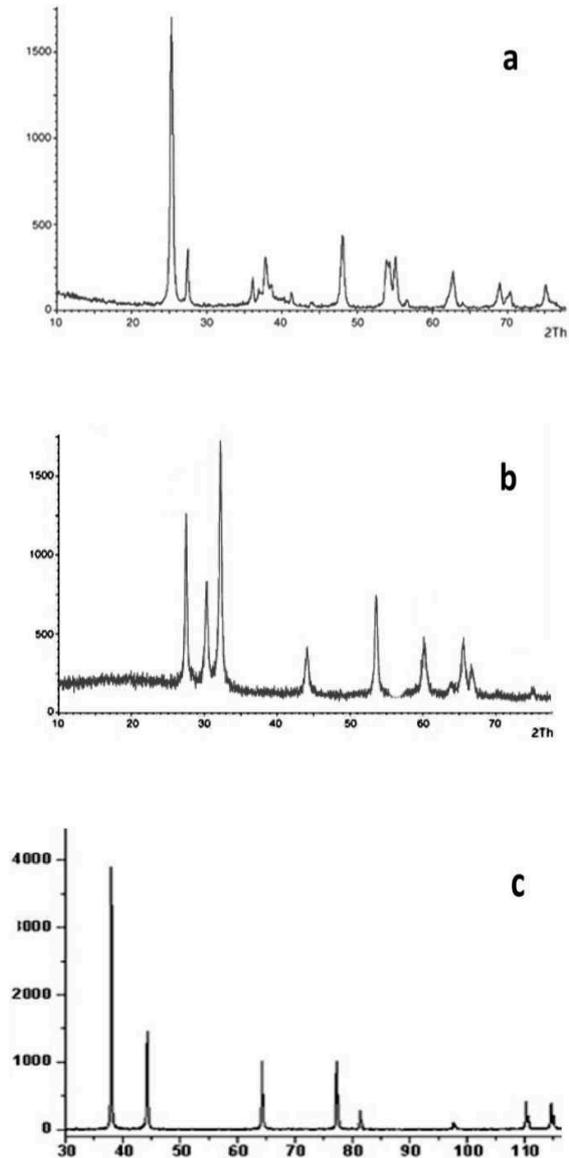
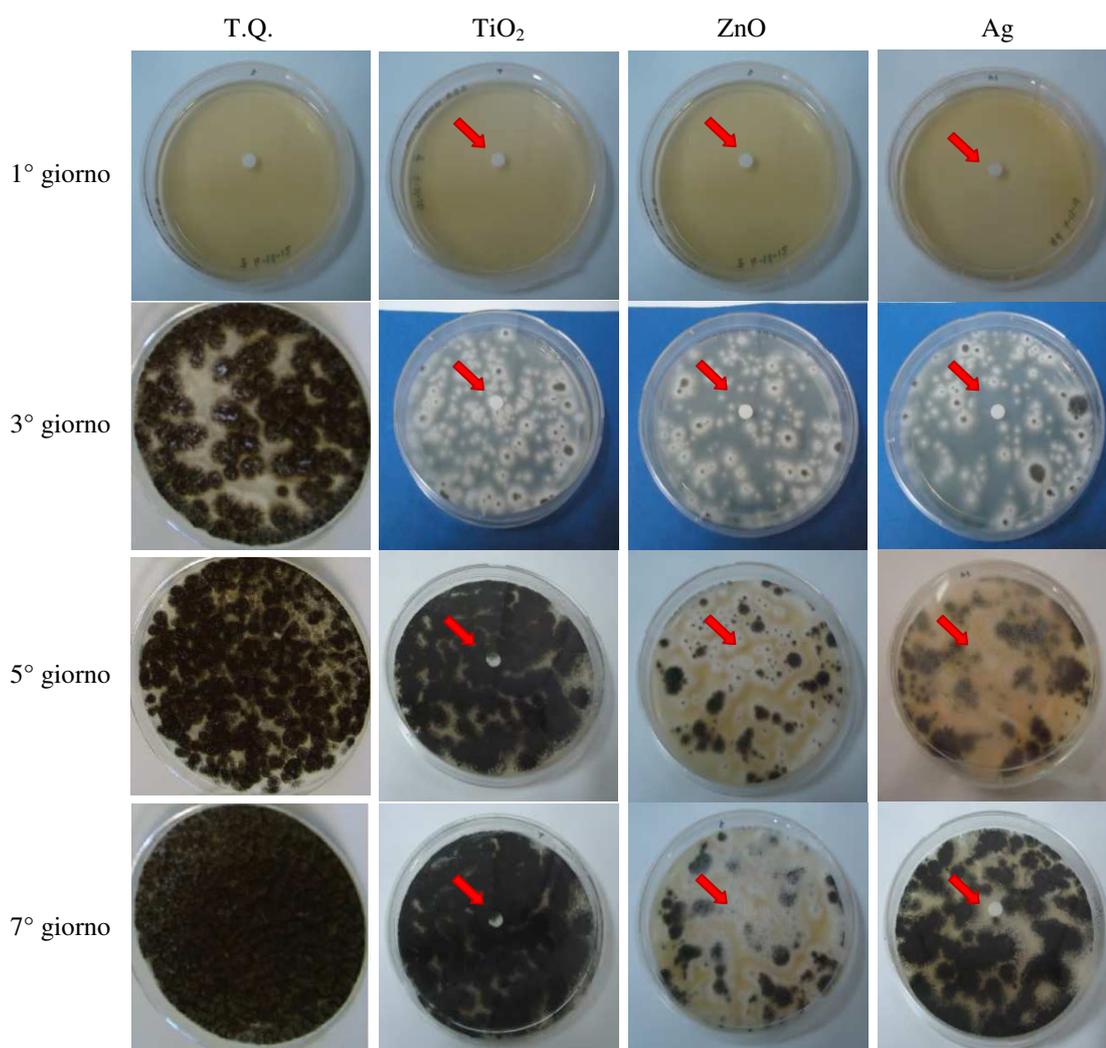


Fig. 5.11 – Spettri XRD relativi al TiO_2 (a), ZnO (b) ed Ag (c)

5.2.4 Prove biologiche sui prodotti

Seguendo la medesima procedura utilizzata per il NanoEstel[®] e la cera silossanica, sono state condotte prove biologiche anche su TiO₂, ZnO ed Ag. Anche in questo caso le prove sono state effettuate “in triplo” su tre dischetti in tre capsule *Petri*. Così come per i *binder*, le capsule contenenti il dischetto con il prodotto sono monitorate per sette giorni.



Tab. 5.4 – Immagini relative al monitoraggio delle prove biologiche effettuate sui principi attivi

I risultati mostrano come, al settimo giorno, i due dischetti imbevuti con TiO_2 e ZnO siano stati lievemente intaccati dal microorganismo, mentre il dischetto imbevuto di Ag nanometrico, sembra essere per nulla interessato dall'azione dei microorganismi (Tab. 5.4). Ciò dimostra l'elevata capacità inibitoria posseduta dall'argento nei confronti della crescita biologica.

5.3 Procedure sperimentali per la preparazione dei formulati

5.3.1 Dopaggio del TiO_2 con Argento tramite metodo *sol-gel* (coprecipitazione)

Uno tra i formulati utilizzati per i trattamenti, è stato preparato mediante metodo *sol-gel* (Fig. 5.12). Tale metodologia consente di “dopare” il TiO_2 . La procedura di preparazione ha previsto l'aggiunta di Ti-isopropossido o butossido, precursore del TiO_2 , al metanolo, sotto costante sonicazione. In seguito, è stata aggiunta una quantità nota di AgNO_3 (previa solubilizzazione in poche gocce di acqua/etanolo), HNO_3 (tq) ed acqua. La quantità di argento è pari all'1% rispetto a TiO_2 .

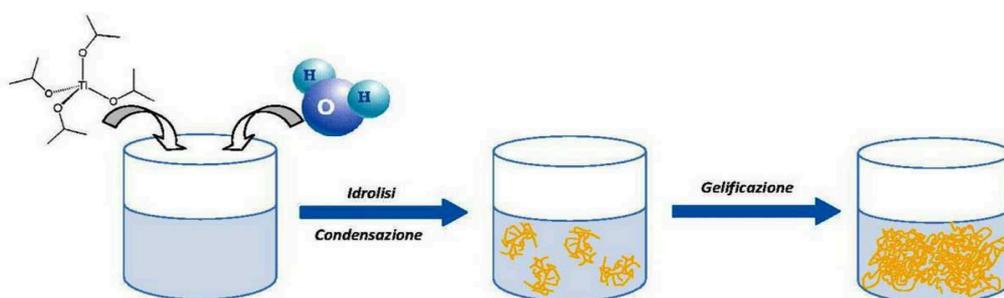


Fig. 5.12 – Rappresentazione grafica del processo “sol-gel”.

Nell'ambito dei metodi conosciuti per il dopaggio del TiO_2 , i metodi *sol-gel* consentono di controllare meglio le caratteristiche morfologiche della polvere. Sebbene la cinetica di idrolisi in ambiente neutro di questa reazione sia molto lenta, l'aggiunta della sonicazione riesce a catalizzare il processo. Per questo all'iniziale aggiunta di acido nitrico per sviluppare la reazione in catalisi acida è stato sostituito l'ambiente neutro. Questo metodo tuttavia richiede un attento controllo della reazione per ottenere nanoparticelle ed un appropriato dopaggio. La sperimentazione ha evidenziato come le particelle ottenute dipendano notevolmente dal catione usato come dopante. Infatti, per inserire uno ione nel reticolo cristallino del TiO_2 , è necessario sottostare a criteri cristallografici, fondati su considerazioni concernenti il raggio ionico e la valenza. In altri termini, cationi con raggio ionico e/o valenza molto diversi da quella del Ti^{4+} non possono entrare nel reticolo del TiO_2 . Se si droga il TiO_2 con uno ione avente valenza $<4^+$, si accelera la trasformazione polimorfica con formazione di rutilo a causa della formazione di vacanze di ossigeno (Zhang & Banfield, 2000); al contrario, inserendo nella struttura cristallina del biossido di titanio uno ione con valenza $>4^+$, si ritarda la trasformazione di fase, a causa della riduzione delle vacanze di ossigeno e della formazione di ioni Ti^{3+} interstiziali, che reprimono il trasferimento atomico nella struttura dell'anatasio (Shannon & Pask, 1965). Se si incorpora nel reticolo cristallino del biossido di titanio uno ione con valenza uguale a 4^+ , ma con raggio ionico diverso da quello del Ti^{4+} , si ha un bilancio di carica. Tali cationi possono, però, essere incorporati nel reticolo dell'anatasio qualora il loro raggio ionico non sia troppo differente da quello del Ti^{4+} . Per esempio, lo ione Si^{4+} , avendo raggio ionico molto inferiore a quello del Ti^{4+} , è in grado di rimpiazzare in posizione interstiziale lo ione Ti^{4+} nella struttura del TiO_2 , inibendo, di conseguenza, la trasformazione di fase anatasio \rightarrow rutilo.

5.3.2 Miscelazione di TiO₂, ZnO ed Ag tramite metodo diretto, in Nanosilice e Cera Silossanica

Tale procedura di preparazione prevede una miscelazione diretta dei componenti. Nello specifico, una quantità nota di TiO₂ (miscela di anatasio e rutilo, dimensioni particelle di circa 25-50 nm), ed un'altra di ZnO, sono state pesate ed aggiunte, separatamente, a poche gocce di acqua, ottenendo delle paste uniformi per facilitarne la dispersione, evitando così la formazione di macro-aggregati.

Per quanto riguarda la dispersione dei componenti in nanosilice, sia all'ossido di titanio che all'ossido di zinco è stato aggiunto il NanoEstel[®], e le due miscele sono state sonicate per 10 min (sonicazione continua, con ampiezza al 90%). Successivamente è stato aggiunto altro NanoEstel[®]. Le miscele sono state diluite con acqua, al fine di avere una dispersione con un contenuto di nanosilice pari a 1/3 del valore iniziale, e nuovamente sonicate per 30 minuti circa. I due formulati ottenuti sono stati rispettivamente suddivisi in due parti. A questo punto, una delle due parti è rimasta tale quale (TiO₂ in NanoEstel[®], ZnO in NanoEstel[®]), la seconda parte è stata addizionata con una quantità nota di Ag nanoparticellare disciolto in acqua.

La preparazione dei formulati, ha previsto sin da ora la realizzazione di due differenti concentrazioni, da applicare successivamente sui provini di materiale lapideo oggetto della sperimentazione. Ad ogni formulato è stata assegnata una sigla, in relazione ai componenti ed alla concentrazione (alta o bassa).

Viceversa, nel caso dei formulati aventi come *binder* la cera silossanica, la procedura ha previsto inizialmente la preparazione della cera, per determinare un *binder* con buone capacità applicative. A stabilire la migliore o peggiore capacità applicativa è la percentuale di cera utilizzata e l'aggiunta di particolari sostanze che ne migliorano notevolmente la viscosità; una di queste è l'olio paraffinico. Dopo aver eseguito diverse prove in laboratorio riguardo alle capacità applicative della stessa cera, ed utilizzando varie percentuali sia di cera che di paraffina, si è giunti alla conclusione che il miglior risultato in termini di applicazione per sfregamento sia dato dalla combinazione 70% cera silossanica, 30% paraffina. Avendo definito le esatte caratteristiche del *binder*, si è

proceduto alla miscelazione dello stesso con i principi attivi. Così come per i formulati contenenti nanosilice, alle paste di ossido di titanio ed ossido di zinco ottenute inizialmente, è stata aggiunta la cera così preparata, ottenendo due diversi formulati contenenti TiO₂ e ZnO. La preparazione è avvenuta a caldo (70-80°C), per permettere alla cera di sciogliersi, e le miscele sono state sonicate per alcuni minuti. I due prodotti ottenuti sono stati rispettivamente suddivisi in due parti. Una parte è rimasta tal quale (TiO₂+Cera; ZnO+Cera), mentre la seconda parte è stata addizionata ad Ag. Anche in questo caso sono previste due diverse concentrazioni per prodotto, favorendo, in tal modo, un confronto tra i prodotti preparati utilizzando i diversi *binder*. È importante sottolineare come, nel caso dell'utilizzo delle cere, l'aggiunta dei principi attivi, non influenzi significativamente l'applicabilità del prodotto, ma solo le sue capacità biocide.

Come ultima fase del processo di preparazione, si è deciso di miscelare ai due *binder* il TiO₂ dopato con Ag. L'aggiunta del Titanio dopato è avvenuta tramite una normale miscelazione ai *binder*, seguita da una fase di sonicazione. Anche in questo caso, sono state predisposte due diverse concentrazioni di TiO₂ dopato da aggiungere ai *binder* (1%: alta concentrazione; 0,1%: bassa concentrazione).

La tabella seguente indica per ogni *binder*, i formulati con i componenti e le relative concentrazioni utilizzate (Tab. 5.5).

Sigla	Cera (%)	SiO₂ (%)	TiO₂ (%)	ZnO (%)	Ag (%)	TiO₂ dop. Ag (%)
CT-a	70	/	0,1	/	/	
CT-b	70	/	0,01	/	/	
CZ-a	70	/	/	0,1	/	
CZ-b	70	/	/	0,01	/	
CTA-a	70	/	0,1	/	0,001	
CTA-b	70	/	0,01	/	0,0001	
CZA-a	70	/	/	0,1	0,001	
CZA-b	70	/	/	0,01	0,0001	
CTAD-a	70	/	/	/	/	1
CTAD-b	70	/	/	/	/	0,1
ST-a	/	10	0,1	/	/	

ST-b	/	10	0,01	/	/	
SZ-a	/	10	/	0,1	/	
SZ-b	/	10	/	0,01	/	
STA-a	/	10	0,1	/	0,001	
STA-b	/	10	0,01	/	0,0001	
SZA-a	/	10	/	0,1	0,001	
SZA-b	/	10	/	0,01	0,0001	
STAD-a	/	10	/	/	/	1
STAD-b	/	10	/	/	/	0,1

Tab. 5.5 – Tabella riportante le concentrazioni percentuali dei principi attivi e dei binder utilizzati per la preparazione dei vari formulati

La selezione delle concentrazioni per ogni singolo formulato, non è avvenuta casualmente. I criteri che hanno guidato tale scelta, sono basati sull'idea che l'utilizzo di un prodotto per la protezione e/o il consolidamento da utilizzare in un ambiente subacqueo, caratterizzato da un microclima e da parametri ambientali ed ecologici del tutto particolari, debba rispondere a principi quali la minima tossicità ed il totale rispetto dell'ambiente. Inoltre, per alcuni dei formulati preparati, in particolare quelli contenenti argento nanometrico, è stato notato che concentrazioni troppo elevate tendevano ad annerire eccessivamente il prodotto, il che presumibilmente avrebbe apportato variazioni cromatiche sulla superficie dei materiali.

5.4 Caratterizzazione delle proprietà *antifouling* dei formulati: prove di efficacia biocida

Sui tutti i formulati sintetizzati in laboratorio, sono stati condotti test biologici per valutarne l'efficacia biocida e le proprietà *antifouling*. In questa fase della ricerca, si è

preferito implementare una sperimentazione specifica per l'ambiente marino, utilizzando componenti batterici, quali *Stenotrophomonas maltophilia* BC 652 e *Micrococcus sp.* BC 654 (Ruffolo *et al.*, 2013). Nello specifico, *S. Maltophilia* è un batterio aerobio obbligato e si caratterizza per essere un patogeno opportunisto e uno dei maggiori colonizzatori di biofilm microbici. *S. Maltophilia* è generalmente considerato come batterio opportunisto; è possibile osservare la sua presenza in acque, suoli, rizosfera, animali e piante. I *Micrococcus sp.*, invece, sono batteri coccici, gram positivi. Rientrano nella categoria degli aerobi obbligati, quindi necessitano di ossigeno per lo svolgimento delle loro funzioni e il mantenimento in vita. La metodologia utilizzata nell'esecuzione delle prove di efficacia biocida, permette di avvicinarsi alle applicazioni *in situ*, rappresentando comunque una semplificazione dell'ambiente di reazione. In particolare, sono stati prodotti dei provini del materiale lapideo scelto di dimensioni 1x2x1 cm, sui quali sono stati applicati, i formulati sintetizzati, sia quelli aventi come *binder* la nanosilice, che quelli dispersi nella cera siliconica. La concentrazione di prodotto utilizzata nel trattamento di tali provini, è ricaduta su quella più bassa tra le due preparate. La motivazione risiede nel fatto che, una buona risposta in termini di azione *antifouling* rilasciata dalla bassa concentrazione, sicuramente potrebbe essere segnale di ottime prestazioni a più alte concentrazioni. I frammentini di tufo sottoposti alla prova, sono stati trattati "in triplo". Avendo utilizzato due diversi ceppi batterici, le prove sono state realizzate singolarmente per ognuno dei due ceppi. Inoltre, per ognuno dei cinque trattamenti, sono stati utilizzati tre campioni di tufo più un tal quale come riferimento, sia per i formulati aventi come *binder* la nanosilice che per quelli dispersi nella cera. In totale, quindi, la prova ha determinato l'utilizzo di 80 provini di tufo. La procedura seguita ha previsto la disposizione di 3 frammenti di tufo trattati, più un tal quale, all'interno di capsule circolari fungenti da porta campioni. In ognuna di esse sono stati inseriti campioni con diverso trattamento per un totale di 5 capsule, ognuna delle quali corrispondente ad un diverso formulato. Tale distribuzione è la medesima sia per i frammenti trattati con i prodotti dispersi in NanoEstel che per quelli dispersi nella Cera. Il tutto è stato realizzato in doppio, perché, come specificato inizialmente, sono due i ceppi batterici utilizzati per la prova biocida. Infatti, successivamente, le capsule così preparate

sono state inserite all'interno di due contenitori, all'interno dei quali è stato creato un microambiente marino esposto all'aria, inocolandovi, appunto, i due diversi ceppi batterici di cui sopra, uno per contenitore; le capsule sono state posizionate a 10 cm sotto il livello dell'acqua (Fig. 5.13). L'intera prova ha avuto una durata di 7 giorni. Al termine della stessa, i provini, rimossi, sono stati leggermente sciacquati per rimuovere eventuali residui non adesi e fissati in Glutaraldeide fosfato 0,01 M per 24h. In seguito, sono state eseguite osservazioni semi quantitative in microscopia ottica e stereoscopia, al fine di valutare le percentuali relative alla crescita batterica di ogni ceppo, per ogni trattamento, rispetto al campione tal quale.

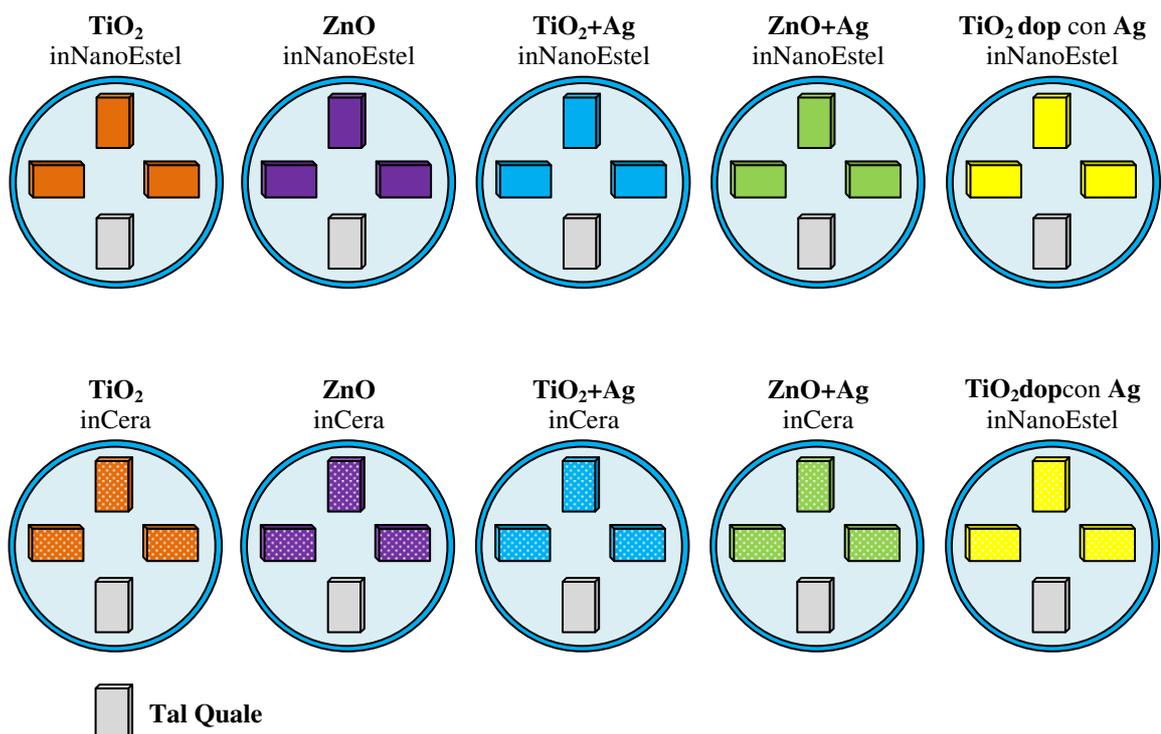
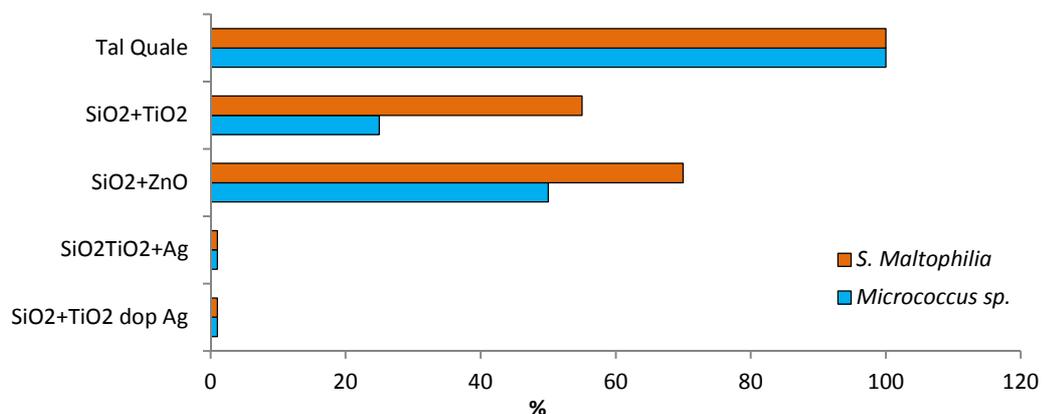


Fig. 5.13 – Rappresentazione schematica della prova biocida realizzata sui provini di tufo di dimensione 1x2x1 cm. I provini, dopo i trattamenti effettuati in triplo, sono stati ripartiti e disposti nelle capsule sterili, accanto ad un tal quale. Tale ripartizione è avvenuta in doppio per ogni tipologia di trattamento, per valutare l'azione di ogni singolo ceppo batterico scelto. Nell'immagine a destra è mostrato come avviene la sistemazione delle capsule porta campioni all'interno delle vaschette contenenti i ceppi batterici.

I risultati ottenuti hanno dimostrato come il tipo di *binder* influisca in minima quantità sui risultati, che dipendono essenzialmente dai principi attivi utilizzati. Tuttavia, da parte dei prodotti contenenti nanosilice, rispetto alla cera silossanica, si nota un risultato leggermente migliore; ciò, probabilmente, dovuto alla presenza nella cera silossanica, di composti organici, seppur in minima quantità. Le differenze sostanziali, si osservano tra i diversi principi attivi, evidenziando che i risultati migliori si ottengono sui provini trattati con i prodotti contenenti Argento. C'è da rilevare come sui materiali tufacei, l'azione batterica (o comunque dei microrganismi in generale) sia sicuramente più massiccia rispetto ad altre tipologie di materiali. Ciò accade per via della tessitura e morfologia del litotipo. La scabrosità della superficie e l'elevata presenza di pori e cavità molto ampie, infatti, determinano un attecchimento maggiore dei microrganismi. C'è da dire, d'altro canto, che proprio l'elevata porosità del materiale favorisce un ottimo assorbimento dei prodotti applicativi, che penetrano all'interno, non rimanendo in superficie. Dall'osservazione dei grafici in Fig. 5.14, è chiaro come i formulati contenenti Titanio ed Argento, sia quelli ottenuti per miscelazione diretta che tramite dopaggio, determinino il completo abbattimento dei batteri (per entrambe i ceppi). Un risultato mediamente positivo, è dato anche dai prodotti contenenti solo TiO_2 . Per quanto riguarda, invece, le due tipologie di ceppi batterici, il tipo *S. Maltophilia* si dimostra più resistente all'azione dei biocidi, rispetto al *Micrococcus sp.*



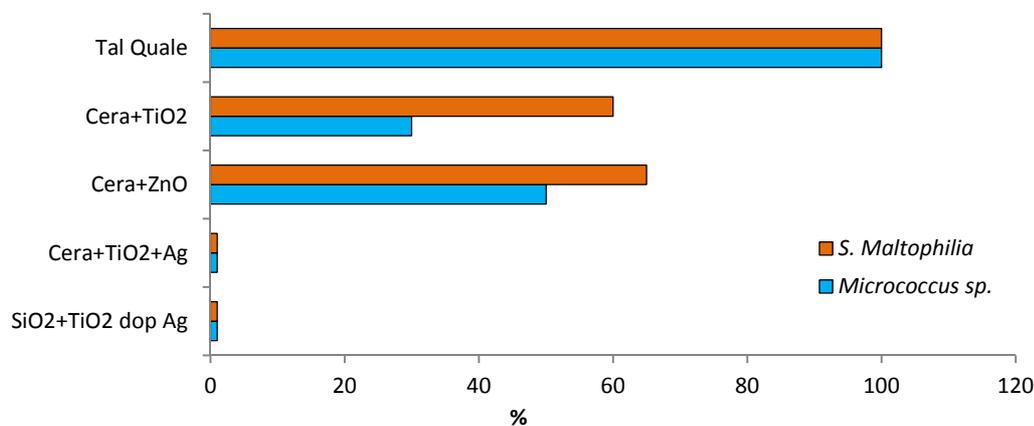


Fig. 5.14 – Grafici relativi all’azione antibatterica dei formulati. È evidente la spiccata antibattericità dei formulati contenenti Argento.

5.5 Applicazione dei formulati sui provini di TGN

Per test di laboratorio preliminari all’immersione

Come già chiarito in precedenza, la preparazione dei formulati ha previsto l’utilizzo di due diverse tipologie di *binder*: nanosilice (NanoEstel[®]) e cera silossanica (Wacker W23[®]). La necessità di utilizzare due diversi *binder* è dettata dal fatto che l’applicazione dei prodotti deve avvenire anche *in situ* e non solo in ambiente subaereo. Ciò è evidente per tutte le strutture sommerse amovibili, quali, ad esempio, pavimentazioni, mosaici, murature od elementi architettonici portanti.

I formulati realizzati adoperando nanosilice sono stati utilizzati per i trattamenti effettuati in laboratorio, mentre quelli preparati con la cera silossanica, hanno consentito anche la loro applicazione direttamente in mare. Per entrambe le tipologie di prodotti, l’applicazione finale è avvenuta sulle lastre di TGN.

Le lastre trattate con i prodotti aventi come *binder* la nanosilice, a seguito del trattamento in laboratorio, sono state poste in ambiente marino accanto a quelle ivi trattate con la

cera, con lo scopo, in entrambe i casi, di monitorarne le prestazioni nel tempo, sia per quel che concerne l'adesione alle superfici lapidee, sia per verificarne le effettive proprietà protettive/consolidanti ed *antifouling*.

Preventivamente all'immersione in mare dei materiali trattati, così come anche prima di compiere qualsivoglia trattamento in ambiente marino, è stato necessario sottoporre i materiali trattati ad alcuni *test* di laboratorio specifici, per verificarne le effettive proprietà. A tale scopo, contemporaneamente alle lastre è stata predisposta la realizzazione di un numero stabilito di provini, anch'essi di Tufo Giallo Napoletano, di dimensioni 5x5x2 cm sui quali applicare i medesimi trattamenti utilizzati per le lastre, alle medesime concentrazioni, ma da "sacrificare" per i *test* di laboratorio (Fig. 5.15). Le misure dei provini rispettano quelle indicate dalla maggior parte delle normative riguardanti i *test* di laboratorio.

La scelta del tipo di formulato da applicare *in situ* deriva dalla capacità o meno del prodotto di poter essere applicato direttamente in acqua, e di aderire al materiale senza disperdersi nel mezzo acquoso. Tale caratteristica, chiaramente, non è data dal principio *antifouling*, ma dal tipo di *binder* utilizzato. A tale scopo, sono state eseguite delle prove preliminari di applicazione dei formulati in laboratorio, su provini di TGN di dimensioni 5x5x2 cm, all'interno di apposite vasche riempite con acqua. L'esito delle prove ha dimostrato che i prodotti da applicare a pennello (quelli aventi come *binder* il NanoEstel), tendono a disperdersi facilmente, viceversa i formulati dispersi in cera silossanica, applicati per sfregamento, aderiscono piuttosto bene alla superficie dei materiali, producendo una dispersione in acqua quasi nulla (Fig. 5.16).



Fig. 5.15 – Provino di Tufo Giallo Napoletano di dimensioni 5x5x2 cm

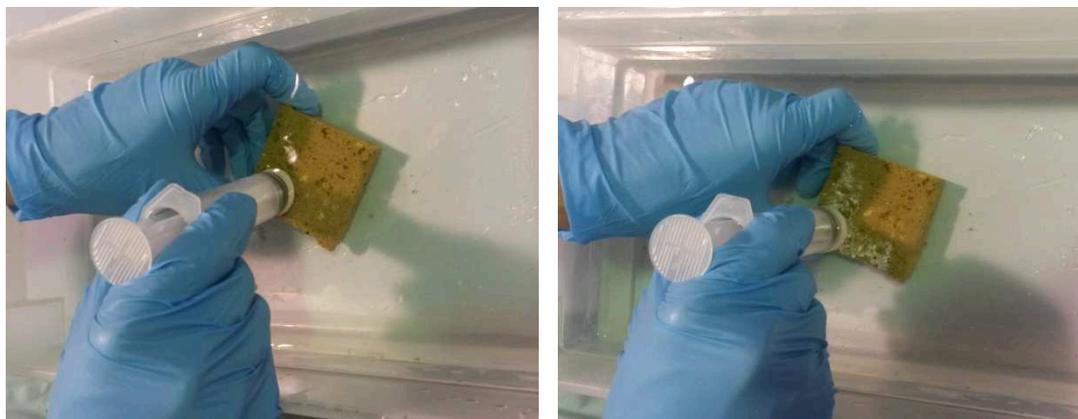


Fig. 5.16 – Esempio di applicazione della cera tramite sfregamento, su provino di Tufo Giallo Napoletano (5x5x2 cm), all'interno di una vasca piena di acqua. Nella foto di destra si osserva come la cera (appositamente colorata di bianco per renderla visibile), rimanga sulla superficie del materiale non disperdendosi nel mezzo acquoso

Un ulteriore parametro da tenere in considerazione è quello della penetrazione dei prodotti nel materiale. Se si considera il trattamento in ambiente subaereo, è evidente come i formulati applicati a pennello, mostrino una buona capacità di penetrazione, diversamente dalla cera che forma un film superficiale. Dovendo pensare, viceversa, all'applicazione *in situ*, c'è da tener conto del fatto che i materiali lapidei in ambiente sottomarino sono completamente imbibiti di acqua e, di conseguenza, il parametro della porosità non ha lo stesso valore che in ambiente subaereo (i pori sono completamente riempiti di acqua). Per tale motivo, l'applicazione a pennello dei prodotti dispersi in nanoestel, *in situ* non è pensabile, poiché il formulato si disperderebbe nel mezzo acquoso e non penetrerebbe per nulla nei materiali. Diversamente la cera, che non sfrutta il parametro della porosità ed ha una dispersione in acqua quasi nulla, è facilmente applicabile anche in ambiente sottomarino. In Tab. 5.6 è riportata una sintesi delle proprietà filmogene dei due *binder* sia in ambiente subaereo che subacqueo.

Binder	Proprietà filmogene in ambiente subaereo	Proprietà filmogene in ambiente subacqueo
Nanosilice	Il prodotto filma in poche ore, mostrando una buona adesione	Il prodotto non polimerizza in ambiente umido, ed a contatto con acqua salata gelifica istantaneamente
Cera silossanica	Il prodotto filma in modo istantaneo e aderisce in modo soddisfacente	Il prodotto è applicabile in ambiente subacqueo con estrema facilità

Tab. 5.6– Sintesi delle proprietà filmogene in aria ed in acqua dei due *binder* utilizzati

Per ogni formulato, sia esso disperso in nanosilice sia in cera silossanica, sono state previste due differenti concentrazioni, alta e bassa, con lo scopo di garantire una sperimentazione quanto più attendibile possibile.

C'è da precisare che le differenti concentrazioni utilizzate, non riguardano i *binder* utilizzati ma i principi attivi in essi disciolti (Titanio, Zinco, Argento).

Per garantire la migliore correttezza dei risultati, per ogni prodotto da applicare, sono stati trattati 3 provini per l'alta concentrazione e 3 provini per la bassa concentrazione. La procedura è stata la medesima sia per i prodotti dispersi in nanosilice che per quelli aventi la cera come *binder*. In totale, quindi, sono stati utilizzati 60 provini (Tab. 5.7).

**Binder:
nanosilice**

TiO ₂		ZnO		TiO ₂ +Ag		ZnO+Ag		TiO ₂ dop. con Ag	
Alta conc.	Bassa conc.	Alta conc.	Bassa conc.	Alta conc.	Bassa conc.	Alta conc.	Bassa conc.	Alta conc.	Bassa conc.
n°3	n°3	n°3	n°3						
									
									
									

Tot. 30 provini (dimensioni 5x5x2 cm)

**Binder:
cera silossanica**

TiO ₂		ZnO		TiO ₂ +Ag		ZnO+Ag		TiO ₂ dop. con Ag	
Alta conc.	Bassa conc.	Alta conc.	Bassa conc.	Alta conc.	Bassa conc.	Alta conc.	Bassa conc.	Alta conc.	Bassa conc.
n°3	n°3	n°3	n°3						
									
									
									

Tot. 30 provini (dimensioni 5x5x2 cm)

Tab. 5.7 – Tabella riassuntiva della quantità di provini 5x5x5 cm utilizzati per i test di laboratorio, suddivisi per trattamento e percentuale di concentrazione utilizzata.

La quantità di prodotto applicata “a pennello”, ha seguito il principio dell’applicazione fino a completa imbibizione del materiale (anche detta “a rifiuto”). Tale

metodo, consiste nell'applicare tanto prodotto fino a che il materiale non sia più in grado di assorbirne. Nel caso dei materiali tufacei, avendo alti valori di porosità, ciò porta all'utilizzo di una quantità elevata di prodotto. Tuttavia, la quantità esatta di prodotto applicato dipende non solo dalla tipologia di litotipo ma anche dalla maggiore o minore viscosità del formulato ivi applicato. In seguito all'applicazione i formulati richiedono un periodo di asciugatura, stabilito e verificato essere pari a 24/48 h. L'asciugatura è avvenuta a temperatura ambiente (20-25°C).

L'applicazione dei prodotti in cera, diversamente, è avvenuta per sfregamento, mediante una siringa che funge da applicatore, all'interno della quale è stato inserito il formulato disperso in cera, ancora caldo, prendendone la forma. Una miglioria a questo *setup* è stata apportata montando una spazzola in setole che ne migliora notevolmente l'applicabilità, soprattutto sulle superfici più scabrose (Fig. 5.17). In questo caso, non è necessario attendere periodi di asciugatura dei formulati applicati.



Fig. 5.17 – Esempio di applicatore per cera silossanica, composto da “siringa+spazzola in nylon”

Come già discusso, la cera non penetra nel materiale, ma forma un *film* compatto sulla superficie, aderendovi e riempiendo i vuoti e le scabrosità superficiali (Fig. 5.18). Tale caratteristica è molto importante, essendo il tufo, un materiale caratterizzato dalla

presenza di numerosi vuoti superficiali e da una superficie irregolare; inoltre, dovendo pensare di applicare i prodotti in cera su superfici piuttosto deteriorate, è fondamentale che il materiale applicato possa riuscire a riempire bene i vuoti e le discontinuità superficiali.

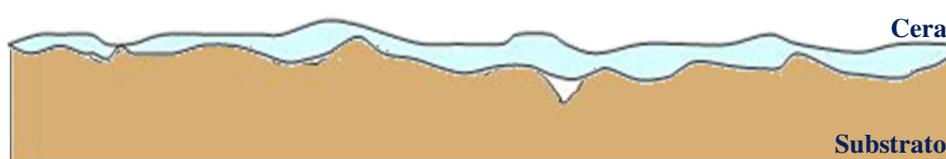


Fig. 5.18 – Rappresentazione grafica della distribuzione ed adesione del film di cera silossanica sulla superficie del materiale. La cera riesce a ricoprire la maggior parte delle scabosità superficiali, formando un film compatto ed aderente.

Per avere un'idea chiara dei formulati utilizzati sia nel trattamento dei provini in laboratorio, sia in seguito, sulle lastre, si riporta una tabella in cui è descritta in dettaglio la composizione di ogni singolo formulato, con le relative concentrazioni (Tab. 5.8).

Sigla	Formulato	Concentrazioni
ST-a	TiO ₂ in SiO ₂	SiO ₂ (10%) + TiO ₂ (% m/m _{tot} : 0,1)
ST-b	TiO ₂ in SiO ₂	SiO ₂ (10%) + TiO ₂ (% m/m _{tot} : 0,01)
SZ-a	ZnO in SiO ₂	SiO ₂ (10%)+ZnO (% m/m _{tot} : 0,1)
SZ-b	ZnO in SiO ₂	SiO ₂ (10%)+ZnO(% m/m _{tot} : 0,01)
STA-a	TiO ₂ +Ag in SiO ₂	SiO ₂ (10%)+ TiO ₂ (% m/m _{tot} : 0,1) + Ag (% m/m _{tot} : 0,001)
STA-b	TiO ₂ +Ag in SiO ₂	SiO ₂ (10%)+ TiO ₂ (% m/m _{tot} : 0,01) + Ag (% m/m _{tot} : 0,0001)

SZA-a	ZnO+Ag in SiO ₂	SiO ₂ (10%)+ ZnO (% m/m _{tot} : 0,1)+Ag (% m/m _{tot} : 0,001)
SZA-b	ZnO+Ag in SiO ₂	SiO ₂ (10%)+ ZnO (% m/m _{tot} : 0,01)+Ag (% m/m _{tot} : 0,0001)
STAD-a	TiO ₂ dopato con Ag in SiO ₂	SiO ₂ (10%)+TiO ₂ dopato con Ag 1% (1 %)
STAD-b	TiO ₂ dopato con Ag in SiO ₂	SiO ₂ (10%)+TiO ₂ dopato con Ag 1% (0,1 %)
CT-a	TiO ₂ in cera	Cera (70%) + TiO ₂ (% m/m _{tot} : 0,1)
CT-b	TiO ₂ in cera	Cera (70%) + TiO ₂ (% m/m _{tot} : 0,01)
CZ-a	ZnO in cera	Cera (70%)+ZnO (% m/m _{tot} : 0,1)
CZ-b	ZnO in cera	Cera (70%)+ZnO(% m/m _{tot} : 0,01)
CTA-a	TiO ₂ +Ag in cera	Cera (70%)+ TiO ₂ (% m/m _{tot} : 0,1) + Ag (% m/m _{tot} : 0,001)
CTA-b	TiO ₂ +Ag in cera	Cera (70%)+ TiO ₂ (% m/m _{tot} : 0,01) + Ag (% m/m _{tot} : 0,0001)
CZA-a	ZnO+Ag in cera	Cera (70%)+ ZnO (% m/m _{tot} : 0,1)+Ag (% m/m _{tot} : 0,001)
CZA-b	ZnO+Ag in cera	Cera (70%)+ ZnO (% m/m _{tot} : 0,01)+Ag (% m/m _{tot} : 0,0001)
CTAD-a	TiO ₂ dopato con Ag in cera	Cera (70%)+TiO ₂ dopato con Ag 1% (1 %)
CTAD-b	TiO ₂ dopato con Ag in cera	Cera (70%)+TiO ₂ dopato con Ag 1% (0.1 %)

Tab. 5.8 – Tabella riassuntiva riportante tutti i formulati sintetizzati

5.6 Caratterizzazione delle proprietà filmogene dei formulati

In seguito all'applicazione dei trattamenti sui provini in laboratorio, si è proceduto all'esecuzione di diversi *test* analitici, per valutare le proprietà filmogene di ogni singolo prodotto applicato. Lo studio delle proprietà filmogene ha sfruttato da un lato, i risultati ottenuti dalle analisi colorimetriche per valutare le eventuali variazioni cromatiche subite dalla superficie dei materiali dopo l'applicazione dei prodotti, e dall'altro il calcolo dell'angolo di contatto, per valutare i valori di idrorepellenza superficiale dei formulati.

5.6.1 Analisi colorimetrica

L'analisi colorimetrica, eseguita prima (*vedi par. 5.1.2.1*) e dopo il trattamento dei provini con i prodotti formulati, è stata utile per misurare quantitativamente le variazioni cromatiche subite dagli stessi. In accordo con la NorMaL 43/93, affinché la variazione di colore rilevata dopo l'applicazione di un protettivo, possa essere accettabile, deve essere soddisfatta la relazione secondo cui $\Delta E < 5$, dove ΔE è la misura quantitativa che individua l'eventuale alterazione cromatica. Diversamente, qualora il ΔE risultasse > 5 , si riscontrerebbe una più marcata variazione cromatica, visivamente percepita da un osservatore.

Per il calcolo del ΔE si rimanda alla formula³: $\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$, dove L^* , a^* e b^* rappresentano le coordinate colorimetriche stimate dallo strumento.

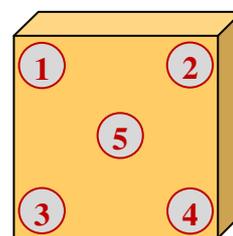


Fig. 5.19 – Rappresentazione schematica della modalità di analisi tramite colorimetro sulla superficie di un provino 5x5x2 cm.

³Per la descrizione dell'equazione si veda "Cap. 5 – Colorimetria"

Inoltre, tutte le variazioni – ΔL , Δa , Δb – vengono calcolate per differenza tra le misure determinate sul provino prima del trattamento e i valori misurati sul provino trattato. Per ogni provino (riproposto in triplo) sono state realizzate 5 misure, in 5 differenti punti sulla superficie, dei quali si ricava il valore medio, per quantificare una misura più attendibile.

Nel caso di un materiale come il TGN, caratterizzato da una superficie estremamente eterogenea, il calcolo del ΔE risulta piuttosto complicato. I risultati ottenuti sono riportati nella tabella seguente (Tab. 5.9).

Sigla	ΔE	Sigla	ΔE
ST-a	3,60	CT-a	5,20
ST-b	3,22	CT-b	4,85
SZ-a	6,03	CZ-a	8,13
SZ-b	3,84	CZ-b	7,54
STA-a	6,74	CTA-a	7,89
STA-b	3,45	CTA-b	4,93
SZA-a	7,40	CZA-a	9,48
SZA-b	6,74	CZA-b	7,66
STAD-a	6,81	CTAD-a	8,98
STAD-b	6,07	CTAD-b	8,07

Tab. 5.9 – Valori di ΔE relativi ai provini trattati con i formulati in nanosilice ed in cera silossanica

La complessità dei dati tabulati è stata opportunamente rielaborata e sintetizzata attraverso grafici esplicativi, consentendo di stabilire se effettivamente i prodotti testati abbiano apportato un'alterazione cromatica rilevante al substrato (Fig. 5.20).

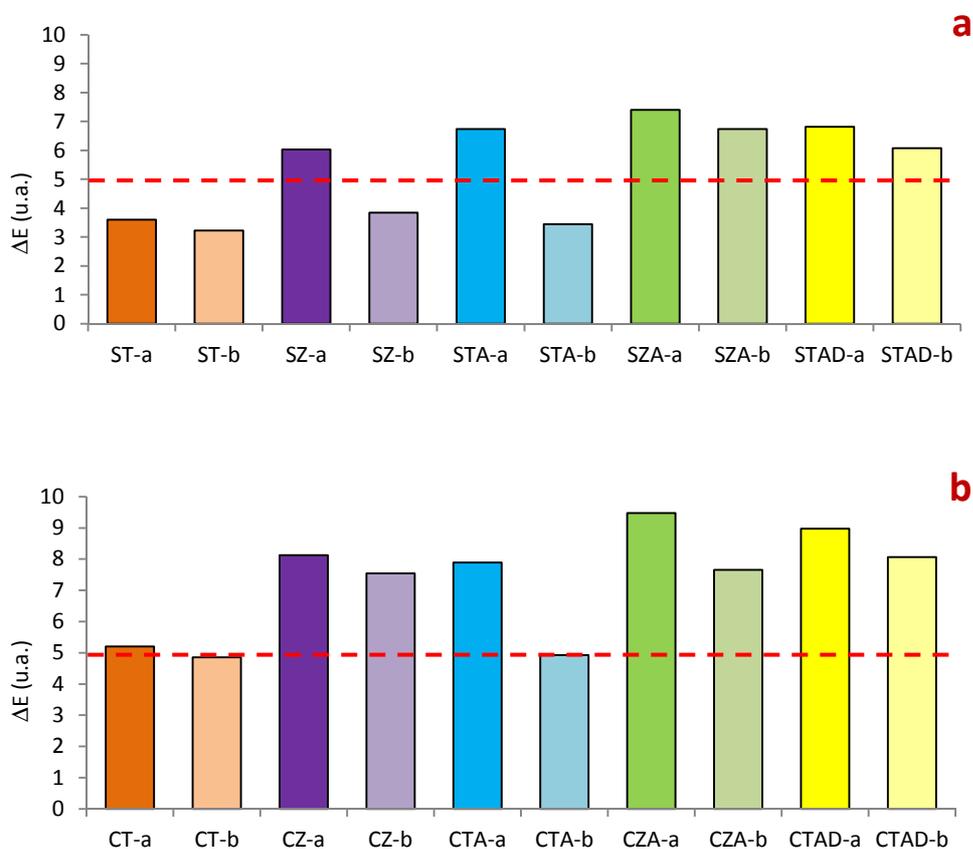


Fig. 5.20 –Istogrammi relativi ai valori di ΔE ricavati dai provini trattati rispetto ai tal quali. La linea tratteggiata indica il valore di soglia pari a 5 (NorMal 43/93). (a) Campioni trattati con i formulati dispersi innanoestel; (b) campioni trattati con i formulati dispersi in cera.

Dai dati tabulati e graficati, si evince come la soglia limite $\Delta E=5$ stabilita dalla NorMal 43/93, non sia pienamente rispettata da un buon numero di formulati (SZ-a, STA-a, SZA-a, SZA-b, STAD-a, STAD-b, CZ-a, CZ-b, CTA-a, CZA-a, CZA-b, CTAD-a, CTAD-b), seppur i valori non appaiano eccessivamente alti (*max* valore ΔE rilevato: 9,48). I dati ottenuti mostrano come la presenza di Argento, sia esso miscelato al Titanio o allo Zinco, generi alti valori di ΔE . La spiegazione può essere imputata alla polvere nanometrica di Argento che appare di colore nero, impartendo, di conseguenza, un colore più “scuro” al formulato. Tuttavia, avendo utilizzato concentrazioni non molto elevate di Ag (sia per

l'alta che per la bassa concentrazione), i *coatings* non risultano così scuri da provocare un viraggio cromatico eccessivo e, di conseguenza, inaccettabile. Inoltre, anche la presenza di Zinco, sembra rilasciare dei valori leggermente superiori alla soglia stabilita.

È bene, altresì, puntare l'attenzione sul diverso comportamento cromatico dei due *binder* utilizzati. Nello specifico, i più alti valori di ΔE dei prodotti dispersi in cera silossanica, potrebbero essere dovuti all'aspetto leggermente opalescente dello strato di cera applicato sulla superficie dei materiali.

Infine, non bisogna dimenticare l'intrinseca disomogeneità tessiturale che i materiali tufacei già di per se posseggono, e che tende a fare aumentare l'incertezza sui dati acquisiti.

Una considerazione importante, nell'ambito delle misure colorimetriche, riguarda il fatto che il valore di soglia stabilito dalla normativa, fa riferimento a misure, e quindi a variazioni cromatiche, effettuabili ed apprezzabili esclusivamente in ambiente subaereo; in ambiente subacqueo, la situazione è completamente differente. La percezione del colore in acqua, infatti, è molto diversa da quella in ambiente aereo. Quando la luce attraversa l'acqua, perde buona parte dell'energia luminosa, che viene assorbita e/o modificata dal liquido; inoltre, vi è un blocco selettivo correlato alle singole lunghezze d'onda (colori) di cui è composta la luce, la cui profondità di estinzione è differente da colore a colore. Per tale motivo, in questo contesto, i dati colorimetrici calcolati sui provini trattati in laboratorio, devono essere visti sotto un'ottica differente e non esclusiva. Da questo punto di vista, dunque, tutta la problematica della colorimetria nell'ambito dei beni culturali sommersi andrebbe rivista.

5.6.2 Calcolo dell'angolo di contatto

Per ogni formulato utilizzato, ad ogni concentrazione, sono state condotte misure riguardo l'angolo di contatto. In accordo con la NorMal 33/89, è stato calcolato

l'angolo che si forma tra la tangente ad una goccia di acqua lasciata cadere sulla superficie del materiale e lo stesso substrato. La quantificazione di tale misura è stata effettuata applicando la formula⁴: $\alpha = 2 \cdot \arctg \cdot \left(\frac{2h}{d} \right)$. Dai risultati ottenuti, è stato possibile individuare la maggiore o minore idrorepellenza conferita alle superfici dai trattamenti ivi applicati. I risultati delle misure sono riportati nella tabella seguente (Tab. 5.10).

Sigla	Angolo (°)	Sigla	Angolo (°)
T.Q.	0	T.Q.	0
ST-a	80	CT-a	102
ST-b	77	CT-b	97
SZ-a	60	CZ-a	76
SZ-b	57	CZ-b	69
STA-a	78	CTA-a	100
STA-b	72	CTA-b	90
SZA-a	60	CZA-a	80
SZA-b	55	CZA-b	75
STAD-a	75	CTAD-a	98
STAD-b	70	CTAD-b	92

Tab. 5.10 – Risultati relativi alla misura dell'angolo di contatto sui provini trattati

Osservando i dati riportati in tabella, è evidente come i valori degli angoli di contatto si differenzino notevolmente a seconda del tipo di *binder* utilizzato. A tal proposito, i formulati dispersi nella cera silossanica mostrano più alti valori di angolo di contatto. Tali risultati confermano che le cere, in generale, sono tra i migliori agenti per idrorepellenza ed inerzia chimica. L'idrofobicità che le contraddistingue, è essenzialmente dovuta alle caratteristiche chimiche; esse, infatti, posseggono legami

⁴Per la descrizione dell'equazione si veda "Cap. 5 – Angolo di contatto"

saturo che, oltre a conferire elevate capacità idrorepellenti, garantiscono proprietà di grande stabilità rispetto all'azione di agenti ossidanti e processi di polimerizzazione. Per quanto riguarda, poi, le differenze che si riscontrano tra le diverse combinazioni per i vari formulati, è chiaro come quelli contenenti Titanio, aiutino a rendere più idrofoba la superficie dei materiali, sia esso utilizzato singolarmente che miscelato con Argento (CT-a: $\alpha = 102^\circ$; CT-b: $\alpha = 97^\circ$; CTA-a: $\alpha = 100^\circ$; CTA-b: $\alpha = 90^\circ$). Viceversa, la presenza di Zinco, in entrambe i casi abbassa, seppur di poco, il valore di idrorepellenza superficiale. Nel caso dei provini trattati a pennello e dispersi in nanosilice, l'angolo di contatto con il più alto valore è quello formato sulla superficie trattata con il formulato contenente Titanio a concentrazione maggiore (ST-a: $\alpha = 80^\circ$). Il minimo valore calcolato viceversa è dato dal formulato composto da Zinco a concentrazione minore (SZ-b: $\alpha = 57^\circ$). Per quanto riguarda i prodotti con Argento, i risultati migliori derivano da quelli contenenti Titanio+Argento (STA-a: $\alpha = 78^\circ$; STA-b: $\alpha = 72^\circ$), rispetto a quelli preparati con lo Zinco. Infine, per quel che concerne i prodotti contenenti Titanio dopato con Argento, l'angolo di contatto varia da un minimo di 70° per la bassa concentrazione ad un massimo di 75° per l'alta concentrazione.

È logico supporre che nel caso dei provini trattati con i formulati dispersi in cera, i valori di idrofobicità siano dovuti essenzialmente al *binder*, diversamente dai prodotti dispersi in nanosilice, la cui idrorepellenza è primariamente dovuta ai componenti (TiO_2 in *primis*). Per quanto riguarda poi la maggiore idrorepellenza che il Biossido di Titanio sembra conferire ai formulati, numerosi studi di letteratura confermano che la presenza di strati di ossidi metallici fotocatalitici, riesce a conferire proprietà idrofobiche alle superfici (anche se, nello specifico il TiO_2 , essendo fortemente fotocatalitico, dopo l'esposizione alla luce, ha la proprietà unica di "attrarre" piuttosto che "idrorepellere").

Per avere maggiore comprensione dei risultati ottenuti, i dati sono stati graficati mediante istogramma (Fig. 5.21).

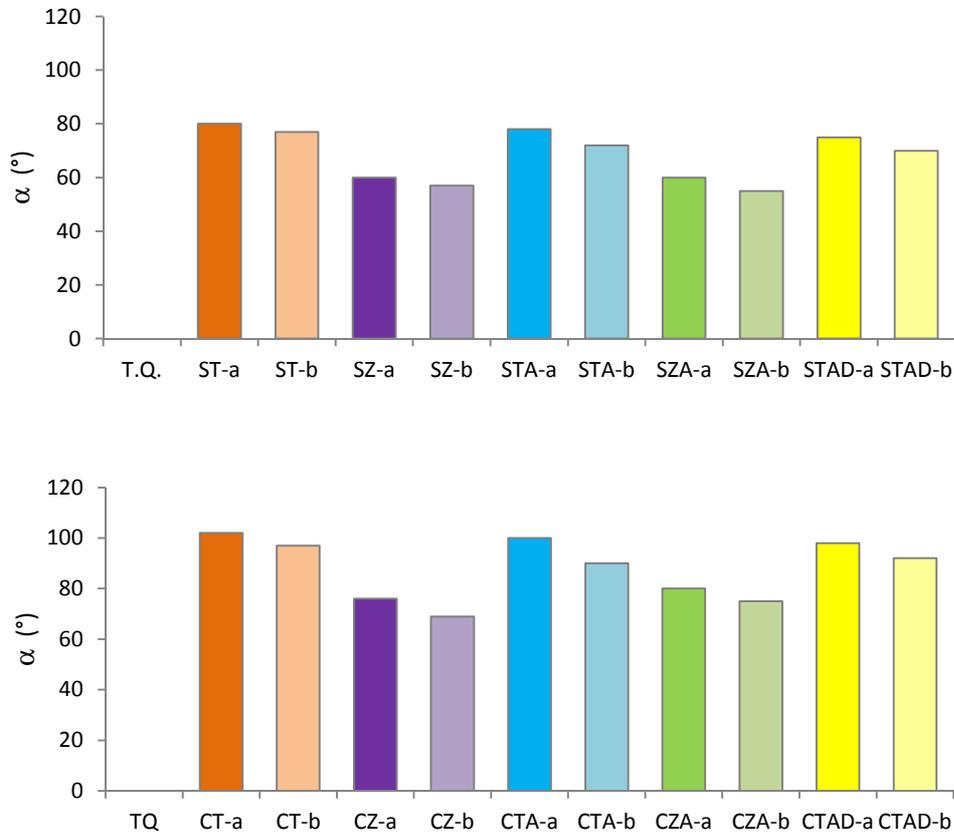


Fig. 5.21 – Istogramma riportante i valori degli angoli di contatto dei diversi formulati in seguito alla loro applicazione sui provini di TGN

5.7 Caratterizzazione delle proprietà riaggreganti dei formulati

Trattandosi di Tufo, materiale molto poroso e facilmente soggetto a fenomeni di degrado quali erosione e perdita di materiale, soprattutto in un ambiente aggressivo come quello marino, è stato necessario valutare anche le proprietà riaggreganti/consolidanti dei formulati utilizzati. Le proprietà riaggreganti, analiticamente, sono state valutate utilizzando la tecnica del *Peeling Test*, secondo il metodo di Drdacky *et al.*, 2012, per

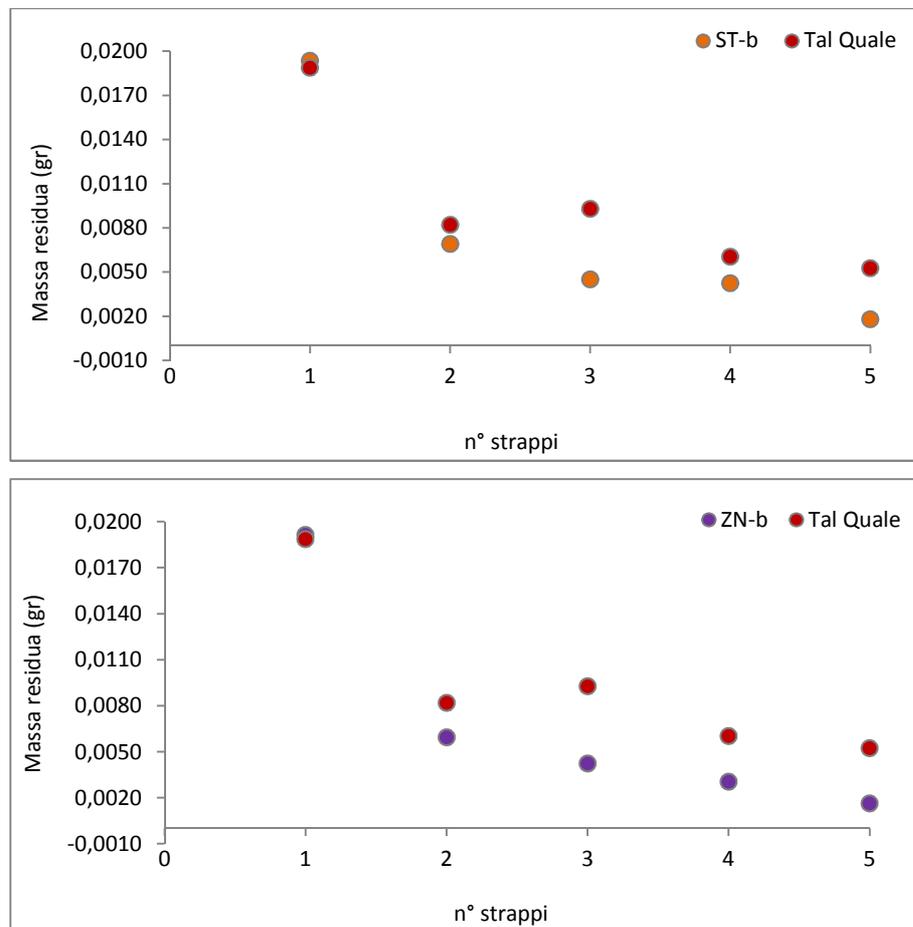
indagare il livello di coesione superficiale, e la resistenza a carico puntuale, denominata *Point Load Test*, codificata dalla norma ASTM D5731. Per quanto concerne lo studio delle capacità consolidanti si è fatto affidamento all'analisi porosimetrica.

In questa situazione, l'attenzione è stata rivolta al tipo di *binder* utilizzato, piuttosto che ai formulati, giacché il principio biocida in se, influenza in modo trascurabile le proprietà riaggregative. Nello specifico, considerando i due *binder* utilizzati – nanosilice e cera silossanica – è stato coerentemente deciso di effettuare le prove solo sui prodotti a base di nanosilice. Alla base di tale scelta è il fatto che la cera non possiede alcun potere consolidante, dimostrato altresì dallo strato superficiale che forma sui materiali durante la sua applicazione (*film* superficiale che tra l'altro, se sottoposto a *peeling test*, verrebbe asportato). Inoltre, le prove sono state realizzate solo sui provini trattati con i formulati a più bassa concentrazione, sempre rispettando il concetto che la capacità riaggregativa/consolidante, non è data dal tipo o dalla quantità di biocida disciolto ma, piuttosto dal *binder* in cui esso stesso viene disperso.

5.7.1 Peeling Test (scotch tape test)

La valutazione delle proprietà di coesione superficiale dei materiali sottoposti a trattamento, valutate tramite *peeling test*, sono state comparate con i dati relativi ai campioni tal quali; in tal modo è stato possibile valutare l'efficacia consolidante dei prodotti utilizzati. Il *test* è stato ripetuto per 5 volte sulla medesima superficie, dopodiché sono state misurate le quantità di materiale asportato da ogni singola striscia di *scotch*. Di seguito è riportato l'andamento concernente la variazione di massa del materiale asportato dalla superficie, a seguito degli strappi, confrontato con quello dei provini tal quali (Fig. 5.22). Per ognuno dei formulati è evidente come l'andamento sia decrescente e come le quantità in grammi di materiale residuo siano pressoché simili; ciò sicuramente dipende dal *binder* utilizzato. Osservando gli

andamenti dei vari formulati rispetto a quello dei campioni tal quali, si nota come le quantità di materiale residuo siano minori nei trattati, soprattutto per quanto riguarda gli ultimi strappi.



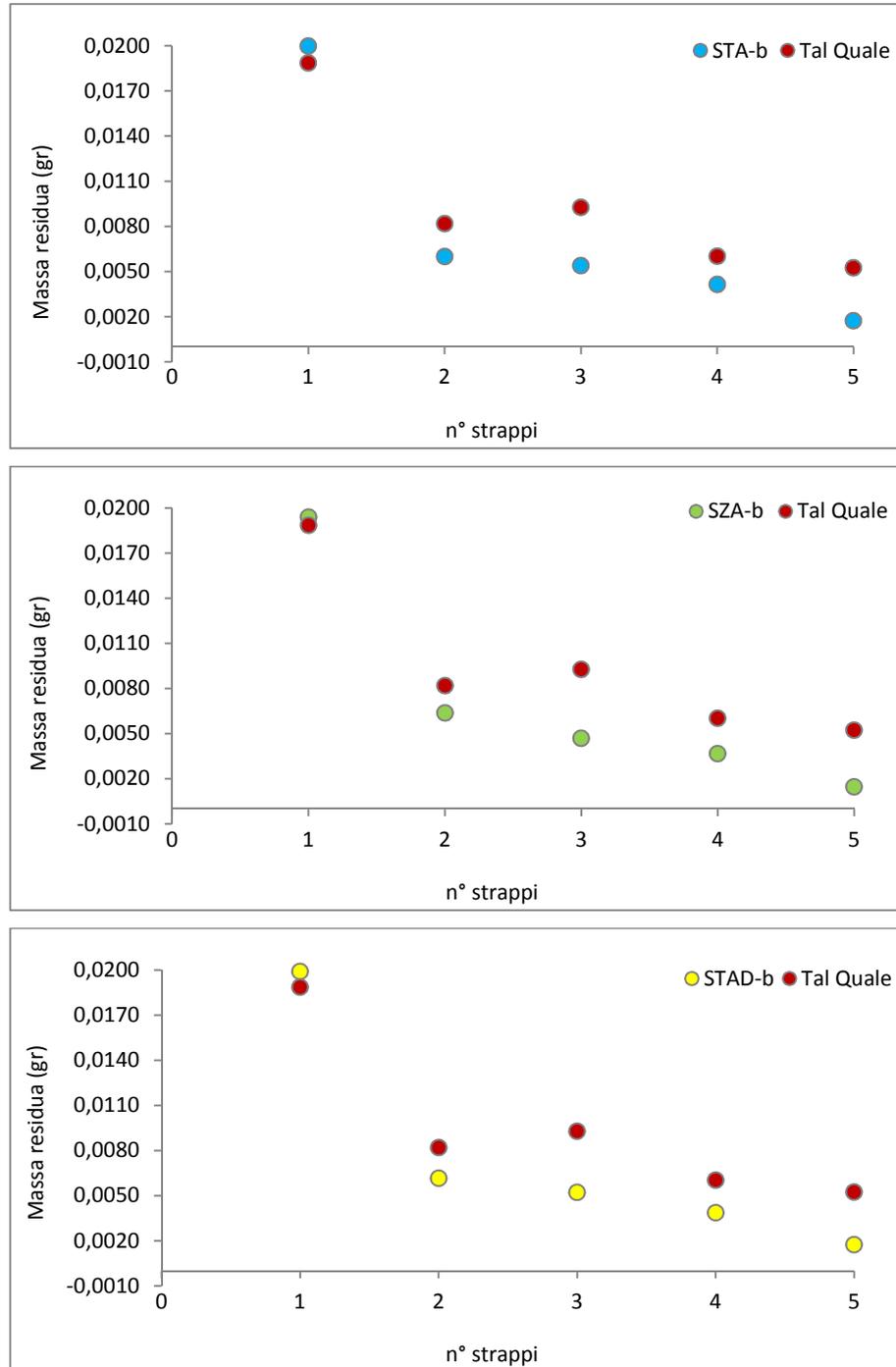


Fig. 5.22 – L'andamento concernente la variazione di massa del materiale asportato dalla superficie, a seguito degli strappi, confrontato con quello dei provini tal quali

Per meglio comprendere la differenziazione nelle quantità di materiale asportato, è stato calcolato il valore medio di materiale rilasciato per ogni formulato e confrontato con quello dei provini tal quali (Tab. 5.11).

Tal Quale	ST-b	SZ-b	STA-b	SZA-b	STAD-b
0,0095 gr	0,0074 gr	0,0068	0,0075 gr	0,0071 gr	0,0074 gr

Tab. 5.11 – Valore medio di materiale rilasciato per ogni formulato

I dati tabulati, sono stati rappresentati graficamente con l'ausilio di un istogramma che ne semplifica la comprensione ed evidenzia le differenze (Fig. 5.23).

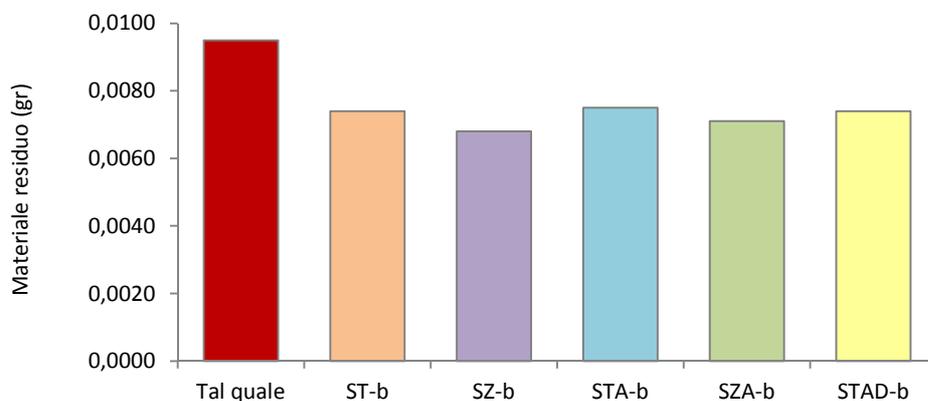


Fig. 5.23 – Istogramma esemplificativo dei valori medi ricavati dal *peeling test*, dei provini trattati con i differenti formulati rispetto ai materiali in condizione tal quale

È evidente come i trattamenti contribuiscano a garantire una migliore coesione superficiale rispetto ai materiali tal quali. Come già ribadito l'azione di coesione superficiale è assicurata prevalentemente dall'azione del *binder*.

5.7.2 Point Load Test

Tale metodo di prova viene adoperato come una prova dell'indice di classificazione di forza di materiali rocciosi. Il *test* si applica a rocce che hanno una resistenza a compressione oltre i 5 MPa (2200 psi). Il *point load test*, in questo specifico ambito, è stato utilizzato per verificare la resistenza a carico puntuale dei provini trattati rispetto a quelli in condizione tal quale. Rispetto al *peeling test* questa prova è sensibile alla resistenza di *bulk* del materiale, piuttosto che alla coesione superficiale. Lo strumento utilizzato utilizza la forza di compressione, applicata fino a provocare la rottura del campione. I valori ricavati dalle prove effettuate sia sui tal quali sia sui provini sottoposti a trattamento, sono stati graficati di seguito (Fig. 5.24).

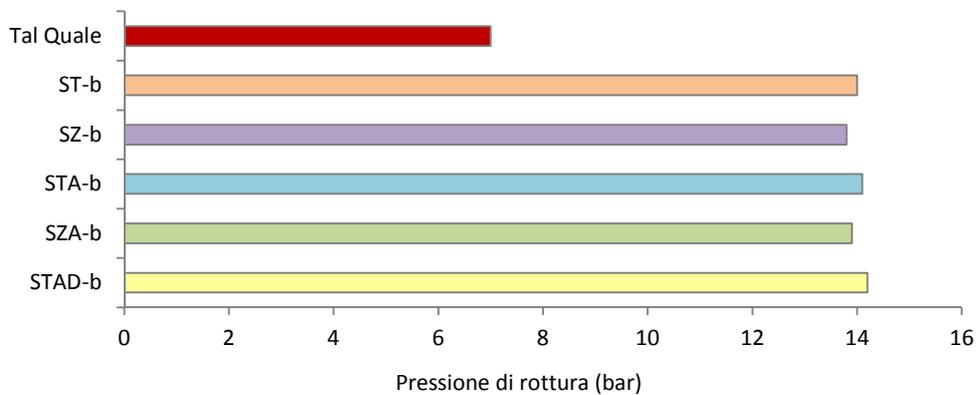


Fig. 5.24 – Grafico rappresentativo dei valori relativi alla pressione di rottura dei provini di cava trattati e tal quali.

L'istogramma mostra chiaramente come la pressione di rottura registrata dal campione tal quale (c.a. 7 bar) sia nettamente inferiore a quella dei provini sottoposti a trattamento (c.a. 13 ÷ 14 bar). Anche in questa situazione, a giocare un ruolo di primo piano è il *binder* (la nanosilice). Quest'ultimo riesce a conferire maggiore resistenza ai materiali, grazie alla sua azione di consolidamento, facendo aumentare le pressioni di rottura di circa la metà rispetto ai tal quali.

5.8 Studio dell'interfaccia *binder*/roccia

Per valutare l'interazione del *binder* con la roccia a livello microstrutturale, sono state effettuate analisi di tipo porosi metrico ed osservazioni al SEM.

Attraverso gli studi porosimetrici è possibile stabilire eventuali variazioni a livello della microstruttura porosa dei materiali. In Fig. 5.25 si osservano le curve del campione tal quale e quella del campione trattato, a confronto.

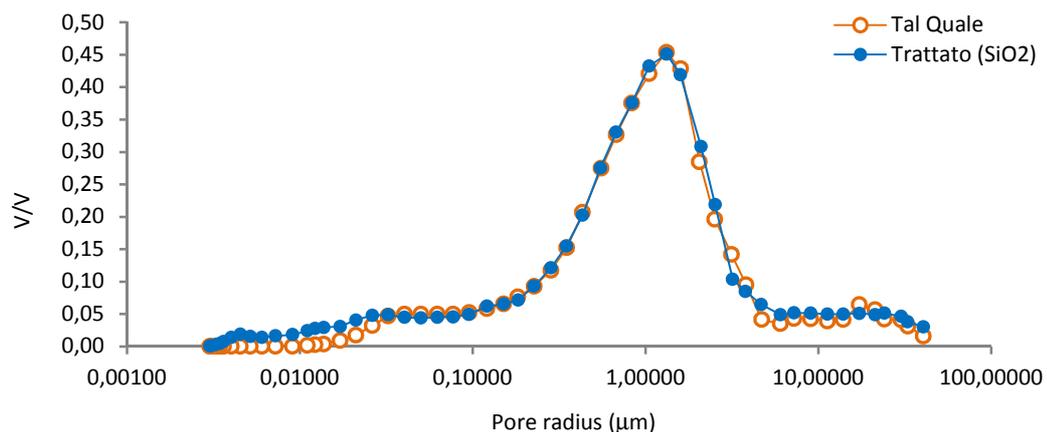


Fig. 5.25 – Curve porosimetriche del campione tal quale e del campione trattato con nanosilice

L'andamento dei due campioni è chiaramente molto simile; in realtà, se si osservano attentamente le due curve, è evidente come nella zona dei pori di dimensioni più piccole e nello specifico nel *range* compreso tra 0,003 e 0,032 μm (valori prossimi alla microporosità), vi sia un aumento della quantità di mercurio intruso nel materiale trattato rispetto a quello tal quale. Tale variazione, seppur minima, suggerisce una diminuzione del diametro medio dei pori compresi in quella zona, presumibilmente imputabile al consolidante. Per comprovare l'effettiva penetrazione del consolidante nel materiale sono state eseguite indagini in microscopia elettronica a scansione, che hanno confermato la presenza del *binder* all'interno del materiale (Fig. 5.26).

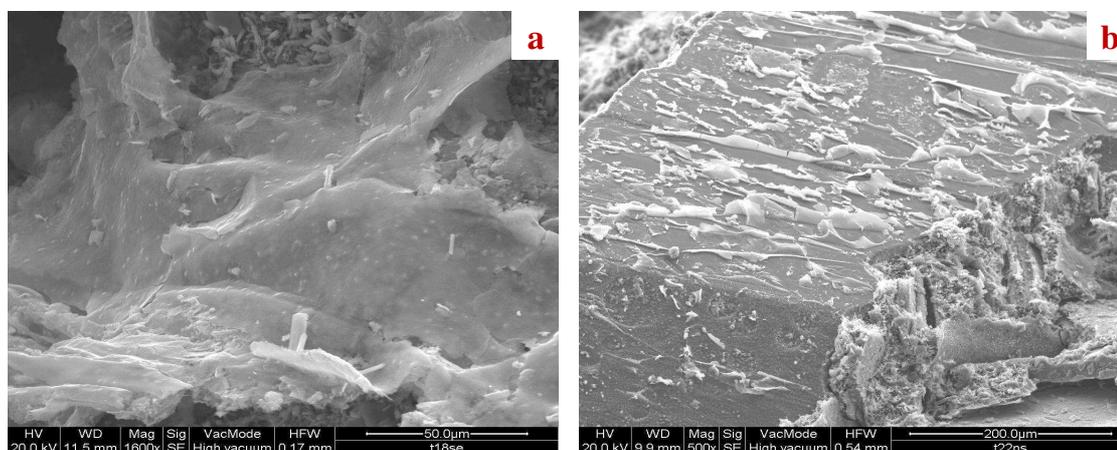


Fig. 5.26 – Immagini in SE scattate al SEM relative alla presenza del binder nel materiale. Nelle foto si vede chiaramente lo strato di consolidante che ricopre la superficie interna dei pori del materiale lapideo

5.9 Applicazione dei formulati sulle lastre di TGN

La fase di trattamento delle lastre da immergere in mare, è stata preceduta dalla realizzazione di uno schema preciso riguardante sia la modalità di applicazione dei formulati, che la programmazione dei monitoraggi nel tempo. Questi ultimi, prevedendo i prelievi delle lastre trattate per le successive analisi di laboratorio, hanno reso necessario replicare il medesimo trattamento su 6 lastre, per ogni concentrazione. Il numero delle lastre è stato scelto sia in base ai prelievi, che sono stati stabiliti, dall'inizio della fase sperimentale, ogni 4 mesi, sia in base ai prodotti da applicare ed alle relative concentrazioni. Considerando che la durata della sperimentazione, ad oggi, è di 2 anni, l'immersione in mare di tutte le lastre trattate è avvenuta nel mese di Settembre 2012, ed i prelievi, sono iniziati esattamente a Gennaio 2013, e si sono conclusi nel mese di Settembre 2014. L'applicazione dei formulati sui provini di TGN è avvenuta seguendo uno schema preciso per ogni lastra e per ogni formulato utilizzato. I trattamenti applicati sulle lastre sono i medesimi già testati in laboratorio. Avendo scelto di utilizzare due

diverse concentrazioni per ogni formulato, si è preferito applicarle in contemporanea su ogni lastra, suddividendola idealmente in due parti esattamente uguali, applicando su ogni metà il medesimo formulato a diversa concentrazione.

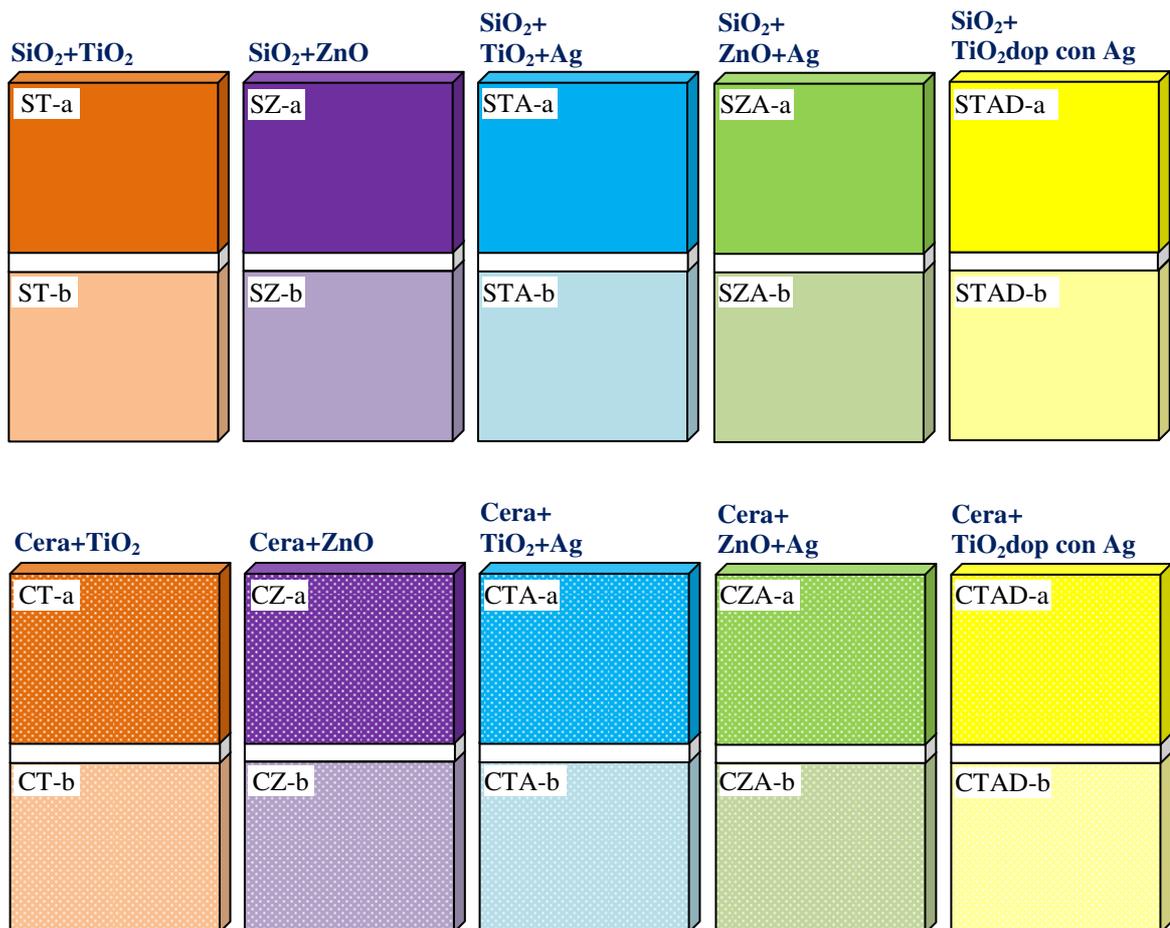


Fig. 5.27 – Schema esemplificativo di applicazione dei prodotti sulle lastre. La diversa intensità di colore indica la maggiore e minore concentrazione del formulato utilizzato. Le sigle sulle lastre identificano il provino sia a seconda del tipo di trattamento che della concentrazione utilizzata (C=cera; S=nanosilice; a=alta concentrazione; b=bassa concentrazione).Ognuna delle lastre è stata trattata in sestuplo.

Ogni lastra e, nello specifico, ognuna delle due metà delle lastre, è stata siglata in modo da discriminare non solo la tipologia di prodotto utilizzato ma anche la diversa

concentrazione (Fig. 5.27). Ciò è avvenuto per entrambe le tipologie di trattamento adoperato. In Fig. 5.28, è riportata la foto reale di una lastra trattata “a pennello” con formulato disperso in nanosilice, in cui è evidente la modalità di trattamento utilizzata.



Fig. 5.28 – Esempio di lastra di TGN trattata “a pennello”. È evidente la differenza di concentrazione dei trattamenti su ognuna delle due metà. La zona intermedia è stata volutamente non trattata, consentendo la “separazione” dello stesso trattamento a diversa concentrazione.

Tenendo in considerazione il numero di formulati da utilizzare, l’intero periodo di monitoraggio, ed i prelievi programmati nel tempo, è stata prevista la realizzazione di 66 lastre di TGN; 30 di esse sono state trattate in laboratorio con i prodotti dispersi in nanosilice, altre 30 lastre sono state trattate direttamente in mare con i prodotti dispersi in cera e le rimanenti 6 lastre, sono state mantenute in condizioni tal quali (senza alcun trattamento), ed utilizzate come “bianco” di riferimento ad ogni prelievo effettuato.

5.10 Programmazione delle fasi di immersione e monitoraggio

La valutazione dell'efficacia dei formulati ha necessitato l'immersione in mare dei provini trattati, seguita da una serie di prelievi nel tempo, allo scopo di effettuare opportune indagini diagnostiche.

L'immersione delle lastre è avvenuta nel mese di Settembre 2012, proseguendo con i prelievi ogni 4 mesi. La scelta di prelevare le prime lastre dopo soli 4 mesi è dettata dal fatto che l'attacco biologico in mare sui materiali lapidei, è attivo già dai primi giorni *post* immersione, tanto che, già solo dopo tre mesi i materiali subiscono una colonizzazione quasi completa. Per tale motivo, la scelta di compiere il primo prelievo dopo 4 mesi, ha consentito di studiare e quantificare l'entità delle prime patologie di degrado insediatisi sul materiale, sia sul campione tal quale, sia sui diversi campioni trattati, permettendone il confronto diretto. In Fig. 5.29, è riportata una "linea temporale" che indica la tempistica a partire dall'immersione dei provini sino all'ultimo prelievo.

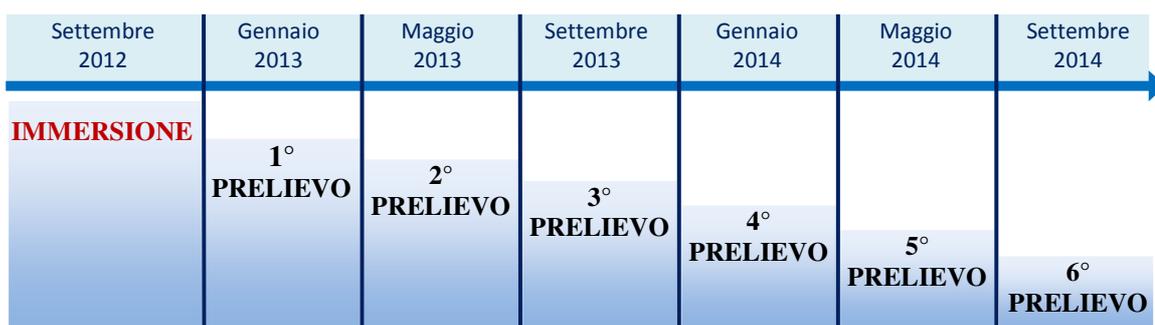


Fig. 5.29 – Schematizzazione temporale delle fasi di monitoraggio, con relativi prelievi delle lastre.

Per facilitare le operazioni di prelievo e le successive fasi analitiche, è stato scelto di siglare le lastre per tipo di trattamento e per prelievo, aggiungendo alla sigla un numero

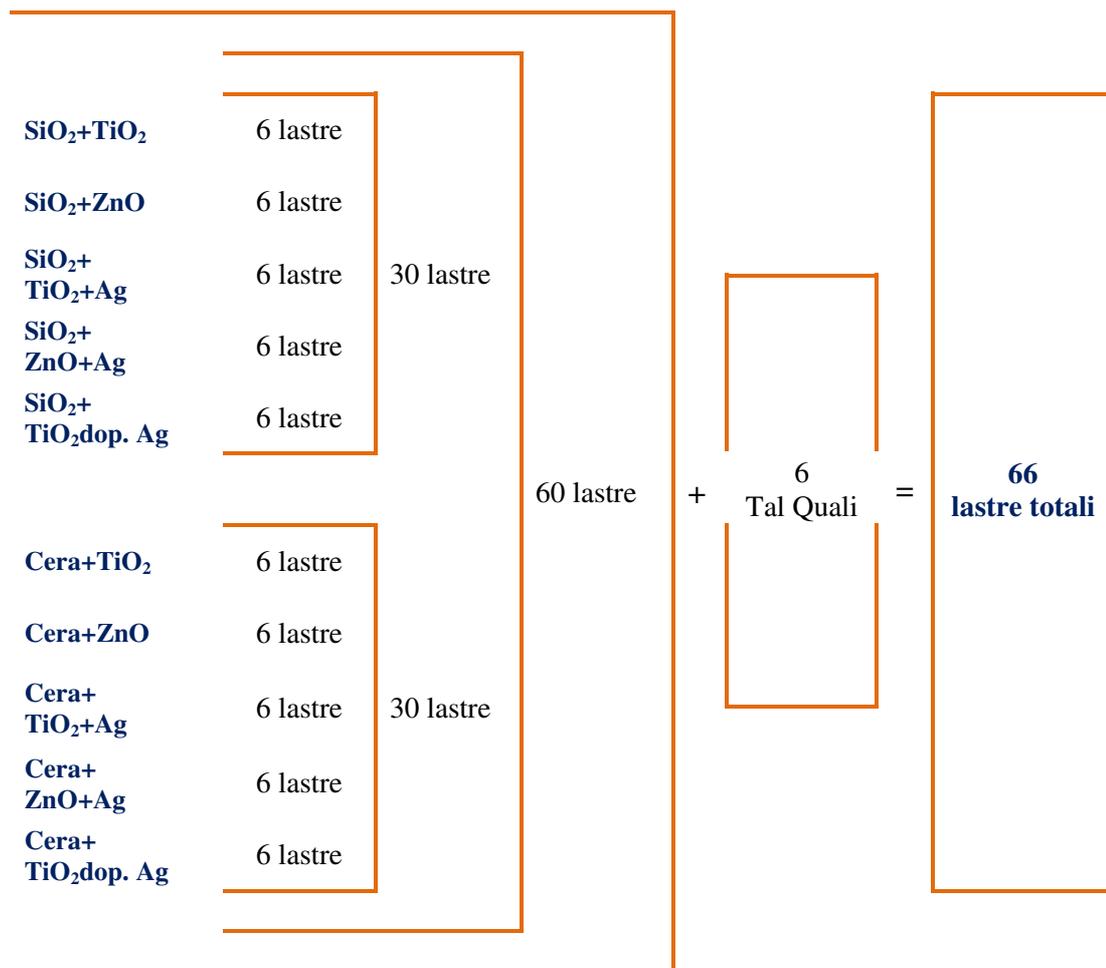
identificativo. Di seguito si riporta una tabella che indica le sigle per ogni lastra immersa (Tab. 5.12).

Prodotto	Sigle lastre (per prelievo)					
	1°	2°	3°	4°	5°	6°
Tal Quale	TQ 1	TQ 2	TQ 3	TQ 4	TQ 5	TQ 6
SiO₂+TiO₂	ST 1	ST 2	ST 3	ST 4	ST 5	ST 6
SiO₂+ZnO	SZ 1	SZ 2	SZ 3	SZ 4	SZ 5	SZ 6
SiO₂+ TiO₂+Ag	STA 1	STA 2	STA 3	STA 4	STA 5	STA 6
SiO₂+ ZnO+Ag	SZA 1	SZA 2	SZA 3	SZA 4	SZA 5	SZA 6
SiO₂+ TiO₂dop. Ag	STAD 1	STAD 2	STAD 3	STAD 4	STAD 5	STAD 6
Cera+TiO₂	CT 1	CT 2	CT 3	CT 4	CT 5	CT 6
Cera+ZnO	CZ 1	CZ 2	CZ 3	CZ 4	CZ 5	CZ 6
Cera+ TiO₂+Ag	CTA 1	CTA 2	CTA 3	CTA 4	CTA 5	CTA 6
Cera+ ZnO+Ag	CZA 1	CZA 2	CZA 3	CZA 4	CZA 5	CZA 6
Cera+ TiO₂dop. Ag	CTAD 1	CTAD 2	CTAD 3	CTAD 4	CTAD 5	CTAD 6

Avendo trattato ogni provino con il medesimo formulato ma a diverse concentrazioni, per ognuna delle due metà di ogni lastra è stata prevista l'aggiunta di una lettera ad indicare l'alta e la bassa concentrazione(a = alta concentrazione; b = bassa concentrazione)

Tab. 5.12 – Tabella riassuntiva delle lastre trattate ed immerse, con rispettive sigle

Per ogni prodotto sono state trattate 6 lastre (una per prelievo), per un totale di 60 (10 trattamenti, di cui 5 in nanosilice e 5 in cera, per 6 prelievi); lo scopo è quello di poter valutare, nel tempo, l'efficacia dei medesimi prodotti (Tab. 5.13). Accanto ai campioni trattati è stata prevista l'immersione di 6 lastre in condizione tal quale (anch'esse ognuna per prelievo). La possibilità di portare in superficie ed analizzare i campioni tal quali contemporaneamente a quelli trattati, ha consentito di valutare l'avanzare delle forme di degrado, confrontandole con i materiali sottoposti a trattamento, valutandone la maggiore o minore efficacia.



Tab. 5.13 – Schema semplificato del numero totale di lastre immerse, divise per trattamento

5.10.1 Posizionamento dei campioni nei fondali di Baia

La scelta del sito archeologico di Baia come area in cui condurre la sperimentazione è correlata alla prima fase di questa ricerca, focalizzata sui processi di degrado presenti sui campioni archeologici prelevati in tale area. Nello specifico, l'area selezionata è quella di Punta Epitaffio, prossima ai punti di campionamento (Fig. 5.30).

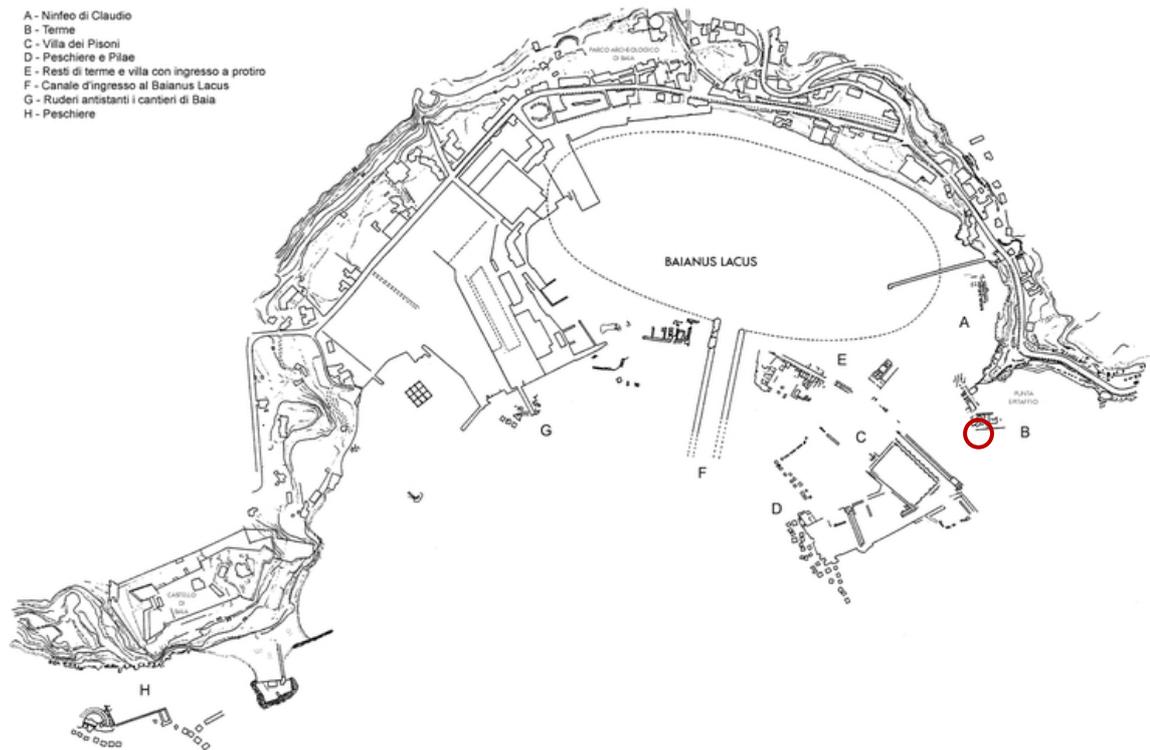


Fig. 5.30 – Mappa del sito archeologico con indicazione del punto d'immersione delle lastre (cerchio rosso).

I portacampioni, sono stati posti esattamente alle coordinate: Nord $40^{\circ} 49,325'$, Est $014^{\circ} 04,686'$; la sistemazione delle lastre è avvenuta direttamente in acqua, posizionandole su due file sovrapposte ed esponendo la loro superficie trattata alla direzione prevalente delle mareggiate (nello specifico Sud Sud-Est 150°). La profondità di immersione dei

provini ha raggiunto i 5 metri circa (Fig. 5.31). Tale valore è stato scelto in prima istanza perché è all'incirca pari a quello a cui si trovano i resti archeologici della città, ma soprattutto perché a tale profondità i processi di biodeterioramento sono attivi, considerando la presenza della luce solare che favorisce crescita e sviluppo degli organismi.



Fig. 5.31 – Fase di posizionamento delle lastre nei fondali di Punta Epitaffio. Le immagini mostrano l'alloggiamento delle lastre sui portacampioni (foto a sx) ed un portacampioni allestito (foto a dx).

5.11 Monitoraggio dei trattamenti nel tempo: studio analitico e valutazione dei risultati

Ognuna delle fasi di prelievo ha previsto lo studio di 10 lastre trattate (5 aventi come *binder* nanosilice, 5 cera silossanica), più un provino tal quale di confronto. Il protocollo analitico seguito è stato finalizzato alla definizione dello stato conservativo dei materiali, riguardo la tipologia di trattamento effettuato, valutandone, di conseguenza, la maggiore o minore efficacia. Le fasi operative che si sono susseguite (Fig. 5.32) hanno previsto l'iniziale osservazione macroscopica dei campioni allo scopo di poter stimare sia

le tipologie di biodeteriogeni presenti sia l'indice percentuale di copertura della superficie. In questo caso, per avere oltre che una stima qualitativa, anche un indice semi-quantitativo, si è ricorsi all'utilizzo di scale convenzionalmente utilizzate nella fitosociologia. Nello specifico, è stata utilizzata una scala proposta da Pignatti (1976), basata su quella già precedentemente realizzata da Braun Blanquet (1932) che stima la copertura superficiale, comprendendo abbondanza e dominanza, espressa in 6 valori percentuali (*vedi cap. 2*). In taluni casi, l'osservazione macroscopica è stata corredata anche da tecniche di analisi di immagine, effettuando una stima quali – quantitativa – visiva di alcune specie presenti, ovvero consentendo di effettuare delle mappature superficiali in relazione al degrado. Tale metodologia si applica utilizzando *software* che discriminano elementi o porzioni dell'immagine. I parametri che consentono l'individuazione di taluni elementi rispetto ad altri, possono riguardare, ad esempio, il colore o la forma e sono impostati dall'operatore. Nel caso specifico, per le lastre prelevate dagli 8 mesi in poi, è stato necessario isolare da una parte le zone più chiare (incrostazioni calcaree), e dall'altra le aree più scure, (che possono comprendere alghe brune, rosse o filamentose, *biofilm*, ecc), per differenziare le tipologie di degrado superficiale.

Le osservazioni macroscopiche sono state seguite da analisi stereomicroscopica che ha permesso l'osservazione ad ingrandimenti maggiori degli organismi biodeteriogeni, permettendone, per alcuni, il riconoscimento. Infine, le analisi al SEM hanno consentito di individuare i microorganismi e le caratteristiche morfologiche superficiali ed, altresì, alcuni dei principi antivegetativi utilizzati.

È importante rilevare che i risultati riportati di seguito fanno riferimento solo ai materiali trattati in bassa concentrazione. Tale scelta dipende dal fatto che, durante le fasi analitiche delle lastre prelevate, non sono state notate grandi differenze tra alta e bassa concentrazione.

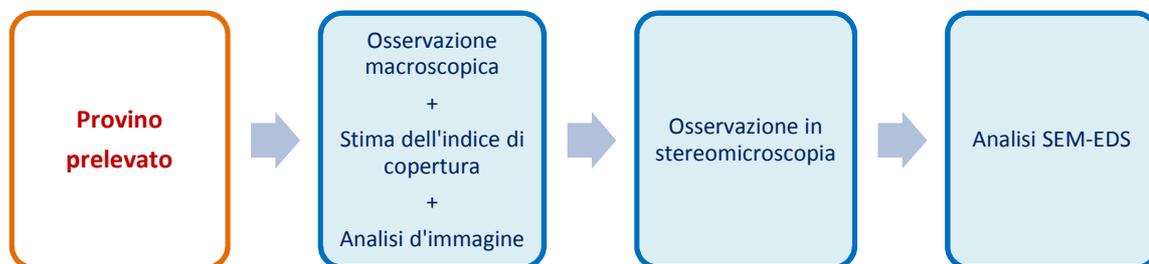


Fig.5.32 – Schematizzazione delle fasi analitiche dei campioni prelevati

5.11.1 Primo prelievo – 4 mesi di immersione

Segle lastre prelevate a 4 mesi

ST 1, SZ 1, STA 1, SZA 1, STAD 1
CT 1, CZ 1, CTA 1, CZA 1, CTAD 1 + TQ 1

Lo studio sulle lastre prelevate dopo 4 mesi di immersione ha permesso di ricavare informazioni sia riguardo le forme di degrado sviluppatesi sui materiali in un lasso di tempo relativamente breve, sia riguardo l'azione dei prodotti applicati. È evidente una generale ma lieve differenza tra tutte le lastre trattate rispetto al campione tal quale. A questo punto della sperimentazione non si riesce ad individuare esattamente quale tra i prodotti utilizzati riesca a dare i risultati migliori, sebbene le lastre trattate con i formulati contenenti TiO_2 e TiO_2 con Ag, mostrino condizioni leggermente migliori rispetto al tal quale ed alle altre. Inoltre, il differente *binder* utilizzato, sembra influenzare lievemente lo stato di conservazione dei materiali; è stata notata, infatti, una colonizzazione leggermente minore sulle lastre trattate in cera silossanica. Probabilmente ciò è dovuto allo strato di cera superficiale che, dopo 4 mesi di immersione non diventa terreno di

“attecchimento” per le specie insediate sui materiali (principalmente serpulidi e balani, ed in secondo luogo briozoi ed alghe filamentose).

Tuttavia, già sul campione tal quale è interessante notare come il grado di colonizzazione biologica superficiale non sia eccessivo, bensì caratterizzato esclusivamente dalla presenza di organismi incrostanti. È evidente la presenza di resti di serpulidi distribuiti in modo disomogeneo su tutta la superficie, e, soprattutto, in prossimità dei bordi. Si individuano anche quantità minime di balani. Un’osservazione più attenta consente di individuare tracce di briozoi ed alghe brune, seppur in quantità trascurabile. Viceversa, i campioni trattati sembrano mostrare superfici quasi per nulla colonizzate, se non per la sporadica presenza di serpulidi.

Di seguito, le immagini rappresentative di due lastre trattate più il tal quale (Fig. 5.33) mostrano le differenze in termini di colonizzazione biologica.

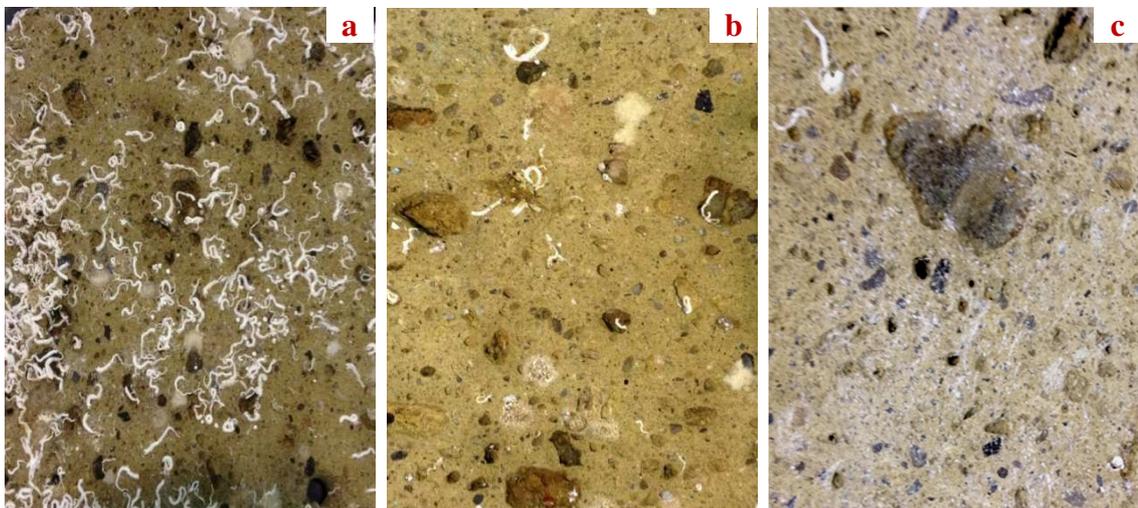


Fig. 5.33 – Foto macroscopiche di alcuni dettagli delle lastre immerse.

(a) Lastra tal quale: evidenti incrostazioni di serpulidi su tutta la superficie;

(b) Lastra trattata con TiO_2+Ag in nanosilice: sporadiche incrostazioni di serpulidi e tracce di briozoi;

(c) Lastra trattata con TiO_2+Ag in cera: tracce di serpulidi. L’aspetto traslucido della lastra in (c) è dovuto all’effetto della cera umida, osservata in ambiente subaereo.

A seguito dell'osservazione macroscopica si è proceduto a stimare l'indice percentuale di copertura biologica tramite la scala di Pignatti (1976).

Sigla	< 1%	1-20%	20-40%	40-60%	60-80%	80-100%
TQ 1			●			
ST 1		●				
SZ 1			●			
STA 1		●				
SZA 1		●				
STAD 1		●				
CT 1		●				
CZ 1		●				
CTA 1		●				
CZA 1		●				
CTAD 1		●				

Tab. 5.14 – Tabella riportante i valori percentuali semiquantitativi relativi all'indice di ricoprimento delle lastre

I risultati (Tab. 5.14) indicano che la maggior parte delle lastre ricade nel *range* compreso tra 1 e 20%, mentre sia il tal quale che la lastra trattata con ZnO disperso in nanosilice ricadono nel *range* 20-40%. I valori di ogni singolo provino sono stati graficati per avere un'idea più chiara sugli indici percentuali di copertura (Fig. 5.34). L'istogramma indica chiaramente che, a questo punto della sperimentazione, i risultati migliori sono rilasciati dalle lastre trattate con TiO₂ + Ag e TiO₂ dopato con Ag, meglio se dispersi in cera silossanica.

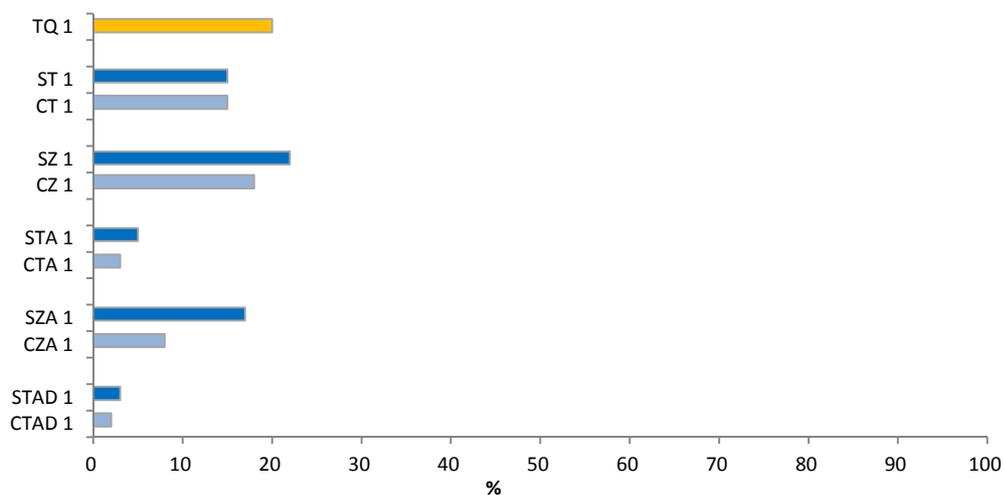


Fig. 5.34 – Istogramma relativo alla percentuale di copertura biologica presente sulle lastre

Per completare lo studio macroscopico, si è proceduto all'utilizzo della tecnica di analisi d'immagine che, attraverso operazioni di "manipolazione" delle immagini, ha permesso di isolare alcune specie incrostanti e quantificarne la percentuale rispetto alla superficie totale indagata. In Fig. 5.35 è riportato il risultato dell'analisi d'immagine, ossia una mappatura di distribuzione degli organismi presenti in superficie; in tal modo si può avere un'idea complessiva della distribuzione delle specie biodeteriogene sulla superficie dei materiali.

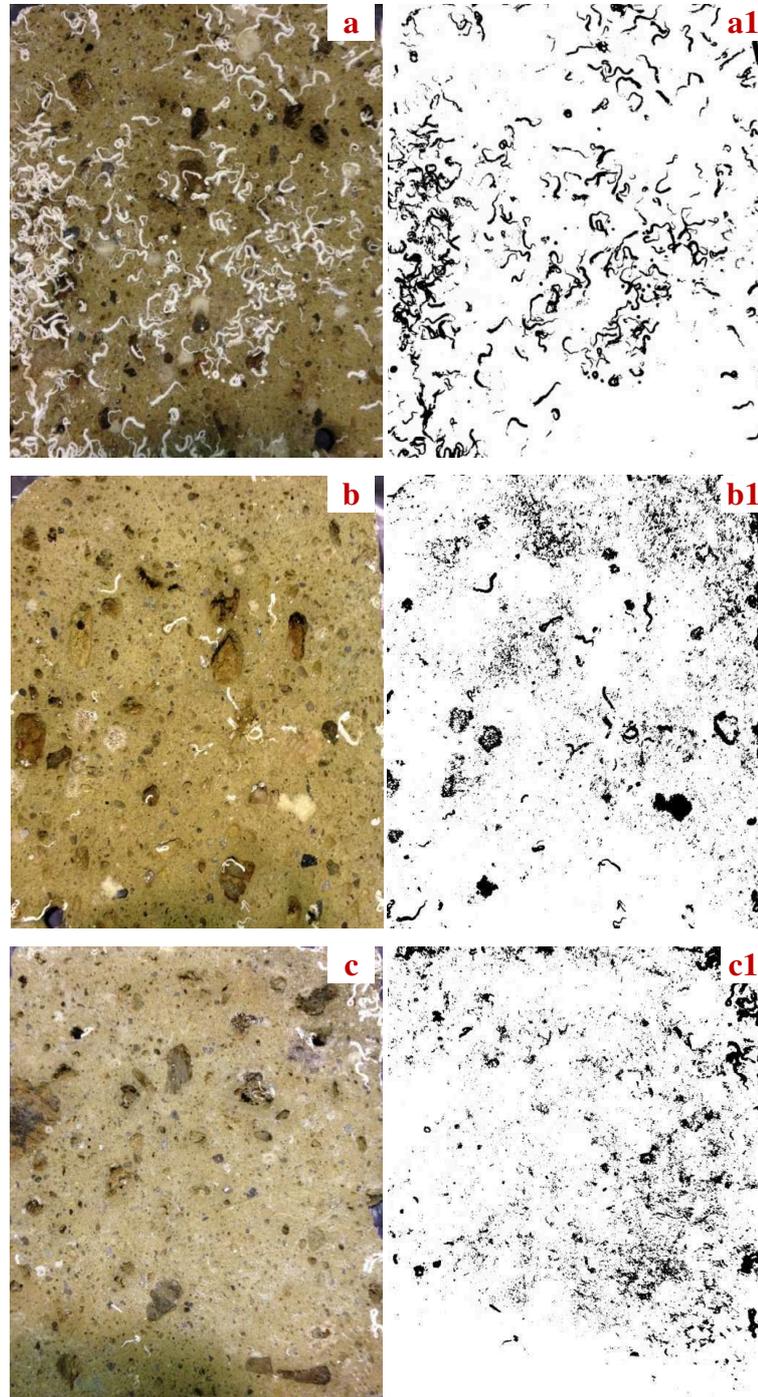


Fig. 5.35 – Analisi d’immagine realizzata sulle lastre prelevate dopo 4 mesi di immersione. (a, a1) provino TQ; (b, b1) provino STAD; (c, c1) provino CTAD

I risultati dell'analisi d'immagine mostrano chiaramente la diminuzione della colonizzazione sia sul provino STAD che su quello CTAD, entrambe contenenti TiO_2 dopato con Argento.

Le analisi in stereomicroscopia, consentono di osservare in dettaglio ciò che già è stato individuato macroscopicamente. Nello specifico, dalle immagini in Fig. 5.36, si possono individuare filamenti algali, colonie di serpulidi e balani, distribuiti in modo sparso sulla superficie. Infine, le indagini al SEM hanno consentito di osservare in dettaglio le caratteristiche degli organismi incrostanti già individuati, le condizioni del substrato e la presenza dei prodotti utilizzati. Rispetto alle precedenti analisi, la microscopia elettronica a scansione mostra presenza di diverse tipologie di diatomee. La presenza di queste ultime non pone problemi in termini di deterioramento dei materiali.

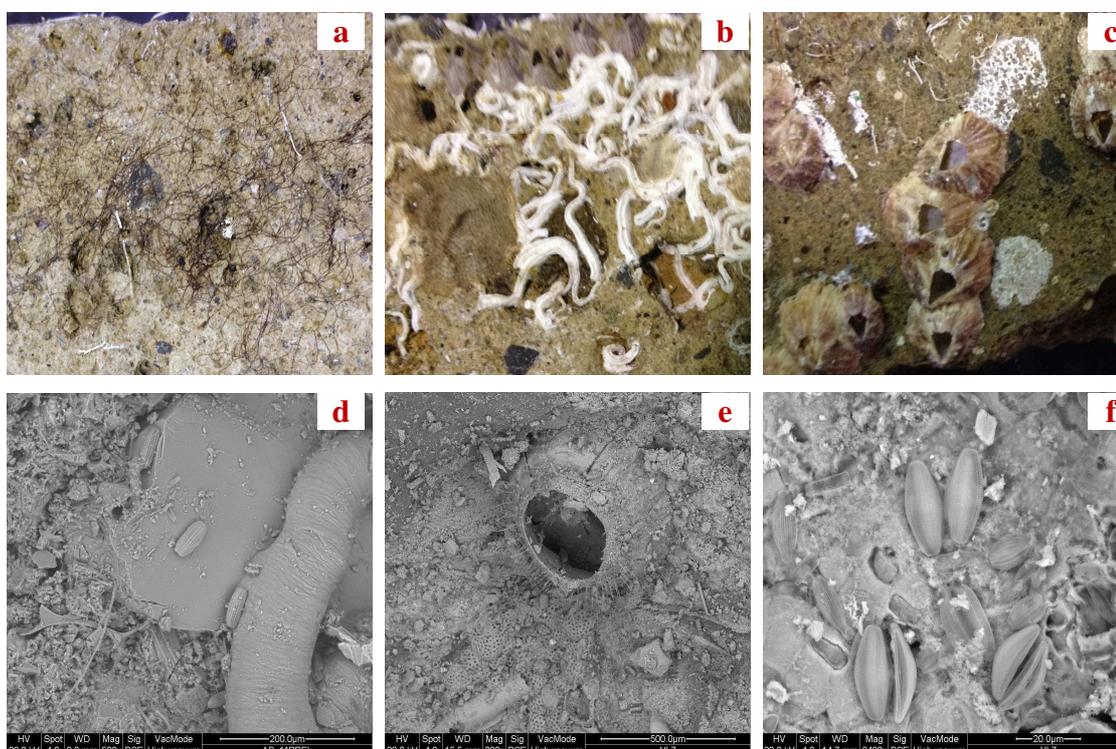


Fig. 5.36 –(a) Foto di dettaglio rappresentate alghe filamentose;(b), dettaglio di una colonia di serpulidi; (c) dettaglio di alcuni balani; (d) foto realizzata al SEM rappresentante il dettaglio del guscio di un serpulide;(e) esemplare di balano; (f) diatomee di tipo pennales.

Per quanto concerne l'individuazione dei formulati sui materiali, nel caso dei prodotti dispersi in nanosilice, diventa complesso individuare il *binder* perché tende a confondersi con il materiale (avendo uguale composizione), mentre è più semplice individuare i principi attivi presenti (Titanio o Zinco). Per i prodotti a base di cera, non penetrando nei materiali, si può solo osservare la presenza o meno dello strato superficiale. In quest'ultimo caso l'operazione diventa difficile, soprattutto per i materiali molto colonizzati. Nell'immagine in Fig. 5.37 è riportata la foto realizzata al SEM in BSE, di una nano particella di Titanio, individuata su una lastra trattata con Titanio disperso in nanosilice.

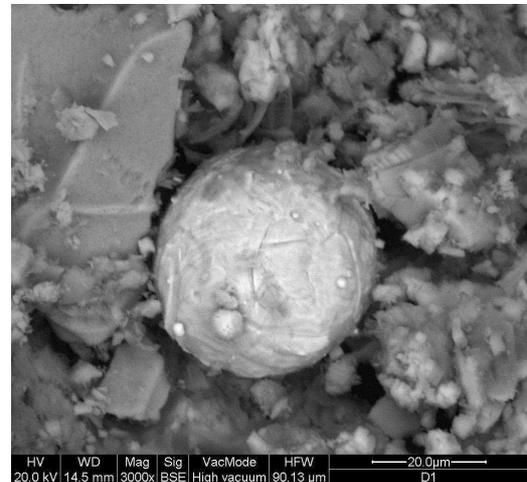


Fig. 5.37 – Esempio di nano particella di titanio individuata tramite analisi SEM

5.11.2 Secondo e terzo prelievo –8 e 12 mesi di immersione

Sigle lastre prelevate ad 8 mesi	
ST 2, SZ 2, STA 2, SZA 2, STAD 2	+ TQ 2
CT 2, CZ 2, CTA 2, CZA 2, CTAD 2	
Sigle lastre prelevate a 12 mesi	
ST 3, SZ 3, STA 3, SZA 3, STAD 3	+ TQ 3
CT 3, CZ 3, CTA 3, CZA 3, CTAD 3	

Sulle lastre prelevate dopo 8 mesi sono visibili incrostazioni e patine di diverso colore e spessore, che diventano ancora più evidenti sui materiali prelevati a 12 mesi, caratterizzati da forme di degrado molto avanzato.

Le immagini in dettaglio di alcune lastre mostrate in Fig. 5.38, sono rappresentative delle differenti tipologie di degrado. È evidente nelle lastre tal quali prelevate ad 8 e 12 mesi (Fig. 5.38 a, d) la presenza di talli di alghe incrostanti che ricoprono quasi interamente superficie, associati a balani e serpulidi (di piccole dimensioni), briozoi ed alghe filamentose. La reale superficie del litotipo non è più visibile, perché interamente ricoperta da patina biologica. Lo spessore delle incrostazioni raggiunge alcuni millimetri, il che rende molto difficile la rimozione meccanica delle patine. Le altre immagini si riferiscono alle lastre trattate, contenenti TiO_2 dopato con Argento in nanosilice (Fig. 5.38 b, e) ed in cera (Fig. 5.38 c, f). Sulla lastra prelevata ad 8 mesi (b), si osserva la porzione centrale ricoperta da un sottile strato fangoso facilmente rimovibile meccanicamente, e circondata da incrostazioni di vario genere, in prevalenza talli di alghe. La foto in (c) riferita alla lastra trattata con cera silossanica dopo 8 mesi, mostra invece una percentuale di copertura molto inferiore all'altra, così come anche per quanto riguarda lo spessore delle incrostazioni (Tab. 5.15).

Anche dopo 12 mesi, i materiali trattati presentano una percentuale di fenomeni di degrado inferiore al tal quale. Nel caso specifico, osservando la lastra CTAD (TiO_2 dopato

con Ag in cera), è evidente la bassa percentuale di copertura, tanto da permettere, in alcuni punti, di discriminare la superficie del tufo.

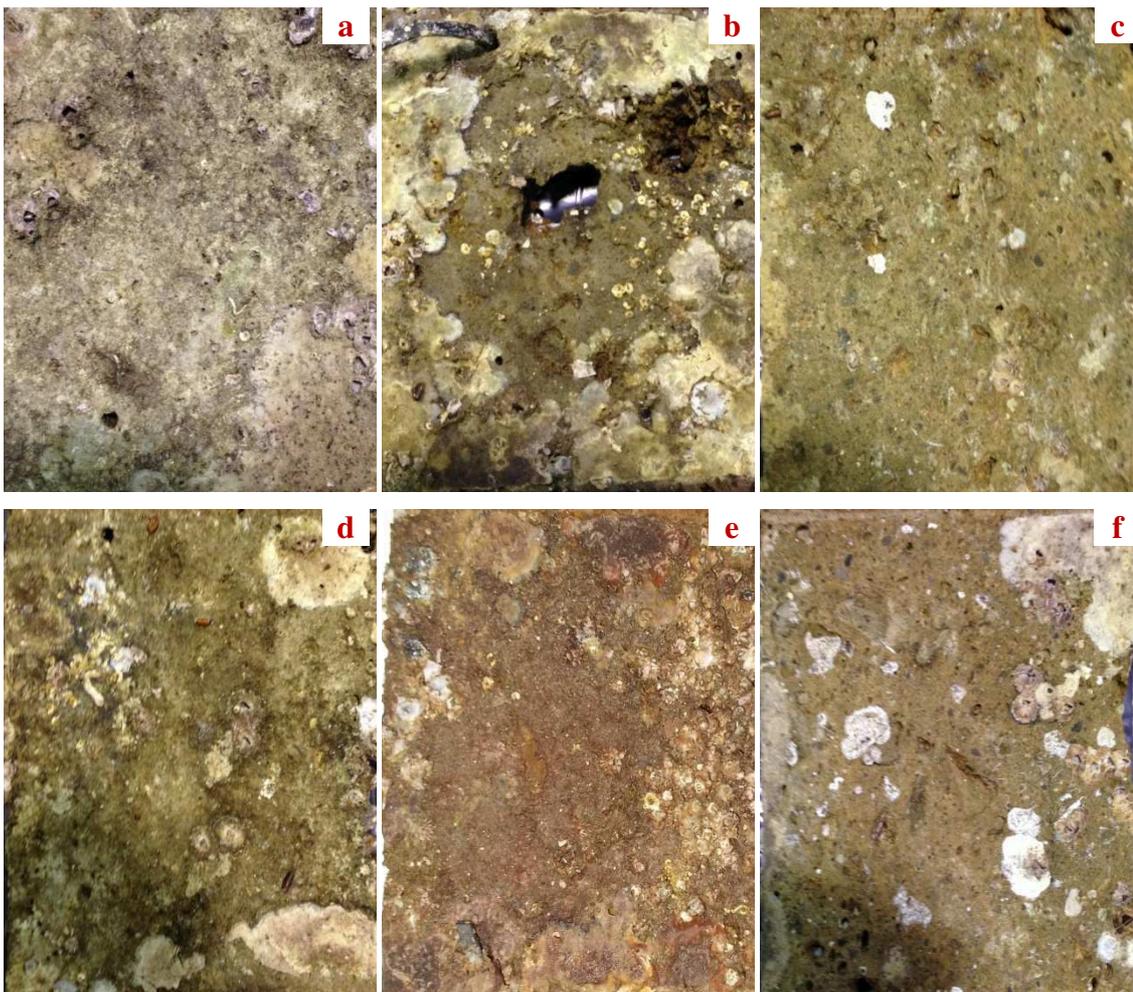


Fig. 5.38 – Foto macroscopiche di alcune lastre immerse. **(a) TQ 8 mesi:** superficie completamente ricoperta da biodeteriogeni; **(b) STAD 8 mesi:** l'area centrale è ricoperta da un sottile strato di biofilm e fango facilmente rimovibile; tutt'intorno si osservano incrostazioni costituite da talli algali, briozoi, balani; **(c) CTAD 8 mesi:** la superficie è libera da incrostazioni eccessive ed è presente solo un sottilissimo strato di biofilm. Sono presenti rari balani e tracce di alghe incrostanti; **(d) TQ 12 mesi:** il provino è interamente ricoperto da patine ed incrostazioni di varia natura ; **(e) STAD 12 mesi:** il materiale risulta interamente ricoperto da uno spesso strato di biofilm, associato a balani, serpulidi ed alghe di varia natura; **(f) CTAD 12 mesi:** è visibile la superficie reale del tufo, associata alla presenza di talli di alghe incrostanti, alcuni balani e sporadici serpulidi

Di seguito si riporta la tabella contenente le stime percentuali di copertura superficiale (Tab. 5.15), corredata di grafici riportanti i valori percentuali individuati per ogni lastra prelevata ad 8 e 12 mesi (Fig. 5.39). L'osservazione dei grafici mette maggiormente in risalto come la migliore azione *antifouling* venga esercitata dai formulati STAD e CTAD sia dopo 8 che dopo 12 mesi.

	Sigla	< 1%	1-20%	20-40%	40-60%	60-80%	80-100%
8 mesi	TQ 2						●
	ST 2			●			
	SZ 2					●	
	STA 2				●		
	SZA 2				●		
	STAD 2			●			
	CT 2			●			
	CZ 2					●	
	CTA 2				●		
	CZA 2				●		
	CTAD 2		●				
	12 mesi	TQ 3					
ST 3						●	
SZ 3							●
STA 3					●		
SZA 3						●	
STAD 3					●		
CT 3						●	
CZ 3						●	
CTA 3					●		
CZA 3						●	
CTAD 3				●			

Tab. 5.15 – Tabella riportante i valori percentuali relativi all'indice di ricoprimento delle lastre prelevate ad 8 e 12 mesi.

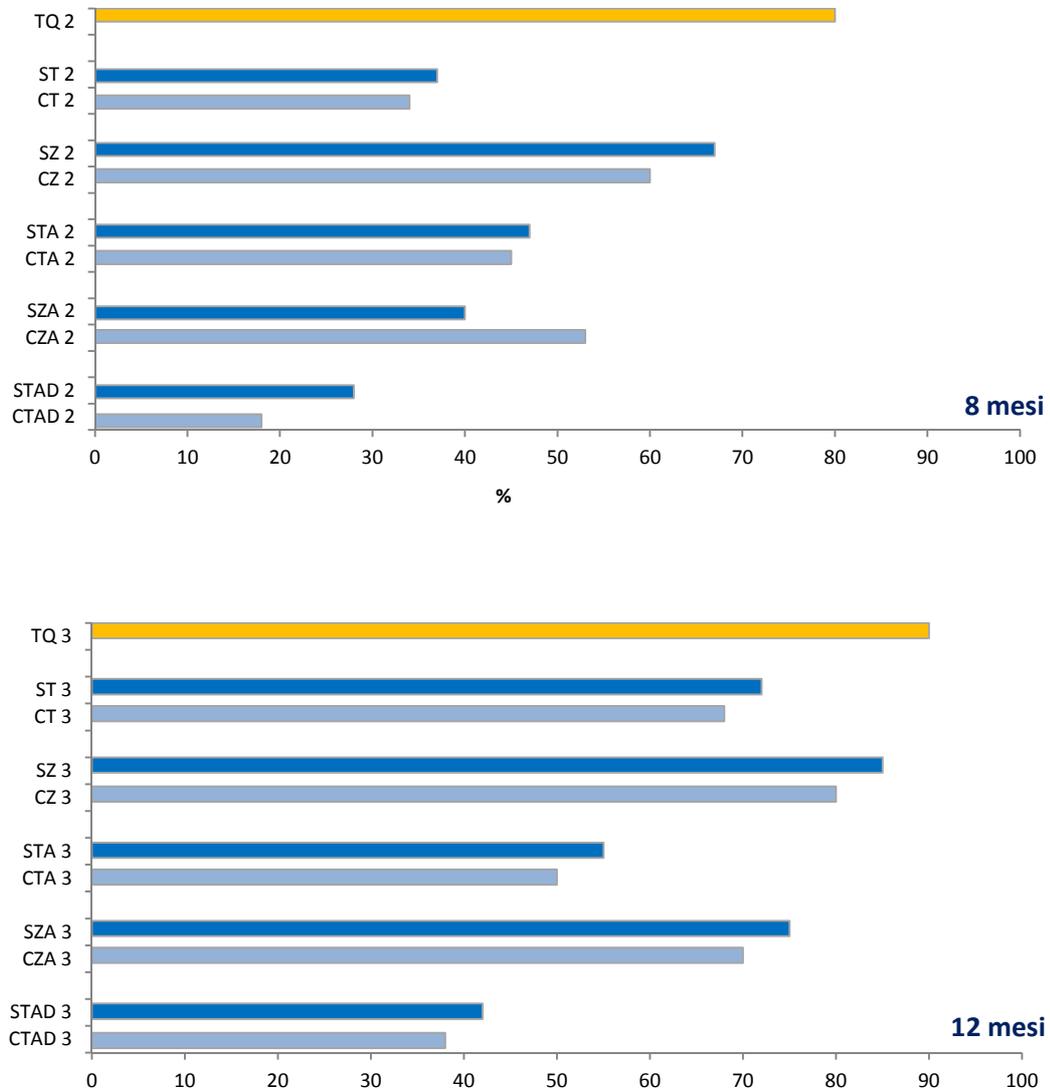


Fig. 5.39 – Istogrammi riportanti le percentuali relative agli indici di copertura biologica individuati sulle lastre dopo 8 e dopo 12 mesi di immersione, stimati sulla base dell'indice di Pignatti (1976)

La stima della percentuale di copertura dei materiali già effettuata utilizzando l'indice di Pignatti è stata associata all'analisi d'immagine realizzata sulle lastre. Confrontando le diverse immagini ottenute sia sulle lastre prelevate ad 8 mesi che su quelle prelevate a 12 mesi, è evidente come sui materiali tal quali vi sia una percentuale

di copertura molto elevata. Nel caso dei materiali trattati, nelle Figg. 5.41; 5.42 sono stati riportati quelli trattati con titanio dopato con Argento, disperso sia in nanosilice (STAD) che in cera silossanica (CTAD). Per quanto riguarda il prodotto in nanosilice, ad 8 mesi sembra dare risultati più o meno soddisfacenti, non confermati, tuttavia, nei dodici mesi successivi. Nel caso del prodotto disperso in cera, invece, sia per gli 8 che per i 12 mesi la percentuale di copertura non è eccessiva, ed anche la distribuzione dei biodeterogeni sulla superficie è piuttosto disomogenea.

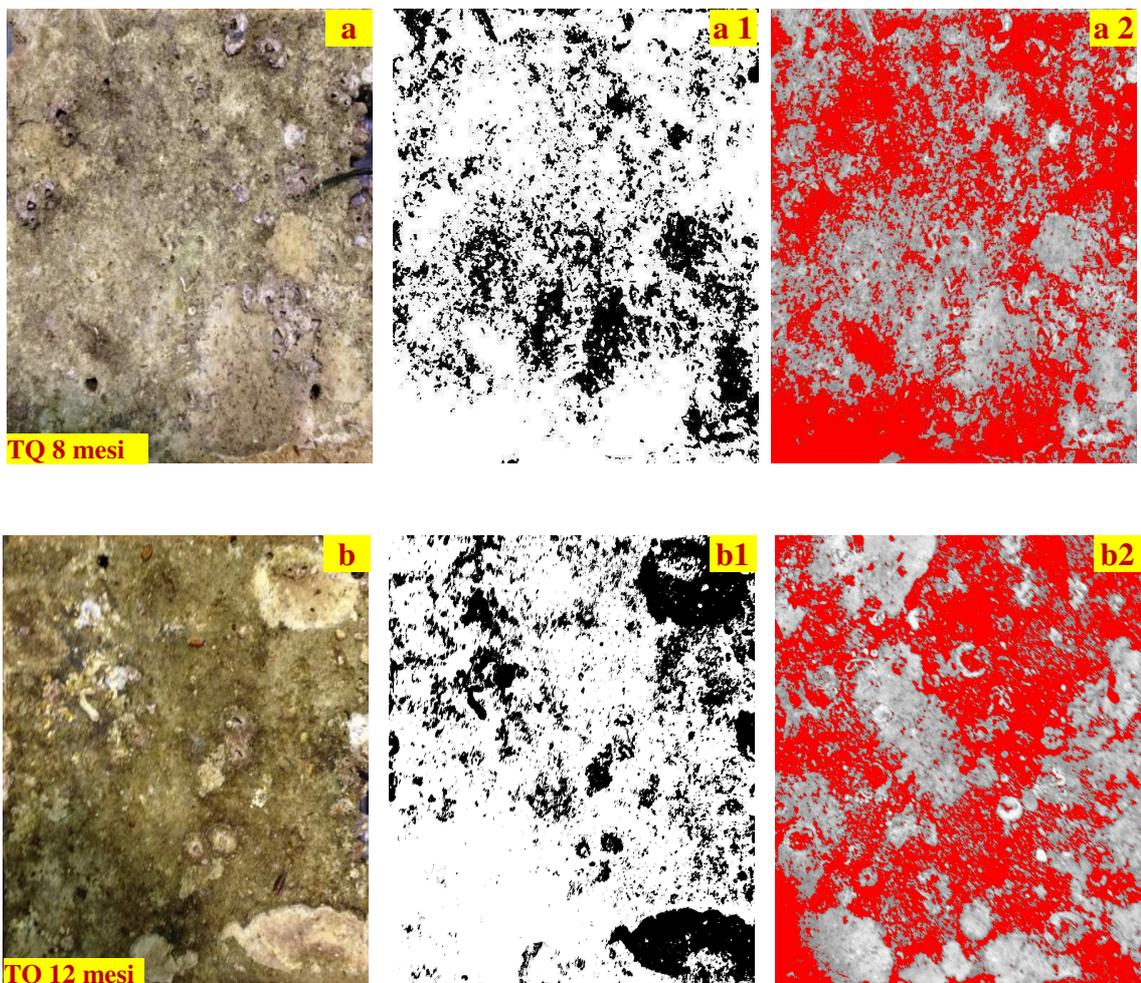


Fig. 5.40 – (a)TQ dopo 8 mesi; (a1) isolamento delle aree più chiare prodotte da incrostazioni calcaree; (a2) isolamento delle aree più scure, date da tutte le altre tipologie di biodeteriogeni presenti sulla superficie.(b) TQ dopo 12 mesi;(b1) isolamento delle incrostazioni calcaree; (b2) isolamento delle altre tipologie di biodeteriogeni.È evidente l'aumento delle aree relative alle incrostazioni calcaree dagli 8 ai 12 mesi

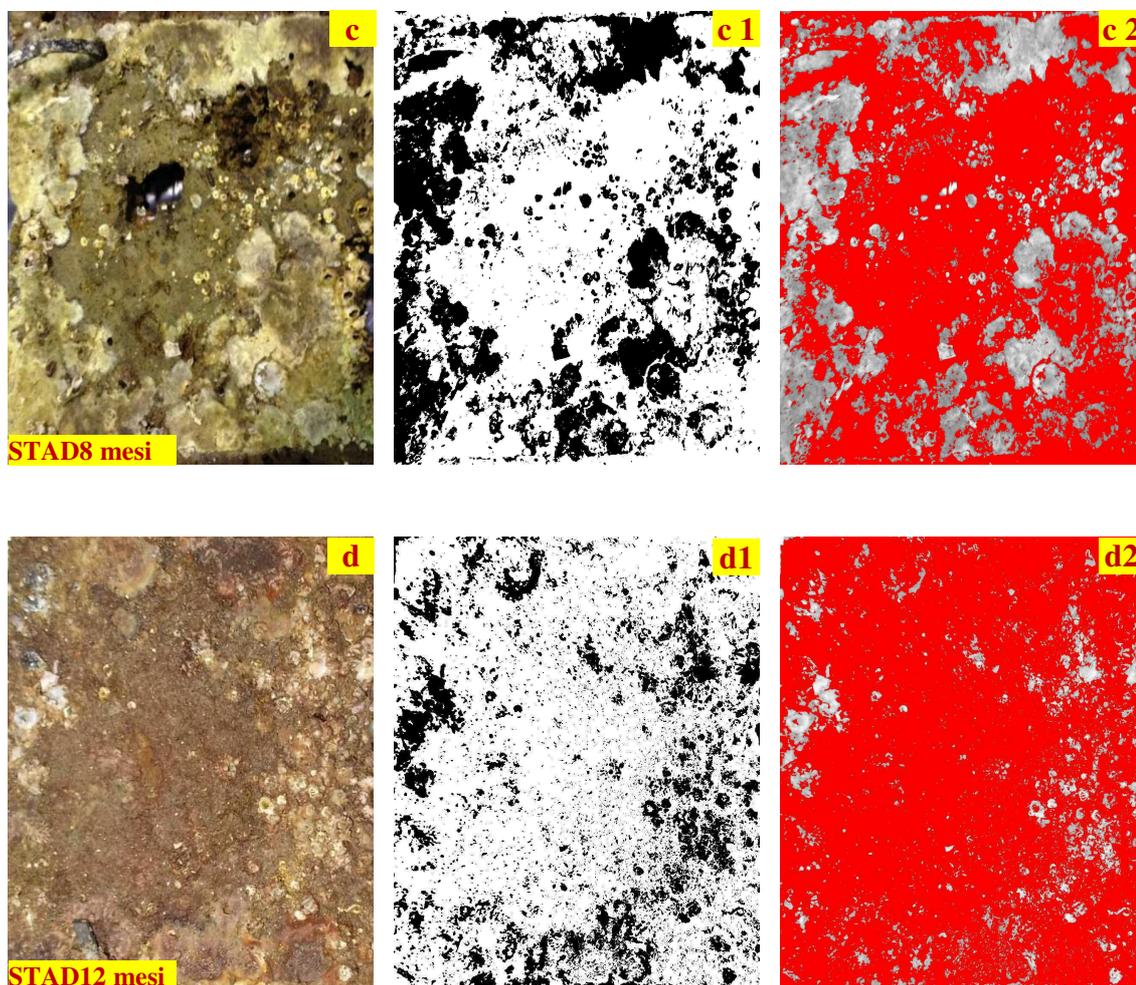


Fig. 5.41 – (c)STAD dopo 8 mesi; (c1) isolamento delle aree più chiare prodotte da incrostazioni calcaree; (c2) isolamento delle aree più scure, date da tutte le altre tipologie di biodeteriogeni presenti sulla superficie.(d) STAD dopo 12 mesi;(d1) isolamento delle incrostazioni calcaree; (d2) isolamento delle altre tipologie di biodeteriogeni.Si nota come la quantità di incrostazioni calcaree diminuisca rispetto ai tal quali. Gran parte dell'area superficiale delle alstreij questione è ricoperta da uno spesso strato di biofilm, associato a sporadiche incrostazioni di alghe brune o rosse

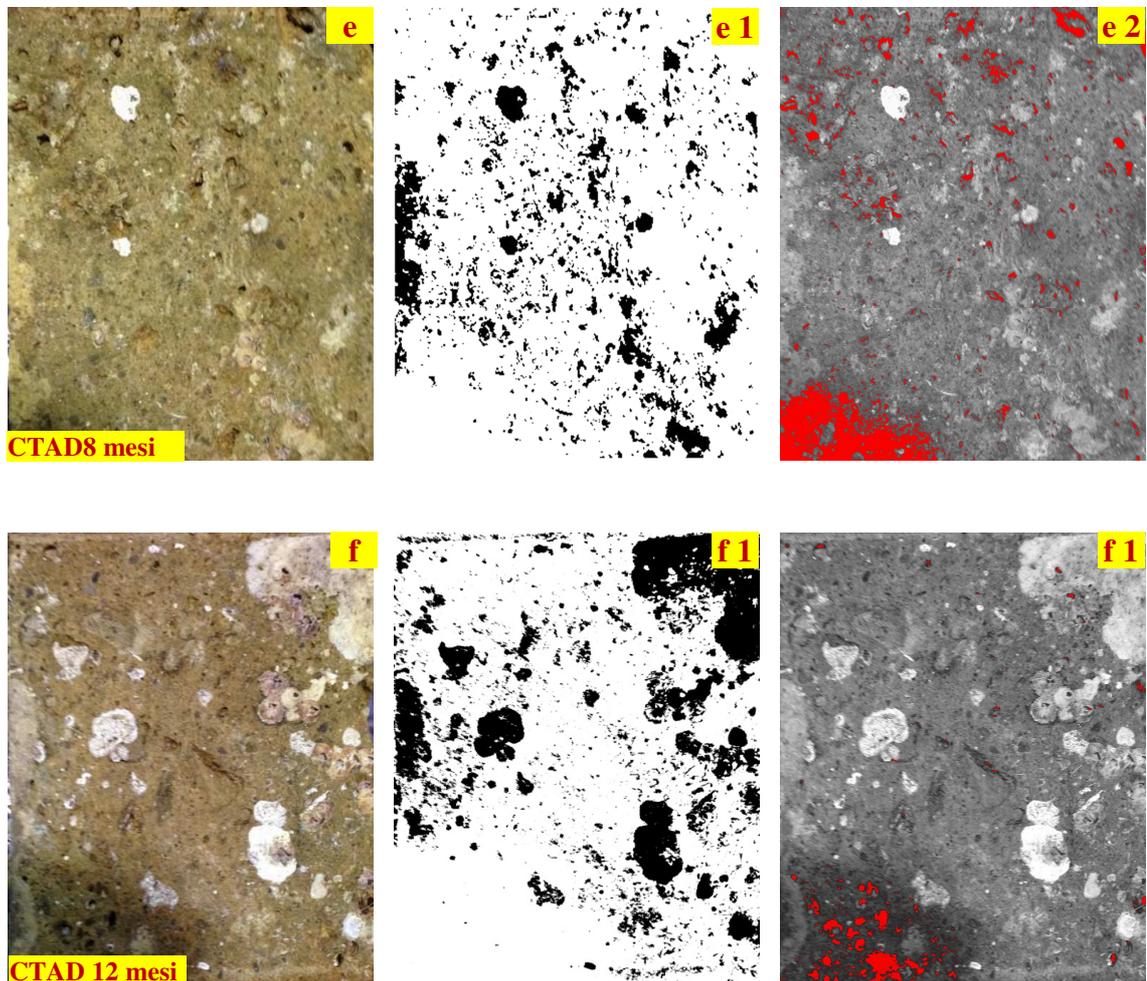


Fig. 5.42 – (e)CTAD dopo 8 mesi; (e1) isolamento delle aree più chiare prodotte da incrostazioni calcaree; (e2) isolamento delle aree più scure, date da tutte le altre tipologie di biodeteriogeni presenti sulla superficie.(f) CTAD dopo 12 mesi;(f1) isolamento delle incrostazioni calcaree; (f2) isolamento delle altre tipologie di biodeteriogeni.Per le lastre trattate con Titanio dopato con Argento disperso incera, l'azione antifouling è molto efficace. Non vi è presenza di alghe brune o rosse, ma solo alcune incrostazioni calcaree e sporadici balani (maggiormente sulla lastra12 mesi)

L'analisi in stereomicroscopia, ed in seguito quella al SEM, non hanno messo in risalto grosse differenze tra le tipologie di specie individuate ad 8 ed a 12 mesi. In particolare, sulle lastre tal quali hanno confermato quanto già osservato macroscopicamente, e cioè presenza di briozoi, balani, serpulidi ed alghe sia incrostanti che filamentose (Fig 5.43). La stereomicroscopia ha evidenziato anche le stratificazioni dovute alla sovrapposizione dei biodeteriogeni gli uni sugli altri.

L'analisi morfologica al SEM, oltre ad individuare i vari biodeteriogeni, rileva delle fratturazioni dello strato superficiale dei materiali, soprattutto nei campioni a 12 mesi, sia sul campione tal quale che, in generale, su quelli trattati con i formulati dispersi in nanosilice (Fig. 5.43 d), diversamente dalle lastre trattate in cera che mostrano un substrato più integro. Probabilmente, lo strato superficiale di cera, fa sì che gli organismi vi attecchiscano senza intaccare il materiale lapideo sottostante.

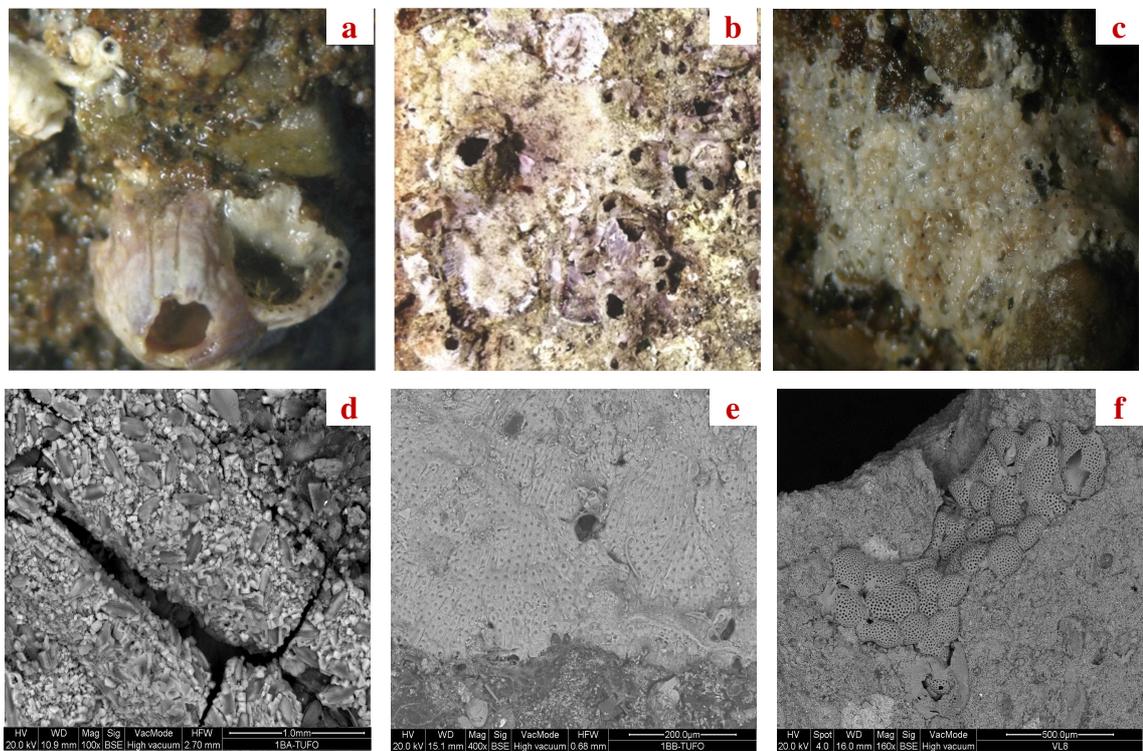


Fig. 5.43 – (a, b) Dettaglio della struttura di alcuni balani; (c) incrostazione causata da briozoi; (d) disgregazione del substrato e resti di microorganismi; (e) particolare del tallo di un'alga incrostante; (f) colonia di briozoi

5.11.3 Quarto e quinto prelievo – 16 e 20 mesi di immersione

Sigle lastre prelevate a 16 mesi	
ST 4, SZ 4, STA 4, SZA 4, STAD 4	+ TQ 4
CT 4, CZ 4, CTA 4, CZA 4, CTAD 4	
Sigle lastre prelevate a 20 mesi	
ST 5, SZ 5, STA 5, SZA 5, STAD 5	+ TQ 5
CT 5, CZ 5, CTA 5, CZA 5, CTAD 5	

I provini prelevati a 16 e 20 mesi, sono caratterizzati da fenomeni di degrado ad uno stadio molto avanzato (Fig. 5.44). Il materiale originario non è più riconoscibile, essendo completamente ricoperto da incrostazioni e patine biologiche molto spesse e stratificate. Le lastre tal quali sono completamente ricoperte da talli di alghe incrostanti, dello spessore di qualche millimetro, associati alla presenza di numerosi balani di dimensioni notevoli (qualche cm); si individuano tracce di briozoi e serpulidi (Fig. 5.44 a, d). Tali organismi incrostanti sono fortemente ancorati alla superficie, e ne risulta particolarmente difficile la rimozione, se non con il rischio di danneggiare porzioni di substrato. In alcune zone delle lastre, inoltre, si osservano superfici decoese con evidenti perdite di materiale.

Anche le lastre trattate mostrano evidenti segni di degrado, in special modo quelle con i prodotti a base di nanosilice e, nello specifico, quelli contenenti lo Zinco come principio attivo. Per quanto concerne i materiali trattati con i prodotti a base di cera, e particolarmente quelli contenenti TiO_2 dopato con Ag, pur essendo quasi completamente colonizzati, si differenziano per la tipologia di organismi presenti. In queste ultime, infatti, la quantità di alghe incrostanti è minore, così come anche la percentuale di balani (Fig. 5.44, c f).

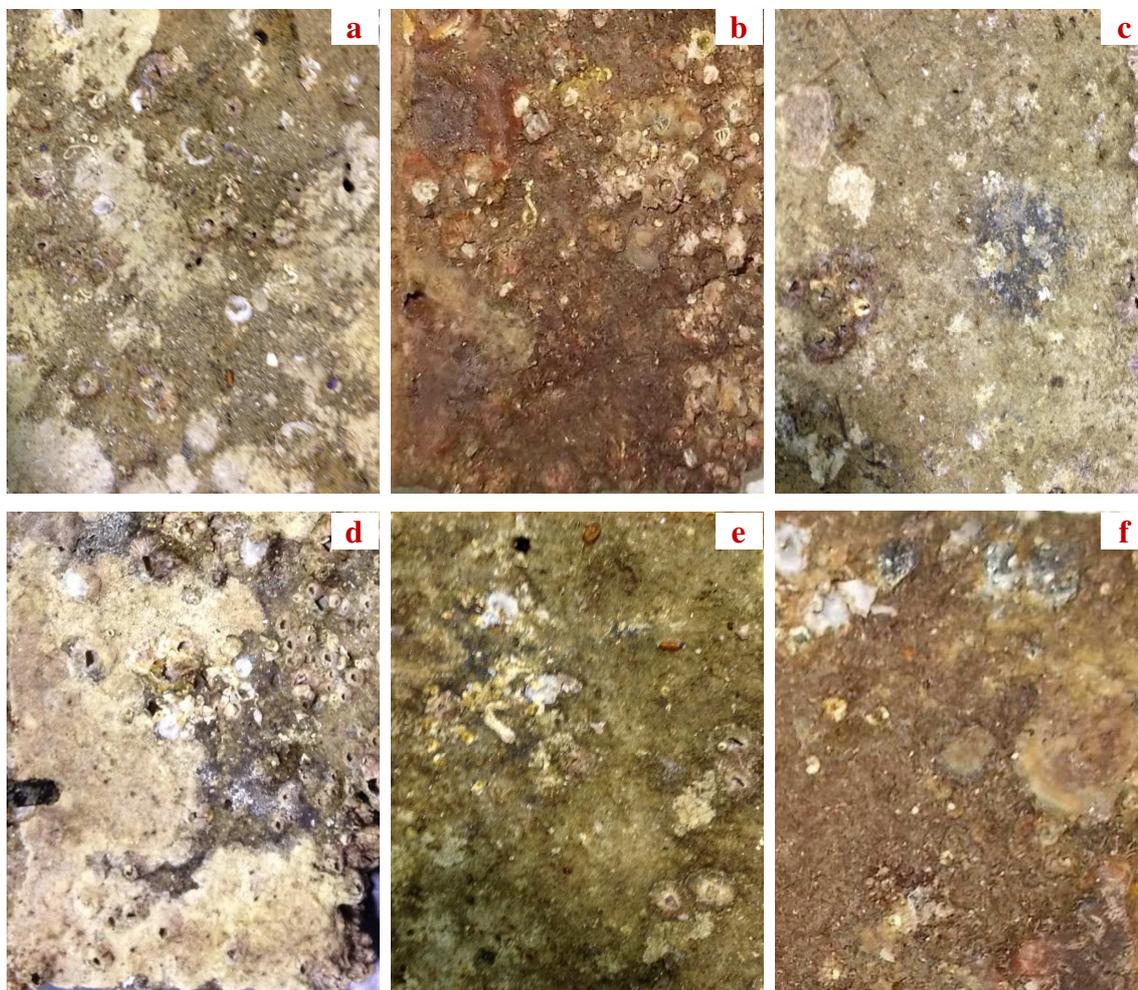


Fig. 5.44 – Foto macroscopiche di alcune lastre immerse. **(a) TQ 16 mesi:** superficie completamente ricoperta da biodeteriogeni; **(b) STAD 16 mesi:** incrostazioni costituite da talli algali, briozoi, balani; **(c) CTAD 16 mesi:** la superficie è libera da incrostazioni eccessive. Sono presenti rari balani e tracce di alghe incrostanti; **(d) TQ 20 mesi:** il provino è interamente ricoperto da patine ed incrostazioni di varia natura ; **(e) STAD 20 mesi:** il materiale risulta interamente ricoperto da uno spesso strato di biofilm, associato a balani, serpulidi ed alghe di varia natura; **(f) CTAD 20 mesi:** presenza di talli di alghe incrostanti, alcuni balani e sporadici serpulidi

Gli studi riguardanti la stima degli indici di copertura (Tab. 5.16), hanno confermato che sia dopo i 16 che dopo i 20 mesi, i formulati contenenti Zinco (sia in cera che in nanosilice) danno i risultati peggiori in termini di colonizzazione biologica. Diversamente, la presenza del Titanio, in special modo se legato all'Argento, è efficace nel rallentare o inibire in parte la crescita biologica. È stato notato che il Titanio dopato

con Argento è il formulato che riesce meglio degli altri ad inibire la crescita biologica ed i conseguenti processi di deterioramento. Inoltre, per le lastre trattate con Cera silossanica contenente $TiO_2 - Ag$ e TiO_2 dopato con Ag, è visibile una percentuale di colonizzazione minore rispetto alle altre. I grafici in Fig. 5.45 esplicano in modo più chiaro quanto riportato in Tab 5.16.

	Sigla	< 1%	1-20%	20-40%	40-60%	60-80%	80-100%
16 mesi	TQ 4						•
	ST 4					•	
	SZ 4						•
	STA 4					•	
	SZA 4						•
	STAD 4					•	
	CT 4					•	
	CZ 4						•
	CTA 4					•	
	CZA 4					•	
	CTAD 4					•	
	20 mesi	TQ 5					
ST 5							•
SZ 5							•
STA 5							•
SZA 5							•
STAD 5						•	
CT 5							•
CZ 5							•
CTA 5						•	
CZA 5							•
CTAD 5						•	

Tab. 5.16 – Tabella con indici di copertura relativi alle lastre prelevate a 16 e 20 mesi

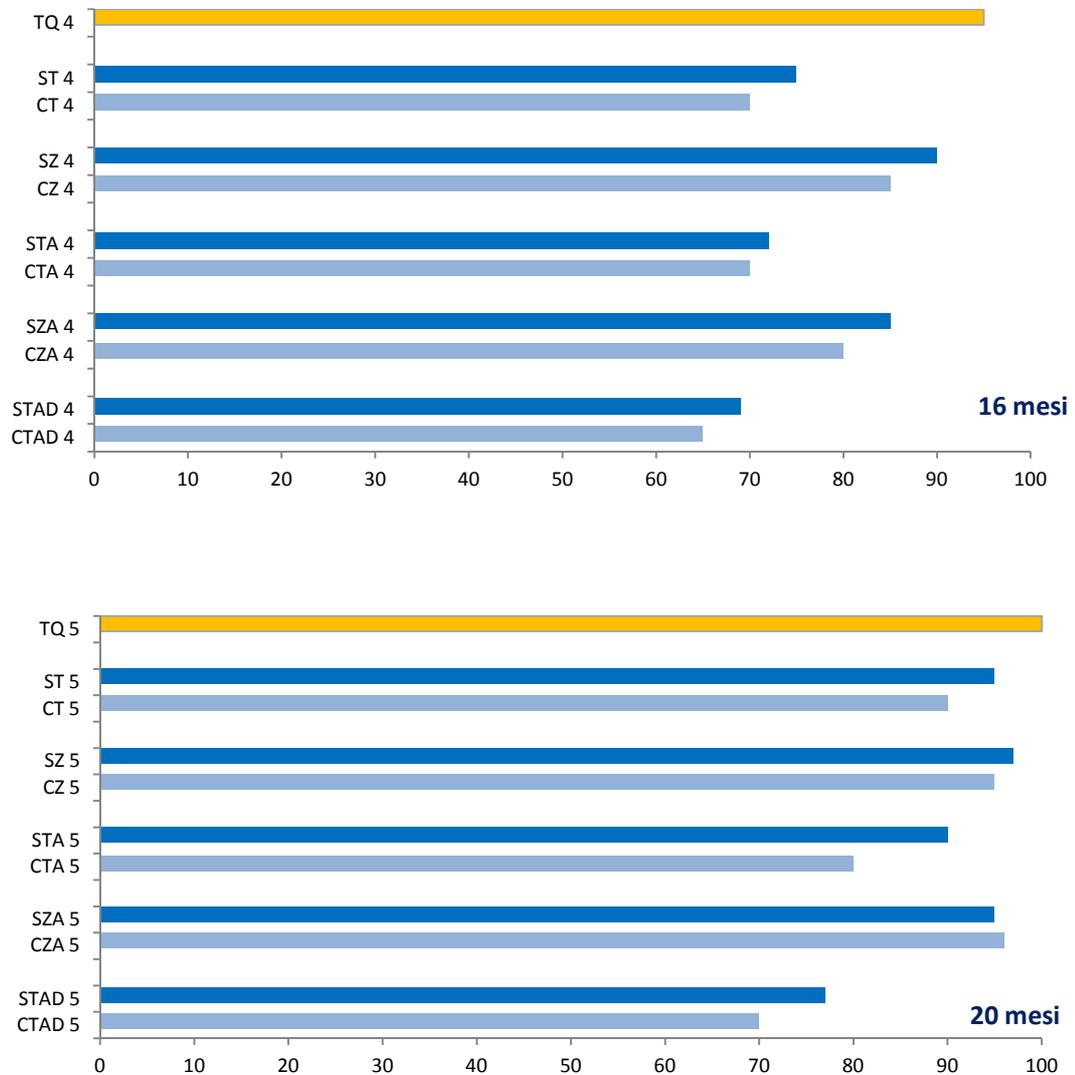


Fig. 5.45 – Istogrammi relativi agli indici di copertura per le lastre prelevate a 16 e 20 mesi

I risultati ottenuti dalla stima degli indici di ricoprimento, sono stati confermati dall'analisi d'immagine. In questa fase, essendo la crescita biologica ad uno stadio avanzato, l'analisi d'immagine diventa più complessa da effettuare, poiché l'intera superficie delle lastre è ricoperta da crescita biologica (Figg. 5.46; 5.47; 5.48).

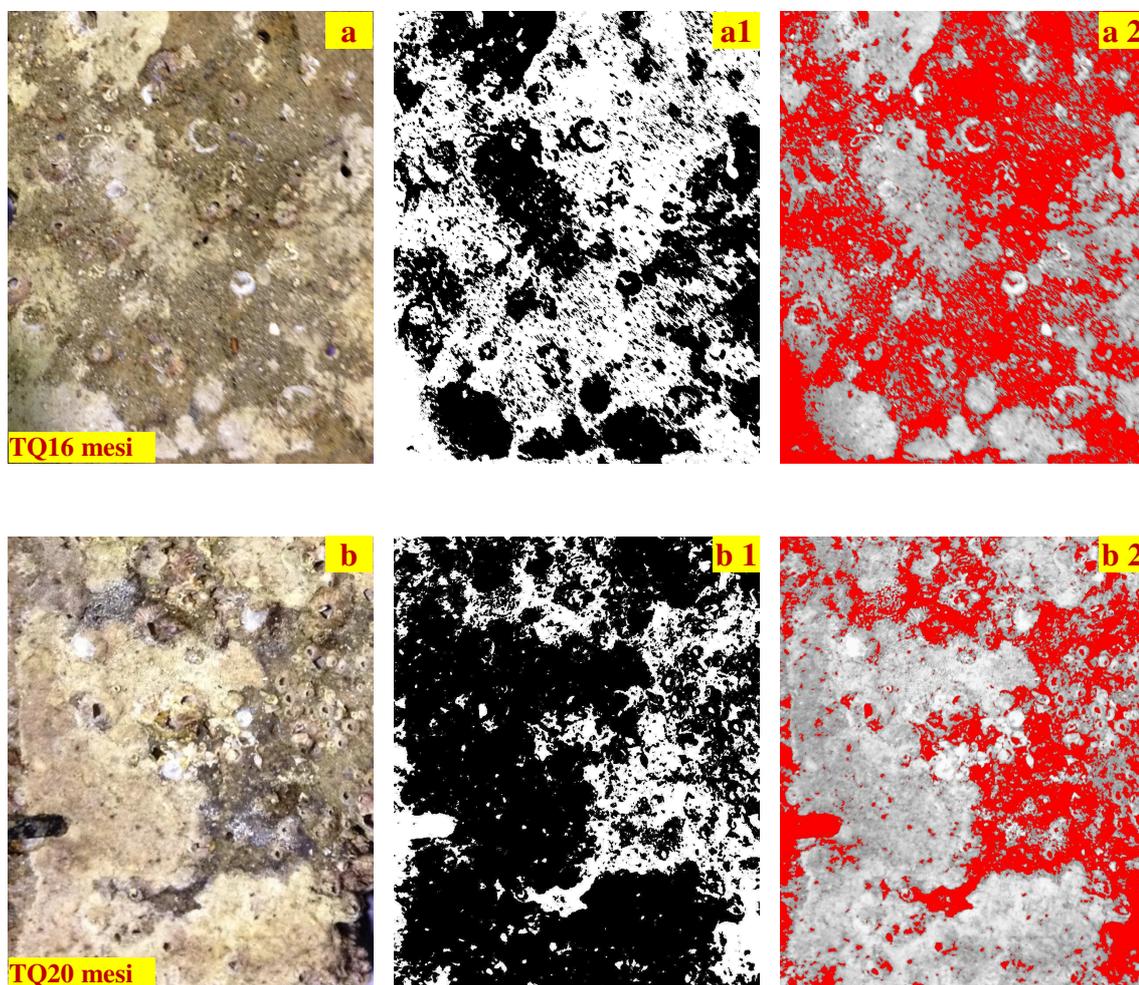


Fig. 5.46 – (a)TQ dopo 16 mesi; **(a1)** isolamento delle aree più chiare prodotte da incrostazioni calcaree; **(a2)** isolamento delle aree più scure, date da tutte le altre tipologie di biodeteriogeni presenti sulla superficie.**(b)** TQ dopo 20 mesi;**(b1)** isolamento delle incrostazioni calcaree; **(b2)** isolamento delle altre tipologie di biodeteriogeni. I campioni prelevati a questo punto, ed in special modo quello a 20 mesi, sono caratterizzati da una percentuale di incrostazioni calcaree molto elevata, costituite prevalentemente da tali di alghe incrostanti; il resto è costituito da balani, anche di dimensioni notevoli, a 20 mesi.

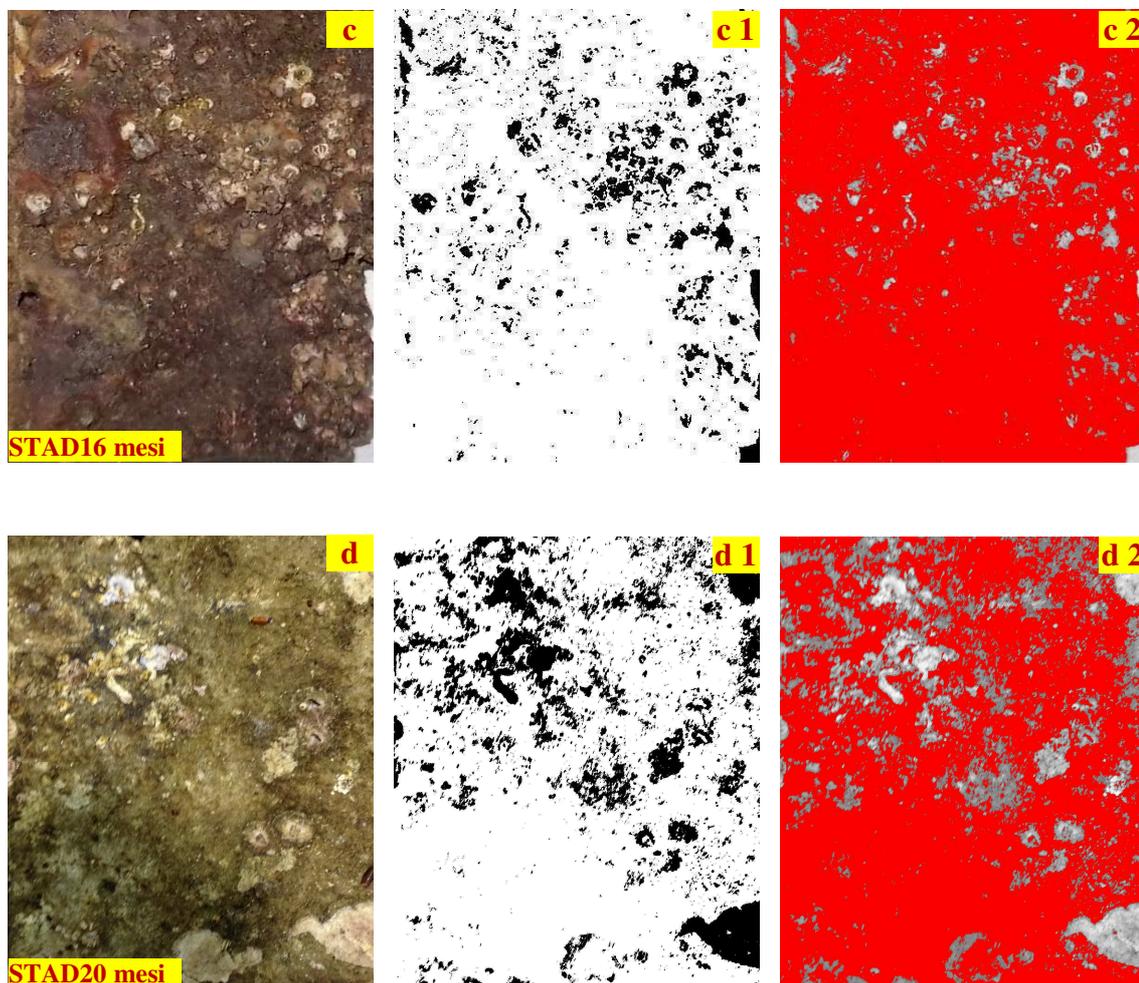


Fig. 5.47 – (c)STAD dopo 16 mesi; (c1) isolamento delle aree più chiare prodotte da incrostazioni calcaree; (c2) isolamento delle aree più scure, date da tutte le altre tipologie di biodeteriogeni presenti sulla superficie.(d) STAD dopo 20 mesi;(d1) isolamento delle incrostazioni calcaree; (d2) isolamento delle altre tipologie di biodeteriogeni. Le incrostazioni calcaree sembrano diminuire, ma vi è l’aumento di patine scure dovute ad alghe brune/rosse e balani. Inoltre, la percentuale di biofilm è molto elevata.

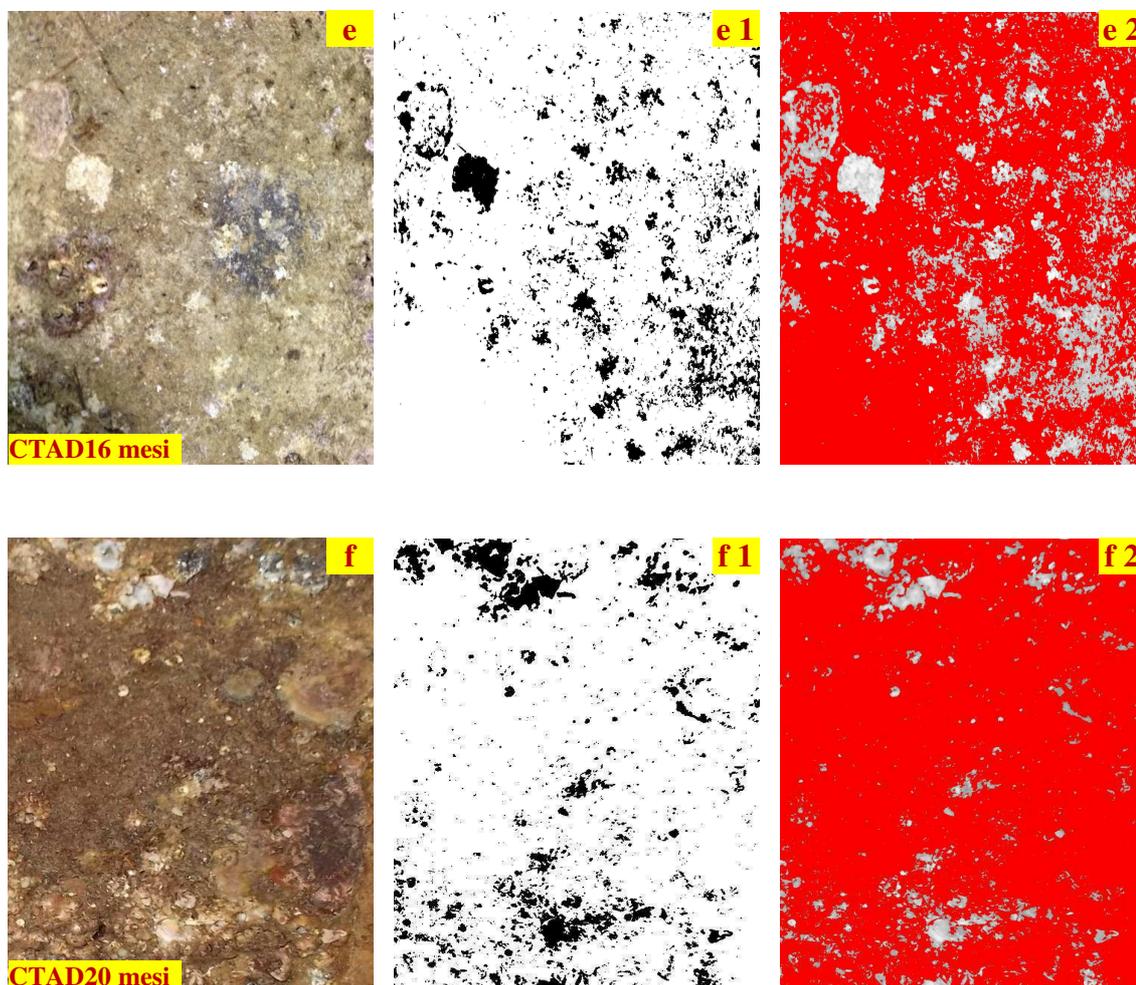


Fig. 5.48 – (e)CTAD dopo 16 mesi; (e1) isolamento delle aree più chiare prodotte da incrostazioni calcaree; (e2) isolamento delle aree più scure, date da tutte le altre tipologie di biodeteriogeni presenti sulla superficie.(f) CTAD dopo 20 mesi;(f1) isolamento delle incrostazioni calcaree; (f2) isolamento delle altre tipologie di biodeteriogeni. La condizione delle lastre trattate con cera (seppur contenenti TiO_2 dopato con Ag), è evidentemente migliore rispetto alle precedenti.

L'analisi d'immagine evidenzia notevoli variazioni tra i tal quali e le lastre trattate. Sulle lastre tal quali, la percentuale delle incrostazioni calcaree è nettamente maggiore (area in nero), rispetto ai campioni sottoposti a trattamento. In generale, considerando l'insieme dei fenomeni di degrado presenti sulle lastre, sia a 16 che a 20 mesi i risultati migliori sono quelli rilasciati dai provini trattati con TiO_2 dopato con Ag in cera silossanica.

Le osservazioni in stereomicroscopia e l'analisi morfologica al SEM consentono l'osservazione in dettaglio degli organismi individuati, quali balani, serpulidi, alghe incrostanti e filamentose e briozoi, permettendo di valutarne lo spessore e le dimensioni piuttosto elevate, nello specifico in riferimento ai provini tal quali (Fig. 5.49).

Sulla lastra tal quale prelevata a 20 mesi, è interessante notare la comparsa di tracce di spugne epilitiche di natura calcareaa, organismi fino a questo momento mai identificati sui provini. La loro presenza è stata individuata grazie all'analisi morfologica al SEM, che ha consentito di riconoscere resti di spicole di natura calcareaa a "doppia punta". Differentemente dalle spugne endolitiche che si trovano comunemente sui substrati calcarei, quelle epilitiche non producono cavità o gallerie nel materiale.

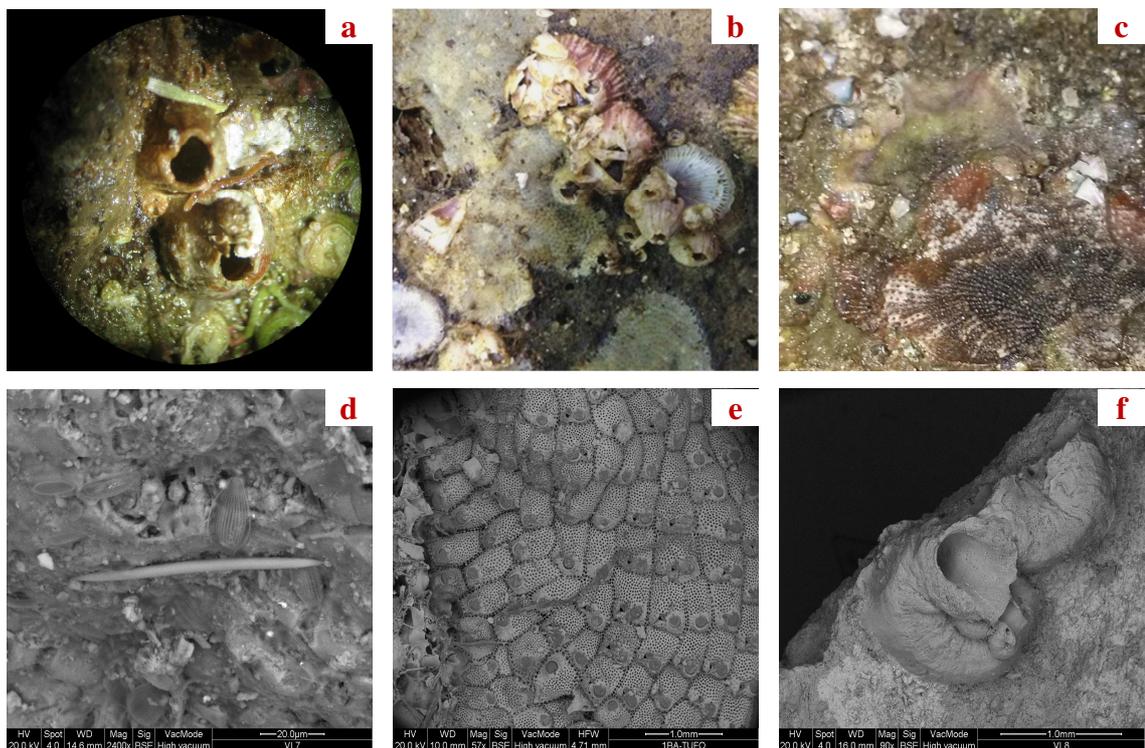


Fig. 5.49 – Immagini in stereo microscopia e SEM, relative alla lastra tal quale prelevata a 16 e 20 mesi. Evidente l'elevata presenza di biodeteriogeni e relative stratificazioni sulla superficie.

5.11.4 Sesto prelievo – 24 mesi di immersione

Segle lastre prelevate a 24 mesi

ST 6, SZ 6, STA 6, SZA 6, STAD 6
+ TQ 6
CT 6, CZ 6, CTA 6, CZA 6, CTAD 6

Le ultime lastre, prelevate a 24 mesi dall'immersione, danno un'idea molto chiara dell'azione degradante che i fenomeni di biodeterioramento marino esercitano sui materiali sommersi. È evidente sul campione tal quale una massiccia colonizzazione, caratterizzata da specie incrostanti e patine biologiche di colore e spessore variabile. Nello specifico vi sono alcune specie, ad esempio, balani e serpulidi che aderiscono così fortemente al substrato da rendere la loro eventuale rimozione meccanica dannosa per il materiale. Per quanto concerne le lastre trattate, seppur possibile individuare delle differenze rispetto al tal quale, risultano egualmente soggette ad una elevata colonizzazione. Nello specifico, i materiali trattati con solo Zn, Zn+Ag e solo TiO₂, risultano completamente colonizzati, senza differenze evidenti con il tal quale, specialmente se dispersi in nanosilice. Diversamente, i provini trattati con i prodotti contenenti TiO₂+Ag e TiO₂ dopato con Ag sembrano essere meno colonizzati, soprattutto quelli trattati con cera silossanica.

Le foto in Fig. 5.50 mostrano la lastra tal quale, a confronto con quella trattata con TiO₂ dopato con Ag in nanosilice e TiO₂ dopato con Ag in cera silossanica. Le differenze sostanziali che si possono individuare riguardano le tipologie di organismi incrostanti presenti. Certamente la presenza di balani e serpulidi è ridotta, in special modo sulla lastra trattata in cera. Quest'ultima poi, diversamente dalle altre, ha anche una percentuale di incrostazioni algali inferiori.

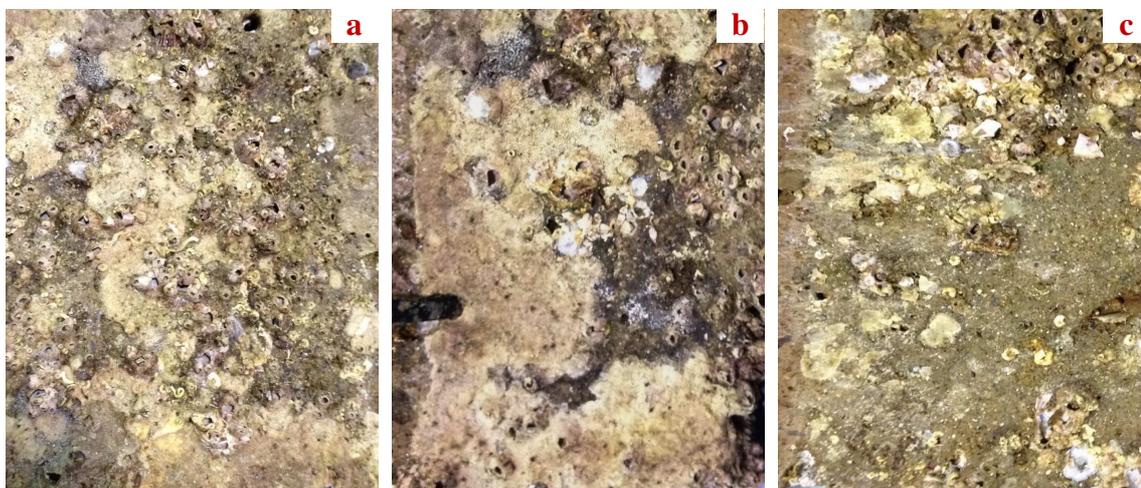


Fig. 5.50 – (a) lastra TQ; (b) lastra STAD; (c) lastra CTAD. In tutti i campioni si osservano evidenti fenomeni di biocolonizzazione, seppur con minore intensità nella lastra trattata in cera.

Tramite la stima dell'indice di copertura (Tab. 5.17), tutte le lastre prelevate a 24 mesi ricadono nel *range* compreso tra 80 e 100%. Per avere un'idea più chiara sulle percentuali esatte, è stato realizzato il grafico in Fig. 5.51.

	Sigla	< 1%	1-20%	20-40%	40-60%	60-80%	80-100%
24 mesi	TQ 6						●
	ST 6						●
	SZ 6						●
	STA 6						●
	SZA 6						●
	STAD 6						●
	CT 6						●
	CZ 6						●
	CTA 6						●
	CZA 6						●
	CTAD 6						●

Tab. 5.17 – Tabella riassuntiva delle percentuali di copertura relative alle lastre prelevate a 24 mesi.

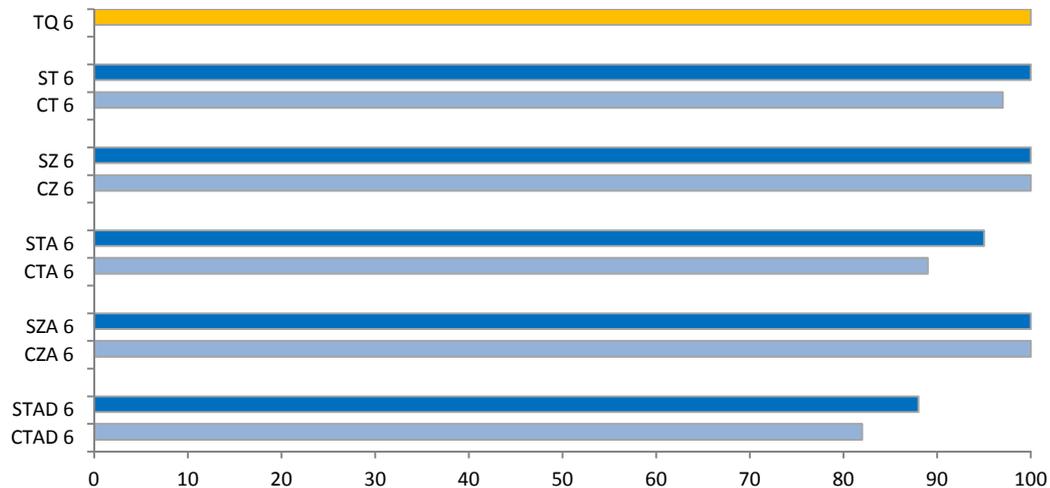


Fig. 5.51 – Istogramma riportante le percentuali di copertura a 24 mesi.

Il grafico evidenzia che la migliore azione in termini antivegetativi o di adesione delle specie biodeteriogene è data dalle lastre CTAD 6, STAD 6, CTA 6, CT 6.

Lo studio della copertura dei materiali è stato completato con l'analisi d'immagine, che conferma quanto già osservato. Anche in questo caso, è stato effettuato prima l'isolamento delle zone di colore più chiaro e successivamente quello delle zone più scure, in modo da avere un'idea complessiva della copertura e distribuzione del degrado. Le zone chiare (area in nero) rappresentano le incrostazioni calcaree, quelle più scure (area in rosso) riguardano patine prodotte da tutti gli altri organismi (ad esempio alghe brune o filamentose, biofilm, ecc). Se si osservano le immagini in Fig. 5.52, è evidente come le incrostazioni calcaree siano in percentuale decisamente minore rispetto al resto. Ciò conferma la capacità del TiO_2 dopato con Ag in cera, di limitare la crescita di suddetti organismi incrostanti.

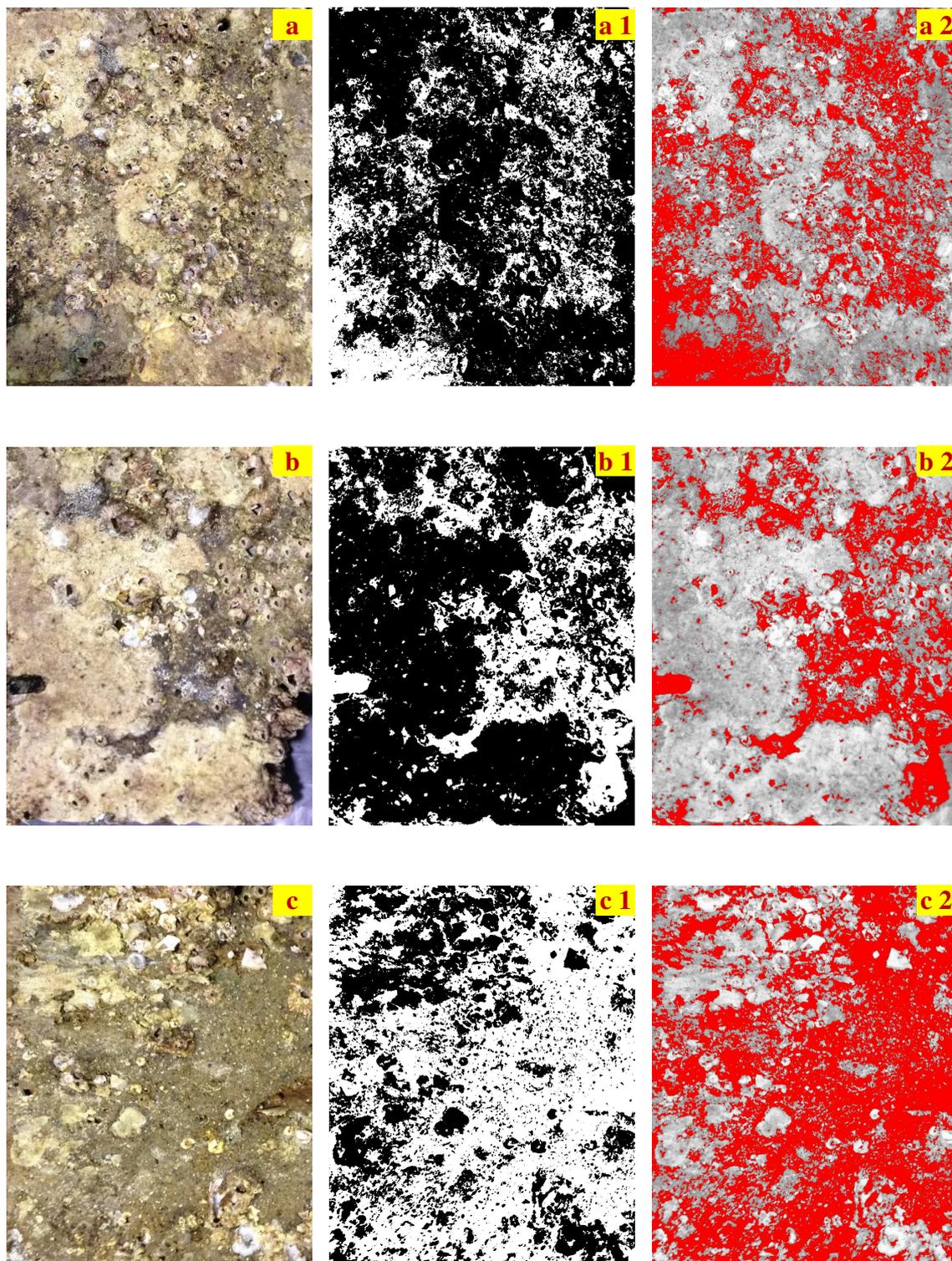


Fig. 5.52 – (a)TQ dopo 24 mesi; (b)STAD dopo 24 mesi; (c) CTAD dopo 24 mesi; (a1, b1, c1) isolamento delle aree più chiare prodotte da incrostazioni calcaree;(a2, b2, c2) isolamento delle aree più scure, date da tutte le altre tipologie di biodeteriogeni presenti sulla superficie.

Le incrostazioni di cui sopra sono state ancor meglio individuate tramite stereomicroscopia e SEM. Le immagini in Fig. 5.53 confermano l'elevato grado di colonizzazione e stratificazioni causate dalla crescita degli organismi gli uni sugli altri presente sia sul campione tal quale che su alcuni dei campioni trattati. Anche su queste lastre si possono ritrovare tracce di spicole di natura calcarea, indice della sporadica presenza di spugne epilitiche, prevalentemente sulla lastra tal quale.

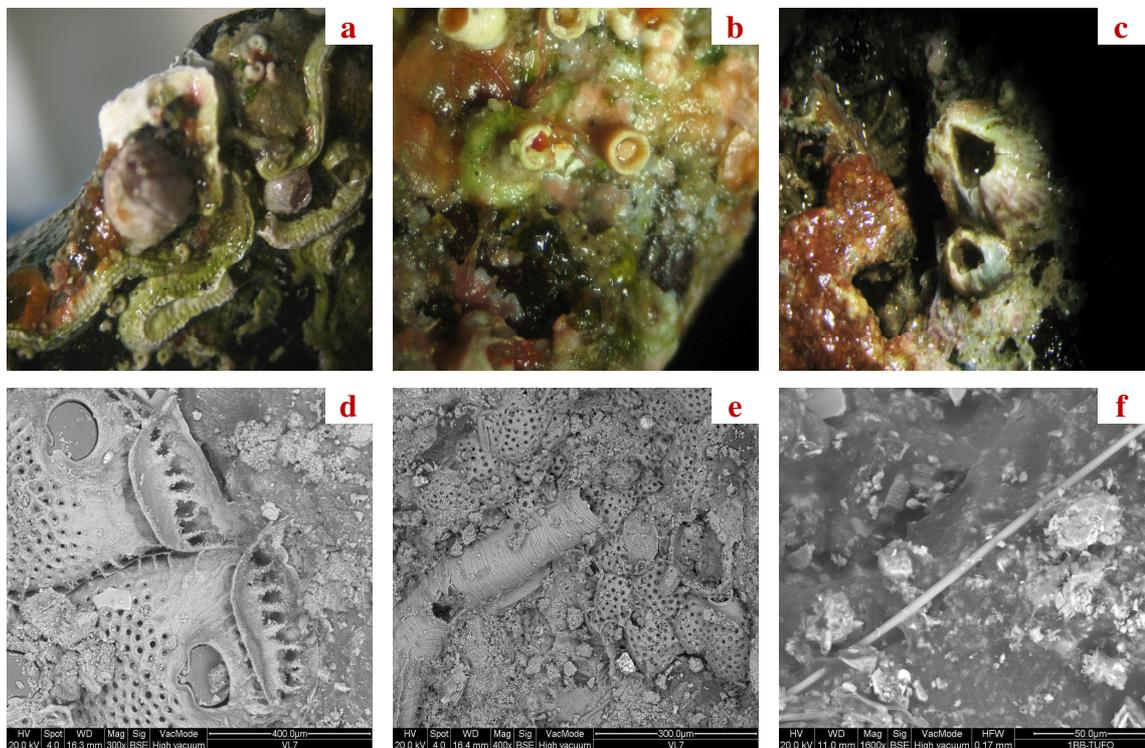


Fig. 5.53 – Immagini in stereo microscopia e SEM relativi al campione tal quale prelevato a 24 mesi. Si osservano fenomeni di biodeterioramento in termini di incrostazioni calcaree fortemente aderti al substrato

5.12 Valutazioni conclusive

5.12.1 Progressione del degrado nel tempo

Valutando complessivamente i risultati ottenuti sulle lastre tal quali ottenuti tramite le osservazioni macroscopiche, la stereo microscopia e l'analisi morfologica al SEM, è stato possibile individuare e “ricostruire” le fasi di sviluppo dei processi di deterioramento e dell'insediamento delle specie biodeteriogene sul tufo giallo napoletano, per una durata temporale pari a due anni.

Dopo 4 mesi di immersione, le uniche forme di biodeteriogeni presenti sono rappresentate da resti di serpulidi e sporadiche colonie di briozoi. Già dopo 8 mesi si individuano altri organismi, quali balani ed alghe, sia incrostanti che filamentose, associati sempre alla presenza di diatomee di varie specie. Al prelievo effettuato dopo 20 mesi, sulla lastra tal quale è possibile individuare anche tracce di spugne epilitiche, che si ritrovano al 24esimo mese di immersione, insieme agli altri organismi, con un cospicuo aumento, nel tempo, sia della quantità che delle dimensioni (ad esempio, i balani raggiungono dimensioni di qualche centimetro). È interessante notare che nel corso dei mesi l'insediamento e lo sviluppo dei nuovi organismi avvengono su quelli già presenti sul materiale, creando così grosse patine stratificate.

Tendenzialmente, dunque, la varietà di specie sviluppatasi sul tufo studiato, non è eccessiva. Di seguito si riporta una tabella che elenca le tipologie di organismi individuati sulle lastre, indicando il tipo di danno prodotto sul materiale (Tab. 5.18).

Organismi individuati sui materiali	Tipologia di alterazioni	Caratteristiche dell'alterazione sui materiali
Alghe	Deposito calcareo	Depositi di colore bianco-rosato, compatti ed appiattiti. La morfologia può variare in relazione alla specie
Briozoi	Deposito calcareo	Depositi calcarei di diversa forma in relazione alle specie, di colore biancastro.
Serpulidi	Deposito calcareo ed eventuale azione meccanica	Depositi caratterizzati da tubi calcarei con forme e dimensioni diverse a seconda delle specie, di colore biancastro.
Balani	Deposito calcareo	Depositi che mostrano gusci calcarei di diversa forma in relazione alle specie, di colore tendenzialmente sul marrone.
Spugne epilitiche	Deposito calcareo	Depositi calcarei, facilmente individuabili al SEM grazie alla presenza dei resti della struttura calcitica dell'organismo

Tab. 5.18 – Tabella riassuntiva ed esplicativa delle tipologie di organismi individuati sui materiali, con descrizione della relativa azione biodeteriogenica

Generalmente, i depositi calcarei prodotti dalle specie individuate sono considerati non eccessivamente dannosi per il materiale, perché producono danni prevalentemente di tipo estetico. Tuttavia, sulle lastre di Tufo Giallo Napoletano sottoposte a sperimentazione, sono stati individuati anche danni strutturali. Alcuni di essi sono causati da fenomeni di erosione dovuti in larga parte all'azione delle correnti e del particolato presente nell'ambiente sommerso, altri derivano dall'azione di accrescimento del guscio calcareo di alcuni organismi. Nello specifico, quando tali organismi si insediano nelle cavità del litotipo (essendo caratterizzato da pori e cavità anche superficiali di grandi dimensioni), accrescendosi all'interno, causano *stress* e rotture provocati dall'ampliamento del guscio calcareo. Inoltre, essendo il Tufo un materiale facilmente disaggregabile, la presenza di organismi incrostanti ed ancorati fortemente al substrato (ad esempio serpulidi, balani), può causare danni irreversibili nelle eventuali fasi di pulitura e rimozione meccanica delle incrostazioni, causando perdite notevoli di materiale superficiale.

Per avere un'idea più chiara dei biodeteriogeni individuati nel tempo, si riporta un istogramma con le stime percentuali semi-quantitative delle specie osservate dall'inizio alla fine della sperimentazione (Fig. 5.54). È evidente, dal grafico, come all'aumentare del tempo di immersione la superficie non colonizzata diminuisca notevolmente, così come si evince la predominanza delle specie algali (prevalentemente quelle di tipo incrostante) e dei balani.

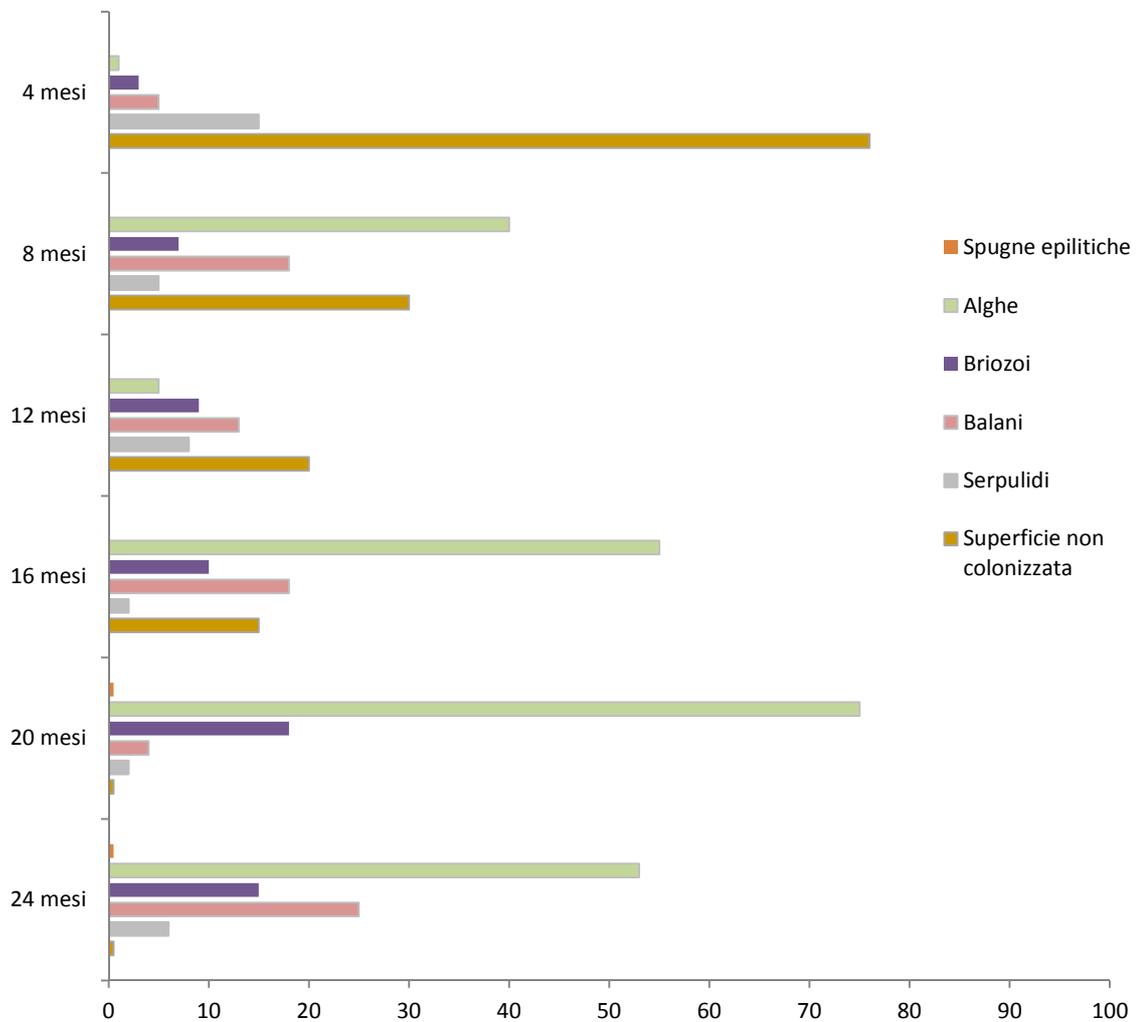


Fig. 5.54 – Istogramma rappresentativo della percentuale di organismi biodeteriogeni individuati sui materiali tal quali per ogni prelievo. Permette di “ricostruire” nel tempo il processo di degrado dei materiali

Utilizzando, inoltre, i risultati ottenuti dall'analisi d'immagine, è stato possibile ricostruire graficamente l'avanzamento del degrado in termini di copertura superficiale dei materiali (Fig. 5.55). È evidente come già dopo 8 mesi la percentuale di copertura raggiunga livelli superiori all'80%, fino a raggiungere il 100% ai 24 mesi.

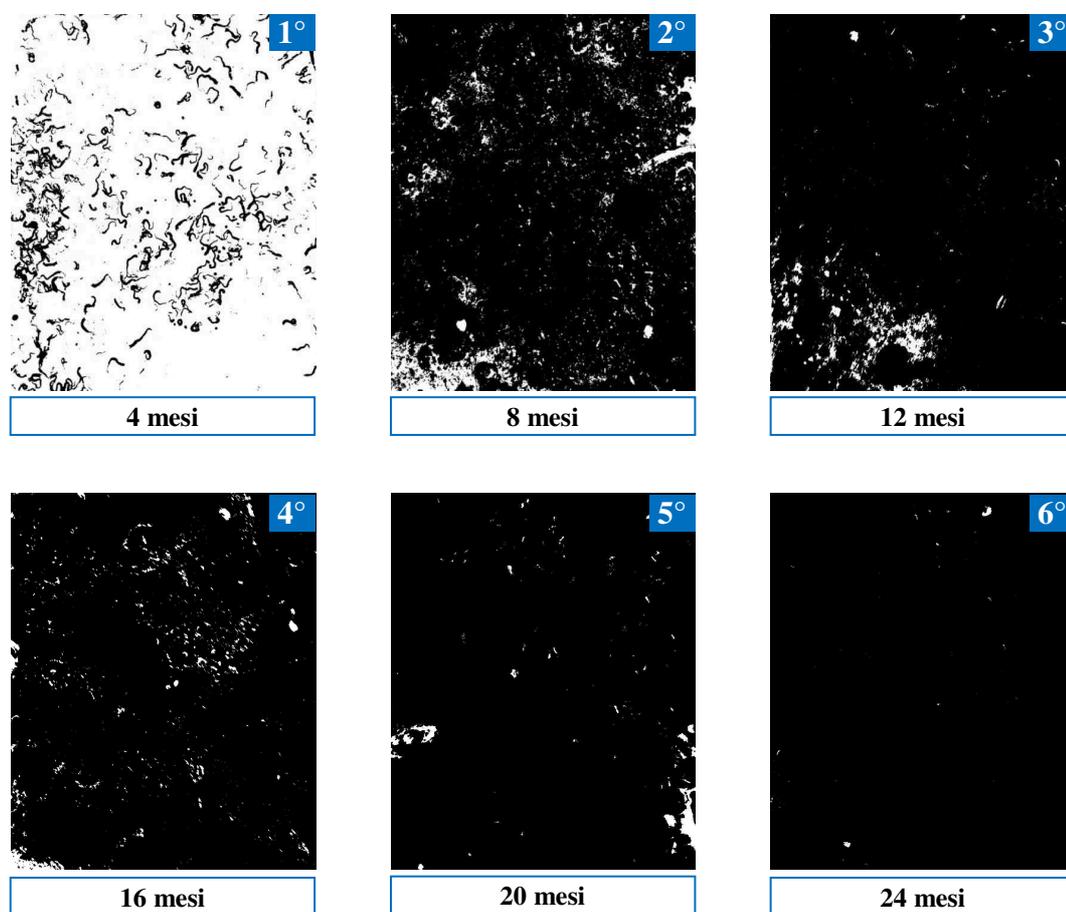


Fig. 5.55 – Immagini relative alla mappatura dei biodeteriogeni superficiali individuati sui materiali tal quali, ricavate dall'analisi d'immagine. È possibile associare una stima semiquantitativa relativa al ricoprimento biologico

5.12.2 Stima dell'efficacia dei trattamenti

Prendendo in considerazione tutte le lastre trattate, in base ai risultati ottenuti, è stato possibile identificare quali prodotti diano i migliori risultati in termini di inibizione della crescita biologica. Tramite la stima della percentuale di ricopertura superficiale stabilita sulla base dell'indice di Pignatti (1976), si può avere un'idea dell'efficacia protettiva, nel tempo, dei singoli formulati. Di seguito si riportano i grafici riguardanti la percentuale di copertura individuata rispettivamente sulle lastre trattate con nanosilice e cera silossanica (Figg. 5.56; 5.57).

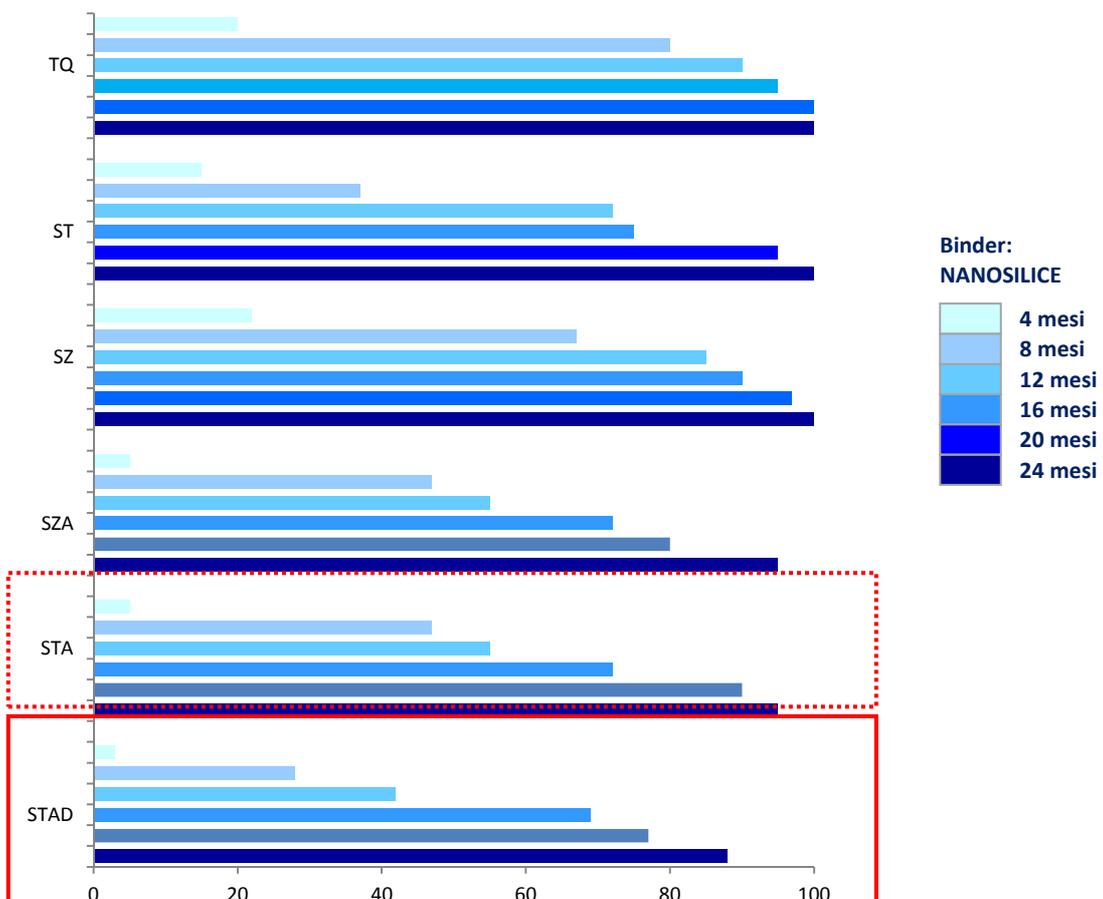


Fig. 5.56 – Istogramma relativo all'azione antifouling/antibatterica nel tempo, dei formulati dispersi in nanosilice.

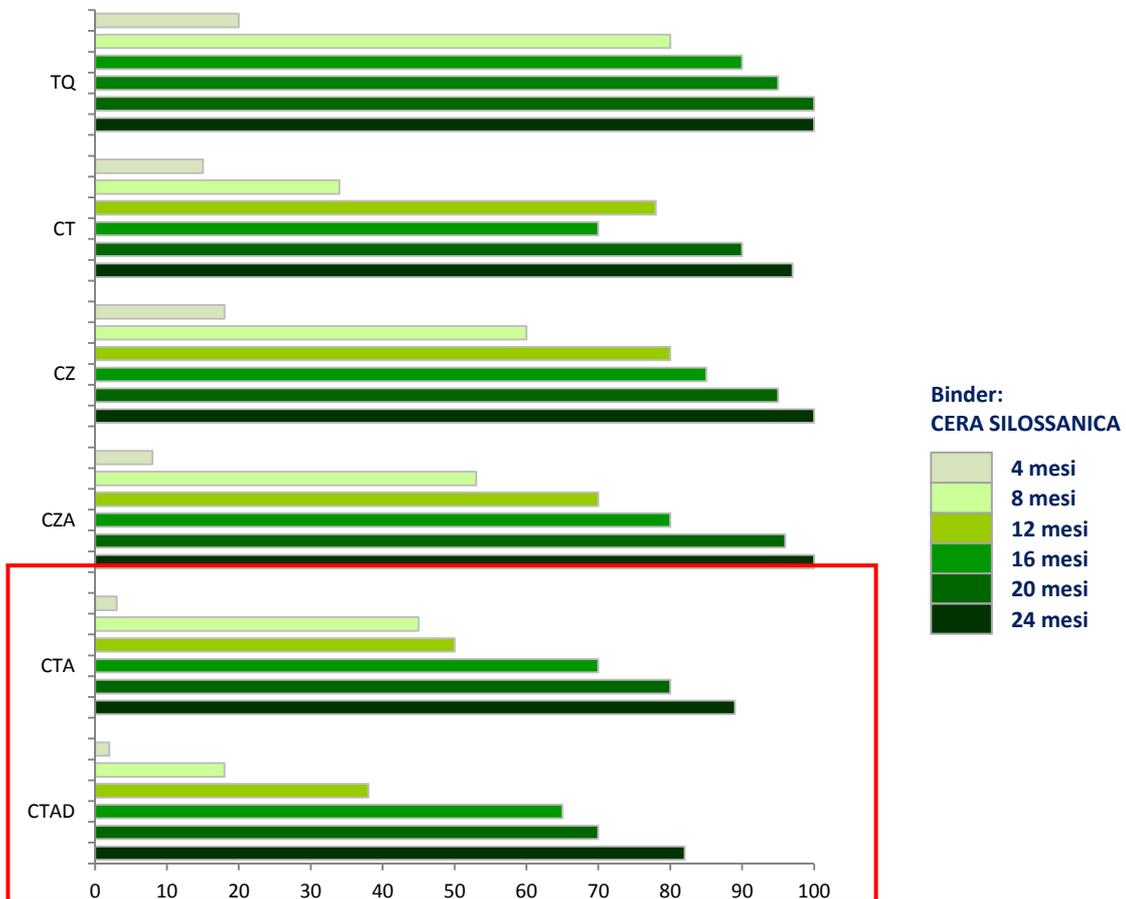


Fig. 5.57 – Istogramma relativo all’azione antifouling/antibatterica nel tempo, dei formulati dispersi in cera.

I grafici in Fig. 5.56 e Fig. 5.57, consentono di individuare realmente l’efficacia dei prodotti utilizzati. Per quanto concerne i formulati aventi come *binder* la nanosilice, è evidente che, nel corso dei 24 mesi, l’unico ad aver dato risultati pressoché accettabili sia quello contenente TiO_2 dopato con Ag. Tutti gli altri, ed in particolare quelli contenenti Zn rilasciano risultati scarsi, favorendo una massiccia crescita biologica.

Per quanto riguarda, invece, i formulati preparati utilizzando come *binder* la cera silossanica, i migliori si individuano in quelli contenenti $TiO_2 + Ag$ e TiO_2 dopato con Ag. Entrambe, ed in particolare quello dopato, favoriscono una maggiore protezione dei

materiali. L'azione positiva dei due formulati è il risultato sia delle proprietà *antifouling* dei principi attivi in essi presenti, sia delle proprietà della cera. Quest'ultima, infatti, pur possedendo un'attitudine leggermente maggiore ad essere colonizzata dai microrganismi rispetto alla nanosilice (come si evince dalle prove biologiche, *vedi paragrafo ???*), riesce ad evitare l'eccessivo attecchimento dei biodeteriogeni, perché crea una superficie compatta ed omogenea sul materiale lapideo. Avendo, inoltre, una buona durata nel tempo, fa sì che la maggior parte degli organismi si accresca sopra di essa, non intaccando, o intaccando poco il substrato lapideo sottostante. Tale prodotto, dunque, funge da strato protettivo, "sacrificandosi" al posto del substrato lapideo. La presenza, poi, dei principi *antifouling*, ne migliora le caratteristiche antivegetative.

Entrando un po' più nello specifico, le varie osservazioni effettuate sulle lastre, hanno permesso di stabilire dall'inizio al termine della sperimentazione, la differenza tra tutti i trattamenti effettuati, in riferimento alle specie presenti. A tal proposito si riporta una tabella (Tab. 5.19) con l'abbondanza semi-quantitativa di ogni specie individuata, per ogni trattamento senza considerare la diversa concentrazione che, come detto, non influisce sulla crescita biologica.

Sigla lastra	Briozoi	Alghe	Balani	Serpulidi	Spugne epilitiche
ST	●●●	●●●●	●●●	●●	/
SZ	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	/
STA	●●●	●●●	●●●	●●	/
SZA	●●●	●●●●	●●●	●●●	/
STAD	●●	●●	●●	●●	/
CT	●●●	●●●	●●	●●	/
CZ	●●●	●●●●	●●●	●●●	/
CTA	●●	●●●	●●	●	/
CZA	●●●	●●●	●●	●●	/
CTAD	●●	●●	●	●	/

Tab. 5.19 – Schematizzazione semiquantitativa delle diverse specie biologiche individuate sulle lastre sottoposte a trattamento nei 24 mesi di monitoraggio. Legenda: ●●●●: molto abbondante; ●●●: abbondante; ●●: medio; ●: scarso; /: assente

Oltre a confermare quanto già discusso riguardo all'azione dei formulati, qui si può osservare come alcune specie si accrescano meno di altre, in relazione sia ai principi attivi che al *binder* utilizzato. Il fatto che sulle lastre STAD, CTA e CTAD la presenza di serpulidi e balani sia minima è confortante, poiché queste sono tra le specie che aderiscono maggiormente al substrato e che possono produrre i danni peggiori al materiale durante le fasi di rimozione. Nel caso delle spugne la loro presenza è stata individuata solo sui tal quali negli ultimi due prelievi, ed in quantità trascurabili.

In definitiva, considerando tutti i risultati ottenuti per l'intera durata della sperimentazione, si può stabilire quale tra i formulati utilizzati posseda le migliori come *antifouling* sui materiali tufacei (Tab. 5.20).

ST	SZ	STA	SZA	STAD
●●	●	●●	●	●●●

CT	CZ	CTA	CZA	CTAD
●●	●	●●●	●	●●●●

Tab. 5.20 – Tabella conclusiva inerente all'efficacia dei formulati durante i 24 mesi di monitoraggio. Legenda: ● scarso; ●● medio; ●●● discreto; ●●●● buono. (.....)

La tabella evidenzia chiaramente come il formulato contenente Titanio dopato con Argento disperso in cera abbia le migliori prestazioni, seguito da quello contenente Titanio dopato con Argento in nanosilice e quello avente Titanio + Argento in cera.

Conclusioni

Il progetto di ricerca condotto, ha reso evidente l'importanza che i siti archeologici sommersi stanno acquisendo negli ultimi anni, nonché la necessità di elaborare nuove metodologie e prodotti per le operazioni di restauro e conservazione *in situ*. In tale contesto, la presente ricerca ha consentito simultaneamente di studiare materiali di importanza storico/artistica, e le patologie di deterioramento ad essi associate, sulla base delle quali è stato improntato un *iter* di ricerca sperimentale.

Oggetto di studio sono stati i materiali lapidei naturali ed artificiali, utilizzati per la realizzazione di alcune strutture architettoniche presenti all'interno della città sommersa di Baia (Na), nello specifico appartenenti ad una particolare area denominata "Villa a Protiro". Gli studi condotti su due tipologie di materiale lapideo presenti nel sito, ignimbriti e laterizi, hanno consentito di ottenere sia informazioni sulle loro caratteristiche minero-petrografiche e chimico-fisiche, che sulle forme di degrado presenti.

La prima fase del lavoro ha permesso, sulla base degli studi minero-petrografici e composizionali, di definire le caratteristiche intrinseche dei materiali lapidei, permettendo, nello specifico, di distinguere due diverse tipologie di laterizi, a seconda del loro impasto, vulcanico e sedimentario. Inoltre, tramite diffrattometria è stato possibile risalire approssimativamente alle loro temperature di cottura.

La fase di caratterizzazione dei materiali archeologici è stata di fondamentale importanza nell'interpretazione dei processi di degrado. Lo studio del degrado ha permesso di ottenere importanti informazioni sulla variabilità delle colonizzazioni biologiche, individuando negli organismi incrostanti i principali agenti biodeteriogeni. A

tal proposito, correlando le tipologie di deterioramento con i diversi materiali lapidei, è stata evidenziata la minore resistenza del tufo ai fenomeni di degrado, e la maggiore resistenza dei laterizi, seppur, questi ultimi, con comportamento differente secondo la tipologia di impasto utilizzato.

Sulla base dello studio dei fenomeni di deterioramento dei materiali, e partendo dalle conoscenze riguardanti i prodotti e le procedure utilizzati per il restauro in ambiente subaereo, sono stati sperimentati prodotti e metodologie applicabili anche in ambiente subacqueo. Nello specifico ci si è rivolti all'utilizzo dei nanomateriali, con l'obiettivo di realizzare prodotti ecocompatibili, con caratteristiche *antifouling*. Associando, dunque, le caratteristiche fotocatalitiche del biossido di Titanio e dell'Ossido di Zinco all'azione antibatterica dell'Argento, ed utilizzando specifiche procedure di sintesi, sono stati formulati dei principi attivi innovativi dalle spiccate capacità *antifouling* ed antibatteriche, primo fra tutti il Biossido di Titanio dopato con Argento.

Inoltre, dovendo affrontare la problematica riguardante l'applicazione dei prodotti per il restauro in acqua, è stato necessario sperimentare una procedura innovativa utilizzando un prodotto a base di cera silossanica, insolubile in acqua ed inerte nei confronti dei materiali, all'interno del quale è stato possibile disperdere i principi antivegetativi. La cera, essendo capace di formare un *film* protettivo sui materiali anche nel mezzo acquoso, favorisce un'efficace azione antivegetativa data dal principio attivo in essa dispersa e non consente l'attecchimento delle specie biodeteriogene sul materiale.

L'intera sperimentazione si inserisce pienamente nel contesto di valorizzazione dei siti archeologici sommersi e di realizzazione di veri e propri "musei subacquei", mettendo in luce la necessità di attuare dei piani di conservazione dei beni sommersi, attraverso l'utilizzo di tecnologie e prodotti innovativi.

Bibliografia

- ALESSIO M., BELLA F., IMPROTA S., BELLUOMINI G., CORTESI C., TURI B., 1971, “University of Rome Carbon-14 Dates IX”. *Radiocarbon* 13, 395-411.
- ALESSIO M., BELLA F., IMPROTA S., BELLUOMINI G., CORTESI C., TURI B., 1973, “University of Rome Carbon-14 Dates X”. *Radiocarbon* 15, 165-178.
- ALESSIO M., BELLA F., IMPROTA S., BELLUOMINI G., CORTESI C., TURI B., 1974, “University of Rome Carbon-14 Dates XII”. *Radiocarbon* 16, 358-367.
- ALOISE P., RICCA M., LA RUSSA M.F., RUFFOLO S.A., BELFIORE C.M., PADELETTI G., CRISCI G.M., 2013, “Diagnostic analysis of stone materials from under water excavations: the case study of the Roman archaeological site of Baia (Naples, Italy)”. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 114, pp. 655-662.
- APPLEROT G., LELLOUCHE J., PERKAS N., NITZAN Y., GEDANKEN A., BANIN E., 2012, “ZnO nanoparticle-coated surfaces inhibit bacterial biofilm formation and increase antibiotic susceptibility”. *RSC Adv*, 2, pp. 2314–2321.
- ARDIZZONE, 2010, “Introduzione alle biocenosi bentoniche”. Dispensa di laurea magistrale in scienze del mare, “La sapienza” Università di Roma.
- ARMIENTI P., BARBERI F., BIZOJARD H., CLOCCHIATTI R., INNOCENTI F., METRICH N., ROSI M., SBRANA A., 1983, “The Phlegraean Fields: magma evolution within a

- shallow chamber”. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 17, pp. 289-311.
- ASTM D 5731 – 02. “Standard Test Method for Determination of the Point Load Strength Index of Rock and Application to Rock Strength Classifications”.
- ATZENI C., MASSIDDA L., SANNA U., 1997, “Roman bricks in a marine environment”. *Materials and structures*, 30, pp. 120-125.
- BABBAGE C., 1834, “Observations on the Temple of Serapis of Pozzuoli near Naples”. *Proceedings of Geol. Society*, Vol. II, London, March 1834.
- BAGLIONI P., 2006, “Tecnologie del futuro per i tesori del passato. Le nano scienze e la conservazione dei beni culturali”. Dipartimento di chimica e CSGI, Università di Firenze, Sesto Fiorentino.
- BARBERI F., CASSANO E., LA TORRE P., SBRANA A., 1991, “Structural evolution of Campi Flegrei in light of volcanological and geophysical data”. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 48, pp. 33-50.
- BARBERI F., INNOCENTI F., LIRER L., MUNNO R., PESCATORE T., SANTACROCE R., 1978, “The Campanian ignimbrite: a major prehistoric eruption in the Neapolitan area (Italy)”. *Bulletin Volcanologique*, 41, pp. 10-31.
- BECCALUVA L., DI GIROLAMO P., SERRI G., 1991, “Petrogenesis and tectonic setting of the roman volcanic province, Italy. *Lithos*, 26, pp. 191-221.
- BEHNAJADY M.A., MODIRSHAHLA N., SHOKRI M., RAD P.O., 2008, “Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by silver doping: photodeposition versus liquid impregnation methods”. *Global nest journal*, 10, pp. 1-7.

- BELFIORE C.M., DI BELLA M., TRISCARI M., VICCARO M., 2010, “Production technology and provenance study of archaeological ceramics from relevant sites in the Alcantara River Valley (North-eastern Sicily, Italy)”. *Materials Characterization*, 61, pp. 440-451.
- BELLUCCI F., WOO J., KILBURN C.R.J., ROLANDI G., 2006, “Ground deformation at Campi Flegrei, Italy: implications for hazard assessment”. In: Troise C., De Natale G., Kilburn C.R.J. (Ed.), “Mechanisms of activity and unrest at large calderas”. *Special Publication Geological Society*, 269, pp. 141–158 GSL, London.
- BIANCHI S., GIUDUCCI G., TUSA S., 2003, “Pantellerian Ware. Archeologia subacquea e ceramiche da fuoco a Pantelleria. Palermo.
- BONARDI G, D’ARGENIO B., PERRONE V., “Carta geologica dell’appennino meridionale. Memorie della Società Geologica Italiana, 41, Tav. all. in scala 1:250.000.
- BRANSCOMB E.S. AND RITTSCHOF D., 1984, “An investigation of low frequency sound waves as a means of inhibiting barnacles settlement”. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 79, pp. 149–154.
- BRAUN-BLANQUET J., 1932, “Plant sociology. The study of plant communities”. First ed., pp. xviii + 439.
- BREISLAK S. (1798) “Topografia fisica della Campania”. Stamperia di Antonio Brazzini, Firenze.
- BREISLAK S., 1801, “Voyages physiques et litologiques dans la Campanie”. Paris, DENTU, Imprimeur-Libraire, Paris.

- CALCINAI B., BAVESTRELLO G., CATTANEO-VIETTI R., CERRANO C., SARÀ M., 2001, "Bioerosione e biocostruzione: il ruolo dei poriferi sul coralligeno del Mediterraneo". *Biologia Marittima Mediterranea*, 8, pp. 181-190.
- CANEVA G., NUGARI M.P., SALVADORI O., 2005, "La biologia vegetale per i beni culturali, biodeterioramento e conservazione", Cardini Editore.
- CAO Y., TAN H., SHI T., TANG T., LI J., 2008, "Preparation of Ag-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of acetamiprid in water". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83, pp. 546–552.
- CAPPELLETTI P., CERRI G., COLELLA A., DE' GENNARO M., LANGELLA A., PERROTTA A., SCARPATI C., 2003, "Post-eruptive processes in the Campanian Ignimbrite". *Mineralogy and Petrology*, pp. 79-97.
- CARDONE V., 1990, "Il tufo nudo nell'architettura napoletana". Ed. Cuen, Napoli.
- CASSIGNOL C., GILLOT P.Y., 1982, "Range and effectiveness of unspiked potassium-argon dating: experimental groundwork and application". In: Odin G.S., Will J., and Sons (Ed.), "Numerical dating in stratigraphy". New York, pp. 160-179.
- CASTRO C. A., JURADO A., SISSA D., GIRALDO S.A., 2011, "Performance of Ag-TiO₂ Photocatalysts towards the Photocatalytic Disinfection of Water under Interior-Lighting and Solar-Simulated Light Irradiations". *International Journal of Photoenergy*, pp. 1-10.
- CAU ONTIVEROS M.A., DAY P.M., MONTANA G., 2002, "Secondary calcite in archaeological ceramics: evaluation of alteration and contamination processes by thin section study". In: Kilikoglou V., Hein A., Maniatis Y. (Ed.), "Modern trends in scientific studies on ancient ceramics". Oxford: BAR International Series 1011, Archaeopress, pp. 9–18.

- CIARCIA S., FEDELE L., MORRA V., VITALE S., 2013, “Inquadramento geologico e vulcanologico della regione Campania”. In: De’ Gennaro M., Calcaterra D., Langella A., 2013, “Le Pietre storiche della Campania”. Luciano Editore, pp. 33-78.
- CIVETTA L., ORSI G. PAPPALARDO L., FISHER R. V., HEIKEN G. H., ORT M. ,1997, “Geochemical zoning, mixing, eruptive dynamics and depositional processes the Campanian Ignimbrite, Campi Flegrei, Italy”. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 75, pp. 183-219.
- CIVETTA L., GALLO G., ORSI G., 1991, “Sr- and Nd-isotope and trace-element constraints on the chemical evolution of the magmatic system of Ischia (Italy) in the last 55 ka”. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 46, pp. 213-230.
- COLANTONI P., DEL MONTE M., FABBRI A., GALLIGNANI P., SELLI R., TOMADI L., 1972, “Ricerche geologiche nel Golfo di Pozzuoli”. In: L. Versino (Ed.), *Relazione sui Rilievi Effettuati nell'Area Flegrea nel 1970–1971*, CNR Quad. Ric. Sci., 83, pp. 26–76.
- COLELLA A., CALCATERRA D., CAPPELLETTI P., DI BENEDETTO C., LANGELLA A., PAPA L., PERROTTA A., SCARPATI C., DE GENNARIO M., 2013, “Il tufo giallo napoletano”. In: De’ Gennaro M., Calcaterra D., Langella A. (Ed.), “Le Pietre storiche della Campania”. Luciano Editore, pp. 129-154.
- CONTICELLI S., D’ANTONIO M., PINARELLI L., CIVETTA L., 2002, “Source contamination and mantle heterogeneity in the genesis of Italian Potassic and ultrapotassic volcanic rocks: Sr-Nd-Pb isotope data from roman province and southern Tuscany”. *Mineralogy and petrology*. 74, pp. 189-222.
- CONTICELLI S., LAURENZI M.A., GIORDANO G., MATTEI M., AVANZINELLI R., MELLUSO L., TOMMASINI S., BOARI E., CIFFELLI F., PERINI G., 2010, “Leucite-bearing

- (kamafugitic/leucitic) and –free (lamproitic) ultrapotassic rocks and associated shoshonites from Italy: constraints on petrogenesis and geodynamics”. In: Beltrando M., Peccerillo A., Mattei m., Conticelli S., Doglioni C. (Ed.), “The geology of Italy: tectonics and life along plate margins. Journal of the virtual explorer, 36, doi: 10.3809/jvir-tex.2009.00251.
- CONTICELLI S., MELLUSO L., PERINI G., AVANZINELLI R., BOARI E., 2004, “Petrologic, geochemical and isotopic characteristics of shoshonitic to potassic and ultrapotassic alkali magmatism in Central-Southern Italy: inferences on its genesis and on the nature of its mantle source”. *Periodico di Mineralogia*, 73, pp. 135-164.
- CRANE W., BONATTI E., LABRECQUE J., BELL R., 1985, “Bay of Naples Geophysical profiles”. R/V Conrad C 2508, L-DGO, Tech. Rep.
- CRISCI G.M., DE FRANCESCO A.M., MAZZUOLI M., POLI G., STANZIONE D., 1989, “Geochemistry of recent volcanics of Ischia Island, Italy: evidences for fractional crystallization and magma mixing”. *Chemical geology*, 78, pp. 15-33.
- DAVIDDE B., 2002, “Underwater archaeological parks: a new perspective and a challenge for conservation – the Italian panorama”. *International Journal of Nautical Archaeology*, 31, pp.83–88.
- DAVIS A., WILLIAMSON P., 1995 “Marine biofouling: a sticky problem. NERC News.
- DE ASTIS G., PAPPALARDO G., PIOCHI M., 2004, “Procida volcanic history: new insights into the evolution of the phlegraean volcanic district (Camoanian region, Italy). *Bullettin of Volcanology*, 66, pp. 622-641.
- DE BONITATIBUS A., LATMIRAL G., MIRABILE L., PALUMBO A., SARPI, E., SCALERA A., 1970, “Rilievi sismici per riflessione: strutturali, ecografici (fumarole) e batimetrici nel Golfo di Pozzuoli”. *Bollettino Società Nataturalisti Napoli*, 79, pp. 97–115.

- DE' GENNARO M., CAPPELLETTI P., LANGELLA A., PERROTTA A., SCARPATI C., 2000, "Genesis of zeolites in the Neapolitan Yellow Tuff: geological, volcanological and mineralogical evidence". Springer-Verlag, pp. 17-35.
- DE' GENNARO, M., COLELLA, C., FRANCO, E., AIELLO, R., 1983, "Italian zeolites 1. Mineralogical and technical features of Neapolitan yellow tuff". *Industrial Minerals*, 186, pp. 47-53.
- DE' GENNARO M., FRANCO E., COLELLA C., AIELLO R., 1984, "Estimation of zeolite content in Neapolitan yellow tuff. II. Phillipsite and chabazite in typical Phlegraean Deposits". *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, 39, pp. 155–162.
- DE GENNARO M., FRANCO E., LANGELLA A., MIRRA P., MORRA V., 1982, "Le phillipsiti dei tufi gialli del napoletano". *Periodico di mineralogia*, 51, pp. 287-310.
- DE LORENZO G., 1904, "L'attività vulcanica dei Campi Flegrei". *Rendiconti R. Acc. Sc. Fis. E Mat., S. III, v. X, fasc. 5-7*, Napoli.
- DE PIPPO T., DI CARA A., GUIDA M., T. PESCATORE, P. RENDA, 1985, "Contributi allo studio del Golfo di Pozzuoli: lineamenti di geomorfologia". *Memorie della Società Geologica Italiana*, 27, pp. 151–159.
- DE VITA S., ORSI G., CIVETTA L., CARANDENTE A., D'ANTONIO M., DEINO A., DI CESARE T., DI VITO M.A., FISHER R.V., ISAIA R., MAROTTA E., NECCO A., ORT M., PAPPALARDO L., PIOCHI M., SOUTHON J., 1999, "The Agnano Monte Spina eruption (4100 years BP) in the restless Campi Flegrei caldera (Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research.*, 91, pp. 269-301.

- DE VIVO B., BOVE M., LIMA A., ALBANESE S., CICHELLA D., GREZZI G., FRIZZO P., SABATINI G., DI LELLA A., PROTANO G., RACCAGNI L., RICCOBONO F., 2009, "Atlante geochimico-ambientale d'Italia (Geochemical environmental atlas of Italy)". Aracne Editrice, ROMA.
- DEINO A.L., COURTIS G.H., SOUTHON G.H., TERRASI F., CAMPAJOLA L., ORSI G., 1994, "14C and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of Campanian Ignimbrite, Phlegraean Fields, Italy". Eighth International Conference on Geochronology, Cosmochronology and Isotope Geology (ICOG-8). US Geological Survey Circular, Abstracts, 1107, p. 77.
- DELGADO RODRIGUES J., 2001, "Consolidation of decayed stones. A delicate problem with few practical solutions". In: Lourenço P.B., Roca P. (Ed.), "Historical Constructions", Guimarães.
- DI GIROLAMO P., 1970, "Differenziazione gravitativa e curve isochimiche nella Ignimbrite Campana". Rendiconti Della Società Italiana Di Mineralogia e Petrografia, vol. XXVI, Pavia.
- DI GIROLAMO P., GHIARA M.R., LIRER R., MUNNO R., ROLANDI G., STANZIONE D., 1984, "Vulcanologia e petrologia dei Campi Flegrei". Bollettini della Società Geologica Italiana, 103, pp. 349-413.
- DOBOSZ A., SOBCZYŃSKI A., 2003, "The influence of silver additives on titania photoactivity in the photooxidation of phenol". Water Research, 37, pp. 1489–1496.
- DRDÁCKY M., LESÁK J., RESCIC S., SLÍZKOVÁ Z., TIANO P., VALACH J., 2012, "Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces." Materials and Structures, 45, pp. 505–520.

- DVORAK J.J., AND BERRINO G., 1991, "Recent ground movement and seismic activity in Campi Flegrei, Southern Italy: episodic growth of a resurgent dome". *Journal of Geophysical Research*, 96, pp. 2309–2323.
- DVORAK J.J. & GASPARINI P., 1991, "History of earthquakes and vertical ground movement in Campi Flegrei caldera, Southern Italy: comparison of precursory events to the A.D. 1538 eruption of Monte Nuovo and of activity since 1968", *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 48, pp. 77–92.
- DVORAK J.J. AND MASTROLORENZO G., 1991, "The mechanisms of recent vertical crustal movements in Campi Flegrei caldera, southern Italy". *Geological Society of America*, 263, pp. 1-47.
- EN ISO 846, 1997, "Evaluation of the action of microorganisms". German Version.
- FEDELE L., INSINGA D.D., CALVERT A.T., MORRA V., PERROTTA A., SCARPATI C., 2001, " $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of tuff vents in the campi Flegrei caldera (southern Italy): toward a new chronostratigraphic reconstruction of the Holocene volcanic activity". *Bulletin of volcanology*, 73, pp. 1323-1336.
- FEYNMANN R.P., 1960. There's plenty of room at the bottom. *Caltech's Engineering and Science Magazine*.
- FISHER R.V., ORSI G., ORT M., HEIKEN G., 1993, "Mobility of a large-volume pyroclastic flow-emplacment of the campanian ignimbrite, Italy". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 56, pp. 205-220.
- GALASSO, G., 2009, "L'altra Europa. Per un'antropologia storica del mezzogiorno d'Italia", Alfredo Guido Ed.

- GITLITZ M.H., 1981, "Recent developments in marine antifouling coatings". *Journal of coatings technology*, 53, pp. 46-52.
- GOMEZ-VILLABA L.S., LOPERZ-ARCE P., FORT GONZALES R., ALVAREZ DE BUERGO M., 2010, "La asportazioni de la nano scienza a la conservacion de bienes del patrimonio cultural". *Patrimonio cultural de Espana*, 4, pp. 43-56.
- GOTTARDI G., 1978, "Mineralogy and Crystal chemistry of zeolites". In: Sand L.B., Mumpton F.A. (Ed.), "Natural zeolites: occurrence, properties, use". Pergamon press, Oxford, pp. 31-44.
- HUECK, H.J., 1965, "The biodeterioration of materials as a part of hylobiology". *Material und Organism* 1, pp. 5-34.
- JOHNSTON-LAVIS H.J., 1888, "Excavation near Naples. In: "Report of the committee appointed for the investigation of the volcanic phenomena of Vesuvius and its neighbourhood". Spottiswoode and Co., London, pp. 1-7.
- JOHNSTON-LAVIS H.J., 1889, "The South Italian volcanoes; being the account of an excursion to them made by English and other geologists in 1889 under the auspices of the Geologists". Association of London", Hardpress.
- LAZZARINI L. AND LAURENZI TABASSO M., 1986, "Il restauro della pietra". Cedam, Padova.
- LE MAITRE R.W., STRECKEISEN A., ZANETTIN B., LE BAS M. J., BONIN B., BATEMAN P., BELLINI G., DUDEK A., EFREMOVA S., KELLER J., LAMERE J., SABINE P.A., SCHMID R., SORENSEN H., WOOLLEY A.R., 2002, "Igneous Rocks: a Classification and Glossary of Terms, Recommendations of the International Union of Geological Sciences, Subcommittee of the Systematics of Igneous Rocks". Cambridge University Press.

- LE PENNEC J.L., BOURDIER J.L., FROGER J.L., TEMEL A., CAMUS G., GOURGAUD A., 1994, “Neogene ignimbrites of Nevşehir Plateau (central Turkey): Stratigraphy, distribution and source constraints”. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 63, pp. 59–87.
- LI J.G. AND ISHIGAKI T., 2004, “Brookite → rutile phase transformation of TiO₂ Studied with monodispersed particles”. *Acta Materialia*, 52, pp. 5143-5150.
- LIRER L., LUONGO G., SCANDONE R., 1987, “On the volcanological evolution of Campi Flegrei”. *EOS*, 68, pp. 226-233.
- LIRER L. AND MUNNO R., 1975, “Il tufo giallo napoletano (Campi Flegrei)”. *Periodico di Mineralogia*, 44, pp. 103-118.
- LÓPEZ-ARCE P., ZORNOZA-INDART A., GOMEZ-VILLALBA L., PÉREZ-MONSERRAT, E.M, ALVAREZ DE BUERGO M., VIVAR G., FORT R., 2013, Archaeological ceramic amphorae from underwater marine environments: Influence of firing temperature on salt crystallization decay”. *Journal of the European Ceramic Society*, 33, pp. 2031-2042.
- MAGGIORE L., 1934, “Notizie sui materiali vulcanici della Campania utilizzati nelle costruzioni” *Estr. Rel. Serv. Min. e Statistiche Ind. Estr.* XLV n° 60, Roma, pp. 392-427.
- MANGANELLI DEL FÀ C., 2002, “La porosità nei materiali lapidei naturali e artificiali”. Modena, 2002.
- MAZZOLI S., D’ERICO M., ALGEGA L., CORRADO S., INVERNIZZI C., SHINER P., ZATTIN M., 2008, “Tectonic burial and young (< 10Ma) exhumation in the southern Apennines fold and thrust belt (Italy). *Geology*, 36 pp. 243-246.

- MIRIELLO D. AND CRISCI G.M., 2006, "Image analysis and flatbed scanners. A visual procedure in order to study the macro-porosity of the archaeological and historical mortars". *Journal of cultural heritage*, pp. 186-192.
- MIRIELLO D., MALAGODI M., RUFFOLO S.A., LA RUSSA M.F., CRISCI G.M., PEZZINO A., GALLUCCIO R., BARCA D., MARASCO E., 2009, "Diagnostics, deterioration and provenance of stone materials from the Jefferson Page tomb (Non-Catholic Cemetery of Rome, Italy)". *Environmental Earth Science*, 60, pp. 829-836.
- MORHANGE C., MARRINER N., LABOREL J., TODESCO M., OBERLIN C., 2006, "Rapid sea-level movements and noneruptive crustal deformations in the Phlegrean Fields caldera, Italy". *Geology*, 34, pp. 93–96.
- NAKATA K. AND FUJISHIMA K., 2012, "TiO₂ photocatalysis: design and applications". *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13, pp. 169-189.
- NICCOLINI A., 1829, "Rapporto sulle acque che invadono il pavimento dell'antico edificio detto Tempio di Giove Serapide". Stamperia Reale, Napoli.
- NICCOLINI A., 1839, "Tavola metrica-cronologica delle varie altezze tracciate dalla superficie del mare fra la costa di Amalfi ed il promontorio di Gaeta nel corso di diciannove secoli", Tipografia Flautina, Napoli.
- NICCOLINI A., 1846, "Descrizione della Gran Terma Puteolana, volgarmente detta Tempio di Serapide, preceduta da Taluni Cenni Storici per servire alla delucidazione de' Fenomeni Geologici, e de' Problemi Architettonici di quel celebre Monumento e Considerazioni su i laghi Maremmani. Letta in diverse memorie dal Cav. Antonio Niccolini nella Reale Accademia delle belle arti, ed approvata pel

- primo volume degli atti nella tornata del dì 2 Aprile 1845". Stamperia Reale, Napoli.
- NJOBUENWU D.O, OBOHO E.O., GUMUS R.H., 2007, "Determination of Contact Angle from Contact Area of Liquid Droplet Spreading on Solid Substrate". Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies, 29, pp. 29-38.
- NORMAL 1/88, 199, "Alterazioni macroscopiche dei materiali lapidei: lessico". C.N.R.-I.C.R., Roma.
- NORMAL 3/80, 1980, "Materiali lapidei, campionamento", CNR-ICR, Cosmas grafica, Roma.
- NORMAL 4/80, 1980, "Distribuzione del volume dei pori in funzione del loro diametro". Roma, CNR-ICR.
- NORMAL 19/85, 1985, "Microflora autotrofa ed eterotrofa: tecniche di indagine visiva". Roma, CNR –ICR.
- NORMAL 20/85, 1996, "Interventi Conservativi: Progettazione Esecuzione e Valutazione Preventiva, Scelta dei metodi conservativi". Roma, CNR –ICR.
- NORMAL 33/89, 1989, "Misura dell'angolo di contatto". Roma, CNR, ICR.
- NORMAL 43/93, 1993, "Misure colorimetriche di superfici opache". Roma, CNR- ICR.
- NUGARI M.P., PIETRINI A.M., CANEVA G., IMPERI F., VISCA P., 2009, "Biodeterioration of mural paintings in a rocky habitat: The Crypt of the Original Sin (Matera, Italy)". International Biodeterioration & Biodegradation, 63, pp. 705–711.

- ORSI G., D'ANTONIO M., DE VITA S., GALLO G., 1992, "The Neapolitan Yellow Tuff, a large-magnitude trachytic phreatoplinian eruption: eruptive dynamics, magma withdrawal and caldera collapse". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 53, pp. 275-287.
- OLIVERI DEL CASTILLO A., 1960, "Studio del bradisisma flegreo mediante osservazioni mareografiche". *Atti Associazione Geofisici Italiani*.
- ORSI G., CIVETTA L., DEL GAUDIO C., DE VITA S., DI VITO M.A., ISAIA R., PETRAZZUOLI S.M., RICCIARDI G.P., RICCO C., 1999, "Short-term ground deformations and seismicity in the resurgent Campi Flegrei caldera (Italy): an example of active block-resurgence in a densely populated area". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 91, pp. 415-451.
- ORSI G., DE VITA S., DI VITO M., 1996, "The restless, resurgent Campi Flegrei nested caldera (Italy): constraints on its evolution and configuration". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 74, pp. 179-214.
- ORSI G., GALLO G., ZANCHI A., 1991, "Simple shearing block-resurgence in caldera depressions. A model from Pantelleria and Ischia". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 47, pp. 1-11.
- OVENSTONE J. AND YANAGISAWA K., 1999, "Effect of Hydrothermal Treatment of Amorphous Titania on the Phase Change from Anatase to Rutile during Calcination". *Chemistry of Materials*, 11, pp. 2770–2774.
- ÖZGÜR Ü., ALIVOV Y.I., LIU C., TEKE A., RESHCHIKOV M. A., DOĞAN S., AVRUTIN V., CHO S.-J., MORKOÇ H., 2005, "A comprehensive review of ZnO materials and devices". *Journal of Applied Physics*, 98, dx.doi.org/10.1063/1.1992666.

- PAPPALARDO L., CIVETTA L., D'ANTONIO M., DEINO A., DI VITO M., ORSI G., CARANDENTE A., DE VITA S., ISAIA R., PIOCHI M., 1999, "Chemical and Sr-isotopic evolution of the phlaegrean magmatic system before the campanian ignimbrite and the neapolitan yellow tuff eruptions". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 91, pp. 141-166.
- PAPPALARDO L., PIOCHI M., D'ANTONIO M., CIVETTA L., PETRINI R., 2002, "Evidence for multi-stage magmatic evolution during the past 60 kyr at campi flegrei (Italy) deduced from Sr, Nd and Pb isotope data". *Journal of Petroleum Geology*, 43, pp. 1415-1434.
- PARASCANDOLA, A., 1946, "Il Monte Nuovo e il Lago Lucrino". *Bollettino Società Naturalisti Napoli*, 55, 151-312.
- PASETTI A., 1995, "Interventi di conservazione sui materiali lapidei altamente porosi". In: "I materiali dei beni culturali – tufo grigio campano: conoscenza e conservazione", Syremont-Novara.
- PECCERILLO A., 2005, "Plio-quadernary volcanism in Italy. Petrology, geochemistry, geodynamism. Springer, Heidelberg.
- PECCERILLO A., AND MANETTI P., 1985, "The potassic volcanism of central southern Italy: review of the data relevant to petrogenesis and geodynamic significance". *Trans Geol Soc South Africa*, 88, pp. 379-394.
- PECCERILLO A. AND PERUGINI D., 2003, *Introduzione alla Petrografia Ottica*, Perugia.
- PÉRÈS J.M. AND PICARD J., 1964, "Nouveau Manuel de Bionomie Benthique de' la Mer Méditerranée". *Rec. Trav. Sto Mar. End.*, Marseille, 31, pp. 1-137.

- PIGNATTI S., 1976, "Geobotanica". In: Cappelletti C., "Trattato di botanica Vol. II, III", ed. UTET, Torino, pp. 843-988.
- PINNA D., SALVADORI O., 2000, "Endolithic lichens and conservation: an underestimate question. In: Fassina, V. (Ed.), "Proceedings of the Ninth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone". Venice, pp. 513 e 519.
- PIRES V., SILVA Z.S.G., SIMAO J.A.R., GALHANO C., AMARAL P.M., 2010, "Bianco di Asiago limestone pavement-degradation and alteration study". *Construction and building materials*, 24, pp. 686-694.
- RAHMOUNE M., LATOUR M., 1995, "Application of mechanical waves induced by piezofilms to marine fouling protection of oceanographic sensors" *Smart Material Structures*. 4, pp. 195-201.
- RELINI G., 2003, "Il biofouling parte Prima: il macrofouling". *Biologia Maritima Mediterranea*, 10, pp. 285-326.
- RICCA M., LA RUSSA M.F., RUFFOLO S.A., DAVIDDE B., BARCA D., CRISCI G.M., 2014, "Mosaic marble tesserae from the underwater archaeological site of Baia (Naples, Italy): determination of the provenance". *European Journal of Mineralogy*, 26, pp.323-331.
- RICCI S., 2004, "La colonizzazione biologica di strutture archeologiche sommerse: I casi di Torre Astura e Baia", *Archaeologia Maritima Mediterranea*, 1, pp. 127-135.
- RICCI S., DAVIDDE B., BARTOLINI M., PRIORI G.F., 2009, "Bioerosion of lapideous artefacts found in the archaeological site of Baia (Naples)". *Archaeologia Maritima Mediterranea, An International Journal on Underwater Archaeology*.

- RICCI S., PRIORI G.F., BARTOLINI M., 2007, "Il degrado biologico dei manufatti archeologici dell'area marina protetta di Baia". In: "Bollettino ICR nuova serie". Nardini editore, pp. 116-126.
- RITTMANN A., VIGHI L., FALINI F., VENTRIGLIA V., NICOTERA P., 1950, "Rilevamento geologico dei Campi Flegrei". Bollettino della Società Geologica Italiana 69, pp. 117-362.
- ROSI M. E SBRANA A., 1987, "Phlegrean Fields". C.N.R., Quaderni de La Ricerca Scientifica, pp. 133-144.
- ROSI M., SBRANA A., PRINCIPE C., 1983, "The Phlegraean Fields; structural evolution, volcanic history and eruptive mechanisms". Journal of Volcanology and Geothermal Research, 17, pp. 273–288.
- ROSI M., VEZZOLI L., ALEOTTI P., DE CENSI M., 1996, "Interaction between caldera collapse and eruptive dynamics during the Campanian Ignimbrite eruption, Phlegraean Fields, Italy". Bulletin of Volcanology, 57, pp. 541–554.
- RUFFOLO S.A., LA RUSSA M.F., MALAGODI M., OLIVIERO ROSSI C., PALERMO A.M., CRISCI G.M., 2010, "ZnO and ZnTiO₂ nanopowders for antimicrobial stone coating". Applied physics A, pp. 829-834.
- RUFFOLO S.A., MACCHIA A., LA RUSSA M.F., MAZZA L., URZÌ C., DE LEO F., BARBERIO M., CRISCI G.M., 2013, "Marine Antifouling for Underwater Archaeological Sites: TiO₂ and Ag-Doped TiO₂". International Journal of Photoenergy, doi.org/10.1155/2013/251647.
- Russ J.C., 2002, "The image processing handbook". CRC Press, New York, pp. 42-50.

- SCANDONE R., BELLUCCI F., LIRER L., ROLANDI G., 1991, "The structure of the Campanian Plain and the activity of the Neapolitan volcanoes (Italy)". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 48, pp. 1-31.
- SCARPATI C., 1990, "Stratigrafia, geochimica e dinamica eruttiva del Tufo Giallo Napoletano". Tesi di PhD, Università di Napoli, pp. 1-159.
- SCARPATI C., COLE P., PERROTTA A., 1993, "The Neapolitan Yellow Tuff - A large volume multiphase eruption from Campi Flegrei, Southern Italy". *Bullettin of Volcanology*, 55, pp. 343-356.
- SCHERILLO A., 1953, "Sulla revisione del foglio Napoli della Carta Geologica d'Italia". *Bollettino Società Geologica Italiana*, 75, pp. 808-826.
- SCHERILLO A., 1955, "Petrografia chimica dei tufi Flegrei. Il Tufo Giallo, Mappamonte, Pozzolana (Italia)". *Rendiconti Accademia di scienze Fisiche e matematiche, Napoli*, 22, 317.
- SCHERILLO A. E FRANCO E., 1967, "Introduzione alla carta stratigrafica del suolo di Napoli". In: *Atti dell'Accademia Pontaniana* 16, pp. 5-15.
- SEBASTIÁN E., CULTRONE G., BENAVENTE D., LINARES L., ELERT K., RODRÍGUEZ-NAVARRO C., 2008, "Swelling damage in clay-rich sandstones used in the church of San Mateo in Tarifa (Spain)". *Journal of Cultural Heritage*, 9, pp. 66-76.
- SEGRE A.G., 1972, "La carta batimetrica n. 1256 I.I. del Golfo di Pozzuoli". Istituto di Idrogeologia Marina, Genoa.
- SEN S., MAHANTY S., ROY S., HEINTZ O., BOURGEOIS S., CHAUMONT D., 2005, "Investigation on sol-gel synthesized Ag-doped TiO₂ cermet thin films". *Thin Solid Films* 474, pp. 245-249.

- SHANNON R.D. AND PASK J.A., 1965, "Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation". *Journal of the American Ceramic Society*, 48, pp. 391-398.
- SHINDE S.S., BHOSALE C.H., RAJPURE K.Y., 2014, "Photodegradation of organic pollutants using N-titanium oxide catalyst". *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 141, pp. 186–191.
- SIGNORE F., 1937, "Rapporto riassuntivo sull'attività vulcanica nel Golfo di Napoli durante il triennio 1933–1936". *Bulletin Volcanologique*, 1, pp. 179-181.
- SIMOTOMAJ H., DE LORENZO G., 1915. "I crateri del monte Gauro nei Campi Flegrei". *Atti Rendiconti Accademia Scienze Fisiche e Matematiche XVI. n.10*, Napoli.
- SMITH J., 1847, "On recent depression in the land". *Quarterly Journal of the Geological Society*, 3, pp. 234–240.
- SOBANA N., MURUGANADHAM I M., SWAMINATHAN M., 2006, "Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of Direct azo dyes". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 258, pp. 124-132.
- SWAIN G., 1998, "Biofouling control: A critical component of drag reduction". In *Proceedings of the International Symposium on Sea Water Drag Reduction*, Newport, RI, USA, 22–23 July 1998; The Naval Undersea Warfare Center: Newport, RI, USA, 1998; pp. 155–161.
- TRYBA B., PISZCZ M., GRZMIL B., PATTEK-JANCZYK A., MORAWSKI A.W., 2009, "Photodecomposition of dyes on Fe-C-TiO₂ photocatalysts under UV radiation supported by photo-Fenton process". *Journal of Hazardous Materials*, 162, pp. 111–119.

- UBONCHONLAKATEA K., SIKONGA L., SAITOB F., 2012, “Photocatalytic disinfection of *P. aeruginosa* bacterial Ag-doped TiO₂ film”. *Procedia Engineering* 32, pp. 656–662.
- UĞURLU SAĞIN E. AND BÖKE H., “Characteristics of bricks used in the domes of some historic bath buildings”. *Journal of Cultural Heritage*, 14, pp. 73-76.
- UNI 10859, 2000, “Beni culturali – Materiali lapidei naturali ed artificiali – Determinazione dell'assorbimento d'acqua per capillarità/Beni Culturali. Milano.
- UNI 10922, 1001, “Beni culturali, materiali lapidei naturali ed artificiali : allestimento di sezioni sottili e sezioni lucide di materiali lapidei colonizzati dai biodeteriogeni”. Milano.
- UNI 10923, 2001, “Beni culturali, materiali lapidei naturali ed artificiali : allestimento di preparati biologici per l'osservazione al microscopio”. Beni Culturali.
- VAMATHEVAN V., AMAL R., BEYDOUN D., LOW G., MCEVOY S., 2002, “Photocatalytic oxidation of organics in water using pure and silver-modified titanium dioxide particles”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148, pp. 233–245.
- VENIALE F., SETTI M., LODOLA S., 2008, “Diagnosing stone decay in built heritage. Facts and perspectives”. *Materiales de Construcción*, 58, pp. 289-290.
- WHITBREAD I.K., 1995, “Greek transport amphorae. A petrological and archeological study”. Fitch Laboratory occasional paper 4, The British School at Athens, Athens.
- WHOLETZ K., ORSI G., DE VITA S., 1995, “Eruptive mechanism of the neapolitan yellow tuff interpreted from stratigraphic, chimica, and granulometric data”. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, pp. 263-290.

ZALESKA A., 2008, “Doped-TiO₂: A Review”. Recent Patents on Engineering, 2, pp. 157-164.

ZEZZA U., 1990, “Petrografia Microscopica”, La Goliardica Pavese Ed.

ZHANG H. AND BANFIELD J.F., 2000, “Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: insights from TiO₂”. Journal of physical chemistry B, 104, pp. 3481–3487.

ZHOU J., ZHANG Y., ZHAO X.S., RAY A.K., 2006, “Photodegradation of Benzoic Acid over Metal-Doped TiO₂”. Industrial & Engineering Chemistry Research. 45, pp. 3503-3511.

Sitografia

www.cesarcentrostudi.eu

www.micromeritics.com

www.konicaminolta.eu

baisommersa.it

calypsosub.it

areamarinaprotettaibaia.eu

archeologiasubacquea.blogspot.com

nanotech.it

Appendici

Dati XRF – Elementi maggiori (wt%) dei tufi archeologici provenienti dal sito sommerso

%	SiO₂	TiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MnO	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	P₂O₅	LOI	Tot.
VT_1	53,95	0,47	15,83	3,73	0,11	1,46	0,98	5,02	6,14	0,11	12,20	100,00
VT_3	56,63	0,46	15,96	3,59	0,12	1,40	1,17	3,18	6,18	0,10	11,22	100,00
VT_5	56,81	0,47	17,26	3,12	0,09	1,29	1,05	3,66	5,58	0,08	10,59	100,00
VT_6	53,16	0,48	15,63	4,28	0,13	1,62	1,26	4,99	6,35	0,18	11,92	100,00
VT_7	50,70	0,50	14,88	4,52	0,14	2,04	3,08	4,52	5,66	0,20	13,75	100,00
VT_8	58,51	0,49	18,52	3,53	0,27	0,48	1,67	6,68	7,22	0,02	2,61	100,00
VT_9	52,51	0,50	15,52	4,47	0,17	1,81	1,18	4,93	5,66	0,18	13,08	100,00
VT_10	53,13	0,48	16,52	3,41	0,16	1,06	4,17	3,78	5,67	0,13	11,49	100,00
VT_11	53,35	0,52	15,88	4,52	0,14	1,96	0,98	4,04	6,55	0,21	11,85	100,00
VT_12	56,61	0,49	16,31	3,26	0,11	1,28	1,10	3,34	6,11	0,09	11,30	100,00
VT_13	55,97	0,51	17,58	3,25	0,08	1,23	1,09	3,67	5,52	0,08	11,02	100,00
VT_14	58,01	0,52	18,02	3,87	0,15	1,19	3,25	3,10	7,10	0,14	4,65	100,00
VT_15	52,58	0,51	16,20	3,75	0,15	1,79	1,31	4,88	5,75	0,21	12,87	100,00
VT_16	56,51	0,41	16,11	4,02	0,14	1,35	1,10	3,41	5,32	0,09	11,54	100,00
VT_17	55,22	0,52	16,44	3,58	0,14	1,10	2,14	2,55	5,88	0,04	12,39	100,00



C.T.S. S.R.L.
VIA PIAVE, 20/22 - 36077 **ALTAVILLA VICENTINA (VICENZA)**
TEL. +39 0444 349088 (4 linee r.a.) - FAX +39 0444 349039
www.ctseurope.com - E-mail: cts.italia@ctseurope.com - P. IVA IT02443840240



FILIALI:
VIA G. FANTOLI, 26 - 00149 **ROMA** - TEL. 06 55301779 (2 linee r.a.) - FAX 06 5592891
VIA L. GORDIGIANI, 54 int. A1-A2 - 50127 **FIRENZE** - TEL. 055 3245014 (2 linee r.a.) - FAX 055 3245078
VIA B. CROCE, 129 - 80026 **CASORIA (NA)** - TEL. 081 5846604 (2 linee r.a.) - FAX 081 5844805
VIA POPOLI, 15 - 06039 S. MARIA IN VALLE - **TREVI (PG)** - TEL. 0742 381027 - FAX 0742 386413
VIA A. F. STELLA, 5 - 20125 **MILANO** - TEL. 02 67493225 (2 linee r.a.) - FAX 02 67493233
VIA A. GRAMSCI, 3/A - 95030 **GRAVINA DI CATANIA (CT)** - TEL. 095 7441565 - FAX 095 7442954

N a n o E S T E L

PRODOTTO CONSOLIDANTE E FISSATIVO PER PIETRE NATURALI, MATTONI,
TERRACOTTA, MALTE E INTONACI.

CARATTERISTICHE

Nano ESTEL è una dispersione acquosa colloidale di silice di dimensioni nanometriche, attorno ai 10-20 nm. Queste dimensioni sono inferiori a quelle delle microemulsioni acriliche (40-50 nm), e a quelle della nanocalce (200 nm).

Si presenta come un liquido molto fluido, anche se ha un residuo secco del 30%, ed essendo stabilizzato con Idrossido di Sodio (NaOH < 0,5%) presenta un pH alcalino (pH = 9,8-10,4).

A seguito dell'evaporazione dell'acqua, le particelle si legano tra sé formando un gel di silice, analogamente a quanto avviene per il silicato d'etile, e determinando così l'effetto consolidante.

VANTAGGI

Rispetto al silicato d'etile **ESTEL 1000**, la dispersione di silice può essere applicata in ambienti umidi, e presenta un tempo di presa ridotto (3-4 giorni)

Essendo una dispersione acquosa, **Nano ESTEL non è infiammabile e non presenta simboli di tossicità**, con conseguente riduzione dei fattori di rischio in laboratorio e su cantiere, e riduzione dei costi di trasporto e stoccaggio.

A differenza dei silicati alcalini non provoca formazione di sottoprodotti secondari dannosi (con i silicati di sodio e potassio si formano rispettivamente soda e potassa, che carbonatano all'aria formando sali solubili).

Data la natura del gel di silice formatosi, la riduzione di permeabilità al vapor d'acqua è minima.

L'azione consolidante dovuta alla formazione della silice permette l'impiego di **Nano ESTEL** anche come legante di inerti per la realizzazione di malte per piccole stuccature, o con pigmenti, ottenendo una superficie opaca e chimicamente stabile.

LIMITI

La capacità di penetrazione è ridotta rispetto al silicato d'etile, ed il livello del potere consolidante è ancora oggetto di studio. Anche la resistenza nel tempo delle malte così ottenute è da valutare.

IMPIEGO

Nano ESTEL è un prodotto concentrato, al 30% di residuo secco, da diluire con 1-2 parti di acqua demineralizzata, portando così la percentuale di materia attiva al 10-15%. Si consiglia di effettuare dei test di prova per determinare l'esatto rapporto di diluizione, che può essere diverso da quanto indicato, in base al supporto ed all'effetto che si vuole ottenere.

La superficie da trattare deve essere pulita e risanata da eventuali sali efflorescibili presenti.

La temperatura atmosferica e delle superfici trattate deve essere compresa tra 5°C e 35°C. Al di sotto dei 5°C la reazione non avviene.

Il prodotto può essere applicato anche in presenza di elevati valori di umidità, o anche su superfici umide (anche se questo rende difficoltosa la penetrazione).



C.T.S. S.R.L.

VIA PIAVE, 20/22 - 36077 **ALTAVILLA VICENTINA (VICENZA)**
TEL. +39 0444 349088 (4 linee r.a.) - FAX +39 0444 349039
www.ctseurope.com - E-mail: cts.italia@ctseurope.com - P. IVA IT02443840240

FILIALI:

VIA G. FANTOLI, 26 - 00149 **ROMA** - TEL. 06 55301779 (2 linee r.a.) - FAX 06 5592891
VIA L. GORDIGIANI, 54 int. A1-A2 - 50127 **FIRENZE** - TEL. 055 3245014 (2 linee r.a.) - FAX 055 3245078
VIA B. CROCE, 129 - 80026 **CASORIA (NA)** - TEL. 081 5846604 (2 linee r.a.) - FAX 081 5844805
VIA POPOLI, 15 - 06039 S. MARIA IN VALLE - **TREVI (PG)** - TEL. 0742 381027 - FAX 0742 386415
VIA A. F. STELLA, 5 - 20125 **MILANO** - TEL. 02 67493225 (2 linee r.a.) - FAX 02 67493233
VIA A. GRAMSCI, 3/A - 95030 **GRAVINA DI CATANIA (CT)** - TEL. 095 7441565 - FAX 095 7442954

SINCERT



Nano ESTEL può essere applicato per immersione, mediante pennello o anche a spruzzo con irroratori a bassa pressione, ed infine iniettato tramite siringhe nelle fessurazioni.

La sua reazione si completa dopo circa **tre-quattro giorni** con temperatura ambiente di 20°C ca.

Per velocizzare la presa si applica prima alcool etilico o Solvanol, poi **Nano ESTEL** diluito in acqua demineralizzata.

A causa della eterogeneità dei materiali esistenti, è indispensabile eseguire dei test preliminari su un campione del materiale che si vuol trattare in modo da poter verificare:

- il grado dell'effetto consolidante che si ottiene;
- la quantità di materiale da impiegare;
- l'assenza di variazioni cromatiche sul materiale lapideo trattato.

AVVERTENZE

La gelificazione di **Nano ESTEL** si può ottenere con uno dei seguenti sistemi

- Facendo evaporare l'acqua (metodo normale)
- Cambiando il pH (per esempio mescolato con calce si cementa improvvisamente)
- Miscelandolo con solventi idrosolubili (alcool, acetone)
- Aggiungendo un sale (metodo sconsigliato per il settore restauro)

E' quindi necessario valutare l'influenza di questi parametri prima di procedere all'applicazione.

Nel caso di sovradosaggio è possibile asportarne l'eccesso, prima dell'indurimento, con tamponi imbevuti in acqua demineralizzata.

Dato il pH alcalino l'effetto su alcune tipologie di pellicole pittoriche può essere negativo: verificare con cura prima dell'applicazione.

DATI FISICI

Principi attivi	Biossido di silicio di dimensioni nanometriche
Contenuto principi attivi (%)	30
Viscosità dinamica (mPas a 20°C)	6-8
Densità (g/cm ³ a 20°C)	1,1-1,3
Tensione di vapore (hPa a 25°C)	32
Dimensione delle particelle (nm)	<20
Superficie specifica (m ² /g)	260
pH	9,5-10,4

CONFEZIONI

Nano ESTEL è disponibile in confezioni da 1 - 5 - 25 kg.

STOCCAGGIO

Mesi 12 in recipienti originali ermeticamente chiusi. Conservare tra i 5 ed i 40°C.

Le informazioni contenute in questa scheda si basano sulle nostre conoscenze e prove di laboratorio alla data dell'ultima versione. L'utilizzatore deve assicurarsi della idoneità del prodotto in relazione allo specifico uso tramite prove preliminari, ed è tenuto ad osservare le leggi e le disposizioni vigenti in materia di igiene e sicurezza.

C.T.S. S.r.l. garantisce la qualità costante del prodotto ma non risponde di eventuali danni causati da un uso non corretto del materiale. Prodotto destinato esclusivamente **ad uso professionale**.



WACKER® W 23 SILICONE WAX

Silicone Waxes

WACKER® W 23 SILICONE WAX is a white, waxy polymethylsiloxane that is resistant to hydrolysis and exhibits a very high affinity to various substrates.

Typical general characteristics

Property	Inspection Method	Value
Density at 50 °C		0.85 g/cm ³
Melting point		39 - 45 °C
Viscosity, dynamic at 50 °C		300 mPa.s

The figures are intended as a guide and should not be used in preparing specifications.

APPLICATIONS

> Car Care

> Surface Care / Impregnation

Links

> Technical Data Sheet

> Material Safety Data Sheet (MSDS)

All the information provided is in accordance with the present state of our knowledge. Nonetheless, we disclaim any warranty or liability whatsoever and reserve the right, at any time, to effect technical alterations. The information provided, as well as the product's fitness for an intended application, should be checked by the buyer in preliminary trials. Contractual terms and conditions always take precedence.

This disclaimer of warranty and liability also applies – particularly in foreign countries – with respect to third parties' rights.

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:

Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase - nanopowder, <100 nm particle size (BET), 99.5% trace metals basis

Product Number:

634662

CAS Number:

13463-67-7

MDL:

MFCD00011269

Formula:

O₂Ti

Formula Weight:

79.87 g/mol



TEST	Specification
Appearance (Color)	White
Appearance (Form)	Powder
X-Ray Diffraction	Conforms to Structure
Particle Size	Conforms
< 100 nm	
Purity	Meets Requirements
99.5% Based on Trace Metals Analysis	
Trace Metal Analysis	≤ 5500.0 ppm

Specification: PRD.1.ZQ5.10000026087

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com**Product Specification**

Product Name:

Zinc oxide, dispersion nanoparticles, 20

Product Number:

721077

ZnO

TEST	Specification
Appearance (Color)	Off-White to Tan
Appearance (Form) Dispersion	Conforms to Requirements
ICP Major Analysis Confirms Zinc Component	Confirmed
Loading, Disperison at 600 Degrees Celsius	45.0- 55.0 % wt
Size Particle Size D90 (DLS)	≤100 nm
pH	6.0- 8.0
Density	1.60- 1.80 g/ml

Remarks:

Specification Date : 12/29/2010

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

Specification Sheet

SIGMA-ALDRICH

Product Name	Silver, dispersion, nanoparticles, <100 nm particle size (TEM), 10 wt. % in ethylene glycol
Product Number	658804
Product Brand	ALDRICH
Molecular Weight	107.87

TEST**Appearance (Color)****SPECIFICATION**

Conforms

Gray to Brown

Appearance (Form)

Conforms

Liquid Dispersion

Infrared spectrum

Conforms to Structure

X-Ray Diffraction

Conforms to Structure

Specific Gravity

1.0 - 1.3

Viscosity

cps

Residue on Ignition

7.00 - 13.00 % wt

Average Particle Size

≤100 nm